

# DAS STÄRKEKORN ALS CHEMISCH EINHEITLICHES GEBILDE

von

**N. P. BADENHUIZEN.**

(Aus dem Botanischen Institut der Universität Amsterdam).  
(Mit den Tafeln XIV bis XVII).

## INHALT.

	Seite
<b>EINLEITUNG</b> .....	561
<b>Kapitel I. Der Aufbau des Stärkekorns aus Schalen um einen Kern.</b>	
§ 1. Literatur .....	564
§ 2. Eigene Beobachtungen .....	566
<b>Kapitel II. Das Problem der Aussenmembran.</b>	
§ 1. Einführung .....	566
§ 2. Zu Gunsten einer Aussenmembran angeführte Argumente .....	567
A. Die Aussenmembran ist unlöslich, der Inhalt ist löslich .....	567
B. Direkte Beobachtung einer Aussenhülle .....	568
C. Die Aussenhaut ist vom Inhalt chemisch verschieden .....	569
D. Die Aussenhülle schützt die Inhaltssubstanz .....	571
E. Nachweis einer Aussenmembran durch Färbung .....	571
F. Andere, nicht aus Stärkesubstanz aufgebaute Körper .....	572
§ 3. Gegen die Existenz einer Aussenmembran angeführte Argumente .....	573
§ 4. Eigene Beobachtungen .....	575
A. Alle Schichten benehmen sich gleichwertig .....	575
B. Die Abwesenheit einer schützenden Hülle .....	576
C. Die Verkleisterung erfolgt nicht durch die Aufquellung einer äusseren Hüllmembran, die zugleich der resistenterste Teil des Korns ist .....	577
D. Färbungsversuche .....	579

	Seite
a) Bleibt die Randschicht immer farblos?	579
b) Färbt sich die Randschicht? .....	582
E. Optische Erscheinungen .....	585
Kapitel III. Zur Blöckchentheorie .....	589
Kapitel IV. Die Spaltenbildung in Zusammenhang mit der Resistenz der Kornteile.	
§ 1. Unterschiede in der Resistenz der aufeinanderfolgenden Schichten .....	601
§ 2. Über den Gegensatz in der Resistenz zwischen Mitte und Peripherie des Stärkekorns .....	602
§ 3. Die Ursachen der Spaltenbildung .....	604
§ 4. Sekundäre Resistenzänderungen der Stärkesubstanz .....	606
Kapitel V. Über Querschnitte durch Stärkekörner.	
§ 1. Literatur .....	611
§ 2. Eigene Beobachtungen .....	613
Kapitel VI. Die Verkleisterung (normale Bilder).	
§ 1. Einführung .....	615
§ 2. Das Entstehen der Blasenwand infolge der Verschmelzung der resistenten Schichten .....	616
§ 3. Das Entstehen der Blase durch eine tangentiale Quellung der Stärkesubstanz .....	619
A. Literatur .....	619
B. Eigene Beobachtungen .....	620
§ 4. Die peripheren Schichten haben eine grössere tangentiale Quellung als die inneren .....	628
§ 5. Die Blase .....	629
§ 6. Gruppenweise Aufquellung der Lamellen .....	630
Kapitel VII. Die Verkleisterung (abnormale Bilder).	
§ 1. „Gekröseartige Gebilde” .....	631
§ 2. Die Blasenbildung in konzentrierten Quellungsmitteln .....	635
Kapitel VIII. Über die ungleiche Resistenz der Kornteile und Körner.	
§ 1. Unterschiede zwischen den Teilen eines Korns ..	639
§ 2. Unterschiede zwischen den Körnern einer Art, nebst einigen Bemerkungen über das Wachstum des Korns .....	641

	Seite
<b>Kapitel IX. Beobachtungen an trocken erhitzten Stärkekörnern.</b>	
§ 1. Einführung .....	646
§ 2. Stärkearten mit Schichten ungleicher Resistenz ..	647
A. Kartoffelstärke .....	647
B. Weizenstärke .....	651
C. Batatas edulis .....	651
§ 3. Stärkearten mit Schichten annähernd gleicher Resistenz .....	651
<b>Kapitel X. Untersuchungen mit dem Mikromanipulator in Zusammenhang mit der Frage nach der Konsistenz der Stärkesubstanz.</b>	
§ 1. Methode .....	653
§ 2. Über die Konsistenz der Stärkesubstanz .....	654
§ 3. Der Einfluss des Eintrocknens auf die Konsistenz .....	656
<b>Kapitel XI. Über den chemisch einheitlichen Bau des Stärkekorns .....</b>	660
<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	668
<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	669

### EINLEITUNG.

Restait-il quelque chose à trouver dans ce sentier battu?  
PAYEN et PERSOZ (1833).

Wenn wir heute nach einem Jahrhundert, in dem sich die Arbeiten über die Stärke hoch getürmt haben, versuchen, uns einen Überblick über den Stand unserer heutigen Kenntnisse zu gewähren, so trifft uns die merkwürdige Tatsache, dass man eigentlich genau dort angelangt ist, wo man bereits vor hundert Jahren war.

Zwar haben sich z.B. die chemischen Einsichten erweitert und viele neue Tatsachen sind zu den alten hinzugefügt worden. Sehr wenig aber steht fest und die Forscher widersprechen sich noch immer auf allen wichtigen Punkten. SCHOEN (235) konstatiert, dass man nur über eine Sache einig ist, nämlich, dass man nichts weiss!

Besonders, wenn man die mikroskopischen Beobachtungen mit einander vergleicht, findet man noch immer gewisse Meinungen aus dem Anfang des 19ten Jahrhunderts, von denen man heute

wenigstens mit Sicherheit behaupten kann, dass sie falsch sind, verteidigt. Zwei Beispiele mögen dies erläutern. In 1825 schreibt RASPAIL (203) die Schichtung der Stärkekörner Runzeln der „Aussenhaut“ zu; in 1933 sagt HÄRDTL (82) genau dasselbe. In 1847 beobachtet REISSEK (208), dass bei Erhitzung in Wasser die Stärkekörner sich in Blasen verwandlen, und meint deshalb, die Stärkekörner seien Zellen. In 1927 vergleicht HALLER (78) die „Aussenmembran“ der Stärkekörner mit der Kutikula eines Baumwollfadens.

Wie ich zeigen werde, war manche Tatsache im Anfang des vorigen Jahrhunderts schon gut begründet. Nach dieser Periode sind alle falschen Schlüsse, die man sich auf Grund optischer Erscheinungen nur denken kann, gezogen worden, sodass in 1868 JESSEN (104) mit Recht schreibt: „bis jetzt ist es ein Chaos“. Leider hat sich der Zustand auch nach JESSEN nicht viel verbessert.

Nun gründet sich die Chemie in vielen Fällen auf die mikroskopischen Beobachtungen. Deshalb kann eine genaue Kenntnis der Mikroskopie des Stärkekorns der Beurteilung bestimmter chemischen Theorien nur zuträglich sein. Allgemein wird z.B. die Existenz einer „Aussenmembran“, die bei der Verkleisterung die Blasenwand liefern sollte, angenommen, bzw. erwiesen erachtet und man stützt dann die weiteren chemischen Untersuchungen auf diese „Tatsache“ <sup>1)</sup>. Ich hoffe aber in dieser Arbeit genügend deutlich machen zu können, dass eine solche „Aussenmembran“ überhaupt nicht existiert. Dieses Beispiel lässt sich leicht mit anderen vermehren.

Ferner ist das Studium des Stärkekorns von biologischer Bedeutung. Der Bau der Körner steht sicher in irgendeiner Beziehung zu ihrer Entstehungsweise aus den Amyloplasten. Es ist möglich, dass man aus der gefundenen Struktur etwas über die Bildung selbst aussagen kann. Die Lebenstätigkeiten der Zelle, und in letzter Instanz die der Pflanze, spiegeln sich im Bau des Stärkekorns ab. Zukünftige Untersuchungen werden vielleicht durch experimentelle Änderungen der Aussenbedingungen den Aufbau zu beeinflussen versuchen.

Der Verdienst RASPAILS (203) besteht hauptsächlich darin, dass er definitiv das Mikroskop beim Studium des Stärkekorns herangezogen hat (1825). In einer Kritik der RASPAILSchen Arbeit bedauert CAVENTOU (30) aber in 1826, dass RASPAIL jetzt alles

<sup>1)</sup> Übrigens sagt PAYEN (189) schon in 1838: „...on comprendra sans peine les moyens que j'ai mis en usage pour arriver à la connaissance positive de la structure intime des féculles“.

mit Hilfe des Mikroskopes erklären will. Die berühmtesten Chemiker dieser Zeit hätten übereinstimmende Meinungen, und jetzt sollte das Mikroskop allein schon zeigen, dass sie sich geirrt hätten? Es wäre ja schade, eine Meinung, die eine Art Gewohnheit geworden war und die so gut von den Versuchen begründet schien, aufzugeben, CAVENTOU kritisiert die oberflächlichen Beobachtungen RASPAILS ganz richtig, gibt aber zu, dass die Anwendung des Mikroskops manchmal merkwürdige Tatsachen ans Licht bringen kann, dass RASPAIL eine vernünftige Methode gefunden hat und dass es ihm „mit seinem Talent“ sicherlich glücken würde, das ganze Problem zu lösen, wenn er nur besser schauen wollte. Das ist ihm nun freilich nicht gelungen, aber wenige Jahre später haben FRITZSCHE (66) und PAYEN (189) diese Lücke teilweise schon ganz vorzüglich ausgefüllt.

Die grösste Schwierigkeit bietet die Durchsichtigkeit des Objektes, wie schon MASCHKE (150) hervorgehoben hat. Man hat es bei den Beobachtungen häufig mit optischen Effekten zu tun, die Einem allerhand Struktureigentümlichkeiten, die in Wirklichkeit nicht bestehen, vortäuschen können. Bei der Beurteilung der Strukturen ist die grösste Vorsicht geboten, und die Vernachlässigung dieser Vorschrift hat nur dazu beigetragen, die Verwirrung auf diesem Gebiete zu vergrössern. Nur wenn man bestimmte Präparate wiederholt gesehen hat und dabei alle möglichen zur Verfügung stehenden Mittel zur Aufklärung der Struktur versucht hat, besteht die Aussicht, das Richtige zu treffen. Ich habe deshalb in dieser Arbeit die Hilfe des Mikromanipulators herangezogen. Mit diesem Instrument gelingt es oft, anscheinend schwierige Probleme einwandfrei zu lösen. Wie schwierig es oft ist, gut zu sehen und wie leicht man übereilt zu falschen Schlüssen kommt, geht z.B. hervor aus den Arbeiten von REYCHLER, der zuerst mit Überzeugung die Existenz zweier Bildungskerne im Stärkekorn zu zeigen versucht (212, 213), nachher aber zugibt, sich als Folge der Schwierigkeiten bei der Beobachtung geirrt zu haben (214 <sup>1)</sup>).

Schon mehrere Male wurde die Notwendigkeit, die Strukturen gründlicher zu untersuchen, betont (KOLKWITZ 127, SJOSTROM 241). Im Anschluss an das Obengesagte scheint es in der Tat nicht unangebracht, wenn man versuchen wollte, einige scheinbar einfache und anscheinend gelöste Probleme der mikroskopischen Struktur des Stärkekorns völlig aufs neue und möglichst vorurteilsfrei zu untersuchen.

---

<sup>1)</sup> Jedes Korn hat nur einen Kern.

Als das wichtigste Problem ergibt sich dabei die Frage, ob das Stärkekorn chemisch homogen gebaut ist, oder nicht. Da sie aufs Engste mit den genannten Strukturverhältnissen zusammenhängt, geht die Bedeutung der genauen mikroskopischen Feststellung dieser Strukturen sehr viel weiter als man vielleicht meinen würde. Andererseits wollen wir uns hüten, die Rolle des Mikroskopes in dieser Angelegenheit zu überschätzen. Wie immer kann die Lösung nur durch das Zusammenarbeiten der verschiedenen Methoden gebracht werden. Die vorliegende Arbeit möchte daher in zweiter Linie einen Beitrag zur Lösung dieses Problems liefern. Zugleicher Zeit will sie aber eine zusammenfassende Literaturübersicht bringen. Ein Anfang damit wurde gemacht in einem Sammelreferat, erschienen in der Zeitschrift „Protoplasma“ (5), nach dem ich für manchen Punkt verweisen darf. Am Schluss der Arbeit werde ich versuchen, den Zusammenhang mit den gefundenen Struktureigentümlichkeiten aufzuspüren. Dabei wird es sich herausstellen, dass die mikroskopischen und die chemischen Befunde beide auf einen chemisch einheitlichen Bau des Stärkekorns hinweisen.

Anschliessend möchte ich einige allgemeine Literaturübersichten, die gute Kompilationen darstellen, erwähnen. Die ältere Literatur bis 1836 findet man bei POGGENDORFF (194), dieselbe bis 1858 in einer übrigens wertlosen Arbeit von TRÉCUL (259, S. 221). Eine chronologische Übersicht bis mit 1873 enthält die Arbeit W. NÄGELI's (175). Sehr ausführliche Kompilationen lassen sich finden bei REICHERT (206, bis mit 1913) und WALTON (264, bis mit 1928). Einen Überblick über die neuesten chemischen Untersuchungen gewähren uns die Arbeiten von HAWORTH (88) und HANES (79).

## KAPITEL I. DER AUFBAU DES STÄRKEKORNS AUS SCHALEN UM EINEN KERN.

### § 1. Literatur.

Die anscheinend einfachsten und selbstverständlichsten Tatsachen haben immer Schwierigkeiten bereitet. Wenn wir uns das Stärkekorn richtig vor Augen stellen wollen, damit wir z.B. die Erscheinungen bei der Quellung verstehen können, so müssen wir daher noch einmal mit dem perspektivischen Bilde anfangen. Das gewöhnliche mikroskopische Bild des Stärkekorns liefert uns den optischen Querschnitt durch konzentrisch um

einen Kern verlaufende Schichten, die mehr oder weniger deutlich ausgebildet erscheinen. Wir begegnen hier zwei Meinungen:

A) *Das Stärkekorn ist ein Bläschen mit flüssigem Inhalt, also kein massives Gebilde.*

Nach TRÉCUL (259) können die Bläschen sich von aussen nach innen schichtenweise mit Stärkesubstanz anfüllen, bis sie anscheinend massiv geworden sind. In 1935 verteidigt WIELER (273) dieselbe Meinung. — Die Auffassung von RASPAIL und HÄRDTL (siehe S. 562) lernten wir bereits kennen. — Eine dritte Auffassung stammt von MARTIN (149), der sich das Korn wie ein offenes Bassin, in dessen Wänden die Schichten wie ein Spiralfeder aufgerollt sind, denkt; das Korn wird aufgefüllt, indem sich die Spiralen nach der Mitte entrollen. MARTIN war sich also sicher nicht bewusst, dass er es mit einem optischen Querschnitt zu tun hatte.

B) *Das Korn besteht aus einem System von umeinander-geschachtelten Säcken (série de sacs emboités).*

Schon in 1834 hat FRITZSCHE (66) darauf hingewiesen, dass beim Drehen des Korns der Kern immer dieselbe Stelle einnimmt und die Schichten

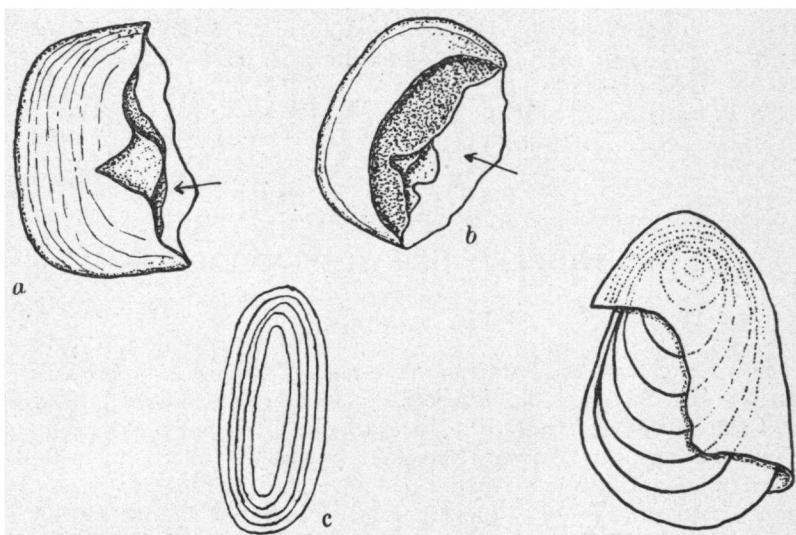


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. Mit einer Mikronadel halbiertes *Canna* stärkekorn, von verschiedenen Seiten besehen. Das Korn war schon etwas gequollen und färbte sich leicht mit Kongorot. a. Von der Seite gesehen; die inneren Hüllen deutlich sichtbar; b. Etwas schief gestellt; c. Von der Seite der Bruchfläche gesehen.

Fig. 2. Ein HCl-Skelett, dessen peripherie Hüllen teilweise zersplittet worden sind.

geschlossen erscheinen, sodass beide sich im Korn befinden müssen. Seine Auffassung wird von SCHULZE (238) bestätigt. MASCHKE (150) fügt, nach schwacher Anfärbung der Körner mit Jod,  $H_2SO_4$ , am Rande des Deckglases zu, und sieht, wie von aussen nach innen die Hüllen nacheinander aufquellen. Nach Einwirkung von Speichel bei  $45^{\circ}$ — $55^{\circ}$  beobachtet C. v. NÄGELI (168) ähnliche Bilder, wie sie geröstete Stärkekörner in Wasser liefern (SCHULZE 238, PAYEN 189, NÄGELI 168, GRUNDY 73, EDWARDS 48, SCHUBERT 237, SJOSTROM 241), nämlich umeinandergeschachtelte Säcke (Fig. 50), besonders deutlich nach Anfärbung mit Jod. Die Angabe wurde weiter noch bestätigt von REINSCH (207), BAILEY (8), JESSEN (104) und DUCLAUX (45). Dazu wird von SOUBIRAN (242) bemerkt, dass man die Hüllen sehr deutlich an Bruchflächen beobachten kann.

### § 2. Eigene Beobachtungen.

Mit Hilfe eines Mikromanipulators <sup>1)</sup> lässt sich hier nun leicht eine Entscheidung treffen. Man zerschneidet ein Korn, das ganz wenig gequollen ist. Auf der Bruchfläche sieht man deutlich die Hüllen, von denen die inneren manchmal weiter als die äusseren hervorragen (Fig. 1). Auch nach Zerschneiden der spröden mit HCl behandelten Körner (HCl-Skelette) kann man oft beobachten, wie die äusseren Hüllen die inneren wie Mäntel umgeben (Fig. 2). Es stellt sich dann zugleich heraus, dass schon ganz junge Körner massiv sind.

Wir brauchen daher nicht mehr an der Richtigkeit der zweiten Auffassung zu zweifeln.

## KAPITEL II. DAS PROBLEM DER AUSSENMEMBRAN.

### § 1. Einführung.

Die Frage, ob das Stärkekorn eine Aussenhaut besitzt, ist so alt wie das Studium des Stärkekorns selber. Sie taucht auf, wenn VAN LEEUWENHOEK (133) in 1716 entdeckt, dass nach Erhitzen von Stärkekörnern in Wasser Bläschen entstehen. Weil er dieselben auch in den Exkrementen der Vögel antraf, schloss er scheinbar ganz richtig, dass sich um die Körner eine resistente Hülle befinden müsse und dass das Innere von einer nahrhaften und löslichen Substanz eingenommen werde.

Diese Auffassung hat sich nun bis heute behauptet und wird von vielen Forschern einfach als erwiesen betrachtet. Da die Frage aber von grundlegender Bedeutung für das Problem der

<sup>1)</sup> Für die Beschreibung des Instrumentes und die Versuchsbedingungen siehe S. 653.

Homogenität oder Heterogenität des Stärkekorns ist, so werden wir sie hier einer eingehenden Besprechung unterwerfen.

Wir wollen dazu erst noch einmal die in der Literatur erwähnten Argumente kritisch betrachten, und werden sehen, dass man die s.g. Aussenmembran bequemlichkeitshalber oft mit den meist verschiedenen Eigenschaften zugerüstet hat. Ich muss gleich hinzufügen, dass man in der Tat manchmal Bildern begegnet, bei denen eine Wahl recht schwierig ist. Man muss aber immer darauf achten, dass optische Erscheinungen eine bedeutende Rolle spielen können, und dass man diese oft erst bei sehr grosser Erfahrung erkennen kann. Auf S. 585 habe ich einige Beispiele, die das Obenstehende illustrieren, zusammengestellt.

Es gibt verschiedene Methoden, mit denen man gemeint hat, die Existenz einer Aussenmembran nachweisen zu können. Und wenn man über ihre Existenz einig ist, so können natürlich die Zusammensetzung, Rolle, usw. noch verschieden gedeutet werden.

## § 2. Zu Gunsten einer Aussenmembran angeführte Argumente.

Diese lassen sich etwa folgenderweise gruppieren.

### A. Die Aussenmembran ist unlöslich, der Inhalt ist löslich.

a) Die Hülle bleibt nach der Verkleisterung zurück, der Inhalt löst sich. Diese (die älteste) Meinung finden wir bei VAN LEEUWENHOEK (133), RASPAIL (203), GUIBOURT (77), GRUNDY (73), WEISS und WIESNER (266), NETOLITZKY (179), BALDWIN (10), TUNMANN (260), WIELER (273), HANES (79), u.a.

b) Einige Forscher betrachten die Aussenmembran als eine semipermeable Hülle. Wenn FLÜCKIGER (59) Stärkekörner in  $\text{CaCl}_2$  aufquellen lässt, meint er, dass das Quellungsmittel die Stärkesubstanz nicht ändert, aber nur die Hülle durchdringt und den Inhalt löst. Nach MANGELS und BAILEY (145) wird die semipermeable Aussenhülle von den eindringenden Wasser- und Elektrolyt- Molekülen weich und elastisch gemacht und die Inhaltssubstanz (Amylose) kann nun Wasser aufnehmen, aber nicht hinausdiffundieren. GALLAY und BELL (67) betrachten die Annahme, dass die Permeabilität von „the outer wall“ durch Zugabe von Säuren vergrössert wird, als eine Möglichkeit. Auch nach FREUNDLICH (63) wäre die Hülle semipermeabel.

c) Sonderbarerweise wäre aber die äusserste Hülle nach POSTERNAK (197) impermeabel für Alkohol. Für alle diese Angaben sucht man vergeblich den Beweis.

d) ECKERT und MARZIN (47) geben an, dass sie in manchen

Fällen deutlich beobachten konnten, wie, nach Verkleisterung und Färbung mit Jod, die blau gefärbte Amylose aus der ungefärbten Hülle zum Vorschein kam. Hier wäre die Hülle wohl überhaupt nicht mehr semipermeabel?

e) Auch nach dem Ausziehen mit HCl würde die Aussenhülle übrigbleiben. Sie enthält nach W. NÄGELI (175) eine grössere Menge von anorganischen Substanzen. Diese Behauptung ist sehr schwierig zu verstehen, weil die HCl-Skelette doch noch sehr deutlich die Schichtung zeigen (Fig. 2). W. NÄGELI bemerkt aber selber dazu, dass die Substanz der Hülle sich allmählich in die Innensubstanz verwandelt.

Er war sich der Schwierigkeit, die sich hier darbot, gewiss bewusst. Für die Erklärung der Verkleisterung wäre aber die Annahme einer Hülle „unentbehrlich“. Wo war sie dann bei den HCl-Skeletten geblieben? Wir werden mehreren Beispielen begegnen, wo man, auch wenn die Sache nicht stimmte, an der alten Vorstellungsweise festhielt.

f) Die Schnelligkeit, womit die Körner aufquellen können, ist leicht zu verstehen — immer wieder vorausgesetzt, dass eine Hülle wirklich existiert — wenn man annimmt, dass Dicke und evtl. Zusammensetzung der Hülle bei verschiedenen Körnern variieren. Die Diffusion des Quellungsmittels kann durch eine dünnerne Hülle schneller stattfinden. Man vergleiche hierzu die Arbeiten von LENZ (135), NYMAN (183), ROSENTHALER (217) und TUNMANN (260).

### B. Direkte Beobachtung einer Aussenhülle.

Man hat mehrmals behauptet, eine Aussenhaut durch direkte Beobachtung des Stärkekorns gesehen zu haben.

a) POHL (195) bemerkt, dass lufttrockene Körner ihre Schichtung nicht zeigen. Nur nach Wasserzusatz kommt sie zum Vorschein. Es existiere daher eine mehr oder weniger undurchsichtige Hülle, die nur in Wasser durchsichtig würde und dann die Schichtung des Innern zeigen sollte. Dass dieser Gedankengang falsch ist, bedarf wohl keiner näheren Erläuterung. WIELER (273) kann die Aussenmembran besonders deutlich in einem Tropfen verdünnter Tusche sehen. Hier ist Vorsicht geboten, da sich am Rande solcher Objekte meistens optische Erscheinungen geltend machen (S. 586). Dasselbe gilt sehr sicher für die von HANSON und KATZ (80) gefundenen Quellungsbilder bei der Kartoffelstärke (Fig. 3). Es ist eine allgemeine Erscheinung, dass die stark gequollenen und hydratisierten Teile des Stärkekorns weniger scharfe Umrisse als die nicht oder wenig gequollenen Teile zeigen. Das ist einleuchtend, wenn man bedenkt, dass

während der Quellung in der wässerigen Flüssigkeit der Unterschied zwischen den Brechungsexponenten von Quellungsmittel und quellender Substanz durch die Wasseraufnahme kleiner werden muss. Die Blasen sind bei weit vorgesetzter Quellung noch kaum sichtbar. Die Erscheinung, die ich selber mehrmals beobachtet habe, lässt sich daher ganz einfach erklären. Von einer das Stärkekorn bekleidenden dünnen „Kutikula“, deren Überreste man noch auf den nicht zu stark gequollenen Teilen antreffen sollte, ist keine Rede. Auch HANSON und KATZ beobachten (wie W. NÄGELI), dass die „Kutikula“ bei den mit  $7\frac{1}{2}\%$ -igem HCl behandelten (linterisierten) Körnern verschwunden ist. Ihrer Meinung nach ist sie entweder von der Säure weggefressen oder sonst stark verändert worden. Das stimmt aber nicht zu der Auffassung, dass sie der resistenteste Teil des Korns sein würde. Oder muss man konsequent bleiben, und W. NÄGELI das getan hat, einfach etwas annehmen, das man nicht sieht?

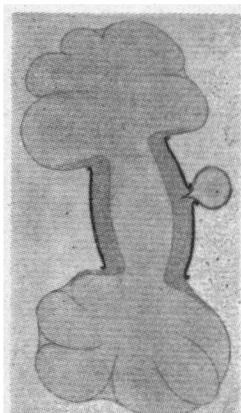
b) Nach einer Berechnung von SCHOEN (235) sollte die Dicke der Hülle ungefähr  $\frac{1}{50}$  des Korndurchmessers <sup>1)</sup> betragen. Er gibt an, dass die gefundene Zahl mit den mikroskopischen Beobachtungen übereinstimmt. Seine Voraussetzungen, die er auf die angebliche Menge „Amylocellulose“ und auf Beobachtungen an gefärbten Körnern gründet, sind aber falsch (S. 579 und 660).

### C. Die Aussenhaut ist vom Inhalt chemisch verschieden.

a) Diese Behauptung ist mit der Frage nach der Homogenität <sup>2)</sup> des Korns (S. 660) eng verwandt. Fast allgemein hat man angenommen, und nimmt man noch an, dass das Stärkekorn nicht homogen ist, sondern zusammengesetzt aus zwei chemisch verschiedenen Substanzen, von denen die eine (Amylose, Granulose) löslich, die andere (Amylopektin, Cellulose) unlöslich ist. Von den verschiedenen Namen, die man für die zwei (hypothetischen) Bestandteile ersonnen hat (siehe 5, S. 295), sind die genannten die wichtigsten, weil man ihnen am meisten begegnet. Die Angabe, dass die Aussenhülle aus Cellulose bestehen würde, findet man allerdings nur in früheren Jahren: MASCHKE (150), NÄGELI (168), PAYEN (190), BROWN und HERON (23); während die Namen Amylose und Amylopektin heute allgemein eingebürgert sind.

<sup>1)</sup> Wobei das Korn kugelförmig gedacht wird.

<sup>2)</sup> In chemischem Sinne.



Nach dieser Auffassung besteht das Stärkekorn somit aus einer **Innen substanz** (*Amylose*), die sich bei der Verkleisterung löst, und einer **Hüllensubstanz** (*Amylopektin*), die die Blasenwand liefert. Es ist diese Meinung, die man in den modernen Lehrbüchern verkündigt findet, man siehe z.B. OPPENHEIMER (184). Sie wurde begründet von GRUZEWSKA (74, 75) und von einer Reihe von Autoren übernommen, wie z.B. TANRET (254), REYCHLER (210), FREUNDLICH und NITZE (63), PEISER (193), POLAK und TYCHOWSKI (196), K. H. MEYER (162), ECKERT und MARZIN (47), WIEGEL (269), HÄRDTL (82), WEICHSEL (265), u.a.

b) Nach BEYERINCK (18) muss man an eine Inkrustierung des Amyloplasten denken, die der Hülle ihre besonderen Eigenschaften verleihten würde <sup>1)</sup>. WEICHSEL (265) bemerkt aber dazu, dass Proteasen und Lipoïd-Lösungsmittel das Korn dem Angriff von Takadiastase nicht besser zugänglich machen und glaubt also nicht, dass die besonderen Eigenschaften der peripheren Schicht den Resten des Amyloplasten zu verdanken sind.

Übrigens ist es leicht verständlich, dass man oft gezweifelt hat, wenn es sich um die Frage handelte, ob die **inneren** Schichten also alle aus Amylose bestehen. Ein deutliches Beispiel liefern uns die Arbeiten von LING und NANJI (138, 139); in 1923 nehmen sie an, dass sich das Amylopektin nur in der peripheren Hülle befindet, zwei Jahre später aber wird angegeben, dass **alle** Schichten aus Amylopektin bestehen.

c) BERL und KUNZE (17) nitrieren vollkommen trockene Kartoffelstärke mit 100%-igem  $H_3PO_4$  und  $HNO_3$ . Nach Ablauf der Reaktion beobachten sie, dass sich die Kornstruktur geändert hat. Die optische Anisotropie ist mit Ausnahme von einem kleinen Teil beim Bildungskern, verschwunden. Bei gewöhnlicher Beleuchtung ist ein dunkler Kern, von einer breiten, durchsichtigen Schicht umgeben, zu sehen. Nach den genannten Autoren ist bewiesen, dass Hüllschicht (Amylopektin) und Inhaltssubstanz (Amylose) im nativen Korn existieren. Sie schliessen daher einfach: die durchsichtige Randschicht ist notwendigerweise Amylopektinnitrat, und ebenso der dunkle Kern Amylosenitrat. Nach Zufügung von Azeton an eine wässrige Suspension des Stärkenitrats teilt sich der Kern in eine Anzahl kleiner Körnchen auf. Nach Deckglasdruck würde man deutlich die Hülle und die Körnchen sehen können. Schliesslich verschwindet zuerst die Hülle, während die Körnchen sich nachher

<sup>1)</sup> REICHERT (206) entwickelt eine ähnliche Auffassung.

lösen. Wenn man aber sofort die nitrierte Stärke in reines Azeton bringt, so sieht man nur runde farblose Bläschen, deren Lichtbrechung sich nur wenig von der des Azetons unterscheidet.

Ich möchte hierzu bemerken: 1. dass die Hüllschicht der nitrierten Stärkekörner merkwürdig breit geworden ist, 2. dass sich wieder der resistenteren Teil (die Hülle) am ersten löst, 3. das die „Körnchen“ in Wirklichkeit eine Emulsion darstellen, wie sich aus meinen eigenen Beobachtungen nach Wiederholung der genannten Versuche ergab. Eine Randschicht habe ich dabei nicht gefunden, sondern in Azeton quollen die durchnitrierten und strukturlosen Körner wie homogene Gebilde auf. Einem ähnlichen Fall werden wir bei den Pyrodextrinen begegnen (S. 650).

#### *D. Die Aussenhülle schützt die Inhaltssubstanz.*

Wenn man Stärkekörner zerreibt, sind sie in Wasser quellbar geworden. Anschliessend an das Obengesagte hat man vielmals geglaubt, dass die lösliche Inhaltssubstanz von einer resistenten Aussenhülle geschützt würde. Wenn man letztere nur verletzt, so kann das Wasser durch die Spalten in das Innere des Korns durchdringen und die Substanz herauslösen. Auch für diese Auffassung tritt eine ganze Reihe bekannter Forscher ein: PAYEN und PERSOZ (191), JACQUELAIN (100), BROWN und HERON (23), BRUKNER (24), KRAEMER (131), REICHERT (206), ALSBERG (2), VAN DE SANDE-BAKHUYZEN (231), GREGER (72). Nach FLÜCKIGER (59) schützt die Hülle das Korninnere überdies gegen Austrocknen, wodurch die Substanz unlöslich wird. Er schliesst dies aus der Beobachtung, dass frisch mit Alkohol aus der Lösung präzipitierte, noch feuchte, Stärkesubstanz sich leicht in Wasser löst, nach dem Trocknen aber unlöslich geworden ist. Man darf die native Stärkesubstanz aber nicht ohne Weiteres mit der präzipitierten vergleichen (S. 661). Schliesslich ist es die Meinung von WEICHSEL (265), dass die Hüllschicht das Korninnere zusammenhält.

#### *E. Nachweis einer Aussenmembran durch Färbung.*

a) Nach SALTER (220) lässt sich die Aussenmembran nicht oder schwierig färben (z.B. mit Gentianaviolett). Daher würde sie eine dichtere Struktur besitzen. Auch wenn z. B. Kartoffelstärkekörner unter Einwirkung der Diastase beim Auslaufen der Knollen abschmelzen, beobachtet er immer diese ungefärbte Aussenhülle. Diese Beobachtung hätte ihn warnen müssen. Es ist schwierig und sogar unmöglich (S. 574) sich vorzustellen,

dass immer wieder die neue Schicht eine Aussenhülle sein würde. SALTER meint, dass in der Peripherie des Korns jedes Mal eine chemische Änderung, die das Entstehen einer dichten, homogenen Schicht zur Folge hat, stattfindet.

DENNISTON (40, 41) studiert die Körner im *Cannarhizom* mittels der Dreifarbenmethode FLEMMING's (Safranin, Gentianaviolett, Orange G). Die periphere Schicht findet er immer orangefarbig. Sie ist bei verschiedenen Körnern ungleich breit und kann bisweilen eine violettfarbte Schicht enthalten. Nach DENNISTON unterscheiden sie sich daher chemisch von den anderen Schichten. Dasselbe gilt für alle Stärkearten.

Mit dem Farbengemisch von UNNA (261) (Wasserblau-Orcein-Essigsäure- Gemisch, Eosin, Safranin, beizen mit Bichromat) wird beobachtet, dass die Stärkekörner der Kartoffel rotgefärbt sind; nur die Peripherie ist farblos. UNNA meint, damit die Hypothese BEYERINCKS (S. 570) bewiesen zu haben.

Auf S. 580 werden wir sehen, wie diese Ergebnisse in einfacher Weise zu deuten sind.

b) Soeben haben wir gesehen, wie man versucht hat, die Existenz einer Aussenmembran durch ihre Eigenschaft sich nicht zu färben, nachzuweisen. Darum lesen wir bei HALLER (78) zu unserer Überraschung, dass sie gerade der einzig färbbare Teil des Stärkekorns ist. HALLER verwendet verschiedene Farbstoffe und lässt die gefärbten Körner in verschiedenen Quellungsmitteln aufquellen, wobei er meint beobachten zu können, dass nur die periphere Hülle gefärbt ist und gesprengt wird, während der farblose Inhalt herausströmt. Die Ursachen dieser falschen Schlussfolgerung werden wir auf S. 583 studieren.

c) Bei der Jodprobe begegnen wir denselben Meinungsverschiedenheiten. So behaupten PAYEN und PERSOZ (191) und NÄGELI (173), dass das Jod die dünne periphere Schicht ungefärbt lässt, während das Innere intensiv blau wird. Man sieht die blaue Substanz daher durch die äussere Hülle hindurch. Ist der Inhalt verschwunden, so färbt sich die Hülle nicht mit Jod. Dagegen denkt HALLER sich die blaue Jodfarbe wieder in der Aussenhülle lokalisiert.

#### F. Andere, nicht aus Stärkesubstanz aufgebaute Körper.

Die hier zu besprechenden Körper hat man mit den Stärkekörnern verglichen. Auch bei ihnen hat man eine Aussenmembran zu finden geglaubt; aber diese wäre hier noch unverständlicher als bei der Stärke.

a) *Sphärokristalle*. LEITGEB (134) beschreibt, wie nach

Behandlung von Inulin-Sphäriten mit warmem Wasser die „amorphen“ Schichten gelöst werden, während die „kristallinen“ wie Schalen zurückbleiben und in der Flüssigkeit fortschwimmen. Das verhindert ihn aber nicht daran, die Meinung auszusprechen, dass die periphere Schicht die resistenterste ist und schliesslich allein übrigbleibt. Auch nach BüTSCHLI (27) besitzen die Inulin-Sphärite eine dunkle Grenzschicht von dichterer Zusammensetzung, die sich in Wasser am schwierigsten auflöst. WIELER (273) macht auf die Abbildungen der Sphärokristalle im bekannten Lehrbuche von SACHS aufmerksam: SACHS hat sie mit einer deutlichen besonderen Aussenschicht gezeichnet.

b) *Proteinkörper*. NÄGELI (169) sieht eine grosse Ähnlichkeit zwischen den Eiweißscheinkristallen von *Bertholletia* und den Stärkekörnern. So beobachtet er auch bei den ersteren, dass die Eiweißsubstanz an der Peripherie am dichtesten ist.

c) *Kristalle*. Sogar bei echten Kristallen will WIELER (272) entdeckt haben, dass sie eine Haut, die nach der Lösung zurückbleibt, besitzen.

Die zuletzt genannten Beobachtungen erregen stark die Vermutung, dass man hier Opfer einer optischen Täuschung geworden ist.

### § 3. Gegen die Existenz einer Aussenmembran angeführte Argumente.

Meine Übersicht wäre unvollständig, wenn ich hier nicht die wenigen Bemerkungen, die man gegen die Annahme einer Hülle geäussert hat, erwähnen würde. Die meisten Einwände sind wichtig genug, aber, wie wir gesehen haben, einfach nicht beachtet worden. Manchmal haben die Anhänger einer besonderen Hülle selbst richtige Einwände angeführt, wagten es aber nicht, die Hülle fallen zu lassen, weil sie von jedermann angenommen wurde.

A) MASCHKE (150) und JESSEN (101) führen an durch Jod gefärbte Stärkekörner konzentrierte  $H_2SO_4$  zu. Die Schichten werden von aussen nach innen abgespalten und sind nicht von einander verschieden. Beim Zerschneiden von Stärkekörnern findet FRITZSCHE (66), dass alle Schichten auseinandergerissen werden können und dann lockere Hüllen darstellen. Nach NAGAI (167) ist bei der Einwirkung von Pankreatin kein Unterschied in der Lösung innerer oder äusserer Schichten festzustellen.

B) PAYEN (189) zerdrückt die Stärkekörner sehr vorsichtig zwischen zwei Glasplatten. Sie zerfallen dabei in Bruchstücke,

die weder aufquellen, noch etwas in Lösung geben. Die äusserste Hülle hat nach ihm dieselbe Beschaffenheit wie die inneren. W. NÄGELI (175) bemerkt, dass es, wenn ein Farbstoff nicht aufgenommen wird, nicht genügt, die Hülle zu zerdrücken: die Körner bleiben ungefärbt.

C) Nach JOST (15) lässt sich schon aus der Wachstums geschichte des Korns schliessen, dass eine periphere Schicht von besonderer Zusammensetzung unwahrscheinlich ist. Das Korn lagert immer neue Schichten zu den alten auf. Denken wir uns die letzte aus Amylopektin aufgebaut, so müsste sie sich jedesmal in Amylose verwandeln (BEYERINCK (18) nahm das tatsächlich an!). Denselben Gedankengang äussert VAN KLINKENBERG (125). Er fügt hinzu, dass die Unterscheidung Hüllsubstanz — Inhaltsubstanz schon sehr alt ist, aber dass niemand mit Sicherheit sagen kann, worauf sie sich gründet.

D) Nach VAN DER HOEVE (93) findet die Verkleisterung nicht durch das Auftreten von Spalten in einer peripheren Schicht statt. LINSBAUER (140) beobachtet, dass die Blasen nach der Verkleisterung allseitig geschlossen sind; seiner Meinung nach ist die Verkleisterung daher nicht einem Platzen einer Aussenhaut zu verdanken.

E) Zu den Färbungsversuchen von SALTER (S. 571) bemerkt KUHLA (132), dass sie nicht beweisend sind. A. MEYER (158) hat die Schichtung bis zum Rande des Korns gezeichnet, während SALTER den Rand ungeschichtet abbildet. KUHLA hat sich davon überzeugt, dass die Abbildungen A. MEYERS richtig sind: SALTER hätte auch ungefärbte Körner studieren müssen.

Eine rationelle Erklärung für die Färbungserscheinungen verdanken wir ZWIKKER (279). Ihm gelangen die Färbungen bezüglich der Randschicht schlecht. Sie muss nach ihm oft farblos erscheinen, weil das Korn in der Mitte dick und am Rande dünn ist. Daher sieht man sie bei den flachen Stärkekörnern (*Canna*) nur sehr wenig. Bei der Färbung nach UNNA findet man den farblosen Ring niemals vor dem Beizen. Die Färbung dient hauptsächlich dem Zwecke, das Eiweiss im Brote nachzuweisen, und sollte daher auch die BEYERINCKSche Randschicht blau färben (S. 570). Das wurde aber bei den Versuchen ZWIKKERS nicht erreicht. Das Wesentliche der Methode ist offenbar die Anwendung des Safranins. Bei blosser Anfärbung mit Safranin (oder z.B. Gentianaviolett) und nachträglicher Behandlung mit Bichromat sieht man, wie der Farbstoff von aussen nach innen ausgelaugt wird; nach längerer Einwirkung werden die Körner wieder gänzlich farblos.

Die wenigen hier besprochenen Gegenvorstellungen würden meiner Meinung nach vollkommen genügen, die schwache Beweiskraft der zu Gunsten der Existenz einer besonderen Aussenmembran angeführten Versuche zu zeigen, wenn diese nicht schon durch die Widersprüche bei den Verfechtern selbst hervorgetreten wäre. Aus obiger Besprechung hat sich weiter klar ergeben, dass das Problem der Aussenhaut mit anderen Fragepunkten, wie Verkleisterung, Farbstoffaufnahme, Einheitlichkeit der Stärkesubstanz, usw., eng verknüpft ist. Daher habe ich in dieser Arbeit einen Versuch zu seiner Lösung vorangestellt und werde die übrigen Probleme, die uns in diesem Zusammenhang interessieren, nachher gesondert besprechen.

#### § 4. Eigene Beobachtungen.

##### A. Alle Schichten bemeinen sich gleichwertig.

a) Wenn man Weizenstärke während 6 Tage mit 7½ %-igem HCl behandelt (Lintnerisierung), verlieren die Körner ihr gewöhnliches Quellungsvermögen. Nach Zusatz von 2 mol  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  kann man oft beobachten, dass langsam von aussen nach innen die Schichten <sup>1)</sup> der Reihe nach unter Aufquellung gleichsam „abgeschält“ werden. Schliesslich werden sie runzlich und dünner und lösen sie sich. Einen Tag später hat sich das Quellungsvermögen der lintnerisierten Körner noch mehr verringert. Nach Deckglasdruck und Zusatz von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  zeigen die tangential abgespaltenen Schichten mehrmals „Blöckchen“ (S. 589), die nachher wieder verschwinden. Jede tangentiale Schicht ist dann zu einem runzlichen Bläschen geworden.

b) Nach trocknem Erhitzen spalten die Körner vieler Stärkearten in Wasser tangentiale Schichten ab (Röstdextrin, siehe S. 648, Fig. 50).

c) In Wasser suspendierten Curcumastärkekörnern wird ein Tropfen 20%-iger Chromsäure zugesetzt. Die Schichtung erscheint schärfer ausgeprägt. An der vom Bildungskern abgewendeten Seite <sup>2)</sup> des Korns werden die Schichten der Reihe nach abgeschält, schwimmen fort und lösen sich.

d) Derselbe Versuch zeigt an Kartoffelstärkekörnern in vielen Fällen tangential abgespaltene Schichten, wie bei den Röstdextrinen.

<sup>1)</sup> Man darf den Ausdruck „Schichten“ durch „Hüllen“ ersetzen, S. 566.

<sup>2)</sup> In der Folge werde ich diese einfacheitshalber die hintere Seite nennen.

e) Man legt Roggenstärkekörner in NETOLITZKY's Alkoholat<sup>1)</sup> (siehe 179 und 4) und fügt Wasser hinzu. Die Schichten werden von aussen nach innen angegriffen und sind schliesslich leicht gefaltet und sehr deutlich.

f) Das Resultat der Einwirkung 20%-iger Chromsäure auf Cannastärkekörner ist folgendes. Die periphere Schicht quillt zu einer Blase, in der man den ungequollenen Kornteil, dessen Vorkommen sich nicht von dem des nativen Korns unterscheidet, beobachten kann. Darauf quillt die äussere Schicht dieses Korn-teils, usw. Nach Anfärbung mit Jod kann man am Ende der Quellung deutlich sehen, dass die abgespaltenen Schichten wie Schalen um einander passen. Sie lösen sich schliesslich in die Chromsäure.

g) Kartoffelstärke wurde mit Jod gefärbt, ausgewaschen, getrocknet und während 3 Wochen in 7½%-igem HCl belassen. Nach dieser Periode sehen die Körner unter dem Mikroskop unverändert aus. Fügt man jetzt 2 mol  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  hinzu, so werden sie allmählich, unter Austreten blau gefärbter Substanz, entfärbt und es folgt eine Abspaltung von tangentialen Schichten.

In allen diesen Fällen benimmt sich jede Schicht des Korns wie die andere. Von einer besonderen peripheren Schicht mit eigentümlichen Eigenschaften ist nichts zu sehen, wie ja schon aus den Figuren 1 und 2 hervor-ging.

### B. Die Abwesenheit einer schützenden Hülle.

a) Man zertrümmere ein Stärkekorn vorsichtig durch Deckglasdruck. Nach Aufheben des Druckes zeigt das Korn an der Peripherie grosse Spalten. Sollte eine den löslichen Inhalt schützende Hülle vorher existiert haben, so ist sie jetzt sicher verletzt. Trotzdem quillt das Korn nicht auf.

b) Partiell verkleisterte Körner werden dem Angriff von Speichel ausgesetzt. Die blasenförmigen Teile werden gelöst. Der nicht gequollene Teil des Korns ist jetzt an einer Seite ganz offen und wäre deshalb an dieser Stelle der schützenden Hülle beraubt. Trotzdem bleibt seine Quellung aus.

<sup>1)</sup> Man löst 1 Teil Ätzkali in 9 Teile 96%-igen Alkohols. Die Anwendung einer konzentrierten alkoholischen Kalilösung kann man übrigens schon bei FRITZSCHE (66) finden.

**C. Die Verkleisterung erfolgt nicht durch die Aufquellung einer äusseren Hüllmembran, die zugleich der resistentesten Teil des Korns ist.**

a) Über den genauen Verlauf der Verkleisterung wird auf S. 629 berichtet. Dieselbe geschieht durch das Verschmelzen der resistentesten Schichten zu einer Blase (siehe auch S. 635).

b) Eine wässrige Kartoffelstärke-suspension, die während  $1\frac{1}{2}$  Stunden im Drehthermostaten auf  $59^\circ$  erhitzt worden war, wurde einige Wochen sich selber überlassen. Es entwickeln sich dann Bakterien- und Hefearten in der Flüssigkeit. Viele Körner sind nur partiell verkleistert, indem der Teil um den Bildungskern herum sich blasenförmig gedeht hat, während der übrige, grössere Teil des Korns anisotrop geblieben ist (Taf. XIV Fig. 1 und 2). Die Eigenschaften der Stärkekörner haben sich durch die Einwirkung der Mikroorganismen stark geändert. So lösen sich z.B. die blasenförmigen Teile nach Erwärmung der Flüssigkeit fast sofort, was nicht geschieht bei frisch verkleisterten Körnern. Oft habe ich dabei beobachtet, dass sich aus diesen blasenförmigen Teilen, vor deren Lösung, zuerst noch tangentiale Schichten abspalten.

c) An anderer Stelle (6) habe ich dargetan, dass Weizenstärkekörner nach Quellung in 0,5%-iger Natronlauge eine Aufspaltung ihrer Schichten in kleine blöckchenförmige Bruchstücke zeigen <sup>1)</sup>). Diese Erscheinung tritt nur in den nicht oder wenig gequollenen Schichten auf. Um diese tangentialen Blöckchenreihen herum lassen sich nun oft aufgequollene Schichten beobachten, manchmal mit kleinen Resten der Blöckchen (Fig. 17). Es stellt sich dabei heraus, dass die peripheren Schichten oft zu den am ersten aufgequollenen gehören. Die Fig. 3 auf Taf. XIV

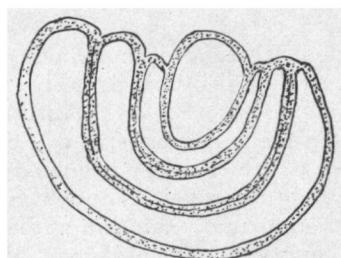


Fig. 4. In Wasser erhitztes Stärkekorn von *Curcuma longa*. Die Schichten quellen einzeln auf und verschmelzen nicht zu einer Blase.

) Für die Bedeutung dieser „Blöckchen“, siehe S. 589 u.f.

zeigt zwei Körner, deren periphera Schicht zuerst aufquillt.

d) Man verkleistert *Curcumastärkekörner* (*Curcuma longa*) in Wasser. Es entsteht nicht eine Blase, sondern ein System von aneinander gereihten Säcken, da jede einzelne Hülle blasenförmig wird (Fig. 4). Wir hätten es hier also nicht mit einer, sondern mit verschiedenen „Aussenhäuten“ zu tun, was jedenfalls mit der Annahme einer peripheren resistenten Schicht strittig ist.

e) Kartoffelstärke wurde im Hängetropfen einer feuchten Kammer<sup>1)</sup> während einiger Wochen bei 45° der Einwirkung von Speichel ausgesetzt. Die Körner werden dabei allmählich von aussen nach innen angegriffen. Der periphera, angegriffene Teil ist durchsichtig; seine Substanz stimmt mit der Substanz der sogenannten Speichelskelette überein. Der undurchsichtige Teil in der Mitte wird immer kleiner (Fig. 5b) und zerfällt schliess-

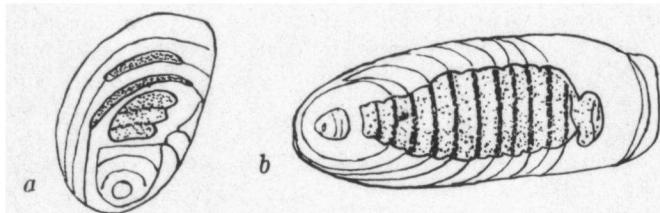


Fig. 5. Zwei Kartoffelstärkekörner, die während zwei Wochen der Einwirkung von Speichel ausgesetzt waren. Periphera Substanz „skelettiert“.

lich in die einzelnen Schichten (Fig. 5a). Verkleistert man ein Korn, dessen massiver, nicht angegriffener Teil noch intakt ist, so quillt dieser Teil, trotzdem die periphera Schicht verschwunden ist, zu einer gewöhnlichen Blase auf, während der skelettierte Teil sich löst (siehe auch S. 622).

f) Einem sprossenden Rhizom entnommene *Cannastärkekörner* zeigen sehr oft breite tangentiale Spalten, die man um den Bildungskern herumlaufen sieht (Fig. 6.). Auffallend ist die Tatsache, dass die, die Spalten begrenzenden Schichten bei der Verkleisterung beide eine Blasenwand liefern (Fig. 6b). Eine Verschmelzung der zwei von der Spalte getrennten Schichten findet nicht statt und man kann die Spalte im verkleisterten Korn noch immer leicht entdecken. Wir können nicht annehmen, dass sich eine äussere resistente Hüllmembran einer

<sup>1)</sup> Sehr gut lassen sich zu diesem Zwecke die von SCHOUTEN konstruierten Bakterienkulturmämmern verwenden (siehe 236).

tangentialen Spalte entlang entwickelt, sobald diese Spalte gebildet ist.

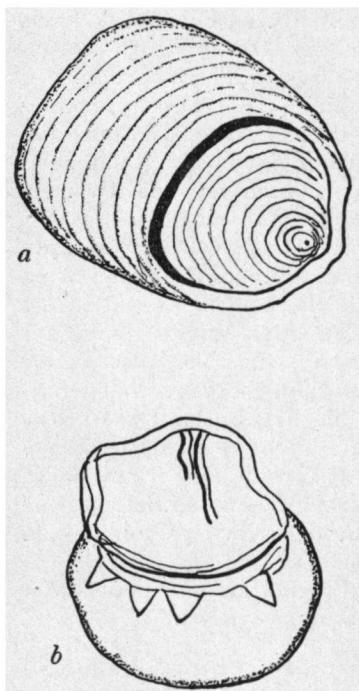


Fig. 6. a. Korrodiertes Cannaberrygrain. Eine tangentielle Spalte um den Bildungskern herum hebt ein mittleres Stück heraus und zeigt, dass die Schichten ringsherum verlaufen; b. Dasselbe Korn partiell verkleistert; das mittlere Stück ist zu einer Blase geworden.

g) In einer keimenden Kartoffel schmelzen die Stärkekörner ab. Die zuvor geschlossenen Schichten werden dabei zum grössten Teil geöffnet. Es wäre von vornherein unwahrscheinlich, dass solche Körner eine ununterbrochene Hautschicht besitzen könnten. Jedenfalls ist die periphere Schicht — die Körner werden, wie bei der Speicheleinwirkung, ringsum angegriffen — verschwunden. Trotzdem werden sie in gewöhnlicher Weise bei der Verkleisterung zu einer Blase.

#### D. Färbungsversuche.

Die Färbung gelingt sehr leicht, wenn man das Objektglas zuvor mit einer sehr dünnen Schicht eines Eiweiss-Glyzerin Gemisches einschmiert und die Körner mit wenig Wasser auf das Glas bringt. Nach Verdunsten des Wassers haften die Körner ihrer Unterlage sehr fest an, und man kann das Präparat in die zu benutzenden Flüssigkeiten eintauchen oder in Leitungswasser abspülen, ohne dass man für einen Verlust von Körnern zu fürchten braucht.

#### a) Bleibt die Randschicht immer farblos?

1) Kartoffelstärkekörner werden mit Gentianaviolett gefärbt und nachher während längerer Zeit mit Nelkenöl behandelt. Bei vielen Körnern lässt sich jetzt ein farbloser Rand, der den Eindruck einer besonderen Hautschicht machen könnte, beobachten <sup>1)</sup>. Es stellt sich aber heraus, dass

<sup>1)</sup> Vor der Einwirkung des Nelkenöls ist von einer derartigen Randschicht nichts zu sehen.

dieser Rand schmäler oder breiter sein kann. Oft ist nur noch ein kleiner Teil in der Mitte des Korns gefärbt. Auch gänzlich farblose Körner kommen vor. Der weisse Rand beruht daher auf einem Ausziehen des Farbstoffes durch das Nelkenöl. Je weiter das Öl im Korn vorgedrungen ist, um so breiter ist der farblose Rand geworden.

2) Die Färbung nach UNNA wurde auf ein Gemisch verschiedener Stärkearten angewendet. Es stellte sich heraus, dass alle Arten einen mehr oder weniger deutlichen farblosen Rand zeigten. Genau so wie oben konnte ich aber auch hier nachweisen, dass die Farblosigkeit der Randschicht durch das Ausziehen des Farbstoffes verursacht wird. Die Präparate sind sehr überzeugend und leicht herstellbar. Die Angaben ZWIKKERS (S. 574) sind deshalb richtig.

3) Im Gegensatz zu ZWIKKER (279), der angibt, mit der Dreifachfärbung nach FLEMMING die von DENNISTON (S. 572) beobachtete gelbe Randschicht bei *Canna* nicht gefunden zu haben, kann ich mitteilen, dass die Ergebnisse DENNISTON's leicht reproduzierbar sind. Es ist nur nicht gleichgültig, wie lange man die verschiedenen Färbungsmittel einwirken lässt. Nach ZWIKKER wirkt der violette Farbstoff einigermassen wie ein Beizmittel, wodurch das Vermögen der Körner, den gelben Farbstoff aufzunehmen, vergrössert wird.

Die von DENNISTON beschriebenen Erscheinungen beobachtet man, wenn man nach der folgenden Methode färbt:

- 1 Wässrige Safranin-Lösung (10 Min.).
- 2 Abspülen in Wasser.
- 3 Wässrige Gentianaviolett-Lösung (5 Min.).
- 4 Abspülen in Alkohol.
- 5 Abspülen in Wasser.
- 6 Wässrige Orange G-Lösung (15 Min.).
- 7 Abspülen in Alkohol.
- 8 Aufhellen in Nelkenöl (kurze Zeit genügt).
- 9 Nach Abspülen in Xylol einschmelzen in Kanada-Balsam.

Man kann auch mit in Nelkenöl gelöstem Orange G arbeiten. Die beschriebene Methode gibt jedoch im allgemeinen bessere Resultate, während überdies die Schichtung jetzt klar hervortritt, was bei der anderen Methode nicht so sehr der Fall ist. Die Körner der *Cannastärke* werden nun in der Tat violettfarbig und haben einen deutlichen, gelben Rand, der am hinteren Ende des Korns am breitesten ist. Bisweilen ist der Rand farblos. Ein einziges Mal enthält er eine violett gefärbte Schicht (S. 572).

Die grossen Körner sind in der Mitte rot-orangefarbig, ihre

Peripherie ist violett. Die kleinen Körner sind alle violett. Diese Tatsachen sind leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass zuerst mit Safranin gefärbt wird und dass die Zeit, während der das Gentianaviolett einwirkt, zu kurz ist, um ein grosses Korn ganz und gar zu färben.

Weiter ist bemerkenswert, dass gequollene Teile der Körner im Präparat gelb erscheinen. Man könnte danach erwarten, dass die peripheren Schichten meistens etwas gequollen sind. In der Tat liess sich oft feststellen, dass die äusserste Schicht zu einem gelockerten, runzeligen Häutchen geworden war.

Bedenklich für die Existenz einer speziellen Aussenhaut war schon die Beobachtung, dass bei beschädigten Körnern, denen ein Stück fehlte, die ungefärbte Randschicht sich einfach um die so entstandene Einbuchtung fortsetzte.

Bei den verschiedenen Färbungsversuchen stellte es sich nun heraus, dass die Breite der Randschicht von der Einwirkungsdauer des Orange G abhängig ist. Nach längerem Verweilen in diesem Farbstoff entfärbten sich sämtliche Körner. Wir schliessen daher auch jetzt, dass die (farblose) Randschicht einem Ausziehen des Farbstoffes zu verdanken ist.

Die Färbung wurde an einer Reihe von Stärkearten vorgenommen. In allen Fällen liess sich die Richtigkeit des oben Festgestellten bestätigen. Es mögen noch einige Einzelheiten in Bezug auf ein gefärbtes Gemisch mehrerer Stärkearten folgen.

*Dieffenbachia*: Mittlerer violettfarbiger Teil der länglichen

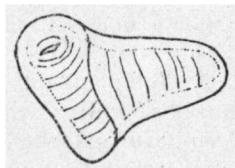


Fig. 7.

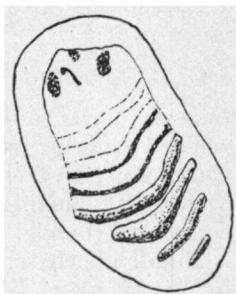


Fig. 8.

Fig. 7. *Dieffenbachia* stärkekorn mit Auswuchs, gefärbt mittels der Dreifarbenmethode von FLEMMING. Farbstoff am Rande ausgezogen.

Fig. 8. Korrodiertes Kartoffelstärkekorn, nach der Dreifarbenmethode von FLEMMING gefärbt. Farbstoff am Rande ausgezogen. Hintere Schichten auseinandergeschoben. Bemerkenswert ist die dunkle Anfärbung der hinteren Seite der Schichten.

Körner schmäler oder breiter, je nachdem der Farbstoff mehr oder weniger ausgezogen worden ist. Der ungefärbte Rand läuft bei Körnern mit Auswüchsen um das Ganze herum (Fig. 7). Bei einem bestimmten Korn war die periphere Schicht zu einem Bläschen, das sich zum Teil losgelöst hatte, gequollen. An einer Seite war das Bläschen gesprengt. Der nicht gequollene Teil des Korns war daher an dieser Stelle der Einwirkung der Reagenzien ausgesetzt. Er zeigte eine weisse Randschicht.

*Tapioka*: Bei intakten zusammengesetzten Körnern sind die Teilkörper an den Berührungsflächen gefärbt. Sobald sie auseinandergefallen sind, bekommen auch diese Berührungsstellen ihren weissen Rand. Die kleinen Körner waren völlig farblos. Farbe: hellviolett.

*Mais*: Alle Körner zeigen einen dünnen weissen Rand. Farbe: orange-gelb.

*Kartoffelstärke*: Körner dunkel violett mit weissem bis gelbem Rand. Farbstoff mehr oder weniger ausgezogen. Im weissen Rand ist die Schichtung normal anwesend. Der mittlere gefärbte Teil hat oft eine sehr unregelmässige Form und kann bis verschwindend klein sein. Hat sich die Kernhöhle schon etwas erweitert, so wird sie manchmal von einem weissen Saum, der sich vom peripheren nicht unterscheiden lässt, begrenzt.

4) Die abgeschmolzenen Körner aus keimenden Kartoffeln, deren Schichten sich auskeilen und nicht mehr geschlossen sind, zeigen trotzdem nach der obengenannten Färbungsmethode einen farblosen Rand, der sich um das ganze Korn herum fortsetzt (Fig. 8). Besonders instruktiv sind die Bilder bei spindelförmig gewordenen Körnern.

### b) Färbt sich die Randschicht?

Jetzt werden wir untersuchen, ob es vielleicht möglich ist, dass gerade die periphere Schicht sich färbt, während der Inhalt ungefärbt bleibt (S. 572).

1) *Kartoffelstärkekekörner* werden mit Jod gefärbt und mit Hilfe einer Mikronadel durchschnitten. Es stellt sich heraus, dass der Inhalt gleich schön wie die Peripherie gefärbt ist. Wenn man ein keilförmiges Stück aus dem Korn herauszuschneiden weiss, so kann man beobachten, dass der dünne Rand des Keils heller als der intensiv blau gefärbte Rest ist. Man sieht leicht ein, warum: der dünne Rand lässt das Licht zum Teile hindurch.

2) Dasselbe Resultat erhält man, wenn die Körner mit einem anderen Farbstoffe, z.B. Kristallviolett, imprägniert sind. Die meisten Versuche sind daher mit Jodstärke ausgeführt worden.

3) Wenn HALLER (78) behauptet, dass der Inhalt des Korns bei der Quellung als eine ungefärbte Masse heraustritt, so vergisst er, dass Elektrolytlösungen imstande sind, die Jodstärke zu entfärbten.

Schon in 1863 hat GOPPELSRÖDER (71) mitgeteilt, dass  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $MgSO_4$  und K-Alaun die Anfärbung der Stärke durch Jod verhindern. WIELER (273) färbt Stärkekörner mit Safranin und bringt sie in KOH; die Farbe entschwindet sofort. WIELER schliesst, dass sich die gefärbte Stärkesubstanz gelöst hat und dass die „Waben“ (S. 595) diesem Umstand ihre Entstehung verdanken. Dass diese Folgerung nicht richtig ist, geht aus dem nächsten Versuch hervor.

Sobald die Stärkesubstanz gequollen ist, wird sie durch Kongorot gefärbt. Bringt man aber z.B. Cannastärkekörner in eine 1%-ige Lösung von KOH, die zugleich 1% Kongorot enthält, so verkleistern die Körner, ohne den roten Farbstoff aufzunehmen. Wenn man jetzt die Suspension mit Wasser auswäscht, so werden die Blasen sofort rot. Offenbar verhinderte die Kalilösung das Kongorot daran, in die Stärkesubstanz durchzudringen.

4) HALLER beobachtete, dass Jodstärke in  $Ca(NO_3)_2$  in unregelmässiger Weise aufquillt. An bestimmten Stellen tritt der ungefärbte Inhalt aus. Geschieht dies an den beiden Enden, so wird die dunkelblau gefärbte Hülle „zusammengeschoben“ und liegt wie „ein blauer Sack“ zwischen den beiden blasenförmigen Teilen.

Der blaue, von HALLER beobachtete „Sack“ ist einfach der massive, nicht gequollene Teil des Korns (S. 637). Bei der Quellung sieht man deutlich, dass die gesamte Substanz zuerst noch blau gefärbt ist. Allmählich wird die Farbe heller. Die Peripherie, wo das  $Ca(NO_3)_2$  eindringt, wird am ersten entfärbt. Dasselbe Resultat erhält man bei der Quellung von Jodstärke in einer konzentrierten KJ-Lösung, nur ist das Quellungsbild regelmässiger.

5) Man bringt Jodstärke in einen Tropfen Wasser unter Deckglas und lässt am Rande konzentrierte  $H_2SO_4$  hineindiffundieren. In der Diffusionszone ist zu sehen, dass die Körner bei einer bestimmten Konzentration von aussen nach innen angegriffen werden. Die Schichten werden eine nach der anderen abgespalten und zeigen oft feine Runzeln. Der ungequollene Teil in der Mitte ist noch immer blau gefärbt. Wo die Konzentration kleiner ist, verkleistern die Körner in gewöhnlicher Weise zu hellblauen Blasen.

6) Kartoffelstärke wird mit  $FeCl_3$  imprägniert, darauf filtriert, getrocknet und mit einer  $K_4Fe(CN)_6$ -Lösung behandelt.

Die Flüssigkeit färbt sich dunkelblau. Unter dem Mikroskop erscheinen nur die gequollenen Teile gefärbt. Wenn daher die peripheren Schichten eines Korns gequollen und abgetrennt sind, kann es den Eindruck machen, wie HALLER das auch hier beschreibt, dass eine blaue Aussenhaut ein ungefärbtes Inneres umgibt.

7) Während 3 Wochen lintnerisierte Jodstärke wird filtriert und auf dem Filter ausgewaschen. Die noch feuchten Körner werden in Wasser auf einem Objektträger suspendiert und man lässt  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  vom Rande des Deckglases zufließen. Nach HALLER fallen sie dabei in eine Anzahl von Scheibchen (!), die nur an der Peripherie intensiv blau gefärbt sind, auseinander. Diese Beobachtung HALLER's ist sehr mangelhaft und zeigt, dass er das mikroskopische Bild eigentlich gar nicht verstanden hat. In Wirklichkeit werden, wie bei den Röstdextrinen (S. 648), tangentiale Schichten abgespalten. Man sieht dann viele getrennte Schalen, während der übriggebliebene Kern oft in Stücke auseinanderfällt. Die Körner entfärbten sich unter Austritt einer blau gefärbten Substanz, die sich bald löst. Unschärfe, aber gleich instructive Bilder erhält man, wenn man die Körner sofort vom Filter in das  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  bringt. Sie werden dabei schneller angegriffen. Das Resultat ist dasselbe, nur bildet die ausgezogene blaue Substanz einen Hof um die Körner und verwischt deren Umrisse.

Man lässt die Körner auf dem Filter eintrocknen. In vielen Körnern entsteht vom Bildungskern aus ein Querriss. Durch einen leichten Druck verlängert sich dieser Querriss und wird der vordere Teil des Korns wie eine Haube abgeworfen (Fig. 9a-d). Besieht man die Bruchfläche, so ergibt sich wieder, dass die innere Masse blau gefärbt ist. Eine verdünnte

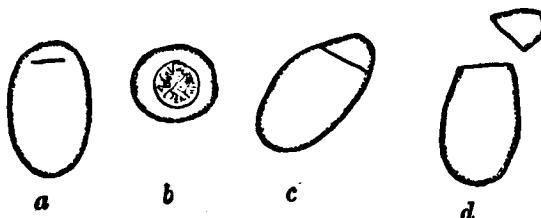


Fig. 9. Getrocknete, mit Jod gefärbte und lintnerisierte Kartoffelstärkekörner. a. Bildung einer Kernspalte; b. Dasselbe Korn von oben gesehen; c. Nach Einwirkung von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , verlängert sich der Querriss; d. Der vordere Teil wird losgelöst.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung dringt langsam in die Körner ein und entfärbt die Peripherie graduell. Wird die Konzentration erhöht, so werden wieder „Hauben“ abgeworfen; vielfach entsteht eine Längsspalte, während andere Körner tangentiale Schichten, die man später als Schalen herumtreiben sieht, abspalten. In der Diffusionszone kann man wieder alle Stadien beobachten.

#### E. Optische Erscheinungen.

Überall, wo Grenzflächen anwesend sind, machen sich die Folgen der Lichtbeugung an deren Rändern geltend. Man erhält dadurch manchmal ganz merkwürdige Bilder, die z.B. in Bezug auf die Existenz einer Außenmembran keinen Zweifel übriglassen würden, wenn es nicht möglich wäre, sie als optische Täuschungen zu erkennen. Ein Beispiel haben wir schon auf S. 569 besprochen, nämlich die von HANSON und KATZ beobachtete „Kutikula“. ZWIKKER (279) hat darauf hingewiesen, dass man bei solchen „Strukturen“ oft an die BECKSchen Linien denken kann. Einige Beispiele solcher Randschichten, wobei man die „Aussenhaut“ direkt zu sehen glaubt, mögen hier folgen.

a) *Cannastärke* wird in Wasser auf  $66^\circ$  erhitzt. Viele Körner sind dann nur partiell verkleistert (Fig. 10). Das vordere Ende wird blasenförmig, während im hinteren Ende grosse keilförmige Spalten auftreten (Siehe auch Fig. 6b). Die Keile zwi-

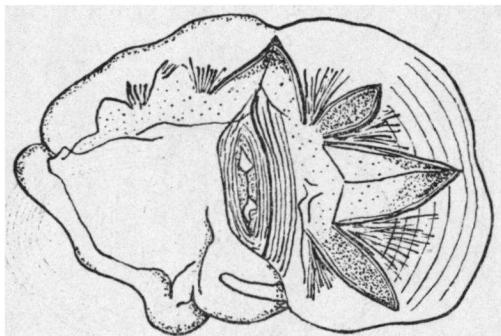


Fig. 10.



Fig. 11.

Fig. 10. Partiell verkleistertes *Cannastärkekorn*. Das vordere Ende ist teilweise blasenförmig geworden. Im hinteren Teil grosse keilförmige Spalten. Fig. 11. Beschädigtes *Curcumastärkekorn* in Chromsäure. Die angebliche Randschicht setzt sich um die Ausbuchtung fort.

schen den Spalten behalten ihre optische Anisotropie sehr lange bei. Ihre Ränder sind begrenzt von zwei Linien, gerade also die Stärkesubstanz an dieser Stelle von einer besonderen Haut, deren Querschnitt man beobachtet, bedeckt ist.

b) Durchschneidet man ein *Cannastärkekorn* mit einer Mikronadel, so sieht man auf den Kanten der Bruchstücke unten und oben einen schmalen leuchtenden Rand, wie unter a) beschrieben. Das Bild täuscht eine Aussenmembran besonderer Dichte vor.

c) Etwas Ähnliches wurde bei mit Chromsäure behandelten *Curcumastärkekörnern* beobachtet. Die Körner machen den Eindruck von einer scharfen Randschicht umgeben zu sein. Wenn infolge einer Beschädigung des Korns ein Stück fehlt, setzt die sogenannte Randschicht sich aber um die Ausbuchtung fort (Fig. 11). Wo eine blasenförmige Aufhebung sich darbietet, wird sie dünner und verschwindet schliesslich. Das Bild erinnert dann an die umgebogene „*Kutikula*“ von HANSON und KATZ. Zu bemerken ist, dass diese Erscheinungen am deutlichsten bei *Canna*- und *Curcumastärke*, also bei flachen Körnern, sind.

d) Kartoffelstärke wird sehr langsam mit Jod angefärbt. Man erreicht dies am besten, wenn man ein wenig Jodtinktur in einige ccm Wasser tropft und diese verdünnte Jodlösung an den Rand des Deckglases bringt. Die hellblauen Körner haben einen weissen Rand, und zwar, weil die Peripherie des Korns am dünnsten ist, und deshalb das Licht besser durchlässt.

e) Während  $1\frac{1}{2}$  Stunden in Wasser von  $59^\circ$  erhitzte Kar-

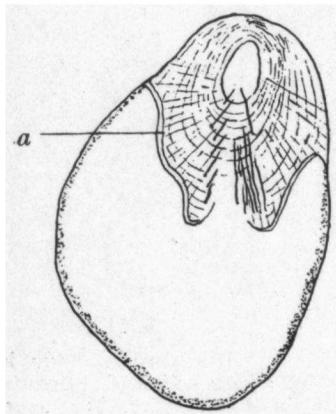


Fig. 12.

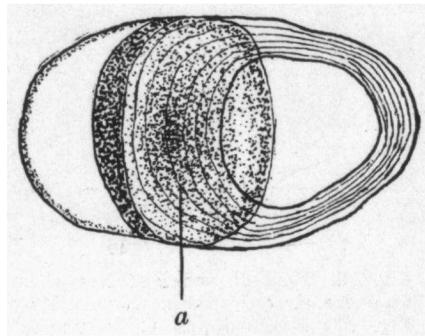


Fig. 13.

Fig. 12. Am vorderen Ende „ausgelaugtes“ und leicht gequollenes Kartoffelstärkekorn. Bei a ist eine Doppellinie sichtbar. Im vorderen Teil treten die Schichtung und die radialen Risse deutlich hervor.

Fig. 13. Schief orientiertes, ausgelaugtes und partiell verkleistertes Kartoffelstärkekorn. Bei a sieht man auf die obere Grenzfläche des undurchsichtigen Teils.

toffelstärkekörner, die einige Wochen den Einwirkungen von Mikroorganismen ausgesetzt waren (S. 577), lässt man auf dem Objektglase eintrocknen. Darauf werden sie in Speichel auf 36° gebracht und zwar im Hängetropfen einer feuchten Kammer. Nach 7 Stunden ist von vielen Körnern der vordere Teil „ausgelaugt“ und durchsichtig geworden (Fig. 12). Er färbt sich mit Jod hellblau und zeigt feine radiale Strichelchen, die das Entstehen von „Blöckchen“ verursachen können (Taf. XIV Fig. 4). Der hintere Teil ist undurchsichtig, strukturlos und färbt sich mit Jod dunkelblau. Die Grenze zwischen den beiden Teilen wird wieder von einer scharfen doppelten Linie angegeben (Fig. 12 a, siehe auch Taf. XIV Fig. 4 und 5). Es sieht aus, alsob eine undurchsichtige äussere Membran sich langsam nach hinten zurückzieht. Die Doppellinie wäre ihr Querschnitt. Drückt man auf das Deckglas, so verschwindet dieses ganze Bild mit seiner „Aussenmembran“ und seinem durchsichtigen und undurchsichtigen Teil. Es resultiert ein Korn, das homogen aussieht und nur eine Anzahl Spalten zeigt. Wenn es aber gelingt, ein teilweise „ausgelaugtes“ Korn schief unter das Mikroskop zu orientieren (Fig. 13), so stellt sich, besonders deutlich nach Färbung mit Jod, heraus, dass die Einwirkung des Speichels nicht auf eine Aussenmembran beschränkt war, sondern dass das ganze vordere Ende des Korns angegriffen ist. Bilder, wie die Fig. 12, drängen die Vermutung auf, dass die Substanz unter der „Haut“ auch schon „ausgelaugt“ ist. In Fig. 13 sieht man oben auf die transversale Fläche (a), die die Grenze der Speichelwirkung angibt. Deutlich geht aus solchen Bildern hervor, dass die Doppellinie einem optischen Effekt an den scharfen Rändern zu verdanken ist.

Interessant in dieser Beziehung ist die Abbildung, die A. MEYER von einem „nativen“ Kartoffelstärkekorn mit radialer Struktur gibt (Fig. 10 im Sammelreferat, 5). Dieses Korn zeigt nämlich genau die eben besprochenen Eigentümlichkeiten und war daher in gleicher Weise angegriffen worden. In der Figur sind Doppellinie, durchsichtiger und undurchsichtiger Teil von MEYER deutlich angegeben.

f) Weizenstärkekörner wurden nach der Versilberungs methode von CORRENS (33) einige Tage in 5%-igem  $\text{AgNO}_3$  aufbewahrt, darauf mit 0,75%-igem  $\text{NaCl}$  behandelt und beleuchtet. Das Präparat wurde nicht weiter verwendet und die Körner trockneten auf dem Objektträger ein. Wie gewöhnlich (siehe S. 656) wurde die Stärkesubstanz dabei weich und die Körner fusionierten mit einander. Schichtung und Struktur wurden dabei wie immer undeutlich und nur eine stark lichtbrechende

Randschicht hob sich scharf von der übrigen Substanz ab. Merkwürdig ist nun die Tatsache, dass diese Randschicht die zerflossenen Körner gemeinschaftlich umginge (Fig. 14).

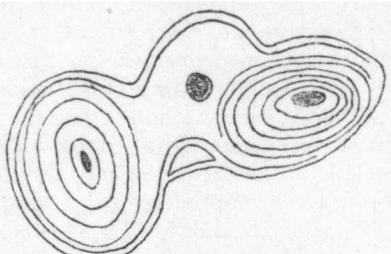


Fig. 14. Versilberte und eingetrocknete Weizenstärkekörner, die mit einander fusioniert sind. Die ganze Masse wird von einer leuchtenden Randschicht umgeben.

Sie war daher eine optische Erscheinung, denn wenn sie eine besondere Schicht der Körner gewesen wäre, so hätte sie auch zwischen den Körnern sichtbar sein müssen.

g) Der folgende Versuch demonstriert deutlich, wie leicht man durch optische Effekte zu falschen Schlussfolgerungen kommen kann. Kartoffelstärkekörner werden in eine von REYCHLER (211) angegebene 70%-ige  $\text{HgNaCl}_3$ -Lösung gebracht. Die Salzlösung dringt langsam von allen Seiten her in jedes Korn ein. Wo sie eingedrungen ist, tritt die Schichtung, die im inneren Teil vorläufig unsichtbar bleibt, hervor. Die Körner zeigen also einen Ring und sehen auffallend wie Blasen mit scharfen Umrissen aus. An der Innenseite des Ringes beobachtet man nun wieder die bekannte Doppellinie, die schon unter a

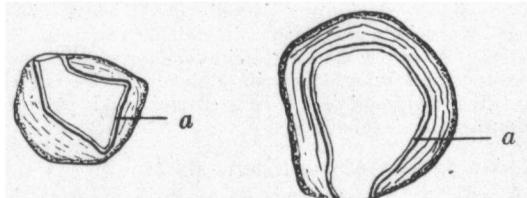


Fig. 15. Kartoffelstärkekörner in 70%-igem  $\text{HgNaCl}_3$ .

und e (S. 585) beschrieben wurde (Fig. 15, bei a). Es ist ohne weiteres deutlich, dass dieselbe nichts mit einer „Aussenhaut“ zu tun hat. Wahrscheinlich wird sie durch die Reflexion des Lichtes gegen die Trennungsschicht a zum Vorschein gerufen.

h) Bei Stärkekörnern aus gekeimten Roggen wurde einige Male gesehen, dass sich eine äussere Hülle abgetrennt hatte. Bei genauerer Betrachtung ergab sich, dass in dieser Hülle eine konzentrische Schichtung zu sehen war. Die Hülle war also aus einer Gruppe von Schichten zusammengestellt (Fig. 16). Der Überrest zeigte genau dasselbe Vorkommen wie ein unversehrtes Korn, und manchen Spalten entlang zeigten sich wieder Doppellinien, von den wir jetzt wissen, wie sie zu deuten sind (Fig. 16, bei a).

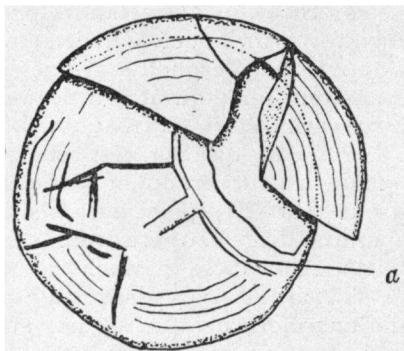


Fig. 16. Mit Bleu de Lyon, Safranin und Pikrinsäure gefärbtes Stärkekorn aus gekeimtem Roggen. Einige periphere Schichten sind abgetrennt worden und zum Teile wie eine Schale zurückgeblieben.

Die obengenannten Beispiele machen es klar, dass die Methoden, die man angewendet hat, um die Existenz einer Aussenmembran darzutun, falsch sind. Wir schliessen, dass eine solche Aussenmembran nicht besteht. Die Erscheinungen sind immer in einfacher Weise zu deuten, und wir können sagen, dass mit dieser Beweisführung der erste Schritt auf dem Wege zur chemischen Homogenität des Stärkekorns getan ist.

### KAPITEL III. ZUR „BLÖCKCHENTHEORIE“.

In einem Sammelreferat (5) habe ich ausführlich auseinander gesetzt, wie man zu der Annahme einer gewachsenen Struktur im Stärkekorn gekommen ist und dass man in den verschiedenen Quellungsbildern diese gewachsene Struktur zu sehen glaubte. An dieser Stelle möchte ich den Entwicklungsgang dieser Theorie ganz kurz in Erinnerung bringen.

Ihr Ausgangspunkt war die Tatsache, dass etwas im Korn überwunden werden muss, ehe die Quellung einsetzt (NÄGELI 168). Die Quellung würde daher, wie RODEWALD (215) auch durch Berechnung gefunden hat, plötzlich anfangen.

SPONSLER (243) fand, dass nach dem Zerreisen der Stärkekörner das Röntgenspektrum amorph geworden ist. Die Spektrallinien werden nach ihm daher von einer gewachsenen Struktur verursacht.

In einer Reihe von Arbeiten haben KATZ c.s. die Notwendigkeit einer gewachsenen Struktur dargetan (115, 116, 117, 120). Die gewachsene Struktur würde den Zutritt einer genügenden Menge Wassers, benötigt zur Verquellung eines Korns, verhindern. Bei einer bestimmten Temperatur wurde die Struktur vernichtet und das Korn verkleistert (KATZ und HANSON 116, KATZ und DERKSEN 115). Lässt man die Stärkesubstanz jetzt retrogradieren, so braucht man sie zur erneuten Quellung nur bis auf eine Temperatur, die um  $10^{\circ}$ - $20^{\circ}$  niedriger als die ursprüngliche Verkleisterungstemperatur liegt, zu erhitzen.

Darauf hat man versucht, diese gewachsene Struktur sichtbar zu machen. Es stellte sich heraus, dass das Stärkekorn durch verschiedene Behandlungsmethoden in kleine, etwa  $1 \mu$  grosse, radial und tangential angeordnete Fragmente auseinanderfallen kann (HANSON und KATZ 80, 81). Diese Fragmente wurden Blöckchen genannt, und es wurde eine Theorie aufgestellt, nach der das native Stärkekorn aus von einer Amylopektinhaut umgebenen Amyloseblöckchen zusammengesetzt wäre.

In einer vorigen Arbeit habe ich gezeigt (4), dass die Blöckchen sich auch bei anderen Stärkearten, als den von HANSON und KATZ untersuchten und nach Anwendung verschiedener Methoden, auffinden lassen, wobei es sich zugleich herausstellte, dass sie wirklich kleine Bruchstücke der Stärkesubstanz, also reale Gebilde, sind. Schon in dieser Arbeit bemerkte ich aber, dass das Auftreten der Blöckchen mit der Bildung radialer Risse eng zusammenhängt (Taf. XIV Fig. 6), und wurde der Nachdruck darauf gelegt, dass wir meistens nur die Projektion der Fragmente auf eine horizontale Ebene, nicht aber ihre räumliche Anordnung, zu Gesicht bekommen. Darauf wurden in einer späteren Arbeit (6) die folgenden Punkte ausführlich auseinandergesetzt: a) Die Blöckchen sind Spaltprodukte der resistenten Schichten, b) Sie bestehen aus quellbarer Stärkesubstanz, c) Sie werden nur nach eingesetzter Quellung sichtbar, d) Bei langsamer Quellung sind die Blöckchen die optischen Querschnitte schmäler, aus den Hüllen herausgeschnittener Strei-

fen, e) Nach stärkerer Quellung werden auch diese Streifen in kleine Bruchstücke auseinandergezerrt, f) Solche Fragmente liegen unregelmässig in den Hüllen, in deren optischen Querschnitten aber noch immer scheinbar tangential angeordnet. Der Schluss schien gerechtfertigt, dass die Schichten einen mehr homogenen Bau, als von HANSON und KATZ angenommen wurde, besitzen. Das Auseinanderfallen der Schichten in kleine Fragmente lässt sich einfach so deuten: durch die Verquellung der am wenigsten resistenten Substanz wird die noch nicht verquollene, aber doch schon, wie aus Mikromanipulationen hervorgeht, weiche resistenter Substanz, auseinandergezerrt. Es ist nicht nötig, ein spezielles Amylopektin-Wabengerüst, in deren Maschen Paketchen von radial orientierten Amylose-Mizellen liegen, anzunehmen. Noch weniger sollte man die Sache unnötig kompliziert machen durch die Annahme eines Systems von Fremdhäuten (vergl. HESS und SMITH 92).

Der Befund, dass die Stärkekörner in kleine Körnchen aufgeteilt werden können, ist nicht neu. Immer hat man gezweifelt, ob derartige Strukturen im nativen Stärkekorn präexistieren oder nicht. Man siehe die schon referierten (5) Arbeiten von STRASBURGER (249), BUSCALIONI (25), DIPPEL (43), CORRENS (33), SALTER (220), BüTSCHLI (27), LEPESCHKIN (136) und WIELER (273). Ich möchte jetzt noch einige ergänzende Bemerkungen zu dieser Frage machen.

Dass die Blöckchen in allen Schichten, sowohl in den peripheren als in den inneren, auftreten können — man siehe die Figuren in den Arbeiten von HANSON und KATZ (80) und BADDENHUIZEN (4) — weist wieder auf die Gleichwertigkeit aller Schichten hin. Es sei hinzugefügt, dass die regelmässige Blöckchenstruktur in der Mitte des Korns zuerst gestört wird und dass sie oft am schönsten in den peripheren Schichten erhalten bleibt (Fig. 17).

Beim Durchlesen der Literatur habe ich auch weiter nur Bestätigungen meiner Beobachtungen finden können.

A) Nach STRASBURGER (249) sind die Blöckchen präformiert. Zwar gibt er an, dass bei der Quellung von *Phajus*-Stärkekörnern in KOH die radialen Spalten dem Verlauf der aufgetretenen stäbchenförmigen Elemente folgen, aber weiter würden diese Spalten, die oft auch unregelmässig sind, die eigentliche Struktur überdecken. Unter Einwirkung der Kalilauge kann das Korn auch punktiert werden. Die von ihm beobachteten Punkte sind zweifellos unseren Blöckchen gleich. Da die Dimensionen der Blöckchen in radialer Richtung von der Dicke der Hülle ab-

hängig sind (6, S. 257), so ist es verständlich, dass sie manchmal wie Stäbchen aussehen. Bei der Quellung wird das Korn gleichsam auseinandergezerrt. Daher oft feine, unregelmässige Risse, die radiär (räumlich gedacht!) verlaufen (siehe Fig. 18). Es werden dann längliche und unregelmässige Stückchen ausgeschnitten. Ich habe diese Erscheinungen auch bei *Phajus* kontrolliert und keinen Unterschied mit den bereits von mir beschriebenen Quellungsbildern gefunden.

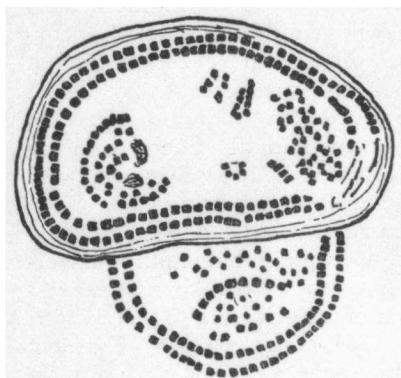


Fig. 17.

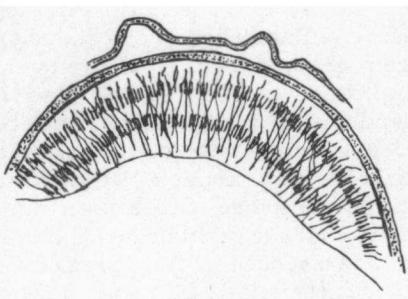


Fig. 18.

Fig. 17. Zuvor auf 160° C erhitztes Weizenstärkekorn, das 5 Tage lang in 7,5%-iger Salzsäure mazeriert wurde, nach Deckglasdruck und Behandlung mit 2 mol Calciumnitratlösung. Die äusseren Schichten sind verquollen. Blöckchen nur peripher in tangentialer Richtung angeordnet.

Fig. 18. Mit Wasser abgewaschener Rest eines in Chromsäure gequollenen *Canna*stärkekorns. Die äussere Hülle hat sich von den inneren losgelöst und hat sich in Falten gelegt. Statt einer Blöckchenstruktur, die in der Chromsäure sehr schön aufgetreten war, sieht man nur die unregelmässigen radialen Äste der federförmigen Risse.

A. MEYER (158) gibt an, dass die Länge der „Trichitenbüschel“ von der Dicke der Schichten abhängig ist. Werden die „Büschel“ (=Spaltstücke) zerdrückt, so wird ihr Zusammenhang gestört; die Struktur wird ungewiss und die Spaltstücke quellen auf. Auch MEYER konstatiert also, dass die Fragmente aus quellbarer Substanz bestehen. Die Blöckchen entstehen nach ihm, indem Konglomerate von Trichiten gequollen und getrennt sind. In einem kritischen Referat über die Arbeit BüTSCHLI's bemerkt er (159), dass diese Trennung durch das Übereinanderfallen von den tangentialen Schichten einerseits und von feinen radialen Rissen, die senkrecht zu den Schichten verlaufen, anderseits, verur-

sacht wird (siehe auch A. MEYER, 156).

Da die Blöckchen aus quellbarer Substanz bestehen, habe ich die Meinung ausgesprochen, dass durch die weitere Quellung der zuerst erhebliche Unterschied zwischen den Brechungsexponenten der Blöckchen und der gequollenen Substanz bedeutend herabgesetzt wird. Daraus lässt sich dann erklären, dass man die Blöckchen meistens im optischen Querschnitt in regelmässiger Anordnung sieht. Der folgende Versuch erläutert diese Vorstellung. Wenn man ein Weizenstärkekorn, das in 0,5%-iger Natronlauge gequollen ist und Blöckchen zeigt, langsam in der Flüssigkeit erhitzt, so quillt das Korn jetzt noch viel stärker auf, wobei die Blöckchen zuerst nur noch in regelmässiger tangentialer Anordnung sichtbar sind, um darauf in Grösse abzunehmen und endlich zu verschwinden.

Interessant ist es in diesem Zusammenhang zu lesen, was A. MEYER (160) über die ultramikroskopische Beobachtung gequollener und blasenförmiger Körner berichtet. „Von oben gesehen sieht man (in jedem Korn) in eine diffus aufhellende Masse Körnchen verschiedener Grösse und Form eingelagert, welche stark aufleuchten“, sagt er und nennt sie „die Fetzen der Trichitenschichten der Amylose“ (s. auch A. MEYER, 161). Für uns sind sie die Überreste der Blöckchen, die man mit gewöhnlicher Beleuchtung nicht mehr sehen kann und deren Substanz offenbar eine noch etwas dichtere Struktur als die umringende gequollene Substanz besitzt.

Auch SALTER (220) erklärt das Auftreten der Blöckchen durch ein Auseinanderziehen der resistenten Schichten.

Nach HANSON und KATZ (81) kommen die Blöckchen zugleich mit den radialen Spalten zum Vorschein. Sie betonen selbst den radialen und tangentialen Zusammenhang und zeichnen in ihren Figuren die Blöckchen den Spalten entlang geordnet.

B) SALTER berichtet, dass dem Auftreten der Blöckchen immer eine Quellung des Korns vorangeht. Bei HANSON und KATZ (80) lesen wir: „....die ganze Struktur wird erst beim Aufquellen des Stärkekorns sichtbar“. Nach BüTSCHLI (26) ist die Struktur nur bei gequollenen Körnern zu sehen. In diesem Falle hätte sich aber nach RODEWALD (215) die ursprüngliche Struktur schon geändert. WIELER (273) stellt die Quellung als Ursache der Struktur in Abrede. Dass seine Vorstellung (Lösung von Stärkesubstanz) unrichtig ist, haben wir schon auf S. 583 gesehen.

C) MASCHKE (150) hat schon richtig beobachtet, dass bei der Erhitzung von Weizenstärkekörnern die „Ringe“ (= Schichten)

in Körnchen (= Blöckchen), die nach weiterer Quellung wieder verschwinden, auseinanderfallen. Er denkt sich die Blöckchen im Korn präformiert (man siehe seine Figur, MASCHKE 151).

D) Bei der Quellung von Weizenstärkekörnern habe ich gezeigt (6, S. 256), dass der mittlere Teil zuerst in Bruchstücke unregelmässiger Form auseinandergezerrt wird. Dieselbe Beobachtung kann man finden bei MASCHKE, WIELER, HANSON und KATZ; immer sind die Fragmente an der Peripherie regelmässiger angeordnet.

E) SJOSTROM (241) betont ausdrücklich, dass die bei „thin-boiling starches“ beobachteten Blöckchen reelle Gebilde und keine optischen Täuschungen sind. Zuerst bilden sich in Wasser radiale Spalten und nachher, bei während einer längeren Periode mit Säure behandelter Stärke, erfolgt auch eine tangentiale Abspaltung.

F) BERL und KUNZE (17) meinen sie bei nitrierten Stärkekörnern gesehen zu haben (S. 570). Sie weisen auf eine Beobachtung von NÄGELI (168) hin: wenn man in Alkohol suspendierten Kartoffelstärkekörnern konzentrierte  $H_2SO_4$  zusetzt, so würden die Körner bisweilen in kleine Körnchen auseinanderfallen; nur die „äussere Haut“ bleibt geschont und umhüllt die körnige Masse wie eine Blase. Nach Deckglasdruck zerspringt die Blase und die Körnchen treten aus.

Diese Erscheinung muss anders gedeutet werden. Meistens lösen sich die in konzentriertem Alkohol suspendierten Körner unter Einwirkung des  $H_2SO_4$  ohne Quellung. Dabei bildet sich ein körniges Präzipitat. Fügt man aber etwas Wasser hinzu, so quellen die Körner zu Blasen auf, während der Alkohol innerhalb dieser Blasen ein körniges Präzipitat hervorruft. Diese Körnchen sind daher überhaupt nicht mit den Blöckchen vergleichbar, und auch die von BERL und KUNZE an nitrierten Körnern beobachteten Erscheinungen haben nichts damit zu tun. Überdies werden die peripheren Schichten bei der Aufquellung sicher nicht geschont. Besonders die von mir bei in 0,5%-igem NaOH gequollenen Sagostärkekörnern beschriebenen Erscheinungen lassen darüber keinen Zweifel bestehen (6, S. 258). Die blasenförmige Aufhebung der inneren Hüllen verursacht, dass die nicht gequollenen äusseren Hüllen nach aussen umgebogen werden. Die letzteren werden dabei von Längs- und Querspalten in Teilstückchen (Blöckchen), die bald regelmässig, bald unregelmässig angeordnet erscheinen, aufgeteilt (Taf. XV Fig. 7 und 8; siehe auch Fig. 23).

Den Schlussfolgerungen der genannten Autoren, dass die

Stärkekörner unter dem Einfluss von Quellungsmitteln in eine Anzahl von präformierten Körperchen auseinanderfallen und dass ihre Anordnung durch die Nitrierung nicht geändert wird, fehlt daher jede Grundlage.

G) Sehr bekannt ist die Wabentheorie von BÜTSCHLI. Nach allem, was ich schon über die Blöckchentheorie bemerkt habe, brauche ich sie kaum noch zu widerlegen. Man lese dazu die kritischen Bemerkungen von A. MEYER (159), PURIEWITSCH (201), KOLKWITZ (127) und RODEWALD (215). Wenn man die Erörterungen BÜTSCHLI's (27) liest und seine Abbildungen besieht, so wird man fortwährend von der Übereinstimmung mit den uns bekannten Erscheinungen getroffen. Nach BÜTSCHLI alternieren die radialen Risse in den aufeinanderfolgenden Schichten. Er gibt aber zu, dass diese Risse sich auch oft ununterbrochen fortsetzen. Die Blöckchen sind nach ihm mit Flüssigkeit gefüllte Hohlräume. Wie können diese aber von *Spalten* begrenzt sein? Nur bei Weizenstärkekörnern beobachtet er, dass die Schichten gesprengt werden, und sieht nicht, dass die Weizenstärke sich in dieser Hinsicht nicht von den anderen Arten unterscheidet.

Ausser QUINCKE (202) ist WIELER (273) ein Anhänger der Wabentheorie. WIELER beschreibt viele der oben genannten Erscheinungen, nur muss man sich nach ihm vorstellen, dass die Blöckchen Hohlräume sind und dass das System von verästelten Rissen aus fester Substanz besteht. Man kann aus den Erörterungen WIELERS wieder deutlich sehen, wie schwierig die Interpretation solcher Strukturen ist und dass man oft darin sehen kann, was man nur will.

Bei der Quellung von Weizenstärkekörnern in 0,5-iger Kalilauge macht WIELER die folgenden Beobachtungen: im Korn entstehen radiale „Striche“, die alle vom Mittelpunkt ausgehen; in der Mitte sind die „Maschen“ ungleich gross, während die mehr peripher gelegenen Schichten einen regelmässigeren Bau aufweisen; die „Maschen“ sind in tangentialem Reihen angeordnet. WIELER schliesst daraus, dass die schwach lichtbrechenden Schichten von den Maschen und die stark lichtbrechenden von den tangentialem Wänden der Maschen gebildet werden. Also wären die Blöckchen doch Spaltprodukte? Ich zitiere noch einige Einzelheiten.

Bei in 0,5%-iger Kalilauge gequollenen Maisstärkekörnern sind nach WIELER die „Maschen“ nur radial angeordnet; sie sind ungleich gross; die „äussere Verdickungsschicht“ sieht knotenförmig verdickt aus, er zeichnet aber deutliche Blöckchen. Um die Erscheinungen zu erklären, muss er ungeschickt mit

dickeren oder dünneren „Maschenwänden“ manövrieren.

Bei in 0,5%-iger Kalilauge gequollener Kartoffelstärke scheinen die „Maschen“ am Rande des Korns in parallelen Linien angeordnet zu sein. WIELER vermutet hier einen Zusammenhang mit der Schichtung! Jetzt sagt er, dass die schwach lichtbrechenden Schichten aus grossen „Maschen“ mit dünnen Wänden bestehen. Den Bau der stark lichtbrechenden Schichten kann er nicht erklären.

Bei *Maranta* beobachtet er, dass der Rand „tüpfelartig durchbrochen“ sein kann.

Ich brauche diesen Beispielen wohl nichts hinzuzufügen. Die Ungewissheit solcher Angaben ist einleuchtend. Die Quellungserscheinungen, die in 0,5%-iger Kalilauge auftreten, habe ich an anderer Stelle schon ausführlich besprochen (BADENHUIZEN 6).

H) NIKOLAEFF und SCHULZ (181) studierten die Einwirkung von Diastase auf Roggenstärkekörner aus gekeimtem Roggen oder im Teig. Nach Härtung der Brotkrume mit Alkohol wurde sie mit dem Mikrotom geschnitten und die Schnitten wurden mit Safranin, Bleu de Lyon und Pikrinsäure gefärbt <sup>1)</sup>). Sie finden dann in den Körnern radiale Schnüre von rot gefärbten, kleinen Körnchen („Perlenketten“), die sich mit Jod auch blau anfärben lassen. Ursprünglich meinte ich, dass diese Strukturen mit den Blöckchen zusammenhängen würden (4). Das ist aber nicht der Fall, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht.

Das Bleu de Lyon färbt die korrodierten Roggenstärkekörner sehr schlecht an. Ich benutzte eine 1%-ige Lösung des Farbstoffes in 80%-igem Alkohol und liess ein Ausstrichpräparat aus dem Endosperm die Nacht über darin verweilen. Am nächsten Tag sind die Körner schön blau gefärbt. Sie werden dann während 5 Minuten mit einer wässrigen Safraninlösung und nachher während 5 Minuten mit einer gesättigten Pikrinsäurelösung behandelt. Nach dieser Methode bekommt man dieselben Ergebnisse wie NIKOLAEFF und SCHULZ. Die Körner sind orange, gelb oder blau gefärbt, und man kann bisweilen „Perlenketten“ mit rot gefärbten „Körnchen“ beobachten (Taf. XV Fig. 11). Nun stellt es sich aber heraus, dass in den breiten Korrosionskanälen, wo die Schichtung sehr scharf ausgeprägt ist, die Räume zwischen den resistenten Schichten rot gefärbt erscheinen.

<sup>1)</sup> Es wird nicht mitgeteilt, in welcher Weise die Farben angewendet wurden.

Das Safranin häuft sich scheinbar gern in den Spalten an, denn nach Anwendung der FLEMMINGSchen Dreifachfärbung auf verschiedene Stärkearten, S. 580, sind immer die kleinen Kernhöhlen und die Kernspalten intensiv rot gefärbt. GASTINE (69) hat eine Methode angegeben, nach der die kleinen Kernhöhlen (besonders charakteristisch bei Reisstärkekörnern) wie rote Pünktchen sichtbar werden. Man kann dazu verschiedene Farbstoffe in alkoholischer Lösung, am besten blaue oder grüne, benutzen. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit wird die Temperatur allmählich bis auf  $110^{\circ}$ – $130^{\circ}$  erhöht. Schliesslich werden die Körner in Kanadabalsam eingeschlossen. GASTINE bemerkt dazu, dass die langsame Erhitzung wichtiger als der Farbstoff ist, denn ohne den letzteren kann man die roten Pünktchen auch zu Gesicht bekommen! Wir haben es hier offenbar mit einer optischen Erscheinung, die näher auf S. 610 besprochen wird, zu tun. Sehr wahrscheinlich gilt dasselbe für die roten Zwischenräume der Korrosionskanäle.

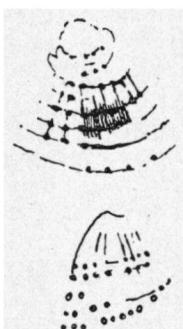


Fig. 19. „Perlenkettenähnliche“ Strukturen, die bei der Einwirkung von Pilzen auf Stärkekörner entstehen (nach HENNEBERG).

Es ist klar, dass diese roten Räume, die in den breiten Korrosionskanälen strichförmig sind, in den schmalen punktförmig aussehen. Sie haben daher nichts mit den Bröckchen zu tun.

Auch HENNEBERG (89) spricht von „perlenkettenähnlichen Strukturen“, die bei der Einwirkung von Pilzen auf Stärkekörner auftreten würden. Ich habe diese Strukturbilder nicht beobachtet, wordurch ihre Beurteilung recht schwierig wird. Sehr wahrscheinlich meint HENNEBERG aber etwas ganz anderes als NIKOLAEFF und SCHULZ, wie auch aus seinen Abbildungen hervorgeht (Fig. 19). Er sagt: „In anderen Fällen sieht man radiäre Strahlenmassen, die von senkrecht dazu verlaufenden, konzentrisch angeordneten Linien durchschnitten werden.“

Nur noch die winzigen festeren Bröckchen („Perlen“) an den Berührungsstellen der beiden Liniensysteme färben sich mit Jod blau.“ Er beschreibt daher das bekannte Spaltensystem, aus dem sich die Bröckchen bilden können. Weil die Fragmente nicht scharfkantig sind, sondern abgerundet, sind die Risse an ihren Schnittpunkten oft etwas erweitert (Fig. 43). Es ist aber unmöglich, dass sich an diesen Stellen „feste Bröckchen“ befinden würden, und die Angabe, dass sie sich mit Jod anfärben, beruht auf einem optischen Effekte (S. 610). Nach fortgesetzter Einwirkung der Diastase werden die Spaltstücke der Schichten frei. Man darf diese aber nicht mit den erweiterten Stellen der Spalten verwechseln.

I) Bei gleichmässiger Quellung werden im Anfang aus den Stärkekörnern von radialen Spalten, die sich durch das ganze Korn erstrecken, nach der Mitte verschmälerte Scheiben herausgeschnitten (6, S. 254). Wo diese Scheiben die Hüllen durchschneiden, müssen über die Hüllen verlaufende gebogene Linien sichtbar sein. Selbstverständlich wird man diese Linien nur sehr selten zu Gesicht bekommen. Bei Weizenstärkekörnern habe ich sie nur ein einziges Mal angetroffen. Deutlich habe ich sie aber mehrere Male bei mit Gentianaviolett gefärbten Kartoffelstärkekörnern (S. 579) gesehen. Die Hüllen waren bei diesen Körnern etwas auseinandergeschoben und die Färbung hatte die Durchsichtigkeit aufgehoben. Daher war bei diesen günstigen Objekten die Beobachtung leichter. Aber sogar bei in Wasser tangential abgespaltenen Hüllen von gerösteten Kartoffelstärkekörnern habe ich die oben genannten gebogenen Linien deutlich beobachten können. Senkrecht darauf verlaufende Linien waren nicht sichtbar.

K) Bekanntlich hat BüTSCHLI (27) auch für die Sphärokristalle eine Wabenstruktur angenommen. Auf S. 380 seiner Arbeit findet

man die Abbildung eines Sphärokristalles von  $\text{CaCO}_3$ , die genau dem von mir (6, S. 257) angegebenen Sachverhalt entspricht (Fig. 20). Die „Radiärbälkchen“ (a) sind die radialen Risse; der „Kämmerchenbau“ (b) zeigt, dass die Spaltstückchen (Blöckchen) innerhalb einer Hülle unregelmässig verbreitet liegen, während sie im optischen Querschnitt tangential angeordnet erscheinen (c). BüTSCHLI hat daher richtig gesehen, aber falsch interpretiert.

FISCHER (55) beobachtete, dass die Inulinsphärokristalle in Körnchen auseinanderfallen können.

Eine ausgefrorene Lösung von HCl-Skeletten zeigt nach W. NÄGELI (175) einen Niederschlag von kleinen Scheibchen (retrogradierte Stärkesubstanz).

Nur die grössten zeigen eine schwach ausgebildete Schichtung, eine radiäre Struktur ist oft deutlich (siehe auch RODEWALD und KATTEIN 216). Sie zeigen das Polarisationskreuz und sind daher kristalliner Natur. W. NÄGELI gibt an, dass die Scheibchen nach

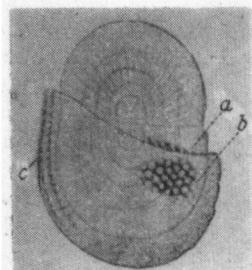


Fig. 20. Strahlig gebauter, geschichteter Doppelsphärit von  $\text{CaCO}_3$ , mit unvollständiger äusserer Lage (a, b, c). a. Radiärbälkchen; b. Kämmerchenbau der Oberfläche (hohe Einstellung); c. Optischer Durchschnitt der Wabenschichten (tiefe Einstellung) (nach BüTSCHLI).

Zusatz verdünnter Kalilauge zuerst vornämlich in radialer, später auch in tangentialer Richtung, in kleine Stückchen verteilt werden.

In Proteinkörpern wurde von C. NÄGELI (169) ebenfalls eine „Blöckchenstruktur“ gefunden. Wenn die Eiweisskristalle von *Bertholletia* der Einwirkung von Quellungsmitteln ausgesetzt werden, so bilden sich baumförmig verästelte Risse, die sich erweitern, bis das Ganze in Körnchen auseinanderfällt. Infolge der Einwirkung verdünnter Säuren auf die Eiweisskörper teilweise eingetrockneter Früchte von *Solanum americanum* bekommen die Scheinkristalle radiale Risse, die das Entstehen von stäbchenförmigen Elementen verursachen, die darauf noch durch Querspalten in kleinere Fragmente (Körnchen) weiter verteilt werden.

Es ist nun sehr unwahrscheinlich, dass eine Blöckchenstruktur in derartigen Gebilden präexistieren würde. Wenn es wahr ist, dass man bei den künstlich hergestellten Sphärokristallen ähnliche Erscheinungen wie bei den Stärkekörnern zu Gesicht bekommen kann, so wird damit der sicherste Beweis geliefert, dass die Blöckchen bloss unbedeutende Spaltstücke der Hüllen sind. Ich habe zu diesem Zwecke einige Sphärokristalle untersucht.

Wenn man 5 g Stärke mit 25 ccm 40%-igen Formaldehyds in einer Petrischale mischt, so bildet sich in einigen Tagen ein durchsichtiges Gel. Man entfernt den Deckel und lässt das Gel eintrocknen. Allmählich bilden sich schöne Sphärokristalle in der gallertigen Masse aus.

Man hat behauptet (WOKER 277, WOKER und MAGGI 278), dass das Formaldehyd eine ähnliche Wirkung wie die Diastase ausüben würde. Auch nach SYNIEWSKI (252) wird die Stärke vom Formaldehyd hydrolysiert. Hier gegenüber steht eine ganze Reihe von Arbeiten, in denen gezeigt wird, dass das Formaldehyd nur eine lockere Additionsverbindung bildet <sup>1)</sup> und dass man nach Präzipitation mit Alkohol die Stärke mit unveränderten Eigenschaften zurückfindet (KAUFMANN 121, KAUFMANN und LEWITE 122, JACOBY 98, JACOBY, KAUFMANN, LEWITE und SALLINGER 99, WOHLGEMUTH 276, SAMEC und MAYER 230, u.a.). Wir dürfen daher annehmen, dass die Sphärokristalle, die sich nach Verdunstung des Formaldehyds bilden, aus chemisch unveränderter Stärkesubstanz bestehen. In kaltem Wasser quellen sie etwas auf und werden schliesslich gelöst.

Sphärokristalle aus Kartoffelstärke werden in Wasser gebracht. Man beobachtet grosse Konglomerate und kleinere einfache Sphärokristalle, die zart geschichtet sind. Bei der Quellung letzterer wird zuerst die radiale Struktur deutlich und oft tritt eine schöne „Blöckchenstruktur“ in die Erscheinung.

<sup>1)</sup> Nur nach CLASSEN (31) wäre die Verbindung eine festere.

Die grossen Konglomerate zeigen bei *Maranta* in Wasser keine bestimmte Struktur und sogar das Polarisationskreuz fehlt. Diese Tatsachen werden durch ihre Wachstumsgeschichte erklärt. Im Anfang entsteht ein einfaches Sphärokristall. Entstehen deren mehrere dicht neben einander, so führt das zu der Bildung eines zusammengesetzten Sphärokristalles, dessen Schichten sich an den Berührungsflächen in einander fortsetzen. Bis jetzt beobachtet man das Polarisationskreuz. Bei einer bestimmten Grösse aber entstehen an bestimmten Stellen des Umrisses die Zentra für die Bildung vieler neuen Sphärokristalle. Wenn die peripheren Schichten eines Konglomerates in Wasser gequollen sind, sieht man daher nach allen Seiten zahllose kleine Sphären hervortreten. Eine derartig verwinkelte Struktur kann kein Polarisationskreuz aufweisen und die Quellung wird zu unregelmässig, um „Blöckchen“ zu Gesicht bekommen zu lassen, ruft höchstens eine radiale Struktur hervor. Dagegen findet man die „Blöckchenstruktur“ bei den kleinen Sphärokristallen oft besonders schön ausgebildet. Noch deutlicher wird sie, wenn man dem Präparat 20%-ige Chromsäure zusetzt. In der Mitte sind die Bruchstückchen, die auch hier wieder Spaltstücke der resistenten Schichten sind, meistens etwas grösser und unregelmässiger geformt als an der Peripherie.

Ich möchte hier die Bemerkung einschalten, dass die Stärkekörner von *Maranta* charakteristische Kernspalten aufweisen (Fig. 21). Da man bei



Fig. 21. Leicht gequollenes *Maranta* Stärkekorn, das die charakteristischen Kernspalten zeigt.

jeder Stärkeart sie kennzeichnende Kernspalten findet, und diese infolge einer leichten Quellung entstehen, darf man sagen, dass ihre Bildung mit der inneren physikalischen Struktur des Stärkekorns eng zusammenhängt. Besonders hat mich die Tatsache getroffen, dass die kleineren Sphärokristalle der mit Formaldehyd behandelten Marantastärke genau dieselbe Kernspaltenfigur wie die nativen Stärkekörner zeigen. Man fragt sich, ob das ein Zufall ist, oder im physikalischen Bau eine gewisse Übereinstimmung herrschen würde, und man ist geneigt, letzteres anzunehmen.

Das Obengesagte bestätigt meine früheren Schlussfolgerungen (6) in Bezug auf die sogenannte Blöckchenstruktur. Im Stärke-

korn ist nicht eine Blöckchenstruktur präformiert: der Name „Blöckchen“ ist falsch, weil die Fragmente oft einen ganz anderen Form haben <sup>1)</sup>; ihre Anordnung in tangentialen Reihen ist oft nur scheinbar, die wirkliche Anordnung ist in Fig. 20 wiedergegeben. Durch die Erkenntnis aber, dass die „Blöckchen“ blos Spaltprodukte der beim Anfang der Quellung auseinandergezerrten nicht oder wenig gequollenen Substanz sind, verliert das Problem für das Studium des Stärkekorns viel von seiner Bedeutung. Auf zwei wichtige Punkte möchte ich zum Schluss noch hinweisen: a) Die beobachteten Tatsachen machen es auch für die Zellulosewand, wo man ähnlichen Erscheinungen begegnet, unwahrscheinlich, dass sie eine präformierte Struktur mit Fremdhautsystemen besitzt, b) Sie sprechen für einen in tangentialer Richtung homogenen Bau der Schichten (6).

#### KAPITEL IV.

### DIE SPALTENBILDUNG IN ZUSAMMENHANG MIT DER RESISTENZ DER KORNTREILE.

#### § 1. Unterschiede in der Resistenz der aufeinanderfolgenden Schichten.

Die Form und Lage der Spalten, die im Anfang der Quellung hervortreten, lassen eine ungleiche Resistenz der aufeinanderfolgenden Schichten vermuten. In der Tat wird schon von alters her angenommen, dass resistente und nicht-resistente Schichten im Korn alternieren. In überzeugender Weise wird dies von der Abspaltung tangentialer Schichten unter Einwirkung von Quellungsmitteln gezeigt und auch nach Rösten der Stärkekörner (S. 575 und 648) deutlich.

KRABBE (129), BINZ (21) und A. MEYER (158) geben an, dass die Diastase die schwach lichtbrechenden Schichten am ersten löst. NÄGELI (168) beobachtete dasselbe für die Einwirkung von Speichel, und sein Sohn W. NÄGELI (175) für die Einwirkung von HCl. DUCLAUX (45) und HENNEBERG (89) bemerken, dass die Abspaltung tangentialer Schichten auch unter der Einwirkung von Bakterien und anderen Pilzen erfolgt. Die Schichten müssen daher ungleicher Resistenz sein, sonst würde die Korrosion an allen Stellen der Oberfläche einen regelmässigen Verlauf haben.

FREY-WYSSLING (64) macht einen Unterschied zwischen „Schichten“ und „Lamellen“. Die Schichten haben eine messbare Dicke

<sup>1)</sup> Man würde ihn tatsächlich besser durch den Ausdruck „Bröckchen“ ersetzen.

und lassen sich mit Hilfe von Färbemethoden oder im Polarisationsmikroskop leicht deutlich machen. Diese Schichten werden aus den viel feineren Lamellen aufgebaut. Die letzteren stehen an der Grenze des mikroskopischen Auflösungsvermögens und können nur mit Hilfe von Quellungsmitteln sichtbar gemacht werden. Sie können niemals mikrochemisch gegeneinander abgegrenzt werden.

FREY-WYSSLING ist weiter der Ansicht, dass die Schichtung infolge einer periodischen Herabsetzung der Kohlehydratzufuhr zustande kommt. Daher zeigt jede Schicht eine Abnahme der Dichte von innen nach aussen (Fig. 22). Für die Lamellen würde dasselbe gelten.

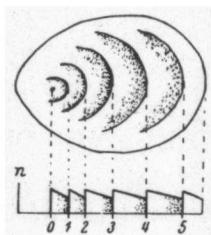


Fig. 22. Graphische Darstellung des Brechungsvermögens der Schichten eines Stärkekorns. Abszisse: 0 = Hilum, 1 bis 5 = Lagengrenzen. Ordinate: Brechungsvermögen. Punktiert: Gebiete mit weitlumigen Intermizellarräumen (nach FREY-WYSSLING).

In der Tat lässt sich, besonders schön z.B. nach Anfärbung mit Gentianaviolett (S. 579) oder mit dem FLEMMINGSchen Gemisch (S. 580), in den Stärkekörnern eine Zonierung beobachten. Beim Heben des Tubus wandert die BECKSche Linie, wie FREY-WYSSLING das auch angibt, von der Grenze zwischen zwei Zonen in die äussere Zone hinein. Meine Figur 8 scheint seine Auffassung zu bestätigen. Da der obengenannten Nomenklatur für die Beschreibung eine praktische Bedeutung zukommt, so werde ich sie weiterhin in dieser Arbeit verwenden. Es sind daher die schwach lichtbrechenden *Lamellen*, die immer zuerst angegriffen werden.

### § 2. Über den Gegensatz in der Resistenz zwischen Mitte und Peripherie des Stärkekorns.

Von einer Reihe von Autoren wird angegeben, dass die Resistenz der Schichten von innen nach aussen allmählich zunimmt und dabei wird allgemein an eine Zunahme der Dicke (evtl. Aggregation) gedacht (NÄGELI 168, DELFFS 39, WEISS und WIESNER 266, SCHIMPER 234, DUCLAUX 45, SALTER 220, SAMEC 221, CAESAR 29). Diese Annahme wird meistens darauf gegründet, dass bei der Verkleisterung der Bildungskern zuerst angegriffen

wird und die peripheren resistenteren Schichten erst nachher aufquellen (MASCHKE 150, LINSBAUER 140, STRASBURGER 249).

Es gibt aber weitere Argumente. Das Polarisationskreuz verschwindet im Anfang der Quellung beim Kern (NYMAN 183). Beim Studium der „Blöckchen“ wurde von HANSON und KATZ (80) und mir (4) beobachtet, dass dieselben in der Mitte des Korns viel eher desorganisiert werden und verschwinden, als an der Peripherie <sup>1)</sup>). Bilder wie die Fig. 23 würden keinen Zweifel darüber bestehen lassen, dass die peripheren Schichten in solchen Fällen resistenter sind. Die „Auslaugung“ der Stärkekörner unter der Einwirkung von Bakterien fängt beim Bildungskern an und schreitet nach der Peripherie fort (Fig. 12, Taf. XIV Fig. 4 und 5).

SCHUBERT (237) gibt an, dass beim Rösten der Stärkekörner der Bildungskern zuerst angegriffen wird. Ich konnte diesen Befund

bestätigen. Wenn man trockene Kartoffelstärke über einer Mikroflamme erhitzt, darauf in Wasser bringt und eine 1%-ige Kongo-rotlösung zufügt, sieht man, dass die Farbe oft zuerst von der Substanz um die etwas erweiterten Kernhöhlen aufgenommen wird (man siehe aber S. 648).

Die vorsichtige Anfärbung durch Jod lehrt uns nichts über die Resistenzunterschiede. Nach PAYEN (189) färbt sich dabei zuerst die Peripherie, nach W. NÄGELI (175) zuerst die Mitte des Korns. BINZ (21) behauptet, dass sich zuerst die schwach lichtbrechenden Schichten anfärben. Ich habe oft versucht, diese Angaben zu kontrollieren. Niemals aber wurden derartige Erscheinungen beobachtet. Optische Effekte werden eine täuschende Rolle gespielt haben.

KABSCH (105) bemerkt, dass die äusseren Schichten meistens, aber nicht immer, die dichtesten sind. Bei ganz grossen Körnern sind die peripheren Schichten oft zart und relativ weniger dicht als die zentralen. Meine Figur 17 möge als Beispiel dienen.

Wenn die Körner unter fortwährendem Verbrauch (z.B. im Endosperm) wachsen, so werden nach A. MEYER (158) die

<sup>1)</sup> Hierzu muss bemerkt werden, dass die Struktur oft nach Deckglasdruck erhalten wurde. Da das Stärkekorn in der Mitte am dicksten ist, wird es dadurch an dieser Stelle notwendigerweise zuerst desorganisiert.

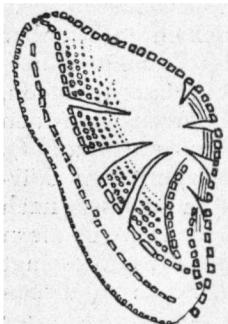


Fig. 23. In 0,5%-igem NaOH gequollenes Kartoffelstärkekörn mit auseinandergerissenen peripheren Schichten.

Schichten im Zentrum gelockert und daher sind die neu aufgelagerten Schichten dichter. Wenn die Körner aber unter gleichmässigen biologischen Bedingungen wachsen würden, so hätten die äusseren und inneren Schichten dieselbe Dichtigkeit.

Es gibt allerdings auch Stärkekörner, deren Schichten offenbar eine annähernd gleiche Resistenz aufweisen (S. 651). Einerseits finden wir sie bei den Arten mit extrem exzentrischen, länglichen Körnern (*Dieffenbachia, Musa*), anderseits bei den Arten mit sehr resisterter Stärke (*Curcuma, Maranta, Manihot*), und schliesslich wäre an die kleinen, jungen Körner aller Stärkearten zu denken (S. 641). Sie zeigen alle in Wasser nach Rösten keine Abspaltung von tangentialen Schichten, sondern quellen sogleich zu einer Blase auf. Bei kleinen Körnern gelangt nie eine „Blöckchenstruktur“ zur Beobachtung. Auch in diesen Fällen zeigten sich die peripheren Schichten oft etwas resisterter als die inneren. So wurden z.B. bei Tapiokastärke (*Manihot*) ähnliche Bilder, wie meine Figur 23, gefunden.

Die Erscheinungen lassen sich einfach dadurch erklären, dass die Oberfläche jeder Hülle kleiner ist als die der sie umringenden und daher die Anzahl ihrer radiär gerichteten Mizellen geringer ist. Wenn das Korn quillt, werden die inneren Schichten auseinandergezogen, ihre Substanz wird deshalb gelockert und verschiedenen Angriffen besser zugänglich. Die äusseren Schichten können noch eine feste Struktur aufweisen, wenn die inneren schon verquollen sind. Eine wirkliche Resistenzzunahme nach der Peripherie zu braucht somit nicht zu bestehen.

### § 3. Die Ursachen der Spaltenbildung.

In meinem Sammelreferat (5) habe ich schon für einige Beispiele das Entstehen radialer Spalten unter Einwirkung verschiedener Quellungsmittel besprochen (HARTIG 83, WEISS und WIESNER 267, DIPPEL 43, A. MEYER 158, KRAEMER 130, REUSS 209, THUNMANN 260, usw.). Es sei mir gestattet, an dieser Stelle kurz auf diese Erscheinung zurückzukommen. Besonders deutlich geht aus den Versuchen von FISCHER (55) hervor, dass bei der Quellung wirklich Spalten auftreten. Er behandelte Cannastärkekörner mit einer Sublimatlösung und darauf mit verdünntem KJ. Es wird dann  $HgJ_2$  in der Form von kleinen Körnchen in den radiären Spalten präzipitiert.

Nach CZURDA (37) beruht die radiale Struktur auf einer gesetzmässigen Anordnung von Mizellarkonglomeraten, die eine

sichtbare Grösse erreicht haben. Ich bezweifle aber, ob derartige präformierte Strukturelemente existieren (S. 600).

NÄGELI (174) erklärt sie durch Spannungen, die von der radialen Anordnung der Mizellen verursacht werden. STRASBURGER (249) bemerkt aber, dass die entstandene Figur dazu zu regelmässig ist. Die eigentliche Ursache wäre auch nach ihm eine verborgene, präformierte Struktur.

A. MEYER (158) behauptet, dass bei der Quellung die peripheren Schichten einen Druck ausüben, wenn der Innendruck grösser wird. Dadurch entstehen kleine Spältchen. Verwandt ist die Annahme von LINSBAUER (140), nach der die Spalten einem Wachsen des inneren Quellungsdruckes zu verdanken sind.

Anderseits begegnen wir der Auffassung, dass die peripheren Schichten am ersten und am meisten quellen, was natürlich auch das Entstehen radialer Risse zur Folge hat (BÜTSCHLI 26, ZWIKKER 279).

Wie das öfters vorkommt, enthalten diese Meinungen alle einen Teil der Wahrheit. Wir haben gesehen (S. 602), dass nicht alle Lamellen gleich resistent sind. Es ist daher bei langsamer Quellung möglich, dass die schwächsten Lamellen schon gequollen sind, die stärkeren noch nicht, wodurch die Substanz der letzteren auseinandergesetzrt wird und eine Blöckchenstruktur zum Vorschein gerufen wird. Sind die peripheren Schichten noch ungequollen, so bilden sich in ihnen als Folge des Quellungsdruckes der inneren Masse radiale Spalten, während die Substanz später noch weiter verbröckelt wird (Fig. 23). In den peripheren Schichten befindet sich aber mehr<sup>1)</sup> Substanz als in den in-

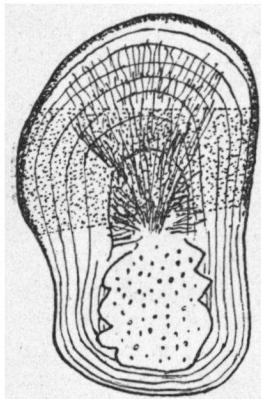


Fig. 24. Partiell verkleistertes Kartoffelstärkekorn, das während einiger Zeit dem Angriff von Mikroorganismen ausgesetzt war. Vordere Teil blasenförmig mit deutlicher Schichtung, die inneren Schichten auseinandergesetzrt. Im hinteren Teil radiale Risse. Das Korn wurde mit Jod gefärbt. Nur der von scharfen Linien begrenzte dunkle Teil hat die blaue Farbe angenommen.

<sup>1)</sup> D.h. die Anzahl der radiär gerichteten Mizellen ist grösser.

neren und daher quellen sie auch relativ stärker auf. So entstehen z.B. die klaffenden, sich nach innen erweiternden Spalten im quellenden *Cannastärkekorn* (Fig. 10). Bei partiell verkleisterten *Kartoffelstärkekörnern* ist die Innenseite der Blase oft zerrissen. Die Substanz wurde offenbar durch den Zug der stärker quellenden peripheren Schichten auseinandergezerrt (Fig. 24). Es ist ohne weiteres deutlich, dass die Rissbildung in diesen Fällen durch Spannungen verursacht wird.

#### § 4. Sekundäre Resistenzänderungen der Stärkesubstanz.

Bei WIELER (273) kann man über die Spaltenbildung einiger in 0,5%-igem NaOH gequollenen Stärkekörner die folgenden Bemerkungen finden: a) Beim *Weizen* wäre es nicht möglich zu entscheiden, ob die Längs- und Querspalten in den Körnern Leisten auf der äusseren Schicht oder Runzeln derselben sind; b) Die sternförmige Figur beim *Mais* wird nicht von Spalten, sondern von Leisten gebildet; c) Die baumartig verästelte Figur bei der *Kartoffelstärke* (Fig. 24) besteht nicht aus Rissen, denn die Stärkesubstanz bleibt an dieser Stelle bei der Quellung am längsten unangegriffen, im Gegenteil, das Verzweigungssystem wird aus fester Substanz aufgebaut; d) Die sogenannten Spalten färben sich bei *Maranta* intensiver als die umringende Substanz an, daher sind sie keine Spalten; e) Freilich kann sich im Bildungskern eine Höhle bilden und bisweilen sieht man Schattenfiguren, die doch wieder auf richtige Spalten hinweisen könnten. Vielleicht, sagt WIELER, sind die verzweigten Systeme ursprünglich günstige Diffusionsbahnen.

Dass die erwähnten Figuren wirklich Spalten in der Substanz sind, meine ich nach allem, was vorhergesagt wurde, sichergestellt zu haben. Übrigens tritt aus der Bemerkung e) deutlich hervor, dass auch WIELER an seiner Erklärung zweifelt. Ich möchte in diesem Zusammenhang die folgenden Beobachtungen mitteilen:

A. Bei der Quellung von *Sagostärkekörnern* in 0,5%-igem NaOH sieht man oft, dass sich in der Mitte unregelmässige, aber radial verlaufende Spaltkanäle bilden. Die Substanz wurde daher nach allen Seiten auseinandergerissen. Die Ausläufer dieser Risse in der Peripherie sind aber ganz regelmässig angeordnet und veranlassen dort das Auftreten einer Blöckchenstruktur (Fig. 25, a). Wir sind also sicher, dass wir es mit Spalten zu tun haben. Während nun die Schichten an der vorderen Seite weiter aufquellen, wird der mittlere Teil mit den unregelmäss-

sigen Rissen isoliert (Fig. 25 b, siehe auch Taf. XV Fig. 7) <sup>1)</sup>. In diesem Falle wäre daher die Substanz um den Bildungskern herum sogar resistenter als die peripheren Schichten. Sie macht einen homogenen Eindruck. Wahrscheinlich haben wir es hier mit einer sekundären Resistenzänderung der Substanz zu tun; denn wenn man solche Körner, die Wochen lang in der Natron-

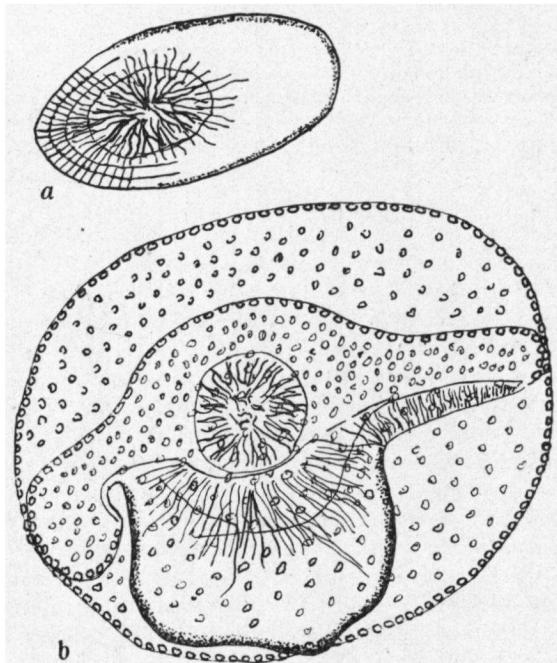


Fig. 25. In 0,5%-igem NaOH gequollene Sag o stärkekörner. a. Anfang der Quellung. In der Mitte des Korns unregelmässige Risse, deren regelmässig in der Peripherie angeordnete Ausläufer dort eine Blöckchenstruktur hervortreten lassen; b. Stärker gequollenes Korn mit zwei getrennten blasenförmigen Schichten. Mittlerer Teil mit den unregelmässigen Rissen isoliert.

lauge verweilt haben, unter Deckglas erhitzt, so quellen sie erst beim Kochen der Flüssigkeit. Dabei entstehen keine glatten Blasen, sondern die Substanz wird nur weiter auseinandergezogen, wodurch sehr oft die schönsten Blöckchenstrukturen her-

<sup>1)</sup> Aus dieser Figur ist zugleich wieder ersichtlich, dass die Blöckchen in den Hüllen verbreitet liegen, aber im optischen Querschnitt tangential angeordnet erscheinen.

vortreten. Die isolierten Kerne werden dabei nicht gelöst und bleiben sehr lange sichtbar. Es ist somit deutlich, dass die Resistenz der ganzen Kornsubstanz bedeutend zugenommen hat<sup>1)</sup>.

B. Beim partiell verkleisterten *Cannastärkekorn* lässt sich beobachten, dass die Keile zwischen den Spalten (Fig. 10) sehr resistent sind und während der weiteren Quellung lange erhalten bleiben.

Dieselbe Beobachtung wurde von LINSBAUER (140) gemacht. Er sagt: „Die nach dem Zentrum der Höhle hingerichteten Spitzen der Strahlen oder-besser gesagt-Kegel aus Stärkesubstanz müssen offenbar über einen höheren Grad von Resistenz verfügen, da sie nach der einsetzenden Quellung oft noch lange deutlich erhalten sind und feine radiale Risse nach der Peripherie hin ausstrahlen lassen“.

Nun wissen wir über die Resistenzänderung durch Warmwasserbehandlung etwas mehr. WIEGEL (269) beobachtete, dass während 1 bis 2 Stunden mit Wasser von 50°—55° C behandelte Kartoffelstärke andere Eigenschaften bekommen hatte: das Quellungsvermögen der Körner war viel geringer geworden. Er erklärt diese Erscheinung durch das Austreten von Elektrolyten (siehe auch WIEGEL 270). Diese Erklärung ist nach VAN DER HOEVE (93, 94) nicht richtig, weil durch die Verminderung des Elektrolytgehaltes die Leitfähigkeit in den kapillarelektrischen Doppelschichten abnimmt und die Mizellen einander abstoßen. Man erwartet deshalb eine Erniedrigung der Verkleisterungstemperatur. Nach LINSBAUER (140) wird die Verkleisterungstemperatur durch eine *langsame* Steigung der Temperatur erhöht. Die Vorbehandlung macht alle Teile des Korns offenbar resisterter. KATZ (112) macht für Weizenstärke gleichfalls die Bemerkung, dass das Ergebnis stark von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig ist. Bei *langsam* steigender Temperatur muss man etwas höher erhitzen, will man die gleiche Intensität der Verkleisterung wie bei einer *schnellen* Steigung bis zu einer bestimmten Temperatur erreichen. Nach KATZ braucht das Stärkekorn bei einer bestimmten Temperatur zur Verkleisterung eine bestimmte Zeit. Wird das Korn gerade oberhalb der niedrigsten Temperatur, bei der es verkleistern könnte, erhitzt, so ist die Zeit ziemlich lange. Daher bei langsam steigender Temperatur eine scheinbare Resistenz erhöhung. Dieser Gedankengang ist aber nicht richtig, weil jedes Korn bei einer bestimmten Temperatur einen Endzustand der Verkleisterung erreicht (S. 643), und stimmt nicht zu den WIEGELSchen Ver-

<sup>1)</sup> Ähnliche Erscheinungen lassen sich bei der Quellung in Chromsäure beobachten (S. 655).

suchen. Auch bei langsam steigender Temperatur wäre nach dieser Vorstellungsweise derselbe Verkleisterungsgrad zu erwarten.

Es wäre möglich, dass die Eigenschaften der Keile im *Cannastärkekorn* mit einer solchen Resistenzänderung zusammenhängen würden. Entscheiden lässt sich die Sache nicht. Betont sei nur, dass es sich auch hier wieder um die innere, Risse zeigende, Substanz, die eigentlich am wenigsten resistent sein sollte, handelt.

C. Die grossen Kernspalten sind schon von A. MEYER (158) als von Unebenheiten radial gestreifte Spaltebenen beschrieben worden. Sie entstehen nach leichter Quellung.

Ein schönes Beispiel liefern die charakteristischen Kernspalten von *Maranta* (Fig. 21). BLOEMENDAL (22) behandelt Marantastärke mit verdünntem HCl bei 80°. Bemerkenswert ist seine Angabe, dass dabei die Konturen der Körner unsichtbar werden, sodass gleichsam nur die sternförmigen Spalten oder das „verdichtete“ Zentrum übrigbleiben!

Ich machte dieselbe überraschende Entdeckung, als ich einmal 25 g Marantastärke nach einer Methode von BüTSCHLI (27) während 1 Stunde in 150 ccm 1.56%-igem HCl bei 80° erhitze. Die Körner sind nach dem Abkühlen durchsichtig geworden, die Kernspalten zeichneten sich aber durch eine starke Lichtbrechung aus. Die Substanz färbte sich jetzt mit Jod hellbräunlich. Kocht man die Körner in der HCl-Lösung, oder fügt man zuerst  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  hinzu und erhitzt dann auf 100°, so werden die Körner immer durchsichtiger. Ihre Konturen sind verschwunden, nur die Spalten leuchten noch wie zuvor auf. Es sieht so aus, als ob nur die Kernspalten und bisweilen ein ganzes verzweigtes Rissystem, übrigbleiben und man kann ihren Verlauf gut studieren. Natürlich können die Spalten nur existieren, wenn sie von fester Materie umringt sind. Sie färben sich mit Jod nicht dunkel an. In undurchsichtigen Körnern sehen sie schwarz, in durchsichtigen leuchtend aus. Wir haben es hier somit deutlich mit einem Lichteffekt zu tun, und es wäre falsch, auf Grund dieser Tatsachen die Spalten mit besonders resisterter Substanz auszufüllen (S. 606).

Wenn man den Körne in Jodtinktur zufügt, so werden sie bräunlich gefärbt, die Umrisse treten wieder scharf zum Vorschein und die Spalten bekommen wieder ihr gewöhnliches Aussehen. Jetzt lässt man das Präparat eintrocknen. Nach Zusatz von Wasser wird die Substanz teilweise blau, und wieder scheint es, also nur die Kernspalten geblieben sind. Wenn man sie aber darauf mit einer Mikronadel durchschneidet, so stellt es

sich heraus, dass sie, wie zu erwarten war, doch noch immer von der jetzt sehr durchsichtigen Kornsubstanz umgeben sind. Durch eine weitere Behandlung mit einem Alkohol-Xylol-Gemisch kann man dann aufs neue diese Substanz wie eine körnige Masse hervortreten lassen.

Eine derartige Erscheinung bietet sich bei eingetrockneten HCl-Skeletten von Kartoffelstärke (S. 657) dar.

Es handelt sich auch hier wieder um eine Resistenzänderung des ganzen Korns. Die Salzsäure setzt das Quellungsvermögen stark herab (S. 658). Ein verdichtetes Zentrum tritt aber nicht auf.

D. Mit einer von FISCHER (56) beschriebenen Methode kann man das Spaltensystem deutlich sichtbar machen. Marantastärke wird mit Wasser zu einem Brei befeuchtet. Man übergiesst diesen Brei mit einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Xylol und lässt die Suspension, die von Zeit zu Zeit gut geschüttelt wird, einige Tage stehen. Darauf bringt man die Stärke in Xylol und erhitzt sie kurz bei Kochtemperatur. Jetzt wird ein Tropfen der Suspension auf ein Objektglas gebracht und das Xylol durch gelinde Erwärmung verdünnt. Nachdem man das Präparat noch einen Augenblick stärker erhitzt hat, wird es in Kanadabalsam eingeschlossen. Kernhöhlen, Kernspalten und radiale Risse treten sehr deutlich hervor und sind schwarz durch eine totale Reflexion des Lichtes an den Spaltflächen (Taf. XV Fig. 9). Man kann den Verlauf wieder leicht verfolgen. Wo tangentiale Spalten zwischen den Schichten entstanden sind, treten schwarze Bänder auf. Mit diesen Erscheinungen hängt die scheinbare dunkle Anfärbung der Spalten zusammen.

Weizenstärkekörner, nach derselben Methode behandelt, zeigen kleine schwarze, punktförmige Kernhöhlen. Besieht man sie von der Seite, so ist die Mittelplatte (siehe 4, S. 389) wie eine schwarze Linie, in deren Mitte man wieder die Kernhöhle erblickt, sichtbar. Die zwei linsenförmigen Hälften haben sich somit schon ein wenig getrennt<sup>1)</sup>.

Ich habe die in diesem Paragraphen beschriebenen Beobachtungen nur mitgeteilt, um klar zu machen, wie WIELER zu seiner Annahme einer resistenten Spaltsubstanz gekommen ist. Es hat sich gezeigt, dass diese Annahme nicht haltbar ist. Eine kolloid-chemische Erklärung für die Erscheinung der Resistenzänderung zu geben, ist zur Zeit kaum möglich.

<sup>1)</sup> Das Präparat ist nicht haltbar. Nach einigen Wochen sind die Körner verquollen und deshalb die Linsen weiter auseinandergerückt.

## KAPITEL V.

## ÜBER QUERSCHNITTE DURCH STÄRKEKÖRNER.

## § 1. Literatur.

Querschnitte lassen sich leicht mit einem Rasiermesser herstellen, wenn man die Stärke mit einer Lösung von Gummi arabicum mischt und den Brei durch Austrocknen härtet.

An derartigen Schnitten, die man in Wasser besieht, wobei das Gummi in Lösung geht, hat schort in 1855 HARTIG (83) die Bildung eines äusseren, aus halbmondförmigen Teilen zusammengesetzten Ringes beobachtet. Er bildet ihn in einer folgenden Arbeit (HARTIG 84) ab (Fig. 26).

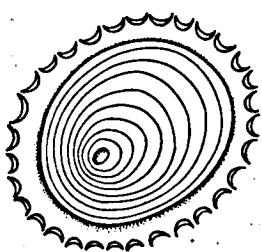


Fig. 26. Schnitt durch ein Kartoffelstärkekorn. Ein aus Halbmonden zusammengesetzter Ring hat sich losgelöst (nach HARTIG).

(66) und EDWARDS (48) bemerken, dass bei günstig gelungenen Schnitten die Schichten auseinandergezogen und wie getrennte Hämte sichtbar werden.

Offenbar haben wir es hier mit einer durch mechanische Einflüsse verursachten Quellung zu tun. In dieser Beziehung sind noch die folgenden Angaben von Bedeutung. Der Druck des Messers ruft eine Quellung hervor; die Schnittfläche ist nur von einer sehr dünnen Schicht gequollener Substanz bedeckt (NÄGELI 173). Durch die Quellung der Schnittfläche wird die Schichtung unsichtbar (W. NÄGELI 175). Deshalb kann man an Mikrotomschnitten niemals etwas von der inneren Struktur sehen (FISCHER 57).

Die Ursachen dieser Quellung werden von BüTSCHLI (28) in einer lokalen Wärmewirkung gesucht. Nach W. NÄGELI aber

Nach NÄGELI entsteht ein welliger Rand, weil die periphere Substanz stärker als die innere quillt. Die Regelmässigkeit der Falten ist von der Dicke der Schnitte abhängig. Er findet auch HARTIG's Halbmonde, sieht aber keinen Zusammenhang mit den grösseren Falten und kann sie nicht erklären. Dagegen nimmt STRASBURGER (249) an, dass die Halbmonde durch eine stärkere Quellung der inneren Schichten, die die resistenten Schichten konkav nach aussen umbiegen, verursacht werden.

Übrigens hat schon RASPAIL (203) beim Abkratzen eines Stärke-Gummigemisches Teile von Häutchen gefunden. FRITZSCHE

(175) ist der mechanische Eingriff zu gering, um eine Temperaturerhöhung herbeizuführen. Dass die Substanz teilweise löslich geworden ist, wird dadurch gezeigt, dass sich die umringende Flüssigkeit mit Jod blau färbt.

Über die Frage, ob die Stärkesubstanz durch mechanische Eingriffe löslich werden kann, hat lange Unsicherheit geherrscht.

Das Zerreiben von Stärkekörnern ist eine mühsame Arbeit. Am besten gelingt es in einer Kugelmühle (siehe auch Sammelreferat 5, S. 313). Die erste Beobachtung darüber findet man bei GIBOURT (77). Er zerrieb die Stärke in einem Mörser. Nach Zusatz von Wasser traten Schleifen Substanz aus den Körnern heraus, während Häutchen zurückblieben. Dass eine lösliche Substanz austritt, wurde sodann von DELFIS (39), und JESSEN (101, 102, 103) verteidigt. ALSBERG und PERRY (3) zermahlen Kartoffelstärke während 74 Stunden und Weizenstärke während 122 Stunden in einer Kugelmühle und finden, dass alle Körner dann verletzt sind und 60% der Substanz wasserlöslich geworden ist. Diese Angabe wurde noch von einer ganzen Reihe weiterer Autoren bestätigt (PAYEN und PERSOZ 191, FRITZSCHE 66, MASCHKE 150, NÄGELI 171, BRUKNER 24, KRAEMER 131, TANRET 254, ZWIKKER 279, FIELD 53, WIEGEL 269, WEICHSEL 265).

Es gibt nun zwei Möglichkeiten:

A. Die lösliche Substanz ist schon im nativen Stärkekorn anwesend <sup>1)</sup>. Vertreter dieser Auffassung sind DELFIS, JESSEN und FLÜCKIGER (59). Sie nennen diese Substanz Amylogen. Auch ALSBERG und PERRY (3) und ZWIKKER (280) meinen, dass ein Teil des Korns löslich ist. Der letztgenannte findet für die Weizenstärke z.B. eine Menge von 10%.

B. Die Stärke hat sich dem Mahlen zufolge geändert. Nach TAYLOR und SCHOCK (257) retrogradiert die Stärke schnell, wenn sie nur eine kurze Zeit mahlen. Nach längerem Mahlen (z.B. 1500 Stunden) unterbleibt die Retrogradation fast ganz und gar. Auch die Tatsache, dass die Viskosität einer in Wasser erhitzten Suspension von zerriebenen Körnern weit niedriger als die eines gewöhnlichen Kleisters ist (ALSBERG und PERRY 3, ALSBERG 2), weist auf eine zunehmende Dispersion der Stärkesubstanz hin. Nach STAUDINGER (246) können fadenförmige Moleküle schon durch intensives Mahlen abgebrochen werden.

Zerriebene und deformierte Stärkekörner haben die Eigenschaft bekommen, in kaltem Wasser aufzuquellen (JACQUELAIN 100, FISCHER 57, LEPESCHKIN 136). Sind die Körner nur teilweise verletzt, so quillt nur dieser Teil (RASPAIL 203, v. MOHL 165). Zerreibt man die Körner mit Wasser, so nimmt das Dekantatvolumen zu (HUSS 97). Die Quellung erfolgt nach SJOSTROM (241), weil die „gewachsene Struktur“ vernichtet wurde. SPRING (244) berichtet, dass die Stärke unter einem Druck von 6000 Atmosphären hart wie Porzellan wird. Jede Spur einer Struktur ist dann verschwunden. Die Masse sieht unter dem Mikroskop transparent aus und bildet in Wasser sofort einen Kleister.

Auch andere Eigenschaften haben sich dabei geändert. Die Substanz wird jetzt schnell von Diastase angegriffen (BROWN und HERON 23, WEICHSEL 265). Mit der FLEMMINGSCHEN Dreifachfärbung werden die verletzten Teile orange gefärbt (DENNISTON 41, siehe auch S. 581). Die Anisotropie verschwindet (TANRET 254, GILLIS 70), das Röntgenspektrum gleichfalls (SPONSLER 243). SCHEFFER (232) gründet eine Methode zum Nachweis von

<sup>1)</sup> Über die Annahme einer schützenden Hülle, siehe S. 571.

mechanischen Beschädigungen der Stärkekörner auf das Fehlen der Anisotropie und die schnellere Anfärbung durch Jod in den gequetschten Teilen.

Eine mögliche Erklärung dieser Desorganisation der Stärkesubstanz findet man auf S. 666. Die Ursache hat man öfters in einer kurzen, aber starken, Wärmeentwicklung <sup>2)</sup> gesucht (KAB SCH 105, A. MEYER 158, LEPE SCH KIN 136). Gegen diese Auffassung wurde von JESSEN (103), TANRET (254), ALSBERG (2) und anderen Forschern protestiert, z.B. weil die Körner auch durch Zerreiben in Eiswasser quellbar werden.

Die von HARTIG beschriebene Erscheinung kam mir wichtig vor, weil sie wieder den Gedanken an eine Randmembran wachruft. Sie lässt sich aber in einfacher Weise deuten.

## § 2. Eigene Beobachtungen.

Wenn man in der angegebenen Weise Schnitte durch Kartoffelstärkekörner anfertigt, so erhält man sehr verschiedene Bilder. Es werden in den unverletzten Teilen unter dem Polarisationsmikroskop verwickelte Achsenkreuzfiguren sichtbar. Ganz dünne

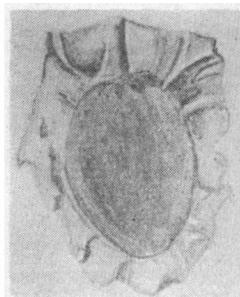


Fig. 27. Angeschnittenes Kartoffelstärkekorn, dessen peripheren Schichten gequollen sind und das ungequollene Korninnere wie eine Haut umgeben.

Schnitte sind vollkommen isotrop. An ihren Rändern ist die in Halbmonde verteilte Randschicht am schönsten zu sehen. In dickeren Schnitten ist dieser Rand viel unregelmässiger gebaut. Er ist breiter und zeigt lange Ausläufer. Sehr oft findet man, dass eine in Falten gelegte Haut das Korn umgibt (Fig. 27). Die gekräuselte Randschicht lässt sich nicht mit einer Mikronadel abschälen. Nach Zusatz von Jod wird sie zuerst gefärbt. In 96%-igem Alkohol entstehen die Halbmonde nicht und erst in 50%-igem Alkohol werden sie sichtbar. Legt man die Schnitte zuerst in konzentrierten Alkohol herein und lässt man darauf Wasser, oder vielleicht noch besser Chloralhydrat, hineindiffundieren, so kommen die Halbmonde plötzlich zum Vorschein. Nach Austrocknen der Schnitte sind sie, in konzentriertem Glyzerin besehen, undeutlich, nach Zusatz einer Jodjodkalilösung aber wieder scharf sichtbar. Man kann die Bildung eines aus Halbmonden zusammengesetzten Ringes auch bei anderen Arten, am schönsten aber

<sup>2)</sup> Um dieser Möglichkeit zu entgehen und zugleich die Versuche von DELFFS und JESSEN zu bestätigen, „öffnet“ FLÜCKIGER (59) die Körner mit konzentriertem  $\text{CaCl}_2$ . Dabei würde das „Amylogen“ in Lösung gehen. Diese Versuche haben jedoch mit den obengenannten nichts zu tun.

bei der Kartoffelstärke, beobachten. Sogar bei trocken auf 160°—165° erhitzen Kartoffelstärkekörnern kann man sie, obschon seltener, finden (siehe S. 647).

Durch den Druck des Messers wird das Stärkekorn kräftig an das umringende harte Gummi gepresst. Dadurch entsteht eine periphere Beschädigung des Korns und die verletzte Substanz quillt, wie aus den oben beschriebenen Versuchen hervorgeht, in Wasser auf. Je stärker der Druck war, desto grösser ist die Anzahl der gequollenen peripheren Schichten. Sie sind durch eine Übergangszone von weniger gequollener Substanz an den

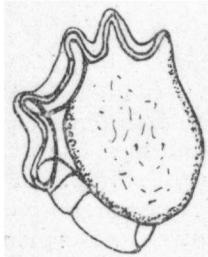


Fig. 28.

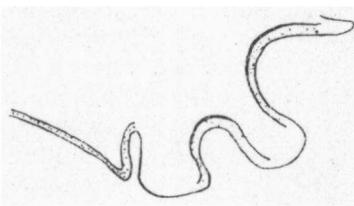


Fig. 29.

Fig. 28. Angeschnittenes Kartoffelstärkekorn, das an einer Seite beschädigt wurde, wodurch an dieser Stelle einige periphere Schichten blasenförmig abgetrennt worden sind.

Fig. 29. Der blasenförmige Teil eines angeschnittenen Kartoffelstärkekorns bei stärkerer Vergrösserung.

unversehrten Kern gebunden. Deshalb müssen sich die abgetrennten Hüllen, oder Querschnitte derselben, in Falten legen (Fig. 27 und 28). Besieht man eine Hülle bei einer stärkeren Vergrösserung, so zeigt sich, dass die Blasenwand an den vorspringenden Teilen am dünnsten ist (Fig. 29). Sehr leicht, besonders bei dünneren Schnitten, wird die Wand an diesen Stellen gesprengt. Es bleiben dann halbmondförmige Stücke, wie in Fig. 26 abgebildet, übrig.

Die Desorganisation der Stärkesubstanz erfolgt übrigens auch schon durch sehr schwache mechanische Wirkungen. Ein Stärkekorn wird in einem Mikrotropfen einer 1%-igen Kongorotlösung isoliert und mittels eines Mikromessers, das unter leichtem Drucke aufgesetzt wird, durchgeschnitten (S. 653). Die Schnittfläche färbt sich sofort rot an<sup>1)</sup> und die gequollene Substanz

<sup>1)</sup> Das Kongorot färbt die gequollene, nicht aber die native Stärkesubstanz.

ihrer Ränder tritt etwas hervor. Zerschneidet man ein Korn einige Male in dieser Weise, so sieht es schliesslich gänzlich rot aus. Eine Wärmewirkung ist hier sicher ausgeschlossen.

## KAPITEL VI.

### DIE VERKLEISTERUNG (NORMALE BILDER).

#### § 1. Einführung.

Wenn man ein Stärkekorn in kaltes Wasser bringt, so wird seine Substanz sofort weich (S. 654). Nach A. MEYER (158) ist das Stärkekorn porös und nimmt es Wasser in die Poren auf (*Porenquellung*). LINSBAUER (140) bezeichnet diesen Vorgang als die vorbereitende Phase, die alle chemischen, physikalisch-chemischen und strukturellen Änderungen, die der eigentlichen Verkleisterung vorangehen, umfasst. Die Volumenvergrösserung des Korns ist dabei sehr gering. Darauf fängt, nach Erhitzung des Wassers, die Verkleisterungsphase an (*Lösungsquellung* nach A. MEYER). Sie wird aus einer *Durchquellung*, wobei die Blasen entstehen, und einer *Verquellung*, wobei die Blasen dispergiert werden, zusammengesetzt <sup>1)</sup>.

Dass die Stärkekörner bei der Verkleisterung zu mit einer Flüssigkeit gefüllten Blasen aufquellen, wurde in 1912 von BEYERINCK (18) nachdrücklich hervorgehoben. Er bemerkte dazu, dass er sehr überrascht war, diese einfache Tatsache nirgendwo in der umfangreichen Literatur angetroffen zu haben. Merkwürdigerweise bin ich beim Durchlesen der Literatur aus den Jahren vor BEYERINCK jedesmal wieder Angaben, aus denen sehr deutlich hervorgeht, dass die betreffenden Forscher die Blasen (Säcke) auch wirklich als solche anerkannt haben, begegnet. Man wolle nachschlagen: LEEUWENHOEK (133), RASPAIL (203), PAYEN und PERSOZ (192), JACQUELAIN (100), REISSEK (208), MARTIN (149), MASCHKE (150), DEANE (38), GRUNDY (73), WEISS und WIESNER (266), NÄGELI (170), MAQUENNE (146). Dass sich innerhalb der Blase eine Flüssigkeit befindet, zeigt BEYERINCK durch Zusatz einer Tanninlösung: es bildet sich dann in der Blase ein körniges Präzipitat. Derselbe Versuch wurde schon in 1854 von BÉCHAMP (14) beschrieben.

Über die mögliche Rolle einer Aussenhaut bei der Verkleisterung wurde auf S. 567 gesprochen. Einige Forscher haben angenommen, dass die Aussenhaut gesprengt wird, während der lösliche Inhalt herausströmt; andere behaupten, dass beim Quellen des Stärkekorns die aufgequollene Aussenhülle übrigbleibt und die Blasenwand liefert. Beide Annahmen sind falsch, weil es überhaupt keine besondere Aussenhülle gibt.

<sup>1)</sup> Die von NÄGELI (168) verwendeten Ausdrücke sind: Imbibition (= Porenquellung) und Aufquellung (= Lösungsquellung).

Eine mehr oder weniger ausführliche Beschreibung der Verkleisterungsvorgänge bei verschiedenen Stärkearten bringen FRITZSCHE (66), PAYEN (188), MARTIN (149) und besonders LINSBAUER (140). Zuerst bildet sich meistens ein Rissystem aus (S. 604) und darauf erweitert sich die Kernhöhle — die Substanz schmilzt gleichsam von innen nach aussen weg, bemerkt LINSBAUER — bis nur eine dünne Blasenwand übrigbleibt. Wir werden die einzelnen Vorgänge nach der Rissbildung im folgenden untersuchen.

### § 2. Das Entstehen der Blasenwand infolge der Verschmelzung der resistenten Schichten.

Diese Auffassung ist mir nur aus zwei Arbeiten bekannt. Sie wurde in 1921 von ZWIKKER (279) nachdrücklich ausgesprochen. LINSBAUER (140) gibt an, dass die Kernhöhle sich vergrössert unter Lösung eines Teiles der Substanz, indem die quellbaren Amylopektine an die Peripherie rücken. Diese Angaben sind immer vernachlässigt worden, werden dennoch von den folgenden Beobachtungen bestätigt.

A. Aus den Quellungsbildern von teilweise verkleisterten Körnern tritt sofort hervor, dass die Blasenwand noch immer geschichtet ist. Ich nenne als Beispiele:

a) Getrocknete Kartoffelstärke, in 40%-igem Pyridin gequollen; Blasenwand dick oder dünn; Schichtung immer scharf ausgeprägt;

b) In Wasser verkleisterte Weizenstärkekörner; Blasen mit dicken geschichteten Wänden;

c) Partiell verkleisterte Kartoffelstärkekörner; besonders deutlich ist zu sehen, wie die Schichten bei der Quellung zusammenschmelzen (Fig. 13, 24 und 40);

d) Trocken auf 175° erhitzte Kartoffelstärke in Wasser nach Deckglasdruck; viele Körner sind blasenförmig aufgequollen, ihre Wand weist aber noch immer eine Schichtung auf.

Die Zahl der Schichten in nicht zu dünnen Blasenwänden stimmt mit der Zahl der Zonen im nativen Korn (S. 602) überein.

HARZ findet (85) nach Verkleisterung von Kartoffelstärke in Wasser geschichtete Häutchen. Bemerkenswert ist die folgende Beobachtung A. MEYERS (161). Als er die Blasen mit Hilfe des Ultramikroskops untersuchte, zeigte der optische Querschnitt ihrer Wände dickere oder dinnere aufleuchtende Schichten, die mit nur diffus aufleuchtenden Schichten alternierten.

B. Wenn das Quellungsmittel zu stark ist, so werden die

### Körner von aussen angegriffen (S. 635).

Dass auch in diesem Falle, z.B. nach der Einwirkung von Kupferoxydammoniak, die Blasenwand geschichtet ist, geht schon aus den Abbildungen CRAMERS (35) für die Roggenstärke hervor. WEISS und WIESNER (266) geben an, dass bei nicht zu schneller Einwirkung des Kupferoxydammoniaks die Blasen bei der Stärke von Kartoffeln und *Hedychium flavescent*s eine deutliche Schichtung aufweisen.

a) Ich machte diese Beobachtung bei mit 20%-iger Chromsäure behandelter *Cannastärke*. Die Hüllen werden dabei von aussen nach innen angegriffen. Nach ihrer Quellung hängen sie aber noch mit dem ungequollenen Kern zusammen, wie aus dem Auftreten kleiner Strichelchen in der Zwischensubstanz ersichtlich ist. Indem sich die Blase vergrössert, schmilzt der Kern ab, bis seine Substanz gänzlich in die Blase aufgenommen worden ist. Manchmal ist das Verschmelzen der Schichten, besonders an der hinteren Seite des Korns, sehr schön sichtbar, man siehe z.B. meine Fig. 30.

b) Bringt man lufttrockene Stärkekörner in 2 mol  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,

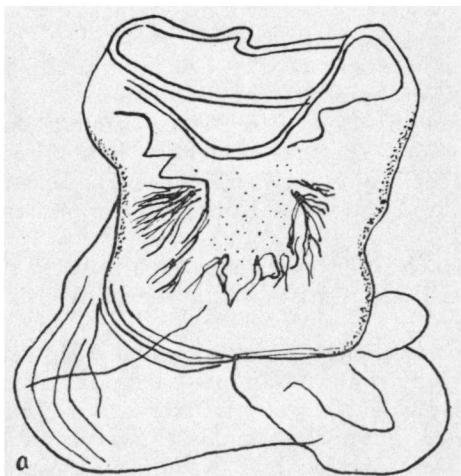


Fig. 30.

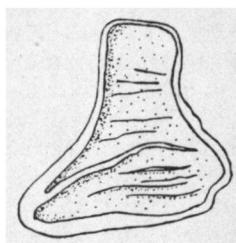


Fig. 31.

Fig. 30. Teilweise in 1%-iger Kalilauge verkleistertes *Cannastärkekorn*. Der Angriff erfolgt von aussen auf das Korn, aber zugleich hat sich die Kernhöhle erweitert. Bei a sind zusammen aufquellende Schichten sichtbar. Nach Auswaschen färben sich nur die blasenförmigen Teile vorn und hinten mit Kongorot an.

Fig. 31. *Dieffenbachia* stärkekorn mit Auswuchs, in Wasser verkleistert. Korn und Auswuchs bilden eine Blase, die Trennungswand ist im Begriff zu verschwinden.

so zeigen die zuerst aufgequollenen peripheren Teile meistens sehr deutlich die Überreste einer Schichtung.

C. Die Stärkekörner der Araceengattung *Dieffenbachia* zeigen oft einen Auswuchs (Fig. 7). Mit A. MEYER (158) können wir annehmen, dass der dickste Teil des Amyloplasten während des Wachstums durch eine Verschiebung auf die Seite des Korns zu sitzen kam und dadurch das Entstehen eines Auswuchses veranlasste <sup>1)</sup>). Die Körner wurden von mir unter dem Mikroskop verkleistert <sup>2)</sup>). Wenn nun eine besondere Hüllmembran an der Grenze zwischen Korn und Auswuchs existierte, so würde man dieselbe nach der Verkleisterung wie eine Trennungswand sehen müssen. Was geschieht aber? Korn und Auswuchs bekommen beide eine Aushöhlung, sodass die Trennungswand im Anfang wirklich da ist. Bald darauf aber wird sie allmählich in die gemeinschaftliche Blasenwand aufgenommen (Fig. 31). Korn und Auswuchs bilden jetzt zusammen eine Blase, die merkwürdigerweise noch vollkommen die ursprüngliche Form beibehalten hat.

D. Im Anfang der Verkleisterung quillt die ganze Masse des Korns auf <sup>3)</sup>.

a) Dies ist z.B. aus meiner Figur 10 für *Canna* ersichtlich. Auch hier kann man das Verschmelzen der Schichten oft gut beobachten. Die keilförmigen Spalten durchsetzen zuerst das ganze Korn. Sobald sich die Kernhöhle erweitert hat, findet man sie in den zwei gegenüberliegenden Wänden der Blase, wie ersichtlich wird, wenn man das gequollene Korn von der schmalen Seite besieht.

b) Trockene Kartoffelstärkekörner quellen in 95%-igem Pyridin bedeutend auf, ohne dass Blasen entstehen. Diese bilden sich erst nach Zusatz von Wasser.

c) Wenn man Curcumastärkekörner während einiger Monate in 10%-igem Formaldehyd aufbewahrt, sammelt sich auf dem Boden des Röhrchens ein weiches Gel an. Letzteres wird aus zarten Körnern, die sich kaum unterscheiden lassen, zusammengesetzt. Die Körner färben sich mit Jod blau und mit Kongorot hellrot, sind daher gequollen. Dennoch ist die Schichtung immer

<sup>1)</sup> Die Menge abgeschiedener Stärkesubstanz an einer Stelle ist nach A. MEYER der Dicke des Amyloplasten an dieser Stelle proportional.

<sup>2)</sup> Wenn man nicht über einen heizbaren Objekttisch verfügt, so erreicht man sein Ziel in einfacher Weise mittels einer kupfernen Wärmebank, die über dem Objekttisch aufgestellt und an einer Seite langsam erwärmt wird.

<sup>3)</sup> PAYEN (189) fand diese Tatsache schon in 1838 bei der Einwirkung von Säuren. Mit recht stellte er deshalb die Existenz einer schützenden Membran in Abrede.

deutlich sichtbar, und man kann schliessen, dass im Anfang alle Schichten aufquellen (siehe auch S. 635).

d) Zerriebene und deformierte Kartoffelstärkekörner werden in konzentrierten Alkohol gebracht. Die Flüssigkeit wird darauf sehr vorsichtig mit einer Reihe von Alkoholen abnehmender Konzentration verdünnt. Die Körner quellen langsam zu unregelmässigen, aber nicht blasenförmigen, Massen auf. Die Blasen treten auf nach Zusatz von Wasser (S. 622).

E. Schliesslich ist es möglich, aus einer schon gebildeten Blasenwand später wieder tangentiale Schichten abzuspalten. Ein Beispiel davon haben wir auf S. 577 kennen gelernt.

### § 3. Das Entstehen der Blase durch eine tangentiale Quellung der Stärkesubstanz.

#### A. Literatur.

Die Vergrösserung der Blase unter Erweiterung der Kernhöhle hat man auf einen inneren Druck zurückgeführt. Es bildete sich im Inneren eine Lösung von Stärkesubstanz, die Wasser anzuziehen im Stande wäre, also ein grösseres Volumen infolge eines osmotischen Druckes (JESSEN 104, A. MEYER 158, KATZ 109, NOWOPOKROWSKY und TSCHEBOTAREWA 182, HESS und RABINOWITSCH 91). Diese Annahme wird von ZWIKKER (279) und LINSBAUER (140) abgelehnt. Der letztere meint, dass man besser von einem Quellungsdruck reden kann.

Der innere Druck kann so gross werden, dass die Blasenwand gesprengt wird und der Inhalt herausströmt; man siehe die Arbeiten von WEISS und WIESNER (266) und WIEGEL (269). Merkwürdigerweise beobachtete NÄGELI (169) dasselbe für gequollene Proteinkörper! Auch CAESAR (29) und WEICHSEL (265) geben an, dass nach beendigter Quellung die Blasen immer geöffnet sind.

Nach anderen Forschern dagegen sind die Blasen immer allseitig geschlossen (NOWOPOKROWSKY und TSCHEBOTAREWA 182, LINSBAUER 140, GALLAY und BELL 68). In einer Arbeit von BALDWIN (10) liest man, wie ausgefrorene Blasen nach Färbung mit Jod zerdrückt wurden, wobei beobachtet wurde, dass eine blaue Flüssigkeit aus den violetten Blasen herausströmte. In warmem Wasser quollen die gequetschten Blasen aufs neue zu runden Säcken auf. Deshalb meint BALDWIN, dass die Blasen beim Zerdrücken nicht gesprengt werden. Dieser Schluss kommt mir nicht logisch vor. Der Versuch lehrt eher, dass die Blasen nicht als Folge eines Innendruckes quellen.

Bei der Verkleisterung ist die Quellung in tangentialer Richtung grösser als die in radialer Richtung, wie von STRASBURGER (249), A. MEYER (158), FISCHER (55) und KATZ (109) betont wird. A. MEYER dachte sich deshalb die Bildung einer Kernhöhle lediglich als Folge der tangentialen Quellung. Nach LINSBAUER (140) aber ist dabei eine Lösung der Substanz mit im Spiele.

Am Ende der Quellung wird die Blasenwand in Falten gelegt (Fig. 36). Vielfach wird diese Tatsache auf eine Ausgleichung der Konzentrationen innen und aussen zurückgeführt. LINSBAUER meint, dass man es hier mit einem physikalisch-chemischen Prozess, der eine Kontraktion des Inhalts veranlasst, zu tun hat. Für diese Behauptung liegen aber keine Anhaltspunkte vor.

### B. Eigene Beobachtungen.

Im folgenden werden wir die unter A behandelten Meinungen näher untersuchen. Ich bespreche eine Anzahl Versuche, aus denen klar ersichtlich ist, dass die Blasenbildung nur durch eine tangentielle Quellung zustande kommt.

a) Das Quellungsvermögen der blasenförmigen Teile von partiell verkleisterter Kartoffelstärke, die während einiger Wochen der Einwirkung von Mikroorganismen ausgesetzt war, hat sich stark verringert. Innerhalb der Blase ist eine körnige Masse, die aus retrogradierter Stärkesubstanz besteht, sichtbar (Fig. 40). Diese Körnchen sind sehr resistent und bleiben, wenn nach Erhitzen die Blasenwände gelöst werden, in einem kugelförmigen Gebilde zusammengehalten. Dass die Körnchen von einer steifen, gallertartigen Gelsubstanz verbunden sind, geht daraus hervor, dass man die Kugeln durch Deckglasdruck zerbrechen kann, ohne den Zusammenhang der Körnchen zu stören.

Das Erhitzen verkleistert den nicht gequollenen Rest des Korns. Dieser Teil quillt nun zu einer an der vorderen Seite geöffneten Blase auf. In meiner Figur 10 Tafel XV sind die beschriebenen Einzelheiten gut sichtbar. Die Körner wurden mit Jod gefärbt, um die Deutlichkeit des Bildes zu heben. Vom Einfluss eines osmotischen Druckes kann hier wohl nicht die Rede sein.

Dasselbe Ergebnis erhält man nach Zusatz von 2 mol  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Der blasenförmige Teil wird sofort gelöst, während sein Inhalt freikommt. Der zuerst ungequollene Kornrest wird jetzt von vorn nach hinten angegriffen (Fig. 32 a—d), wobei sich die Schichten entfalten und die scharf ersichtliche Linie x—x fortwährend sinkt. Es resultiert am Ende eine offene Blase (Fig. 32 e).

b) Nach einer 3-tägigen Einwirkung von Speichel bei  $40^{\circ}$  auf Kartoffelstärke findet man manchmal von der hinteren Seite abgetrennte periphere Bruchstücke der Körner. Die Quellung

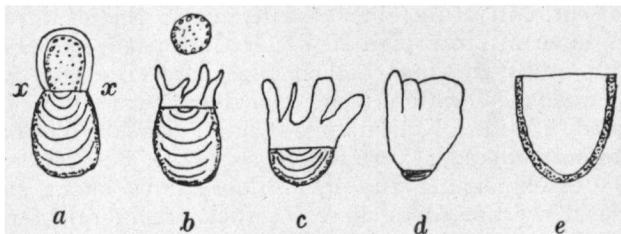


Fig. 32. a. Partiell verkleistertes Kartoffelstärkekorn, das während einiger Wochen der Einwirkung von Mikroorganismen ausgesetzt war; b. Anfang der Quellung in  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Die Blasenwand hat sich gelöst, sein körniger Inhalt ist wie eine Kugel freigekommen; c—e. Weitere Stadien; am Ende entsteht eine offene Blase (e).

solcher Bruchstücke in  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  habe ich in Fig. 33 a—d abgebildet. Sie zeigen deutlich das Bestreben, sich blasenförmig zu krümmen<sup>1)</sup>.

c) Ein Cannastärkekorn zeigt nach vorsichtigem Deckglasdruck in Wasser an der Peripherie grosse radiale Spalten. Diese

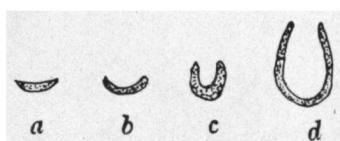


Fig. 33.

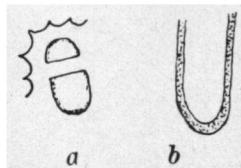


Fig. 34.

Fig. 33. Quellung eines Bruchstückes der hinteren Seite eines Kartoffelstärkekorns zu einer offenen Blase.

Fig. 34. Das hintere Bruchstück eines durch Zerschneiden entzwei gebrochenen Kartoffelstärkekorns (a) quillt bei der Verkleisterung zu einer offenen Blase auf (b).

Spalten verschwinden nicht bei der Verkleisterung. Auch in der Blasenwand sind sie noch immer sichtbar. Man kann aber feststellen, dass die Ränder der Spalten einander näherkommen, und in dieser Weise eine tangentielle Quellung nachweisen.

<sup>1)</sup> Dass Teile eines Stärkekorns bei der Verkleisterung nur Teile einer Blase liefern, wurde übrigens schon in 1852 von MARTIN (149) entdeckt.

d) In Chromsäure werden oft an der hinteren Seite eines exzentrischen Korns Schichten, die darauf in tangentialer Richtung weiter quellen, abgetrennt.

e) Ein *Cannastärkekorn* wird mit einem Mikromesser in zwei Stücke zerlegt. Mit Hilfe einer ösenförmigen Nadel werden die Hälften in einen Mikrotropfen 20%-iger Chromsäure übergeführt. Jede Hälfte quillt zu einer halben Blase auf. Dieselbe Erscheinung kann man beobachten, wenn man die Kornhälften in einen Mikrotropfen 1%-iger Natronlauge bringt. Sind beide noch an einer Seite mit einander verbunden, so quillt jede absonderlich und eine Verschmelzung zu einer Blase findet nicht statt. Es muss bemerkt werden, dass diese Versuche recht schwierig sind (S. 653) und dass man erst bei sehr grosser Erfahrung über die Ergebnisse urteilen kann.

f) Wenn man versucht, Schnitte durch Stärkekörner anzufer- tigen (S. 611), so werden die Körner oft in der in Fig. 34 a angegebenen Weise entzwei gebrochen. Verkleistert man solche Bruchstücke, so entwickeln sie sich zu halben Blasen (Fig. 34 b). Da die äusseren Schichten schon verquollen waren (Fig. 34 a), liefert diese Beobachtung auch wieder einen Beweis dafür, dass die Blasenwand nicht von einer besonderen peripheren Schicht gebildet wird.

g) Zerriebenes und deformiertes *Kartoffelstärkekörnern*, die man in konzentrierten Alkohol hereingelegt hat, wird eine wäs-

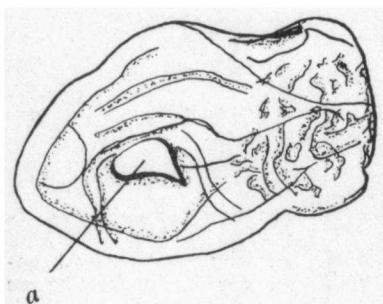


Fig. 35. Zerriebenes und deformiertes Kartoffelstärkekorn nach Quellung in mit einer 1%-igen Kongorotlösung verdünntem Alkohol. Bei a ist eine Öffnung in der Blase sichtbar.

serige 1%-ige Kongorotlösung zugefügt. Es entstehen niemals glatte Blasen. Man bekommt den Eindruck, dass jeder verletzter Teil des Korns seine Selbständigkeit bei der Quellung beibehält: die ursprünglichen Falten und Risse sind nach der Verkleisterung immer zurückzufinden. Wenn durch das Zerreiben ein Loch im Korn entstanden war, so ist das auch noch in der Blase

sichtbar (Fig. 35 bei a). Es gelingt in diesem Stadium niemals, zwei gequollene Körner, z.B. durch Druck, zur Verschmelzung zu bringen <sup>1)</sup>. Es ist deutlich, dass die starke Blasenwand ziemlich feste Strukturüberreste besitzen muss, und dass die Form der gequollenen Substanz von der Struktur (Anordnung der Mizellen) im nativen oder deformierten Korn bestimmt wird.

Dasselbe geht daraus hervor, dass im allgemeinen die Form des nativen Korns in der Blase beibehalten wird (siehe Fig. 31). Wenn das Korn länglich war, so ist die Blase gleichfalls länglich (Fig. 36). Geeignete Beispiele liefern die Stärkekörner von

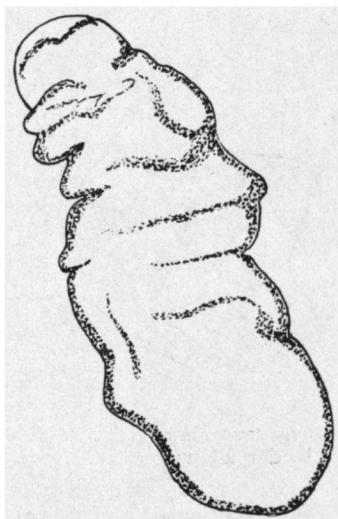


Fig. 36. Verkleistertes Dieffenbachia stärkekorn.

*Euphorbia*, die zusammengesetzten Körner (Fig. 37), usw. WEISS und WIESNER (266) sahen bereits, dass die runden Körner nach allen Seiten gleichmässig aufquellen, während die exzentrischen sich hauptsächlich in die Länge ausdehnen.

h) Auf Grund des Vorhergehenden lassen sich die schwarzen tangentialen Bänder in nach FISCHER behandelten Stärkekörnern (S. 610) leicht verstehen. Die Schichten erreichen in der Mitte

<sup>1)</sup> Erst nach einer längeren Erhitzung bei einer höheren Temperatur ist eine Verklebung der Blasen möglich, wie das auch von KATZ und RIENTSMA (120) angegeben wird.

des Korns ihre grösste Breite. Daher ist ihre tangentiale Quellung an dieser Stelle am grössten und werden sie leicht von einander separiert. Dasselbe Prinzip findet man bei allen übrigen Quellungserscheinungen (z.B. von gerösteten Körnern in Wasser, S. 648) zurück. Es wird dadurch wahrscheinlich, dass die Kernhöhle im Anfang nur durch die tangentiale Quellung zustande kommt. Dieser Befund wird von der Beobachtung, dass viele

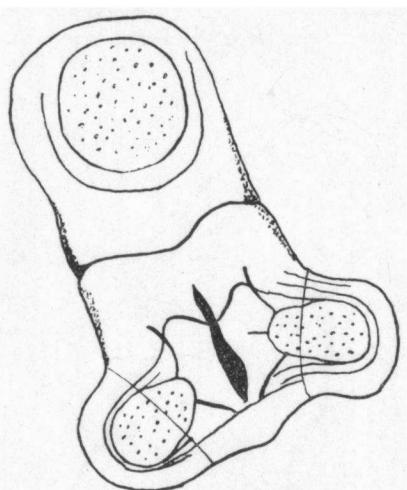


Fig. 37. Partiell verkleistertes zusammengesetztes Kartoffelstärkekorn. Man beachte die Symmetrie der Figur.

Körner (z.B. *Tapioka* oder *Weizen*) mit gut ausgebildeter Kernhöhle sich noch nicht mit Kongorot anfärben lassen, bestätigt <sup>1)</sup>. Besonders deutlich ist diese Erscheinung bei den in Pyridin gequollenen Kartoffelstärkekörnern. Solche Körner haben ihre optische Anisotropie noch immer beibehalten.

Wenn man Stärkekörner der *Banane* in nicht zu starke Chromsäure bringt, so werden die Bildungskerne erweitert und zeigen nun eine Art radiale Struktur. Damit wird aber nicht eine etwaige innere Struktur des Stärkekorns ersichtlich, wie TUNMANN (260) meint, sondern die Unebenheiten an der Spaltfläche entstehen dadurch, dass die Substanz an dieser Stelle durch die tangentiale Quellung auseinandergezerrt wird (S. 609). Übrigens

<sup>1)</sup> Wartet man einige Zeit, so werden diese Körner gänzlich hellrosa gefärbt.

kann man derartig ausgebildete Kernspalten auch bei anderen Stärkearten beobachten, oft besonders schön, wenn die Körner nach FISCHER (56) behandelt werden.

Die Bildung einer Spalte bei partiell verkleisterten *Cannastärkekörnern*, wie in der Fig. 41 angegeben, lässt sich nur durch eine tangentiale Quellung, wobei die innere Substanz auseinandergerissen wird, erklären.

i) Gequollene Kartoffelstärkekörner werden gleich nach der

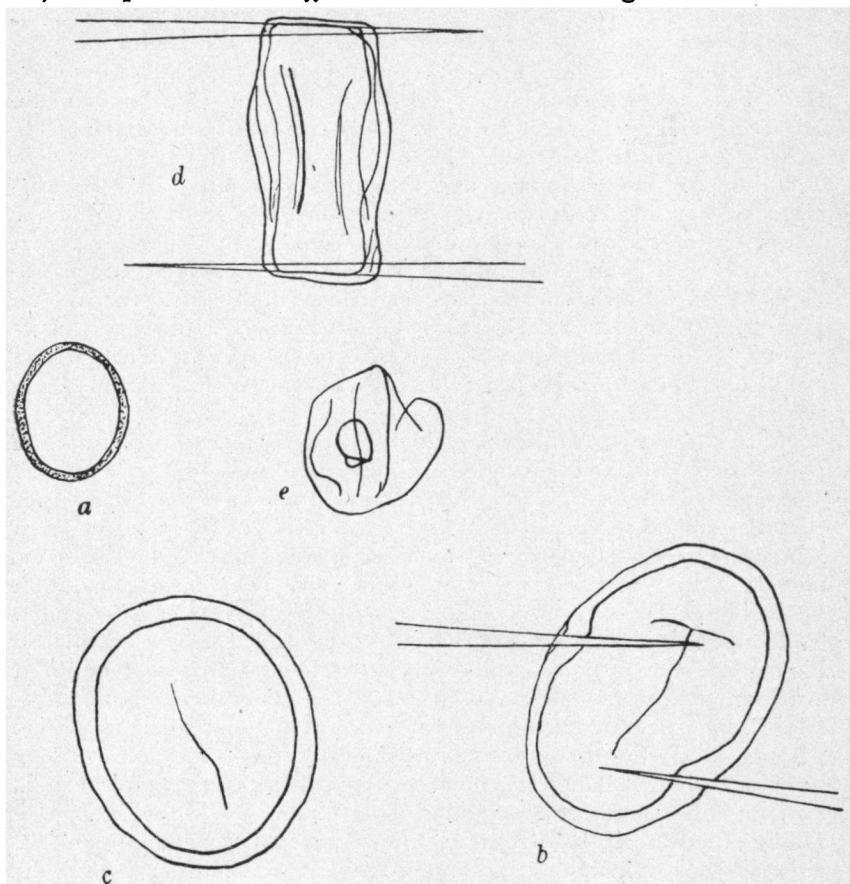


Fig. 38. a. Ein zu einer glatten runden Blase aufgequollenes Kartoffelstärkekorn; b. Einführung von zwei Mikronadeln in die Blase; c. Nach Wegnahme der Nadeln sieht die Blase unverändert aus; d. Die Blase wird zwischen den Nadeln ausgereckt; e. Nach Überschreitung der Elastizitätsgrenze zerreißt die Blase und legt sich in Falten.

Verkleisterung in die Operationskammer des Mikromanipulators gebracht und es werden vollkommen glatte, runde Blasen ausgesucht (Fig. 38 a). Jetzt wird links und rechts eine scharfe Mikronadel durch die Blasenwand eingebohrt (Fig. 38 b). Man sieht deutlich, wie die Wand etwas eingedrückt wird. Auch indem man die Nadeln von einander entfernt (Fig. 38 d), kann man zeigen, dass sie wirklich eingedrungen sind. Dennoch wird der Inhalt nicht ausgestossen, auch erschlafft die Blase nicht. Man wird nichts von einem Innendruck gewahr. Nach dem Zurückziehen der Nadeln ist die Blase glatt und sieht aus wie vorher (Fig. 38 c). Ich habe diesen Versuch viele Male wiederholt und das Ergebnis war jedesmal dasselbe. Nur wenn die Blase zu viel gedehnt wird (Fig. 38 d), zerreißt sie und legt sie sich in Falten (Fig. 38 e).

Dieser Befund steht mit den Angaben von HESS und RABINOWITSCH (91) in Widerspruch. Es besteht aber ein erheblicher Unterschied zwischen den Versuchen dieser Forscher und den meinigen. Um den Blaseninhalt sichtbar zu machen, fügen sie dem Präparat Alkohol zu. In der Blase bildet sich dann eine körnige Masse, deren Teilchen die Brownsche Bewegung aufweisen. Aus kinematographischen Aufnahmen geht hervor, dass bald nach dem Anstechen die Masse wie eine Wolke ausgestossen wird.

Hierzu lassen sich folgende Bemerkungen machen. Wenn man gequollenen Stärkekörnern Alkohol zusetzt, so findet eine starke Volumenverringerung der Blasen statt. Innerhalb der Blase befindet sich eine kolloidale Lösung, deren Teilchen durch den Alkohol koaguliert werden. Der Vorgang ist daher komplizierter, als HESS und RABINOWITSCH annehmen. Es werden nicht schon vorhandene Teilchen sichtbar gemacht, sondern es werden neue Teilchen gebildet. Bei der Kontraktion der Blase treten ihre Konturen sehr scharf zum Vorschein. Die von den genannten Autoren geäusserte Möglichkeit, dass zwei Membranen den kolloidflüssigen Inhalt umgeben würden, kommt daher nicht in Frage.

HESS und RABINOWITSCH konstatieren, dass die Masse der schwingenden Teilchen sich der Aussenflüssigkeit gegenüber als zusammenhängend erweist. Man fragt sich, wie eine derartige Masse, die durch Kontraktion und Aggregation entstanden ist, einen Druck ausüben könnte. Übrigens wird in der Arbeit angegeben, dass die Masse die Wand der Blase nicht in allen Fällen berührt.

Auf S. 620 habe ich beschrieben, wie man offene Blasen erhalten kann. Wenn der Alkohol solche Blasen erreicht, bildet

sich in ihrem Inneren eine körnige Masse, deren Teilchen BROWNSche Bewegungen ausführen. Die kolloidale Flüssigkeit ist deshalb sogar in einem solchen Falle nicht oder nur teilweise herausgeströmt. Sie verteilt sich nur langsam durch die Öffnung der Blase in die Aussenflüssigkeit. Mit diesem Versuch ist sicher bewiesen, dass von einem Innendruck keine Rede ist. Das schnelle Austreten der Wolke in den Anstichversuchen von HESS und RABINOWITSCH muss, wie sich aus den meinigen ergibt, dem mechanischen Druck der Nadeln zugeschrieben werden. Wird die Blase überdies stark gedehnt, so wird sie schmäler (Fig. 38 d) und wird ihr Inhalt durch den Druck der Blasenwand herausgepresst.

k) Grosse und schön ausgebildete Formaldehydstärkesphärite aus Maisstärke (S. 599) zeigen eine deutliche Schichtung und radiale Struktur, die in Wasser noch schärfer ausgeprägt zum Vorschein kommen. Fügt man Chromsäure hinzu, so quellen die peripheren Schichten nacheinander auf. Zeigt das Sphärokristall einen Spalt, so bleibt dieser auch in den gequollenen äusseren Schichten sichtbar (Fig. 39). Die tangentiale Quellung ist hier besonders deutlich.

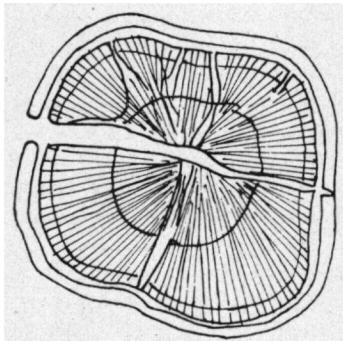


Fig. 39.

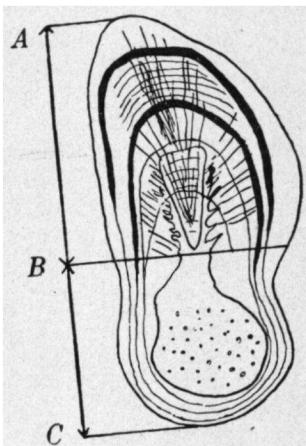


Fig. 40.

Fig. 39. Sphärit von Mais-Formaldehydstärke, nach Quellung in Wasser und Zusatz von Chromsäure. Peripherie Schicht gequollen.

Fig. 40. Partiell verkleistertes Kartoffelstärkekorn. Im hinteren Teil sind zwei breite tangentiale Spalten, die eine aus Lamellen aufgebauten Schicht begrenzen, sichtbar. Die Anzahl der Schichten in der Blasenwand stimmt zu der Anzahl im nicht verkleisterten Teil. Durch die tangentiale Quellung wird ein kegelförmiges Stück in der Mitte des Korns isoliert.

1) Von MARTIN (149), WIELER (273) und LINSBAUER (140) wurde beschrieben, dass in Kartoffelstärkekörnern bei der Quellung zwei divergierende Spalten, die ein kegelförmiges Stück begrenzen, in den Vordergrund treten. Ich habe diese Erscheinung in Fig. 40 und Taf. XIV Fig. 2 zur Darstellung gebracht. Wälzt man das Korn um, so stellt es sich heraus, dass die zwei Spalten an allen Seiten des Korns in derselben Weise sichtbar sind. In Wirklichkeit haben wir es daher nicht mit zwei Spalten, sondern mit einer mantelförmigen Spalte, die einen Kegel in der Mitte des Korns von der übrigen Substanz abtrennt, zu tun. Man hat gemeint, dass dieser Kegel aus besonders resisterter Stärke-Substanz bestehen würde. Das braucht aber nicht der Fall zu sein. Er wird einfach gebildet, indem die noch nicht gequollene Substanz durch die tangentiale Quellung am vorderen Ende aus-einandergezogen wird.

Aus dem Obengesagten geht deutlich hervor, dass ein Innen-druck an der Blasenbildung nicht beteiligt ist. Die tangentiale Quellung muss mit der radialen Anordnung der Mizellen in den Hüllen zusammenhängen (S. 667).

#### § 4. Die peripheren Schichten haben eine grössere tangentiale Quellung als die inneren.

Die beschriebenen Quellungserscheinungen der Stärkekörner können nur durch eine stärkere tangentiale Quellung der peripheren Substanz erklärt werden. Das Entstehen einer Spalte, wie in der Fig. 41 angegeben, wäre sonst unverständlich. Auf S. 606 haben wir bereits andere Beispiele besprochen (siehe

Fig. 10 und 24). Der Kegel bei der Kartoffelstärke (Fig. 40) entsteht, indem die peripheren Schichten stärker quellen, nach Erweiterung der Blase streben und dadurch die innere Substanz auseinanderzerren. Deutlich wird die Richtigkeit meiner Auffassung von gerösteten Körnern, die in Wasser tangentiale Schichten abspalten, demonstriert. Jede Schicht hat eine stärkere tangentiale Quellung als die vorher-gehende und deshalb müssen die Schichten sich voneinander entfernen (S. 648, Fig. 50).

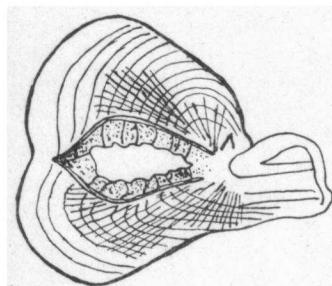


Fig. 41. Partiell verkleistertes Cannastärkekorn, bei dem sich im hinteren Teil eine grosse Spalte gebildet hat.

Stärkekörner aus gekeimten *Roggen* zeigen meistens eine ringförmige Spalte ungefähr in der Mitte des Korns. Nach Zusatz von 20%-iger Chromsäure quillt das Korn, wobei die Substanz ausserhalb der Spalte von der übrigen abgehoben wird. Auch hier tritt daher die stärkere tangentiale Quellung der peripheren Substanz in den Vordergrund. Innerhalb des ungequollenen Kerns entsteht oft eine zweite ringförmige Spalte, worauf sich der Vorgang wiederholt.

### § 5. Die Blase.

Mit Hilfe von allem, was wir jetzt über die Verkleisterung besprochen haben, lassen sich die verschiedenen Phasen der Blasenbildung leicht verstehen. Sämtliche Schichten quellen auf, die peripheren aber stärker. Dazu brauchen sie nicht festeren Baues als die inneren zu sein. Die Tatsache, dass sie die inneren umhüllen und die Anzahl ihrer radiär gerichteten Mizellen somit grösser ist, genügt. Während der weiteren Quellung werden die inneren Schichten durch die, sie umhüllenden mitgenommen, wobei ihre Substanz gedehnt wird. Inzwischen geht eine Dispersion der am wenigsten resistenten Lamellen, die bei steigender Temperatur auch in der mehr resistenten Substanz stattfindet, vor sich. Die Dehnung der inneren Schichten fördert deren Dispersion. Deshalb macht der Kern immer den Eindruck, weniger resistent als die Peripherie zu sein und wird er von einer Kongorotlösung zuerst gefärbt.

Durch diese zwei Ursachen: Dispersion und tangentiale Dehnung der Masse muss die Blasenwand immer dünner werden. Ein innerer Druck spielt keine Rolle. Wenn die Blasenwand zu dünn wird, erschlafft sie und legt sie sich in Falten (Fig. 36). Hier ist zu bemerken, dass z.B. bei der Kartoffelstärke schon eine Falte auftritt, wenn die Blasenwand noch eine erhebliche Dicke hat und gar nicht schlaff ist (Fig. 42). Von der Seite sieht man, wie die Blasenwand an einer Stelle gleichsam eingedrückt wird. Betrachtet man das Korn jetzt von oben, so sieht man die Falte wie in der Fig. 43 angegeben. Sehr schön kann man das Entstehen dieser charakteristischen Falte beobachten, wenn man die Stärkekörner in eine NaJ-Lösung bringt, die einige Tage alt und gelb geworden ist. Sie färben sich dann weinrot (HALLER 78) und lassen sich gut photographieren (Taf. XV Fig. 12). Die Entstehung der Falte hängt mit der speziellen Struktur des Kartoffelstärkekorns und der ungleichen Resistenz seiner einzelnen Teile zusammen. Es ist mir nicht gelungen, festzustellen, warum sie gebildet

wird. Eine gewisse Beziehung zu der im Korn auftretenden Längsspalte scheint aber zu bestehen (Fig. 38 b, c, Fig. 47)

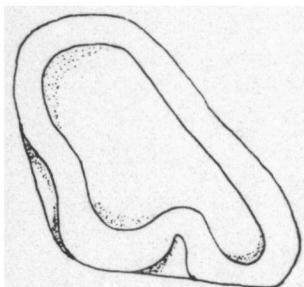


Fig. 42.

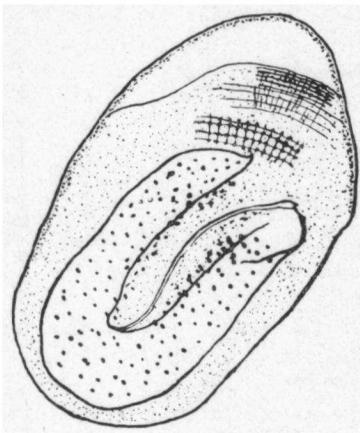


Fig. 43.

Fig. 42. Charakteristische Falte (von der Seite gesehen), die bei der Verkleisterung eines Kartoffelstärkekorns auftritt, wenn die Blasenwand noch ziemlich dick ist.

Fig. 43. Die in der Fig. 42 angegebene Falte von oben gesehen. Der hintere Teil dieses Korns ist noch nicht völlig verkleistert. Der punktierte Teil wurde mit Kongorot gefärbt. Hinten ist die Andeutung einer „Blöckchenstruktur“ sichtbar.

Dieselbe Bemerkung wurde von REVCHLER (211) gemacht. Die Längsspalte wäre nach ihm vielleicht ein präformierter Weg. HESS und RABINOWITSCH bilden sie in ihrer Fig. 7b ab. Ihre Meinung, dass die Falte durch Schrumpfen des Korns infolge Abdunsten der Flüssigkeit hervorgerufen wurde, ist, wie aus dem Obengesagten hervorgeht, sicher falsch.

FAMINTZIN (51) beobachtete die Bildung von schönen  $\text{CaCO}_3$ -Sphäriten aus  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Nach Zusatz von verdünnter Essigsäure würde sich das Innere lösen und die äussere Schicht als eine Blase übrigbleiben. BüTSCHLI (27) bemerkte dazu ganz richtig, dass die Substanz nur sehr transparent wird und eine Lösung des Inneren nur vorgetäuscht wird. Es gelingt nämlich durch Deckglasdruck, die periphere Schicht zu sprengen. Der Inhalt ist dann aufs neue als eine scharf konturierte Kugel sichtbar. In derselben Weise wird man die von NÄGELI (169) beobachtete Blasenbildung aus gequollenen Proteinkörpern erklären müssen. Wir haben es hier wieder mit optischen Erscheinungen zu tun.

### § 6. Gruppenweise Aufquellung der Lamellen.

Für das Stärkekorn wurde eigentlich schon von MASCHKE (151) zwischen Lamellen und Schichten unterschieden. Er zeigte, dass

man nach der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure eine Anzahl von Bläschen, die viel geringer ist als die ursprüngliche Anzahl der „Schichten“ im Korn, erhält (S. 573).

In der Tat quellen die Lamellen einer Schicht immer zusammen auf. Die Schichten, die man in der Blasenwand erblickt, stimmen mit den ursprünglichen Zonen im nativen Stärkekorn überein (S. 616). Sehr deutlich geht das aus den Figuren 24 und 40 hervor. Auch die in Fig. 5 gezeichneten Schichten stellen Lamellengruppen dar. Die schwarzen Bänder in nach FISCHER behandelten Kartoffelstärkekörnern sind die Spalten zwischen den losgelösten Schichten (im Sinne FREY-WYSSLINGS).

Ich habe beobachtet, dass auch die Schichten nur zusammen aufquellen, wie oben beschrieben, wenn sie einander berühren. Ist das nicht der Fall, sind sie von einer tangentialen Spalte getrennt worden, so können sie einzeln aufquellen und findet man anstatt einer Blase, mehrere Blasen um einander, und zwar soviele, als es tangentiale Spalten gibt. Beispiele lassen sich finden bei korrodierten *Cannastärkekörnern* (Fig. 6). In derselben Weise ist auch die Fig. 25 zu erklären. Freilich ist bei in NaOH gequollenen Stärkekörnern die Sache etwas komplizierter, weil hier eine Resistenzänderung, die eine gemeinschaftliche Quellung der Schichten noch eher verhindert, auftritt (S. 607). Wenn trocken erhitzte Körner in Wasser tangentiale Schichten abgespalten haben, so gelingt es nicht, letztere durch Erhitzung der Flüssigkeit zur Verschmelzung zu bringen.

Einen Sonderfall bietet das verkleisterte Stärkekorn von *Curcuma*, wo die Schichten nicht zusammen zu einer Blase aufquellen (Fig. 4). Jede Blasenwand aber besteht auch hier wieder aus verschmolzenen Lamellen.

## KAPITEL VII.

### DIE VERKLEISTERUNG (ABNORME BILDER).

#### § 1. „Gekröseartige Gebilde“.

FRITZSCHE (66) beobachtete, dass bei der Verkleisterung von Kartoffelstärkekörnern ausser der Längsspalte (S. 630) auch Querspalten entstehen können, wodurch die gequollenen Körner ein merkwürdiges Aussehen bekommen (Fig. 47). LINSBAUER (140) hat sie „gekröseartige Gebilde“ genannt und nimmt an, dass sie durch die Bildung sternförmiger Spalten entstehen. Nach NETOLITZKY (179) werden sie von der Randschicht geliefert, aber ich brauche wohl nicht zu wiederholen, dass diese Angabe unrichtig ist. PAYEN (189) bildet sie für Erbsenstärke, sowie für geröstete Kartoffelstärkekörner ab, wobei er beweist, den Vorgang schon richtig

verstanden zu haben. SJOSTROM (241) beobachtet sie bei „thin-boiling starches“ (Sago, Kartoffel, Canna) und WEICHSEL (265) bei über  $P_2O_5$  getrockneter Kartoffelstärke nach Zusatz von Wasser. Nach Erhitzung werden die gekröseartigen Gebilde wieder zu gewöhnlichen Blasen (FRITZSCHE 66, SJOSTROM 241).

Die Entstehungsweise derartiger Gebilde wird deutlich von der Fig. 44 angegeben. Lufttrockne Maisstärke wurde mit 80%-

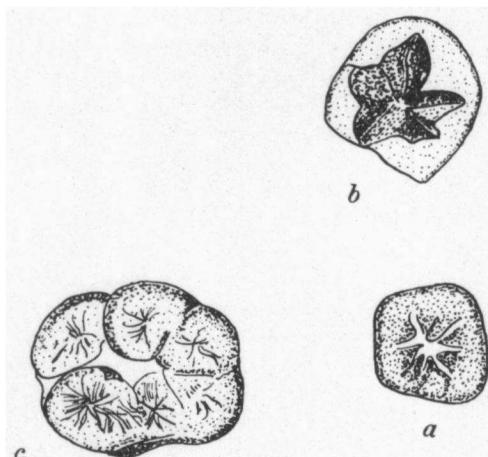


Fig. 44. In Pyridin gequollene Maisstärkekörner. a. Bildung von radialen Rissen; b. Erweiterung dieser Risse zu klaffenden Spalten, die das Korn in Bruchstücke verteilen; c. Jedes Bruchstück ist für sich gequollen.

igem Pyridin behandelt. Im Anfang der Quellung bilden sich radiale Risse (Fig. 44 a). Diese Risse werden darauf durch die tangentiale Dehnung der Substanz zu breiten Spalten, die oft die Peripherie erreichen, wodurch das Korn in zusammenhängende Bruchstücke aufgeteilt wird (Fig. 44 b). Auf S. 631 habe ich gezeigt, dass eine Verschmelzung von durch Spalten getrennten Teilen eines Stärkekorns bei der Durchquellung (S. 615) niemals stattfindet. Daher quillt jedes Bruchstück für sich zu einer Kugel und das Korn wird ein gekröseartiges Gebilde (Fig. 44 c). Nur die Stadien b und c lassen sich mit Kongorot anfärben.

Ein anderes Beispiel ist in Fig. 45 gezeichnet worden. Die Entstehungsweise dieses in Wasser verkleisterten Weizenstärkekorns weicht nicht von der eben für Mais beschriebenen ab und dasselbe gilt für alle Stärkearten, wobei man diese Erscheinung beobachtet (Fig. 47).

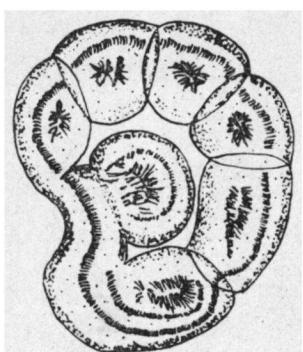


Fig. 45. Während 1½ Stunden bei 59° C in Wasser erhitztes Weizenstärkekorn (gekröseartiges Gebilde).

Sehr charakteristisch tritt diese Quellungsart auf, wenn man trocken bei 175° erhitzten Kartoffelstärkekörnern  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  zusetzt (Fig. 46). Eine grosse Spalte zerklüftet das Korn zuerst der Länge nach (Fig. 46 a), wobei die zwei Schenkel meistens weit auseinanderweichen (stärkere tangentiale Quellung der peripheren Substanz!). Durch ein System von T-förmigen Querspalten wird das Korn darauf weiter zerklüftet<sup>1</sup>). Schenkel und Bruchstücke können losgelöst werden (Fig. 46, b und c) und quellen dann selbstständig weiter. Die Schichtung ist in beiden meistens noch sehr

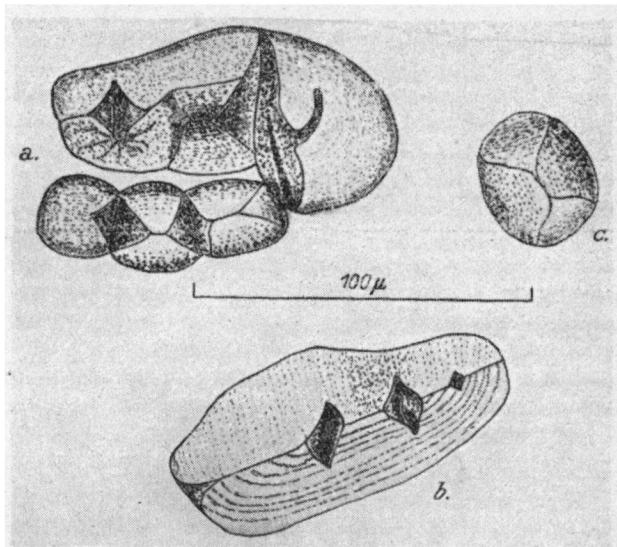


Fig. 46. Auf 175° erhitzte Kartoffelstärkekörner nach Zusatz von 2 mol  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . a. Fast in zwei Hälften zerlegtes Korn; b. Eine Längshälfte, wo die Verteilung in Bruchstücke eben anfängt; die Schichtung ist noch deutlich sichtbar; c. Losgelöstes Bruchstück.

<sup>1</sup> Im Anfang der Warmverkleisterung bilden sich in dieser Weise und durch die Quellung der Bruchstücke dann wieder gekröseartige Gebilde (Fig. 47).

deutlich sichtbar (siehe auch Taf. XVII Fig. 16).

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die in Fig. 46 b angegebenen Spalten nur durch die stärkere tangentiale Quellung der peripheren Schichten entstehen können. Die tangentiale Quellung wird weiter dadurch angezeigt, dass die ursprünglich scharfkantigen Bruchstücke, deren optische Querschnitte Sektoren darstellen, zu runden Gebilden, die wegen der deutlichen Schichtung und der scheinbaren Kernspalten<sup>1)</sup> kleinen Stärkekörnchen oft täuschend gleichen, aufquellen. Noch deutlicher tritt sie hervor, wenn man die Bruchstücke mit einem Polarisationsmikroskop betrachtet. In manchen Fällen — sehr schön bei *Cannastärkekörnern* im Anfang der Verkleisterung — ist die optische Anisotropie erhalten geblieben. Jedes Bruchstück zeigt dann das Polarisationskreuz, sodass das ganze Korn wie in kleinere zerteilt erscheint. In selteneren Fällen kann man beobachten, dass jedes der Bruchstücke für sich zu einer Blase, deren Inhalt sich mit Jod schön blau färbt, quillt. Meistens aber wird die Quellung zu stark und, jedenfalls wenn die ganze Masse noch zusammenhängt, entsteht eine gewöhnliche Blase.

Die oben beschriebenen Stadien kann man alle in Fig. 16 Taf. XVII klar erkennen.

Ich habe das Entstehen gekröseartiger Gebilde unter den folgenden Umständen beobachtet.

A. Nach Behandlung trocken erhitzter Stärkekörner mit starken Quellungsmitteln. Nur bei den Körnern der

- Kartoffel*:
1. Auf 140°—160° erhitzt; in 10%-iger Chromsäure.
  2. Auf 165° erhitzt; einen Tag linternisiert, darauf in  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .
  3. Auf 175° erhitzt; in  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , Chromschwefelsäure, Chloralhydrat, KOH.

B. Im Anfang der Verkleisterung. Dies bei den Körnern der

<sup>1)</sup> In Wirklichkeit haben wir es hier mit den Berührungsstellen der einander durch die tangentiale Quellung näher gekommenen Spaltflächen zu tun.

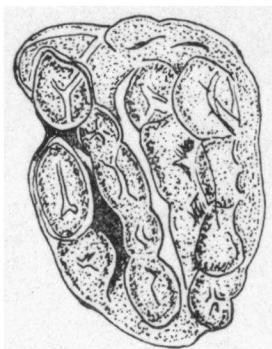


Fig. 47. In Pyridin gequollenes Kartoffelstärkekorn (gekröseartiges Gebilde).

- a. *Kartoffel*: 1. Getrocknet; in 90- oder 95%-igem Pyridin (Nach Zusatz von Wasser entstehen Blasen!).  
2. Erhitzt in Wasser (z.B.  $1\frac{1}{2}$  Stunden bei  $59^\circ$ ).
- b. *Maranta*: 1. In Chromschwefelsäure nach Deckglasdruck.  
2. Erhitzt in Wasser (z.B.  $1\frac{1}{2}$  Stunden bei  $71^\circ$ ; die Neigung Bruchstücke zu bilden, viel schwächer als bei der Kartoffelstärke).
- c. *Canna*: 1. Erhitzt auf  $66^\circ$  in Wasser (sehr häufig; man siehe Fig. 10).  
2. Einige Stunden in 0,5%-iger Natronlauge.
- d. *Mais*: Während einiger Monate mit 5%-igem Formaldehyd behandelt.
- e. *Lens esculenta*: In 20%-iger Chromschwefelsäure.
- f. *Erbse*: Einige Stunden in 0,5%-iger Natronlauge.

Aus diesen Beispielen geht hervor, dass die gekröseartigen Gebilde entweder bei herabgesetzter (S. 647), oder bei geringer Quellung auftreten. Sie bilden eigentlich das schon auf S. 618 besprochene Vorstadium der Blasenbildung, wobei die ganze Masse durchquollen ist. Der einzige Unterschied mit dem normalen Verlauf der Verkleisterung ist, dass die grossen Spalten die Bruchstücke anfänglich verhindern, zusammenzutreten.

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass wir auch durch diese Erscheinungen wieder ein kräftiges Argument gegen die Annahme einer Aussenmembran erhalten.

## § 2. Die Blasenbildung in konzentrierten Quellungsmitteln.

Nach CRAMER (35) und WEISS und WIESNER (266) werden die Stärkekörner in Kupferoxydammoniak von aussen nach innen angegriffen, wobei der ungequollene Kern fortwährend kleiner wird. STRASBURGER (249) bemerkt, dass in zu starken Quellungsmitteln die Quellung eine unregelmässige ist. REYCHLER (211) gibt an, dass die Körner in einer 70%-igen  $HgNaCl_3$ -Lösung (10,2 g  $HgCl_2$  + 2,2 g  $NaCl$  in 5 g  $H_2O$ ) oder in einer 40%-igen  $ZnCl_2$ -Lösung ohne Quellung korrodiert werden. Der Einwirkung von  $Ca(NO_3)_2$ , haben wir bereits bei der Besprechung der Versuche von HALLER (78) auf S. 583 einige Worte gewidmet. Aus den Versuchen von EKENSTAM (49) würde hervorgehen, dass die Stärke, wie er das auch bei der Cellulose nachzuweisen versucht hat, mit Phosphorsäure oder Schwefelsäure eine Additionsverbindung bilden kann, weil sie sich in bestimmten Konzentrationen dieser Säuren ohne Quellung löst. Wenn hohe Konzentrationen verwendet werden, so wird das Korn von der Aussenseite angegriffen.

Es stellt sich somit heraus, dass die Durchquellung auch ganz anders, als sie in Kapitel VI beschrieben wurde, verlaufen kann.

A. Dies geht sofort aus den folgenden Quellungsversuchen mit *Kartoffelstärke* in verschiedenen  $H_3PO_4$ -Konzentrationen deutlich hervor.

Legt man die Körner in 90%-ige Phosphorsäure herein und fügt man darauf am Rande des Deckglases etwas Wasser hinzu, so liefert die Diffusionszone ein übersichtliches Bild der unten dargestellten Verhältnisse:

Konzentrationen	Resultate
90%	Die Körner werden nicht angegriffen, Schichtung unsichtbar.
80—60%	Die Stärkekörner haften massenhaft aneinander und klumpen sich. Allmähliche Abschmelzung der Körner unter Abspaltung kaum sichtbarer Häutchen, die stark runzelig sind. Letztere werden immer deutlicher. Nach einer kurzen Weile alle Körner verkleistert. Lösliche Stärke nach KAHLBAUM zeigt Abschmelzung, ohne Abspaltung von Häutchen. Kleine und grosse Körner werden gleich schnell angegriffen.
55%	Abschmelzung der Körner ohne Abspaltung von Häutchen. Letztere sind höchstens einen Augenblick sichtbar, lösen sich aber sofort in die Flüssigkeit. Kleine Körner lösen sich schneller als grössere. Wenn man nach EKENSTAM die Stärke zuerst mit 52%-igen Phosphorsäure einen Augenblick durchtränkt, so löst sie sich sehr schnell in der 55%-igen auf. Aus den Beobachtungen, dass diese Lösung nicht vollkommen klar ist und erst in der 82%-igen Säure homogen wird, schliesst EKENSTAM, dass die Stärke von kleinen Mengen Cellulose verunreinigt ist. Die Trübung wird aber von den abgespalteten Häutchen, von denen nicht bewiesen ist, dass sie Cellulose enthalten, verursacht.
50%	Die Körner werden noch immer von aussen, und jetzt ziemlich schnell, angegriffen unter Abspaltung deutlich sichtbarer und runzeliger Häutchen. Die Quellung aller Körner ist in einigen Sekunden abgelaufen.
45%	Explosionsweise entstehen an einem der spitzen Enden des Korns, oder beiden, blasenförmige Aufhebungen, die sich schnell über das ganze Korn ausdehnen, bis die bekannte gefaltete Blasenform entstanden ist.
40%	Die Quellung erfolgt hier schon viel regelmässiger, besonders bei den kleinen runden Körnern, obgleich die letzteren den grossen noch immer vorangehen. Teilweise werden Blasen mit ziemlich dicker Wand gebildet, anderseits können Schenkel und Bruchstücke (S. 633) entstehen. Nach Erhitzen werden die Körner allmählich durchsichtiger und lösen sich am Ende.
35%	Alle Körner quellen in gewöhnlicher Weise auf durch Erweiterung der Kernhöhle, die kleinsten zuerst.
30%	Es erfolgt anfänglich keine Aufquellung. Höchstens werden etwas erweiterte Kernhöhlen mit Kernspalten gebildet. Nach einer Stunde sind die grössten Körner gequollen. Blasen werden aber nicht dabei gefunden: die ganze Masse quillt und liefert oft Schenkel und Bruchstücke.

90%	Diffusionszone					0%
	a	b	c	d	e	
Mitte des Präparates $H_3PO_4$	Körner ohne Schichtung	Alles gelöst	Fast dispergierte, kaum sichtbare Blasen	Gewöhnliche Blasen, auch Schenkel und Bruchstücke	Körner mit scharf ausgeprägter Schichtung	Rand des Präparates $H_2O$

Es lassen sich die mit a-e bezeichneten Zonen unterscheiden. Sobald das Wasser die Körner erreicht, zeigen sie einen geschichteten Ring (vergl. Fig. 15), der breiter wird, je nachdem das Wasser weiter eindringt, wonach die Verkleisterung erfolgt.

In der Zone b werden die Schichten von aussen nach innen unter Verkleisterung angegriffen. Der nicht gequollene Kern wird schnell kleiner, während die verkleisterten Schichten bald gelöst werden. In der Zone d, und auch bei einigen Körnern aus der Zone c, zeigt die Verkleisterung den normalen Verlauf. An der Grenze zwischen d und e findet man partiell verkleisterte Körner.

B. Ähnliche Erscheinungen lassen sich beobachten nach Zusatz von Wasser an in Alkoholat (S. 576) suspendierte Stärkekörper.

C. Wenn Weizenstärkekörper mit konzentrierter Chromsäure oder mit 2 mol  $Ca(NO_3)_2$  behandelt werden, erfolgt der Angriff meistens ringsum auf das Korn. Sehr oft auch wird das Korn einseitig angegriffen (Taf. XIV Fig. 3). An dieser Stelle entsteht dann plötzlich eine kaum sichtbare blasenförmige Aufhebung, während gleichsam ein Loch im Korn zurückbleibt. Wir müssen uns in solchen Fällen vorstellen, dass durch eine ungleiche Quellung eine oder mehrere Stellen im Korn geschwächt und darauf angegriffen werden.

D. Kartoffel- oder Cannastärkekörper werden in 2 mol  $Ca(NO_3)_2$  nach kurzer Zeit immer zuerst an den spitzen Enden des Korns angegriffen (Fig. 48). Die Erscheinung ist deutlicher bei schmäleren Körnern. Wenn ein Korn zwei seitliche Auswüchse besitzt, so fängt die Quellung bei diesen hervorstehenden Ecken an. Die runden Körner werden regelmässig ringsum angegriffen. Stärkearten mit länglichen Körnern (*Dieffenbachia*, *Euphorbia*) quellen in 2 mol  $Ca(NO_3)_2$  zuerst an den beiden Enden auf <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Ähnliche Beobachtungen wurden schon bei der Quellung in Kupferoxyd-ammoniak von CRAMER (35) gemacht.

Das  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  lockert die Kittstellen zwischen den Mizellen (S. 659). Wenn dieser Widerstand überwunden ist, setzt die Quellung plötzlich ein. Alles hängt nur davon ab, ob das Calciumnitrat genügend schnell eindringen kann. Diese Bedingung ist offenbar am ersten bei den kleinen Körnern, an den Spitzen der grösseren (mit relativ grosser Oberfläche) und an den Stellen, wo sich im Korn Risse gebildet haben, erfüllt. Im letzteren Fall, z.B. bei Weizenstärke in Chromsäure, kann es den Eindruck machen, dass die innere Masse etwas schneller als die peripherie quillt, sie hervorwölbt und austritt.

Die erste blasenförmige Aufhebung enthält mehrere Schichten und hat noch eine ziemlich feste Struktur, die sich wieder sprungweise unter dem Einfluss des Calciumnitrats weiter lockern kann. Daher kann man manchmal die Bildung zahlreicher kleiner Bläschen an ihrer ganzen Oberfläche beobachten.

Am Ende der Quellung findet man wieder die gewöhnlichen gefalteten Blasen.

Bei während einiger Tage in Alkohol aufbewahrten Stärkekörnern treten die oben genannten Erscheinungen in kürzerer Zeit als bei den nicht vorbehandelten Körnern auf. Der Widerstand wird jetzt schneller vom Calciumnitrat überwunden, die Resistenz des Korns ist geschwächt worden.

Bei der Weizenstärke ist dieser Unterschied nicht deutlich.

STRASBURGER (249) gibt an, dass die Stärke nach der Alkoholbehandlung weniger resistent gegen die Einwirkung von Kalilauge geworden ist. WEICHSEL (265) beobachtet dasselbe in Bezug auf den Angriff durch Takadiastase und nur bei der Weizenstärke wird die Schnelligkeit der Hydrolyse nicht vom Alkohol beeinflusst.

Diese Befunde machen eine gewachsene Struktur mit Fremdhäuten wenig wahrscheinlich. Sie deuten vielmehr auf eine kolloidchemische Änderung der Substanz hin.

E. In 40%-igem  $\text{ZnCl}_2$  quellen die Körner wie in 2 mol  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Legt man sie in 70%-iges  $\text{HgNaCl}_3$  herein, so entsteht das Bild der Fig. 15. Während die Schichten eine nach der anderen abgespaltet werden und sich rasch lösen, wird der

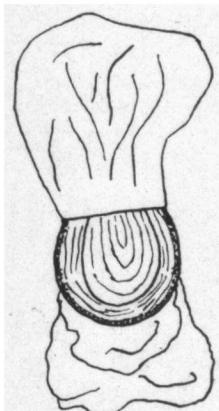


Fig. 48. Quellungsbild eines trocken in 2 mol  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  gebrachten Kartoffelstärkekorns. Der Angriff findet an der vorderen und hinteren Seite statt.

Ring immer kleiner, bis das ganze Korn verschwunden ist. Dieser Vorgang entspricht der Einwirkung 55%-iger Phosphorsäure. Die Stärketeilchen werden dispergiert, weil ihre Kettkraft zu schwach geworden ist. Die konzentrierte Salzlösung verhindert ihre Quellung (VAN DER HOEVE 93).

Fügt man jetzt Wasser hinzu, so findet man im Präparat alle gewöhnlichen Quellungsstadien (Vergrösserung der Kernhöhle).

Entsteht im Korn ein Riss, so geht die Quellung, in Übereinstimmung mit dem unter D Gesagten, plötzlich viel schneller vor sich.

Es sei kurz darauf hingewiesen, dass die Einwirkung von konzentrierten Quellungsmitteln mit der Einwirkung von Amylase eine gewisse Übereinstimmung zeigt. Bekanntlich bilden sich unter Einfluss der Diastase in den Gramineenstärkekörnern Korrosionskanäle, während die Körner der übrigen Arten abschmelzen (KRABBE 129). Künstlich kann man die Korrosion in der folgenden Weise zustande bringen. Man kocht ein Gemisch von Kartoffel-, Weizen- und Maisstärke in einer Lösung von 2 ccm  $H_2SO_4$  in 300 ccm Methylalkohol. Ein Tropfen der Suspension wird auf einen Objektträger unter Deckglas gebracht und man lässt konzentrierte Schwefelsäure hineindiffundieren. Die Stärkekörner der Kartoffel schmelzen ab, die Mais- und Weizenstärkekörner dagegen zeigen typische Korrosionskanäle, fallen in kleine Bruchstücke auseinander und lösen sich. Dieser eigentümlicher Unterschied bei der Korrosion wird begreiflich, wenn man bedenkt, dass das Quellungsvermögen der Gramineenstärkekörner ziemlich gering ist und dass sich demzufolge leicht Risse, durch deren Erweiterung die Korrosionskanäle entstehen, in den Körnern bilden.

## KAPITEL VIII.

### ÜBER DIE UNGLEICHE RESISTENZ DER KORNTEILE UND KÖRNER.

#### § 1. Unterschiede zwischen den Teilen eines Korns.

Meistens ist bei exzentrischen Körnern der grosse hintere Teil der resistenter, wie aus den Quellungsbildern hervorgeht (DENNISTON für *Canna* 41). Partiell verkleisterte, d.h. am vorderen Ende blasenförmig gequollene, Körner wurden schon von PAYEN (189) richtig gezeichnet. Dagegen findet man bei *Maranta* (BÜTSCHLI 26) und *Curcuma* (NÄGELI 168), dass der hintere Teil am ersten aufquillt. Weil die Stärkekörner der wasserreichen Organe beim Verbrauch in der Pflanze abschmelzen, würde der resistenterste Teil vom Kern gebildet werden (A. MEYER 158, bei *Dieffenbachia*; BINZ 21, bei

*Pellonia*). Die Diastase dringt aber wahrscheinlich noch schwieriger als konzentrierte Quellungsmittel in das Korn ein (S. 638). Diese Beobachtungen können daher nur wenig über die Resistenz der Kornteile aussagen.

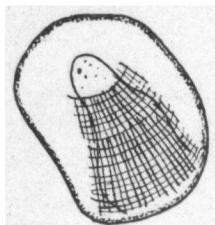


Fig. 49. In Wasser verkleistertes *Maranta*-stärkekorn, das mit Kongorot gefärbt wurde. Der hintere Teil ist rot gefärbt und zeigt die Andeutung einer Blöckchenstruktur. Der vordere Teil ist noch ungefärbt.

Korns von der Lage im Amyloplasten unabhängig ist. Nach CZURDA (37) kann man in runden Amyloplasten oft schon exzentrische Stärkekörnchen finden.

Vielmehr ist die Weise, nach der die Mizellen abgesetzt und zusammengefügt werden, also die innere kolloid-chemische Struktur, bei den genannten Arten verschieden.

Zweitens ist bemerkenswert, dass die gerösteten *Maranta*-stärkekörner, in Gegensatz zu denen der *Kartoffel*, in Wasser keine tangentialen Schichten abspalten (Fig. 52). Ihr hinterer Teil ist daher in radialer Richtung homogener gebaut. Bei anderen exzentrischen Stärkearten, die nach Rösten tangentiale Schichten in Wasser abspalten, fängt die Quellung am vorderen Ende an (*Phajus*, *Canna*, s. Fig. 10 und 41). Dagegen entsteht bei den länglichen Stärkekörnern von *Dieffenbachia*, *Euphorbia* und *Musa* eine Längsspalte, beim Rösten sowie bei der Verkleisterung. Man kann schliessen, dass bei homogen gebauten Kornteilen die Quellung rascher als bei nicht homogenen Teilen einsetzt. Dass dies nicht immer der Fall ist, lehrt uns die Sagostärke. Die grossen Teilkörner quellen am vorderen Ende zuerst auf (Fig. 25), während nach Rösten keine Abspaltung in Wasser erfolgt. Der hintere Teil quillt wie bei der *Maranta*-stärke. Aus allen Versuchen tritt aber deutlich hervor, dass

Aus den Figuren 12, 24 und 40 geht klar hervor, dass die Quellung bei der *Kartoffel*-stärke am vorderen Ende der Körner anfängt. Sehr merkwürdig ist nun die Tatsache, dass bei den Stärkekörnern von *Maranta*, die den Körnern der Kartoffel sehr ähnlich sind, zuerst der hintere Teil von Kongorot gefärbt wird (Fig. 49). Wir begegnen hier einem grundsätzlichen Unterschied im Aufbau bei zwei Stärkearten gleicher Form.

Dabei ist erstens zu bemerken, dass die Gestalt des Amyloplasten offenbar nicht in dem Masse für die Ausbildung des Korns von Bedeutung ist, als A. MEYER (158) das geglaubt hat. Dieser Befund stimmt zu den Beobachtungen von EBERDT (46) und KÖNIGSBERGER (128), dass die Gestalt des

der Kern immer einen annähernd homogenen Bau hat (man siehe auch Fig. 8 und 50).

### § 2. Unterschiede zwischen den Körnern einer Art, nebst einigen Bemerkungen über das Wachstum des Korns.

Es ist eine bekannte Tatsache, dass die Körner einer Stärkeart individuelle Unterschiede zeigen. So lassen sie sich recht verschieden z.B. mit Jod (HARZ 85), Jodparaffinöl (HARZ 86), Kongorot (FISCHER 58) oder Bismarckbraun (LINSBAUER 140) anfärben.

Auch die Einwirkung der Chromsäure ist bei jedem Korn wieder anders (HARZ 87).

Noch deutlicher treten die Unterschiede bei der Warmverkleisterung hervor. MASCHKE (150), der dies am ersten bemerkte, meinte deswegen, dass die Flüssigkeit nicht genügend umgerührt worden war. In Wirklichkeit können gleich grosse Körner sich ganz verschieden benehmen (NETOLITZKY 180). Wenn man die Körner in verschiedenen Zellen betrachtet, so verkleistern sie nicht alle zugleich (LEPESCHKIN 136). Nur die Körner in einer Zelle würden annähernd die gleiche Verkleisterungstemperatur aufweisen (LEPESCHKIN 137). Die Verkleisterung erfolgt erst nach dem Abtöten der Zellen, weil die zur Durchquellung benötigte Menge Wassers nicht im lebendigen Protoplasma vorhanden wäre (LEPESCHKIN 137). Auch REYCHLER (212) beobachtet, dass das Polarisationskreuz nicht bei allen Körnern zu gleicher Zeit verschwindet. Die Unterschiede zwischen den Körnern einer Art wären sogar grösser als die zwischen den Arten (REICHERT 206, LEPESCHKIN 136). So wird es verständlich, dass es unmöglich ist, für jede Art eine genaue Verkleisterungstemperatur anzugeben (TANPET 254), wozu sich noch die sekundären Resistenzänderungen gesellen (S. 608). Es besteht daher nur eine Verkleisterungszone (WIEGEL 269, LINSBAUER 140, GALLAY und BELL 68).

Zeichnet man die Anzahl der Körner, die in einem bestimmten Temperaturintervall verkleistern, auf, so entsteht eine QUETELETSche Kurve (KATZ und HANSON 117). Es ist ohne weiteres deutlich, dass alle in diesem Kapitel besprochenen Erscheinungen mit biologischen Problemen aufs Engste verknüpft sind.

Wichtig für das schwierige Problem des Wachstums der Stärkekörner ist nun die Feststellung, dass die grösseren Körner eine niedrigere Verkleisterungstemperatur als die kleinen aufweisen (NÄGELI 168, BAUMANN 13, ROSENTHALER 217, HUSS 97, GREGER 72, CAESAR 29, KATZ und HANSON 117, CORVAISIER 34). Die kleinsten Körner scheinen somit einen festeren Bau als die grossen zu besitzen (NÄGELI 172, HARZ 85). Dieser Unterschied bezieht sich wieder auf die physikalische Struktur, weil der C- und der H-Gehalt für grosse und kleine Körner dieselben sind (BLOEMENDAL 22). Nach KATZ und HANSON (117) ist die „gewachsene Struktur“ von Korn zu Korn verschieden.

Wenn das Korn grösser wird, hat auch das Verhältnis Volumen/Oberfläche zugenommen. Daher meinen einige Forscher

(ALSBERG 2, GALLAY und BELL 68), dass der Quellungsdruck pro Oberflächeneinheit gleichfalls zunehmen wird. Von zwei Körnern gleicher Resistenz muss dann das grössere am ersten aufquellen. Dazu stimmt die Beobachtung von BERL und KUNZE (17), dass auch bei den durchnitrierten Körnern (wo die „gewachsene Struktur“ sicher vernichtet worden ist, S. 570) zuerst die grössten in Azeton quellen. Es ist einleuchtend, dass schon eine ganz schwache Quellung imstande ist, beim grossen Stärkekorn Risse hervorzurufen. Daher werden auch die grösseren Körner des Getreidemehls zuerst korrodiert (WHYMPER 268), wobei zu bedenken ist, dass alle Gramineenstärkekörner konzentrisch gebaut sind (siehe auch S. 639).

In diesem Zusammenhang sei weiter erwähnt, dass bei den kleinen Körnern niemals tangentiale Schichten abgespaltet werden (MASCHKE 150; siehe auch S. 651). Nehmen die Körner allmählich an Grösse zu, so nimmt gleichfalls die Anzahl der abspaltbaren Schichten zu. Das junge Korn hat daher einen homogeneren Bau. Es ist anfänglich nur aus Lamellen zusammengesetzt, eine Struktur ist schwierig zu beobachten (SOUBEIRAN 242, STRASBURGER 249), und eine Blöckchenstruktur tritt niemals auf (BADENHUIZEN 6). Letztere ist nur nach der Auflagerung von Schichten erhältlich. Die tangentiale Anordnung der „Blöckchen“ bezieht sich somit auf Gruppen von Lamellen (S. 631).

Wenn wir bedenken, dass die hinteren Schichten ziemlich locker aufgelagert werden (Fig. 8), so wird die grössere Resistenz der kleinen Körner schon begreiflicher. Sie wird von dem homogeneren Bau und dem geringeren Quellungsdruck bedingt. Daneben können sich Unterschiede in der Packung der Mizellen geltend machen.

Nach FRIESE und SMITH (65) würden die Kartoffelstärkekörner bei Erhitzung in Wasser auf 55° abschmelzen, weil man nur noch kleine Körner findet! Wie dieser Vorgang richtig zu erklären ist, haben wir oben besprochen.

Ich habe die genannten Beobachtungen noch einmal durch eine Anzahl von Messungen kontrolliert. In einem partiell verkleisterten Korn (Fig. 40) lässt sich, besonders deutlich nach Anfärben mit Kongorot, die Länge der Teile AB und BC leicht bestimmen. Bei B ist der Übergang zwischen dem blasenförmigen und dem nicht gequollenen Teil meistens wie eine scharfe Linie ersichtlich (Fig. 32a, Taf. XIV Fig. 1).

Zuerst wurde Kartoffelstärke, die während  $1\frac{1}{2}$  Stunden in

Wasser von  $59^{\circ}$  erhitzt worden war, studiert. Die Strecken AB und BC wurden für etwa 500 Körner bestimmt. Die Klassenwerte in  $\mu$  sind in der ersten Spalte der Tabelle I angegeben worden. Zu jeder Länge von AB gehört eine Anzahl von Körnern, für welche die zugehörige Länge von BC bestimmt wurde. Letztere fluktuierte und in der dritten Spalte der Tabelle findet man jeweils den Gipfelwert der Kurve angegeben.

TABELLE I.

Länge des Teiles AB	Anzahl der Körner	Gipfelwerte für die Länge des Teiles BC
15	13	20 und 35
20	32	30
25	45	35
30	67	25 und 40
35	59	35
40	96	30
45	64	35
50	53	40
55	42	25 und 40
60	24	25 und 35
65	17	30

Aus dieser Tabelle ist Folgendes ersichtlich: 1. Für den grössten Prozentsatz der partiell verkleisterten Körner ist  $AB = 40 \mu$ . Man erkennt wieder die QUETELETSche Kurve. 2. Eine Zunahme von AB hat nicht eine Zunahme von BC zur Folge<sup>1)</sup>. Die Strecke BC hat eine Durchschnittslänge von etwa  $35 \mu$ . Für jeden Wert von AB kann man für BC eine QUETELETSche Kurve zeichnen. 3. Für jedes Korn erreicht die Verkleisterung in einer bestimmten Zeit einen Endzustand.

Die Meinung, dass die Verkleisterung ein von der Temperatur abhängiger Grenzprozess ist, wurde wiederholt von KATZ (108, 109, 112) ausgesprochen (siehe auch RODEWALD 215).

Misst man die Exzentrizität des unverkleisterten Korns, so findet man, dass diese durchschnittlich  $\frac{1}{4}$  beträgt. Im allgemeinen findet man somit für die während  $1\frac{1}{2}$  Stunden bei  $59^{\circ}$  in Wasser erhitzte Kartoffelstärke den folgenden Endzustand:

$$AB = 40\mu; BC = 3,5 \times 10 = 35\mu.$$

In derselben Weise findet man für die während 3 Stunden

<sup>1)</sup> Auch nach ALSBERG (2) hängt die Grösse der Blase nicht mit der ursprünglichen Grösse des unverkleisterten Korns zusammen.

den bei  $60^{\circ}$  erhitzte Stärke den Endzustand:  
 $AB = 20\mu$ ;  $BC = 2,5 \times 10 = 25\mu$ .

Aus diesen Messungen geht sehr klar hervor, dass die kleinsten Körner die resistentesten sind. Es sei bemerkt, dass dieser Unterschied bei der Weizenstärke nicht deutlich ausgeprägt ist. Die kleinen Körner sind hier schon blasenförmig, wenn die grösseren noch eine Schichtung aufweisen. Diese Beobachtungen erklären, weshalb bei der Kartoffelstärke die Kurve des Dekantatvolumens gleich in die Höhe geht und in dem entsprechenden Kurventeil kein V-Spektrum (5), sondern das noch wenig veränderte Spektrum der nativen Stärke zeigt, während das Röntgendiagramm der Weizenstärke während der Verkleisterung nicht unscharf wird und die Kurve des Sedimentvolumens erst nachher steil in die Höhe geht (KATZ und VAN ITALLIE 119).

Durch Schlemmen wurden kleine Kartoffelstärkekörner konstanter Grösse (etwa  $8\mu$ ) erhalten. Wenn diese in der obengenannten Weise in Wasser erhitzt werden, so muss der Prozentsatz isotroper Körner ungefähr derselbe bleiben. Dass dies zutrifft, geht aus der Tabelle II hervor.

TABELLE II.

Erhitzungsdauer	Temperatur	Prozentsatz isotroper Körner bei Korngrösse $8\mu$	Prozentsatz isotroper Körner bei gewöhnlicher Stärke
1½ St.	59°	16%	25%
3	59°	18	29
24	59°	17	22
3	60°	16	50

Dass das Adsorptionsvermögen von der Korngrösse abhängig ist, wird von HOLMBERGH (95) und SCHOEN (235) angegeben, von LLOYD (141) aber bestritten. Bemerkenswert ist die Beobachtung FERNBACH's (52), dass die kleineren Körner relativ mehr P als die grösseren enthalten. Die Stärkekörner werden immer nur vom Stroma des Amyloplasten gebildet (WINKLER 275). Dieses Stroma enthält nach NETOLITZKY (180) Eiweißsubstanzen, Fette, Phytosterine, Enzyme und anorganische Säle (K, Mg, Ca, P, S, Si). Daher findet man im Stärkekorn immer eine Anzahl von Fremdsubstanzen, von denen die Phosphorsäure die wichtigste ist. Das Stroma durchdringt das ganze Stärkekorn, und es ist sehr wahrscheinlich, dass die intermizellaren Räume während des Wachstums lebendige Teilchen einschliessen. Auf die Dauer wird das

Proteingerüst gehärtet und sklerotisch, wobei die kettenförmigen Moleküle sich nähern (FREY-WYSSLING 64). Dieser Umstand wird möglicherweise dazu beitragen, die Struktur der grösseren Körner zu lockern.

Wir werden Überreste des Amyloplasten in allen Schichten finden. Daher ist die Annahme FERNBACHS (52), dass um den phosphorreichen Kern Schichten, die keinen P enthalten, abgelagert werden, sicher als unrichtig zu betrachten.

Wenn aber alle Schichten gleichwertig sind, so gibt es auch keinen Anhaltspunkt für die Annahme einer besonderen vom Amyloplasten inkrustierten Aussenschicht, die sich nach dem Zurückziehen des Amyloplasten in „Amylose“ verwandeln würde (BEYERINCK 18).

Nach SAMEC (221) unterscheidet sich das Amylopektin von der Amylose, indem es die Phosphorsäure esterartig gebunden enthält. Die äusseren Schichten zeigen einen grösseren P-Gehalt als die inneren (SAMEC 224 <sup>1</sup>). Das stimmt wenigstens zu der Auffassung von LING und NANJI (139), nach der die peripheren Schichten die grösste Menge Amylopektin enthalten. Wir müssten uns also vorstellen, dass beim Wachstum des Korns der P dem Inneren zu Gunsten der Peripherie entzogen wird. Das ist freilich mit seiner angeblichen esterartigen Bindung unvereinbar. Auch die Angabe KAVCICS (123), dass jedes Grammatom P sich während des Wachstums mit einer immer grösseren Quantität Kohlehydrate verbinden würde, ist vollkommen unverständlich. Die Möglichkeit besteht aber, dass der Amyloplast später weniger Substanz als im Anfang zurücklässt. Aus den Arbeiten von OSTWALD und HERTEL (186), HOLMBERGH (95), PRZYLECKI u. Mitarb. (198, 199, 200) geht überdies hervor, dass Kohlehydrate und Eiweissstoffe Adsorptionsverbindungen darstellen können <sup>2</sup>). Das Eiweiss wird auch aus diesem Grunde von allen Schichten festgehalten werden.

Das Wachstum durch Apposition ist noch immer im stande, die Struktur des Korns in befriedigender Weise zu erklären. Nach WIELER (273) bildet sich das Stärkekorn, indem an der Berührungsschicht zweier Flüssigkeiten eine Niederschlagsmembran entsteht. Während die letztere tangential wächst, kann eine weitere Menge der Mutterlauge durchdringen und innerhalb der ersten eine zweite Membran

<sup>1</sup>) Ursprünglich wurde von SAMEC (221, 223) das Umgekehrte angenommen.

<sup>2</sup>) Nach Horowicz (96) wäre die Adsorption der Polysaccharide kein rein-physikalischer Prozess, sondern eine Chemosorption.

durch Wiederholung des Prozesses bilden, usw. Die zusammengesetzten Körner entstehen durch die Verklebung einzelner Körner. Die Bildung halbzusammengesetzter Körner kann WIELER auf diese Weise nicht erklären. Seine Schlüsse gründen sich auf Beobachtungen an Sphärokristallen. Ich habe einige der von WIELER (272) beschriebenen Versuche noch einmal gemacht, ohne freilich die Andeutung eines Wachstums durch Niederschlagsmembranen finden zu können, wie z.B. aus dem folgenden Beispiel hervorgeht.

Man mischt Lösungen von Kaliumphosphat und Zinksulfat. Es bildet sich dann ein milchiges Präzipitat von Häutchen, die zweifellos Niederschlagsmembranen darstellen. Nach einem Tag sind diese verschwunden und findet man, nebst Kristallen, Kugeln verschiedener Grösse. Letztere zeigen weder eine optische Anisotropie noch eine Schichtung. Nur die grösseren weisen ringsum oder nur an einer Seite eine oder zwei Schichten, die zuerst kaum sichtbar und später deutlicher sind, auf. Die Substanz ist sehr weich. Daher verschmelzen die Körner leicht zu langen Reihen. Noch später kann man um diese Reihen herum eine gemeinschaftliche Schicht finden. Diese kann nur abgelagert sein.

Ich möchte noch bemerken, dass die Anordnung der Mizellen bei den kleinen und den grossen Stärkekörnern die gleiche ist. Die von mir aufgenommenen Röntgendiagramme zeigten für beide das B-Spektrum. Das Mizellargefüge wird somit während des Wachstums nicht geändert.

## KAPITEL IX.

### BEOBACHTUNGEN AN TROCKEN ERHITZTEN STARKEKÖRNERN.

#### § 1. Einführung.

Auf Veranlassung von Herrn Dr. J. R. KATZ wurde von mir eine systematische mikroskopische Untersuchung trocken in einem Luftstrom erhitzter Stärkekörner angestellt. Die Stärke wurde bei Zimmertemperatur über  $P_2O_5$  vorgetrocknet und  $2\frac{1}{2}$  Stunden lang bei konstanter Temperatur erhitzt. Für eine rasche Orientierung kann man ein kleines Muster der Stärke über einer Mikroflamme erhitzen.

Dass die meisten Körner, nach der Erhitzung in Wasser gebracht, tangentiale Schichten abspalten, wurde schon von SCHULZE (238), PAYEN (189), EDWARDS (48), GRUNDY (73) und NÄGELI (168) deutlich beschrieben. Der

erste, jedoch noch sehr ungenaue, Versuch einer systematischen Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen wurde von JACQUELAIN (100) gemacht. Die Beobachtungen von SCHUBERT (237) sind schon viel besser.

Wie wir bereits gesehen haben, gibt es Stärkekörner, die in radialer Richtung ziemlich homogen gebaut sind, und andere, bei denen der Unterschied zwischen den Schichten grösser ist (S. 604). Nur die letzteren spalten in Wasser nach Rösten tangentiale Schichten ab. In konzentriertem Alkohol sind alle Körner immer scheinbar unverändert.

### § 2. Stärkearten mit Schichten ungleicher Resistenz.

#### A. Kartoffelstärke.

a) Auf  $120^\circ$  erhitze Körner weisen in Wasser keine Änderungen auf. In einem stärkeren Quellungsmittel dagegen, z.B. Calciumnitrat, kann man schon oft Aushöhlungen im Kern beobachten.

b) Auf  $140^\circ$  erhitze Körner. In Wasser noch immer unverändert. In Calciumnitrat treten T-förmige Spalten auf (S. 633).

c) Auf  $160^\circ$  oder  $165^\circ$  erhitze Körner. In Wasser unverändert. In Calciumnitrat quillt das Korn unter Ausbildung T-förmiger Risse und einer Längsspalte in der auf S. 633 angegebenen Weise. Bis jetzt hat sich das Röntgenspektrum noch nicht geändert (KATZ 113). Die Anordnung der Mizellen ist daher dieselbe geblieben. Dass die Mizellen sich aber schon wesentlich geändert haben, wird durch Anwendung eines stärkeren Quellungsmittels klar. Wenn man das Bild der erhitzen und in  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  gequollenen Körner mit dem der nativen (S. 638, Fig. 48) vergleicht, so wird es deutlich sein, dass das Quellungsvermögen der Körner nach dem Erhitzen herabgesetzt worden ist. Nur das Quellungsvermögen in kaltem Wasser hat zugenommen, wahrscheinlich weil der Zusammenhang zwischen den Mizellen schwächer geworden ist (VAN DER HOEVE 93).

Dieser Befund stimmt zu den Angaben von FREUNDLICH und NITZE (63), die fanden, dass beim Trocknen des Kleisters eine höhere Erhitzungstemperatur ein grösseres Quellungsvermögen des Kleisters in kaltem Wasser verursacht. Nach BROWN und HERON (23) liefert langsam bei niedriger Temperatur getrocknete Stärke einen klebrigeren Kleister als bei einer höheren Temperatur getrocknete Stärke. Die Körner getrockneter Stärke quellen weniger als die der lufttrockenen Stärke (ALSBERG 2).

d) Auf  $170^\circ$  oder  $175^\circ$  erhitze Körner zeigen in Wasser einen charakteristischen Zerfall. Wie zu erwarten

war (S. 641), benehmen sich die Körner in sehr verschiedener Weise. Während viele unverändert erscheinen, zeigen andere eine scharf ausgeprägte Schichtung und erweiterte Kernhöhlen. Im nächsten Stadium zerfällt das Korn durch die T-förmigen Spalten in die bekannten Bruchstücke, und bei noch stärkerer Einwirkung werden bei bzw. etwa 20% und 35% der Körner **tangentielle Schichten abgespalten**. Dabei ist bemerkenswert, dass fast immer zuerst die peripheren Schichten abgetrennt werden (Fig. 50). Bei geringer Quellung ist eine solche Schicht dick (Fig. 50 a), nach fortgesetzter Quellung wird sie dünn (Fig. 50 b). Oft werden zuerst Gruppen von Schichten, die sich erst nachher in die einzelnen Schichten aufteilen, abgespalten. Der innere, anisotrope Teil kann zugleich T-förmige Spalten bilden. Er ist in den Hüllen frei beweglich. Sobald die

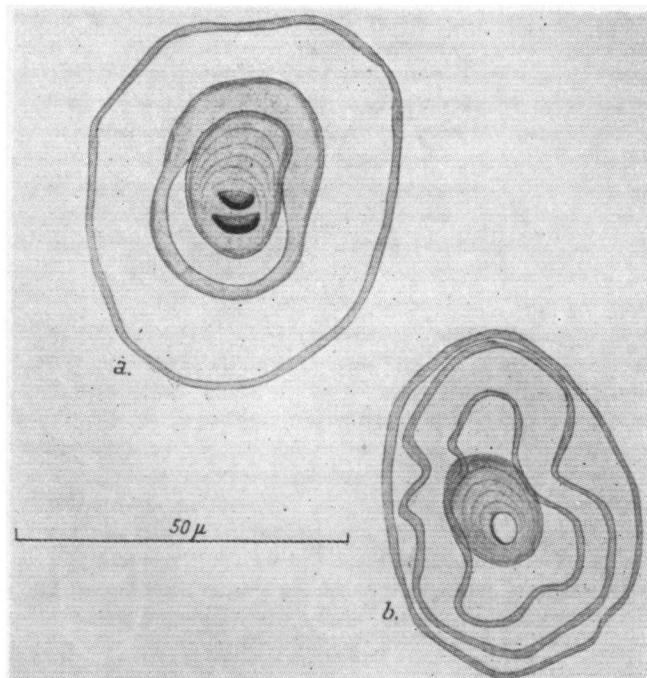


Fig. 50. Auf 175° erhitze Kartoffelstärkekörner, in Wasser untersucht. a. Ein Korn mit nur wenigen dickeren tangential abgespaltenen Schichten; die Ausbildung von T-Spalten im anisotropen mittleren Teil ist noch wenig fortgeschritten; b. Ein Korn mit mehreren dünnen tangential abgespaltenen Schichten; der Kern im anisotropen Teil hat sich ausgehölt.

Schichten abgetrennt und gequollen sind, färben sie sich mit Kongorot und sind sie optisch isotrop geworden. Nur dickere Schichten (siehe oben) können noch optische Anisotropie aufweisen. Einige Körner sind gänzlich in tangentiale Schichten auseinandergefallen. Alle oben beschriebenen Stadien kann man in Fig. 13 und 14 Taf. XVI zurückfinden, wobei die abgespalteten Schichten deutlich wie *Hüllen* sichtbar sind.

Wenn wir die von FREY-WYSSLING gegebene Vorstellung (S. 602) annehmen, so werden offenbar die Teile der Schichten mit weitlumigen Intermizellarräumen am ersten angegriffen <sup>1)</sup>. Die Substanz wird peptisiert und wasserlöslich (man vergleiche SAMEC und FÖRSTER (227); nach STAUDINGER (246) werden grosse Moleküle schon bei Erhitzung auf 100° abgebrochen). Legt man die Körner in eine Jodjodkalilösung, so sieht man, dass während der tangentialen Abspaltung aus den Räumen zwischen den Schichten eine violettfarbte körnige Masse herausströmt.

Nach PAYEN (189), NÄGELI (168), LEPESCHKIN (136) und FREUNDLICH und NITZE (63) ist die Umsetzung in Röstdextrin um so stärker, je nachdem mehr Wasser im Korn anwesend ist. Die alte Angabe, dass die resistenten und nicht resistenten Schichten sich durch ihren Wassergehalt unterscheiden, wird somit von den Erscheinungen bei der Röstdextrinbildung bestätigt (man vergleiche BADENHUIZEN 5, S. 297 u.f.).

Zugleich tritt wieder deutlich hervor, dass die tangentiale Quellung der peripheren Schichten grösser als die der inneren ist, weil sie sich voneinander entfernen.

e) Bei auf 180° erhitzten Körnern ist der Zusammenhang der Mizellen noch schwächer geworden. Jetzt spalten alle Körner sich in Wasser zu welligen, dünnen tangentialen Schichten auf. Der massive Kern wird schnell kleiner, indem er immer wieder an seiner Peripherie eine tangentiale Schicht abspaltet. Mässigt man die Einwirkung des Quellungsmittels durch Anwendung von 75%-igem Alkohol, so beobachtet man die, bei den auf 170°—175° erhitzten Körnern beschriebenen Stadien!

Wir können schliessen, dass wenn ein Quellungsmittel bei einem gerösteten Kartoffelstärkekorn die Lamellen, die weitlumigen Intermizellarräume haben, nicht dispergiert, sondern aufquellen lässt, die Schichten mit einander verbunden bleiben und alle zusammen, wie es bei der Verkleisterung die Regel ist, oder in Gruppen aufquellen, oder aber das Korn

<sup>1)</sup> Es sei bemerkt, dass schon A. MEYER (158) eine ähnliche Vorstellungswweise entwickelt hat.

(bzw. der innere Kern) durch das Auftreten T-förmiger Risse in Bruchstücke auseinanderfällt. Werden dagegen die schwachen Lamellen gelöst, so quellen die Schichten einzeln auf. Wir sind schon mehreren Beispielen, die dies erläutern, in dieser Arbeit begegnet (S. 575, 577, 631).

In diesem Zusammenhang ist noch der folgende Versuch interessant. Auf 180° erhitzte Stärke wird in 65%-igem Alkohol in einer feuchten Kammer aufbewahrt. Nach einem Tag sehen die Körner fast unverändert aus. Nur eine Aushöhlung im Bildungskern lässt sich beobachten und die Kornsubstanz ist zähflüssig geworden. Mit einer Mikronadel lassen sich äusserst leicht kleine Stückchen abtrennen. Lässt man die Körner ein trocknen und fügt nun vorsichtig etwas Wasser hinzu, so werden doch wieder tangentiale Schichten abgespalten.

Auffallend war die Tatsache, dass die kleinen Körner schon alle gequollen sein können, während die grösseren noch anisotrope Teile im Inneren aufweisen. Aus dem oben Gesagten geht aber deutlich hervor, dass dieser Befund mit dem geringeren Quellungsvermögen der inneren Schichten und dem homogeneren Bau des Kerns zusammenhängt <sup>1)</sup>.

Weil bei einer stärkeren Erhitzung immer mehr Lamellen angegriffen werden, bilden sich bei der Quellung in Wasser jetzt nur noch Blasen, deren Wand dünn ist und die sich deshalb in Falten legen.

f) Auf 200° erhitzte Körner lösen sich schnell und gänzlich in Wasser auf. Man sieht dabei ein Austreten gelber Substanzstreifen. Eine Abspaltung von tangentialen Schichten lässt sich aber jetzt nicht mehr beobachten. Sogar 75%-iger Alkohol ist für diese Körner ein starkes Quellungsmittel, was, wie immer, daraus hervorgeht, dass die Körner von aussen nach innen angegriffen werden. Der von den Mizellen geleistete Widerstand ist daher sehr gering geworden. Auch die resistentesten Lamellen haben sich weitgehend geändert, sodass der Unterschied zwischen der Substanz der resistenten und der nicht resistenten Lamellen verschwunden ist. Daher löst sich das auf 200° erhitzte Korn wie ein homogenes Gebilde. Ein Quellungsvermögen der Körner ist kaum mehr nachweisbar. Fig. 15 Taf. XVII lässt sehen, dass die Körner in 75%-igem Alkohol je eine Emulsion bilden, wobei zahlreiche Tröpfchen im Inneren jedes Korns sichtbar werden. Ich möchte nicht unterlassen, die Auf-

<sup>1)</sup> Da die Erhitzung 2 $\frac{1}{2}$  Stunden gedauert hat, müssen wir annehmen, dass die gesamte Stärkesubstanz die angegebene Temperatur angenommen hat.

merksamkeit auf die, die Tröpfchen begrenzenden Doppellinien zu lenken. Die Bedeutung dieser Linien haben wir auf S. 585 besprochen.

### B. Weizenstärke.

Grundsätzlich begegnen wir hier denselben Erscheinungen wie bei der Kartoffelstärke. So werden z.B. die auf 190° erhitzten Körner in Wasser völlig zu einem System umeinander geschachelter Säcke aufgespalten. Die auf 200° erhitzten Körner zeigen diese getrennten Hüllen nur in 75%-igem Alkohol. Weizenstärke erweist sich daher resistenter gegen trockene Erhitzung als Kartoffelstärke.

### C. *Batatas edulis*.

Erst bei der auf 190° erhitzten Stärke können die grossen Körner in Wasser eine oder zwei der peripheren Schichten abspalten. Scheinbar unveränderte Körner färben sich doch schon mit Kongorot an. Die auf 200° erhitzten Körner zeigen in verdünntem Alkohol Abspaltung aller Schichten. Bei 220° sind die Körner homogene Gebilde geworden, die in konzentriertem Alkohol keine optische Anisotropie mehr aufweisen.

D. Zu den Stärkearten, deren Körner in Wasser nach Rösten tangentiale Schichten abspalten, gehören ferner *Roggen*, *Phajus* und *Canna*.

### § 3. Stärkearten mit Schichten annähernd gleicher Resistenz.

Bei solchen Körnern lässt sich der Quellungsvorgang in Wasser nach Rösten nicht von den Stadien der Verkleisterung in Wasser unterscheiden. Es entsteht eine Blase, meistens unter Erweiterung der Kernhöhle (Fig. 51 und 52). Als Beispiele kann man die *Dieffenbachia*-, *Bananen*-, *Curcuma*-, *Maranta*-, *Mais*- und *Tapiokastärke*, nebst den kleinsten Körnern aller Stärkearten (S. 642), erwähnen. Auf Grund der bei den erhitzten Kartoffelstärkekörnern beobachteten Erscheinungen können wir schliessen, dass die genannten Arten in radialer Richtung homogener gebaut sind. Die „schwachen“ und resistenten Lamellen werden offenbar nahezu mit der gleichen Schnelligkeit angegriffen, sodass die Abspaltung tangentialer Schichten nicht möglich wird. Nur die *Maisstärke* stellt eine Übergangsform dar, weil man bei den auf 200° erhitzten Körnern in seltenen Fällen eine Abspaltung beobachten kann.

Nun ist es merkwürdig zu konstatieren, dass die nativen Weizenstärkekörner eine ganz undeutliche Schichtung aufweisen,

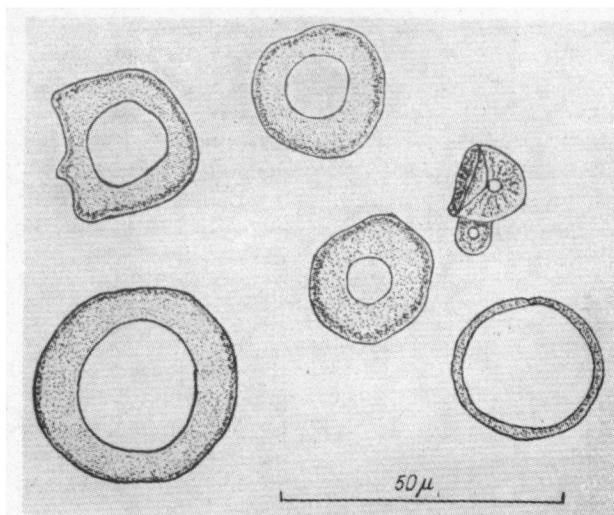


Fig. 51. Verschiedene Stadien der Quellung dextrinierter Tapiokastärkekörper in Wasser.

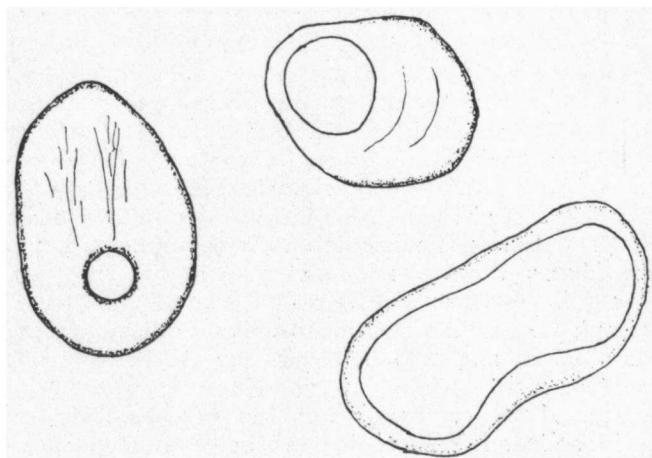


Fig. 52. Trocken erhitzte Marantastärkekörper, die in Wasser zu einer Blase quellen, ohne Abspaltung tangentialer Schichten.

während z.B. die Schichtung der Marantastärke genau so scharf ausgeprägt ist wie bei der Kartoffelstärke. Diese Tatsachen stimmen nicht zu den Angaben ZWIKKERS (279, 280). Nach diesem Forscher entsteht die Schichtung, indem sich während der Ruheperiode des Amyloplasten K- und Ca-Salze von Amylophosphorsäure an der Oberfläche anreichern. Kartoffelstärke enthält nur K, Weizenstärke nur Ca. Die K-Salze sind aber kapillaraktiver als die Ca-Salze. Daher wären die Schichten der Kartoffelstärke dichter, resistenter und deutlicher sichtbar als die der Weizenstärke.

Das geht aus meinen Versuchen aber nicht hervor.

## KAPITEL X.

### UNTERSUCHUNGEN MIT DEM MIKROMANIPULATOR IN ZUSAMMENHANG MIT DER FRAGE NACH DER KONSISTENZ DER STÄRKESUBSTANZ.

#### § 1. Methode.

In dieser Arbeit habe ich schon mehrmals die Gelegenheit gehabt, auf die Brauchbarkeit des Mikromanipulators hinzuweisen, wenn es sich darum handelt, verschiedene Probleme der Stärke in einfacher Weise zu lösen (S. 566, 582, 586, 609, 614, 622, 626; man siehe auch BADENHULZEN 4, 6, 7). Das von mir verwendete Instrument ist von SCHOUTEN (236) konstruiert worden und zeichnet sich durch eine besondere Zweckmässigkeit aus. Erstens kann man die, die Bewegungen der Nadeln regulierenden Schrauben alle zugleich mit einer Hand fassen. Zweitens wird die feuchte Kammer, in der man operiert, mit Öl verschlossen. Diese Einrichtung garantiert einerseits, dass die Mikrotröpfchen nicht austrocknen, während anderseits das Zittern der Nadeln wesentlich herabgesetzt wird. Bei genügender Übung des Forschers eignet sich das Instrument vorzüglich zu rascher Arbeit. Dieser Vorteil fällt besonders auf, wenn man Strukturen, die während der Quellung auftreten, untersuchen will.

Für die Untersuchung wähle man vorzugsweise flache, grosse Körner (*Canna*). Diese haben im Mikrotröpfchen wenig Bewegungsfreiheit. Kleine Objekte, wie das Weizenstärkekorn, lassen sich schwieriger mit der Mikronadel erfassen. Das Isolieren besorgt man am besten mit einer ösenförmigen Nadel, das Schneiden mit einem Mikromesserchen oder einer spitzen starken Nadel. Zu beachten ist, dass die Körner von einer genügenden Menge Wassers umgeben sein müssen. Der Versuch misslingt, meiner Erfahrung nach, wenn das Mikrotröpfchen zu klein wird, weil die Stärkesubstanz darauf weich zu werden pflegt. Diese Eigentümlichkeit, der ich während der Arbeit immer wieder begegnet bin, aber deren Erklärung zur Zeit recht

schwierig erscheint, veranlasst mich hier einige Befunde über die Konsistenz der Stärkesubstanz mitzuteilen (man siehe auch BADENHUIZEN 7).

### § 2. Über die Konsistenz der Stärkesubstanz.

A. Native trockene Stärkekörner sind nach FISCHER (55, 56) hart wie Glas. In Wasser gebracht werden sie weich. Man kann ihre Form dann durch Druck ändern. Nach Aufheben des Druckes nehmen sie wieder die ursprüngliche Form an <sup>1)</sup>.

Diese Beobachtungen stimmen zu den meinigen. Wenn man versucht, trockene *Canna*- oder *Kartoffel*-stärkekörner zu zerschneiden, so springen sie unter dem Mikromesser fort. Feuchte Körner dagegen lassen sich leicht zerschneiden. Die Bruchfläche ist unregelmässig ausgebildet. Die Substanz zeigt einen festen Zusammenhang. Deshalb sind die zerriebenen Körner deformiert und nicht zerbröckelt. Führt man den Schnitt nur durch einen Teil des Korns, so fügen sich die Stücke nach Wegnahme des Mikromessers sofort wieder zusammen.

Zerschneidet man ein Korn, das sich schon mit Kongorot färbt, aber sonst unverändert aussieht, so wird die Bruchfläche durch im Zickzack verlaufende Linien dargestellt. Es geht daraus hervor, dass die Elastizität der Kornsubstanz etwas zugenommen hat.

Etwas schwieriger ist es, dieselben Ergebnisse beim Weizenstärkekorn zu erhalten. Wichtig ist die Feststellung, dass bei günstiger Lage des Korns schon ein leichter Druck des Messers genügt, um die zwei linsenförmigen Hälften zu trennen <sup>2)</sup>. Sie sind nur wenig fest mit einander verbunden. Besieht man die Körner von der Seite mit Hilfe eines Polarisationsmikroskopes mit gekreuzten Nicols, so erhält man nach Drehen des Objektisches Bilder, die die Angaben von NIKOLAEFF und SCHULZ (181), dass die sogenannte Mittelplatte (a) sich fächerförmig verbreitert, nicht zu bestätigen vermögen (man siehe Fig. 3 und 4 meiner Arbeit, 4). Auch ist es nicht sicher, dass die „Mittelplatte“ aus radial orientierten Mizellen aufgebaut wird, denn sie bleibt in jedem Stand des Korns scharf sichtbar. Überdies tritt sie bei nach FISCHER (56) behandelter Weizenstärke wie eine schwarze Linie hervor. Ich habe auf S. 610 gezeigt, dass man es in einem solchen Falle mit einer Spalte zu tun hat.

<sup>1)</sup> Ich möchte hinzufügen, dass der Diameter des Korns doch meistens zugenommen hat. Die Substanz hat deshalb, neben elastische, auch plastische Eigenschaften.

<sup>2)</sup> Auch FRITZSCHE (66) beobachtete einmal, dass ein Weizenstärkekorn durch Deckglasdruck in zwei Hälften zerlegt wurde.

Meiner Meinung nach geht aus dem oben Gesagten nur hervor, dass die Mizellen des Weizenstärkekorns, auch wenn man letzteres von der Seite besieht, im Korn radial angeordnet sind und dass ihre Längsachse somit senkrecht zu den Hüllen steht <sup>1)</sup>). Der Bildungskern, der im Anfang punktförmig ist, hat später die Form einer Platte. Dasselbe gilt für die Roggenstärkekörner, nur sind diese etwas dicker.

B. ALSBERG (2), FREUNDLICH und NITZE (63) und HESS und RABINOWITSCH (91) fanden, dass die Blasenwand des in Wasser verkleisterten Stärkekorns sehr elastisch ist. Dasselbe geht aus meiner Fig. 38 hervor. Am schönsten lassen sich die native und die gequollene Stärkesubstanz in Bezug auf ihre Konsistenz bei einem partiell verkleisterten Korn vergleichen (Fig. 40). Die Blasen sind auch sofort nach ihrem Entstehen, und bei der Verkleisterungstemperatur, elastisch. Eine grosse Elastizität weisen ferner die in kaltem Wasser gequollenen zerriebenen Stärkekörner (Fig. 35) auf. Das Zerschneiden von in Wasser gequoller Stärkesubstanz ist deshalb ziemlich schwierig.

C. Viel leichter lassen sich die in Pyridin gequollenen Körner zerschneiden. Die Blasen sind weniger elastisch als wenn sie durch Wärmeverkleisterung entstanden wären. Auch nach Quellung in Phosphorsäure sind die Blasen nicht so elastisch und lassen sich nur wenig zwischen zwei Nadeln ausrecken, wobei sie bald zerreißen. Hieraus könnte man schliessen, dass die hohe Elastizität der Blasen vom Wasser bedingt wird.

D. Ein trocken auf 175° erhitztes Stärkekorn, das in Wasser tangentiale Schichten abgespalten hat, zeigt sich gleichfalls weniger elastisch als frisch verkleisterte Stärkesubstanz und lässt sich viel leichter zerschneiden. Das stimmt zu der Beobachtung, dass das Quellungsvermögen solcher Körner herabgesetzt ist (S. 647).

E. Die Quellungsbilder in Chromsäure weichen oft von denen in anderen Quellungsmitteln bedeutend ab. Sehr oft bleiben z.B. in Chromsäure die vorderen Teile der Stärkekörner, die sonst weniger resistent sind, am längsten erhalten. Wenn man ein Stärkekorn in einem Mikrotröpfchen Chromsäure isoliert, so stellt es sich heraus, dass es sehr hart geworden ist: das Mikromesser dringt nicht in die Substanz ein und man hebt das Deckglass auf. Die Chromsäure ruft somit auch andere als Quellungserscheinungen hervor, etwa eine Oxydation, wodurch besonders das Quellungsvermögen herabgesetzt wird. Deshalb

<sup>1)</sup> Dasselbe gilt für alle Stärkearten.

werden in Chromsäure oft tangentiale Schichten abgespalten und bleibt die optische Anisotropie sehr lange erhalten.

F. Blasen, die während einiger Wochen in Wasser, in dem sich Mikroorganismen entwickelt hatten, belassen waren, sehen unverändert aus und haben nur schärfere Konturen bekommen. Bei Erhitzung lösen sie sich in Wasser (S. 620). Sie färben sich nicht mit Jod (Taf. XIV, Fig. 2). Sie lassen sich sehr leicht zerschneiden und haben ihre Elastizität völlig eingebüßt. Wahrscheinlich ist hier Syneräse aufgetreten <sup>1)</sup> und wurde die Substanz etwas hydrolysiert.

G. Schon PAYEN (189) gibt an, dass das Jod der Quellung von Stärkekörnern widerstrebt. BLOEMENDAL (22) beobachtet, dass die Jodstärke zwar nach Erhitzung unverändert aussieht, aber die Körner jetzt schon durch einen leichten Druck auseinanderfallen. Ich fand, in Einklang mit diesen Beobachtungen, dass die Jodstärkekörner hart und schwieriger zu zerschneiden als die nativen Körner sind. Färbt man die Blasen mit Jod, so brechen sie nach Deckglasdruck oft entzwei und sehen aus wie Eierschalen; die Elastizität ist verschwunden und die Substanz ist spröde geworden.

H. Die Stärkesubstanz wird nach Einwirkung von verdünnten Säuren (A. MEYER 158, SJOSTROM 241, GALLAY und BELL (68) oder Speichel (v. MOHL 165) sehr spröde. Wenn man versucht, ein mit Salzsäure behandeltes Korn („HCl-Skelett“) zu zerschneiden, so zersplittert es (Fig. 2).

### § 3. Der Einfluss des Eintrocknens auf die Konsistenz.

In der Literatur habe ich in Bezug auf dieses Thema nur bei FISCHER (55) einen einzigen Versuch, der zugleich die unten zu besprechenden Erscheinungen am besten illustriert, finden können. Viele Farbstoffe werden nicht von den Inulin- oder Calciumphosphat-Sphäriten aufgenommen. FISCHER beobachtete aber, dass beim Eintrocknen der Sphärokristalle der Farbstoff plötzlich aufgenommen wird, während er nach erneutem Zusatz von Wasser wieder austritt.

Wenn man mit dem Mikromanipulator arbeitet, so fällt die Erscheinung der Konsistenzänderung beim Eintrocknen von selbst auf. Es sei mir gestattet einige meiner Versuche, deren theoretische Deutung aber sehr schwierig ist, zu beschreiben.

A. Am auffallendsten tritt die Konsistenzänderung bei den

<sup>1)</sup> Ein Kleister scheidet schon nach wenigen Stunden Wasser aus (OSTWALD 185).

spröden HCl-Skeletten hervor. Beim Verdunsten des Mikrotröpfchens, in dem man ein Skelett isoliert hat, wird die Substanz allmählich weicher und jede Struktur verschwindet. Enthält das Mikrotröpfchen etwas Kongorot, so wird dieser Farbstoff zuletzt von der Substanz völlig aufgenommen und das Korn sieht rot aus. Die Substanz lässt sich jetzt sehr leicht zerschneiden, zersplittert nicht mehr und gleicht in der Konsistenz dem gequollenen Gelatin. Bringt man mittels einer ösenförmigen Nadel etwas Wasser um das Korn, so wird es sofort wieder farblos. Die ursprünglichen Strukturen (Schichtung) kommen aber nicht zurück, das Korn behält seine unregelmässige Form und zeigt Spalten. Es stellt sich somit heraus, dass das Quellungsvermögen den HCl-Skeletten nicht ganz und gar abgesprochen werden kann. Die Quellung ist aber gering und die Körner weisen noch immer eine deutliche, sei es schwächere, Anisotropie, und ein scharfes Polarisationskreuz, auf.

Man kan den Versuch auch auf einem Objektträger ausführen. Nach dem Austrocknen bilden die Skelette eine weiche Masse. Safranin, Orcein, Kongorot oder Gentianaviolett, die zuvor die Skelette nicht färbten, werden jetzt intensiv aufgenommen.

Die Skelette werden von Jod nur schwach bräunlich angefärbt. Es ist aber eine altbekannte Tatsache, dass gefärbte Körner nach Austrocknung und Zusatz von Wasser wieder eine blaue Farbe erlangen (W. NÄGELI 175, de VRIES 262, BüTSCHLI 27, A. MEYER 158, BLOEMENDAL 22) <sup>1)</sup>). Auch nach Eintrocknen mit Jod wird die Substanz weich. Bemerkenswert ist die schon von de VRIES (262) beobachtete Tatsache, dass zuerst die inneren Schichten sich blau färben. Man findet daher Körner mit einem blauen Kern, während andere gänzlich blau sind. Da beim Eintrocknen alle Schichten, die bei den Skeletten meistens getrennt erscheinen, mit einander verklebt sind, werden bei der Quellung die inneren Schichten durch die stärkere Quellung der äusseren etwas auseinandergezogen.

NÄGELI (171) hat beobachtet, dass die Substanz der mit Jod eingetrockneten Skelette sich nach Befeuchtung mit Wasser wie eine blaue Wolke lösen kann. Offenbar beruht die Rückkehr der blauen Farbe in diesem Falle auf einer Dispersion der Substanz. Letztere wird durch Deckglasdruck gefördert. Nach Aufheben des Druckes sieht man blaue Streifen, die einen

<sup>1)</sup> Dieselbe Erscheinung tritt auf, wenn man die Skelette in Wasser kocht, oder wenn man Quellungsmittel, wie  $H_2SO_4$  und  $Ca(NO_3)_2$ , hinzufügt.

kupferfarbigen Rest zurücklassen, austreten. Nach Eintrocknen dieses Restes und Zufügung von Wasser wird alles gelöst.

Ein blau gefärbtes Korn, das dem Druck entkommen war und gequollen aussah, wurde entfärbt, zerfiel und löste sich. Das Verschwinden der blauen Farbe lässt sich leicht durch das Übermass von Wasser erklären.

Sehr merkwürdig war die folgende Beobachtung. Wird ein mit Jod gefärbtes Stärkeskelett in einem Mikrotröpfchen isoliert, so wird es sofort dunkelbraun und schliesslich kohlschwarz. Man kann jetzt nicht sagen, dass es nicht von Wasser umringt ist <sup>1)</sup>, sondern höchstens, dass der Tropfen zu wenig Wasser enthält. Aus diesem Versuch geht deutlich hervor, dass die Änderung der Substanz schon einsetzt, wenn sie von ganz wenig Wasser umgeben ist. Mit Hilfe von Farbstoffen sieht man, dass die Flüssigkeit dann kräftig eingesaugt wird. Bringt man das Korn jetzt wieder in Wasser, so löst es sich zu einem blauen Fleckchen.

Die Skelette sind durch eine Abnahme der Hydratation gekennzeichnet (SJOSTROM 241). Deshalb nimmt auch das Quellungsvermögen ab, während die Verkleisterungstemperatur steigt. Nach SAMEC und JENCIC (229) und GALLAY und BELL (68) hat ferner eine Verkleinerung der Teilchen stattgefunden. Beim Eintrocknen und auch wenn man die Skelette in Wasser kocht, quellen sie nur ganz wenig auf. Tatsächlich haben kleinere Teilchen eine geringere Quellung zur Folge (siehe S. 662). Wie die Dispersion zustande kommt, lässt sich nicht sagen, ebenso wenig, welche Rolle das Jod oder das HCl, das nach WIEGEL und SCHÜLER (271) von der Stärkesubstanz kräftig an den OH-Gruppen adsorbiert wird, beim Eintrocknen spielen. Wir wissen nur, dass der Mizellarverband bei kürzeren Ketten lockerer ist (K. H. MEYER 162) und dass das Jod, besonders in konzentrierten Lösungen, die Stärkesubstanz peptisiert (BERCZELLER und WASTL 16).

B. Native Kartoffelstärke wird beim Verdunsten des Mikrotröpfchens ganz weich und macht den Eindruck einer plastischen Masse. Sie lässt sich jetzt sehr leicht zerschneiden.

Lässt man Weizenstärkekörner auf einem mit Eiweiss-Glyzerin eingeriebenen Objektträger eintrocknen, so werden sie außerordentlich weich <sup>2)</sup>. Fügt man aufs neue Wasser hinzu, so nimmt die Elastizität der Kornsubstanz wieder zu. Es ist somit deutlich, dass das aufgenommene Wasser der nativen Stärkesubstanz ihre elastischen Eigenschaften verleiht.

Denselben Befund machte ich bei *Cannastärkekörnern*. Im weichen Zustand ist überdies der Widerstand, den die Körner

<sup>1)</sup> Das Korn zersplittert noch immer nach Berührung mit dem Mikromesser.

<sup>2)</sup> Das Eiweiss-Glyzerin hält etwas Wasser fest, wodurch völliges Austrocknen verhindert wird.

Quellungsmitteln gegenüber leisten, viel geringer.

Nach STAUDINGER (246) hängen die Festigkeit und die Elastizität mit der Länge der fadenförmigen Moleküle zusammen. Wir haben aber gesehen, dass auch das Wasser bei der Bestimmung dieser Eigenschaften eine bedeutende Rolle spielt. Nach VAN DER HOEVE (93, 94) kommt den Kittstellen der Mizellen eine grosse Bedeutung zu, weil sie die Verkleisterung verhindern. Sie besitzen konkrete Wassermäntel. Dieses abnorme Wasser in den Kapillaren spielt eine Rolle bei der Verkittung der Mizellen. Es zeigt Volums-Elastizität, d.h. die Flüssigkeit hat das Vermögen, dauernd Spannungen aufzunehmen. Die Kittkraft beruht auf dieser Volums-Elastizität und der Grenzflächenspannung an den Mizellen. Wir können uns nun vorstellen, dass bei Verdunsten des freien Wassers beide abnehmen. Dann wird aber die Kittkraft geringer und das Mizellargefüge gelockert. Dadurch wird jedenfalls der Quellungsdrang grösser.

C. Schliesslich möchte ich noch die folgenden Versuche erwähnen.

a) Trocken auf 175° oder 180° erhitze Stärkekörner, die in Wasser nach der auf S. 633 besprochenen Weise auseinandergefallen sind, verlieren beim Eintrocknen ihre elastischen Eigenschaften. Mit einer Mikronadel lassen sich sehr leicht Stücke von der gelatinösen Masse abtrennen.

b) Dasselbe gilt für in Pyridin gequollene Kartoffelstärkekörner.

c) Wenn man ein *Cannastärkekorn* in einem Mikrotröpfchen Chromsäure isoliert, so quillt es auf und es kommt eine schöne Blöckchenstruktur zum Vorschein, die wieder unsichtbar wird, wenn man das Körn aus der Chromsäure in ein Mikrotröpfchen Wasser überträgt. Man kann das Korn in der ösenförmigen Nadel nur dann dem Deckglas entlang verschleppen, wenn eine genügende Menge Wassers gegen das Deckglas kondensiert ist. Wenn letzteres nicht der Fall ist, so wird das Korn weich und von der Nadel verschmiert und wird eine weitere Strukturuntersuchung unmöglich.

d) Die blasenförmigen Teile eines, einige Wochen alten Kartoffelkleisters färben sich nicht mehr mit Jod (Taf. XIV, Fig. 2). Nach Verdunsten der Flüssigkeit auf dem Objekträger werden die Blasen weich und vielfach dispergiert. Befeuchtet man das Präparat jetzt wieder mit Wasser, so entsteht in den Blasen eine schöne, blaue Farbe, während übrigens im Präparat viele blaue Flecke sichtbar sind.

e) Bei der Färbung der Amyloplasten von *Pellonia* mit Säurefuchsin (STRASBURGER 250) gelingt das Auswaschen des Farbstoffes aus den Stärkekörnern oft schlecht. Meiner Erfahrung nach gelingt es immer gut, wenn man den Schnitt einen Augenblick eintrocknen lässt.

In diesen Fällen sind die Verhältnisse aber komplizierter und weniger übersichtlich als bei der nativen Stärke.

## KAPITEL XI.

### ÜBER DEN CHEMISCH EINHEITLICHEN BAU DES STÄRKEKORNS.

Viele Forscher haben die Existenz von zwei chemisch verschiedenen Substanzen im Stärkekorn angenommen. Diese Annahme gründet sich meistens auf zwei Tatsachen: a) Bei der Verkleisterung entsteht eine Blase, während ein Teil der Substanz löslich wird; b) Wenn man die Stärkekörner mit verdünntem HCl oder mit Speichel behandelt, bleiben unter Lösung eines Teiles der Substanz „Skelette“ zurück. Man konstatiert deshalb, dass sich eine lösliche und eine unlösliche Substanz im Stärkekorn befinden würden, und hat diese Substanzen mit verschiedenen Namen belegt (Sammelreferat 5, S. 295). MAQUENNE nennt sie *Amylose* und *Amylopektin*. Die meisten Forscher denken sich das Amylopektin in einer Aussenmembran angehäuft (S. 570). Nach TANRET (254) verkittet die Amylose die Amylopektinteilchen.

SAMEC und HAERDTL (228) glauben die Existenz der genannten Substanzen durch Elektro-Desintegration direkt beweisen zu können. Sie ordnen die Stärkearten nach abnehmendem Amylopektingehalt und finden dann die folgende Reihe: Kartoffel — Maranta — Tapioka — Curcuma — Weizen — Mais — Reis. Wenn man die Arten nach zunehmender Resistenz anordnet, findet man ungefähr dieselbe Reihe. Das stimmt also nicht zu der häufig verkündigten Meinung, dass eine grössere Menge Amylopektin eine höhere Resistenz bedeutet.

Aus meinen Beobachtungen geht hervor, dass das Amylopektin und die Amylose in allen Schichten gleichmässig verteilt sein müssen. In allen Schichten sind die gleichen Erscheinungen zu sehen und keine davon deutet auf einen in chemischem Sinne heterogenen Bau des Stärkekorns. Ich möchte in diesem Kapitel untersuchen, wie dieser Befund mit den chemischen und kolloidchemischen Angaben in Einklang zu bringen ist.

Über die verwirrenden Angaben von MAQUENNE und ROUX hat schon SCHOEN (235) in einem ausgezeichneten kritischen Referate berichtet. Leider nimmt SCHOEN die Existenz einer besonderen Hülle an und berechnet deren Dicke aus der Menge „Amylocellulose“ (S. 569). Nach ROUX (218) würde man die

„Amylocellulose“ durch Retrogradation einer Stärkelösung erhalten. Sie wäre im nativen Korn vorgebildet und leistete der Verzuckerung durch Malzextrakt einen grossen Widerstand. Die retrogradierte Substanz wurde bei  $120^{\circ}$  mit Wasser und darauf bei  $56^{\circ}$  mit Malzextrakt behandelt. Es blieb dann ein horniges Produkt, das sich erst bei  $155^{\circ}$  in Wasser löste, zurück. Später haben MAQUENNE und ROUX (147) diese Substanz „Amylose“ genannt.

Nun ist es wahrscheinlicher, dass diese „Amylocellulose“ ein Umwandlungsprodukt der Stärkesubstanz ist, als dass sie eine besondere, chemisch definierte Substanz wäre, und zwar auf Grund der folgenden Versuche von DUCLAUX (44). Wenn er einen 5-6%-igen Kleister mit Malzextrakt behandelt, so bleibt auf dem Filter „Amylocellulose“ zurück. Ein solcher Stoff wird aber nicht von einem 3%-igen Kleister geliefert und wäre somit löslich geworden. In diesem Falle kann man aber nicht mehr von „Amylocellulose“ reden. Aus dem Filtrat des 6%-igen Kleisters scheidet sich eine Substanz mit denselben Eigenschaften wie die auf dem Filter zurückgebliebene ab. Die Amylocellulose könnte somit aufs neue entstehen. Versucht man sie mit kochendem Wasser aufzulösen, so bleibt ein Rest zurück, der sich noch viel schwieriger lösen lässt.

Von DE VRIES (262) wird angegeben, dass die HCl-Skelette sich in kochendem Wasser bis auf einen strukturlosen Rest auflösen. ZWIKKER (280) bemerkt nachdrücklich, dass durch Kochen der Stärkesubstanz in Wasser der Dispersitätsgrad abnimmt. Auf S. 608 wurde die Resistenz erhöhung durch Warmwasserbehandlung besprochen. Wir haben es hier offenbar mit einem allgemeinen Prinzip zu tun, und es ist einleuchtend, dass Substanzen wie die „Amycellulose“ absolut fiktiv sind. Aus diesem Grund ist die Berechnung von SCHOEN falsch.

Es sei hinzugefügt, dass auch in anderer Weise die Resistenz der Stärkesubstanz erhöht werden kann, man siehe z.B. S. 607. Wenn man Stärke abwechselnd einige Male löst und die Lösung ausfriert, so bleibt nach SYNIEWSKI (251) ein unlöslicher Rest zurück. An der Luft getrocknete Amylose oder getrocknetes Amylopektin sind in Wasser unlöslich geworden (GRUZEWSKA 74). Lösliche Stärkesubstanz wird nach Trocknen oder Ausfrieren unlöslich (MALFITANO und CATOIRE 144, STAUDINGER und HUSEMANN 248). Dasselbe gilt für die mit Alkohol aus einer Lösung präzipitierte Stärke. POLAK und TYCHOWSKI (196) sehen hierin den Beweis, dass die Stärke aus zwei Substanzen aufgebaut

wird. Richtiger scheint mir der Schluss, dass eine Reaggregation stattgefunden hat (BAIRD, HAWORTH und HIRST 9).

Merkwürdig ist die Tatsache, dass die Stärke bei sehr starkem Trocknen löslich wird (MALFITANO und MOSCHKOFF 143, SAMEC 226). WEICHSEL (265) findet bei während einiger Monate über  $P_2O_5$  getrockneter Kartoffelstärke ähnliche wie die von mir bei der auf 170° erhitzen Stärke beschriebenen Erscheinungen (S. 648). Das Röntgenspektrum wird dann amorph (KATZ 110). In diesen Fällen ist an eine Abnahme der Teilchengröße zu denken. Das amorphe Spektrum entsteht, indem die Anzahl der zusammenwirkenden Flächen zu klein wird, um scharfe Interferenzen hervorzurufen (NARAY-SZABO 177). Man schliesst aus diesen Beobachtungen ferner, dass das Wasser wie Kristallwasser strukturell beim Aufbau beteiligt ist (MEYER, HOPF und MARK 164, SAMEC 226, KATZ und DERKSEN 114). Wenn man bedenkt, dass bei kürzeren Ketten die Kohäsion geringer ist und leicht von dem Quellungsdrang — Hydratation — überwunden wird (KOETS und KRUYT 126), so werden die Erscheinungen beim Trocknen und beim Rösten deutlicher.

Schon MAQUENNE (146) bemerkte, dass die Unterschiede zwischen der Amylose und dem Amylopektin — die man sich beide als Gemische homologer Substanzen denken muss — sehr gering sind <sup>1)</sup>. Nach HANES (79) sind beide durch Übergänge verbunden. Das Amylopektin würde nur eine stärkere Aggregation zeigen, während die Makromoleküle der Amylose weniger fest gebunden und stärker hydratisiert wären. Dasselbe findet HIRST (zitiert nach HANES) für die azetylierten Produkte. Die Amylose und das Amylopektin haben dasselbe Adsorptionsvermögen für Eiweißstoffe (HOLMBERGH 95). Beide weisen das gleiche Röntgendiagramm auf (KATZ und v. ITALLIE 118).

Viele Forscher lehnen die Existenz von zwei chemisch verschiedenen Substanzen ab und nehmen eine Substanz mit verschiedenen Modifikationen an (MASCHKE 150, STRASBURGER 249, A. MEYER 158, BLOEMENDAL 22, REICHERT 206). Die Unterschiede zwischen den Modifikationen schreibt man Verschiedenheiten im Wassergehalt (A. MEYER 158, BLOEMENDAL 22, VAN DE SANDE-BAKHUYZEN 231, HANES 79), oder Verschiedenheiten in Dichte (EDWARDS 48, KABSCH 105, DE VRIES 262, MAUCH 153) zu. Die ursprünglichen Namen von A. MEYER:  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylose, sind hier üblich. Die Angabe von TAYLOR und IDDLES (256), dass die Eigenschaften der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylose „markedly different“ sind, kommt uns etwas übertrieben vor.

Die HCl-Skelette würden infolge der Lösung der  $\beta$ -Amylose entstehen, wobei die  $\alpha$ -Amylose zurückbleibe. Die Ausbeute ist grösser, je nach dem man die Körner länger in der Salzsäure belässt. Offenbar verwandelt sich die  $\beta$ -Amylose in die  $\alpha$ -

<sup>1)</sup> Schon in 1863 machte NÄGELI (172) diese Bemerkung in Bezug auf die „Granulose“ und die „Zellulose“.

Amylose. BLOEMENDAL schliesst daher mit Recht, dass die  $\alpha$ -Amylose nicht im nativen Korn anwesend zu sein braucht. Nach TAYLOR und SCHOCH (257) würde die Kartoffelstärke in der Tat nur aus  $\beta$ -Amylose zusammengesetzt sein. Leider werden aber verschiedene Produkte mit denselben Namen bezeichnet, wie aus dem Folgenden hervorgeht.

Zuvor möchte ich an die auf S. 629 beschriebene Bildung der Blasenwand erinnern, sowie an die Tatsache, dass man bei den einzelnen Körnern — je nach der Kraft der Einwirkung — bestimmte Endzustände der Verkleisterung findet. Wenn man auf die Resistenzunterschiede der einzelnen Körner und der Stärkearten achtet, so ist es deutlich, dass verschiedene Reagenzien, oder besser gesagt, Methoden zur Verkleisterung, immer wieder ein ganz anderes Resultat hervorrufen müssen. Es hängt nur davon ab, in welchem Masse die Kornsubstanz dispergiert und die Blase herangewachsen ist, ob man eine grössere oder kleinere Menge „Amylopektin“ findet. Da auch die Vorgeschichte der Stärke wegen der verschiedenen Reinigungsprozesse in der Fabrik eine Rolle spielt <sup>1)</sup>, enthält man sogar bei Anwendung einer und derselben Methode nicht immer dieselben Ergebnisse (FABRE und PÈNAU 50). Nach BALDWIN (10) variiert das Verhältnis der zwei Fraktionen je nach dem verwendeten Quellungsmittel. Auch seine Methode, die sich auf das Ausfrieren einer Stärkelösung gründet, ist aber, wie wir oben gesehen haben, nicht einwandfrei. Bei den verschiedenen Arten findet man verschiedene Prozentsätze (TANRET 254). Beim Zermahlen der Stärkekörner enthält die Lösung nach TANRET Amylopektin, nach WEICHSEL (265) Amylose. Zerreibt man nur während einer kurzen Zeit, so ist die Ausbeute an „Amylopektin“ grösser als wenn man die Behandlung während längerer Zeit fortsetzt (TAYLOR und SCHOCH 257). FREUDENBERG (60) bemerkt, dass es sich bei allen Trennungsmethoden immer wieder herausstellt, dass keine scharfe Grenze zwischen den beiden angeblichen Bestandteilen besteht.

Diese Zitate mögen genügen, um die Unsicherheit solcher Angaben hervorzuheben. Sie wurde schon mehrere Male betont (REYCHLER 210, SCHOEN 235, REICH und DAMANSKY 204). Dennoch begegnet man immer wieder der Auffassung einer Amylopektinhülle, die jetzt auch von meinen Beobachtungen mit dem Mikroskop in Abrede gestellt worden ist. Zum Überfluss habe

<sup>1)</sup> Die Bedeutung der Elektrolyte bleibe hier unbesprochen.

ich in der nächsten Tabelle für die Kartoffelstärke noch einmal die in der Literatur angegebenen Prozentsätze zusammengestellt (man siehe auch SAMEC 221).

TABELLE III.

Amylose <sup>1)</sup> %	Amylopektin <sup>1)</sup> %	Methode	Autoren
16	84	Ausfrieren	BALDWIN (10)
17	83	Elektrodialyse	SAMEC (221)
17	83	Kochen mit einer methylalkoholischen HCl-Lösung	ECKERT und MARZIN (47)
25	75	Dekantieren eines 2-3%igen Kleisters bei 50°	VON PRZYLECKI und DOBROWOLSKA (198)
30-40	70-60	Verkleisterung bei 80° in einer NaCl-Lösung	SHERMAN und BAKER (240)
55-60	45-40	Verkleistern mit NaOH	GRUZEWSKA (75)
64	36	Einwirkung von Malzamylasen	VAN KLINKENBERG (125)
66,6	34,4	Ausfrieren	LING und NANJI (138)
80-85-90-92	20-15-10-8	Einwirkung von Malzextrakt	MAQUENNE und ROUX (147, 148)
84,1	15,9	Zermahlen. Verkleistern mit NH <sub>4</sub> CNS	TAYLOR und BECKMANN (255) TAYLOR und IDLES (256)

Nach SAMEC (221) ist der Phosphor im Amylopektin esterartig gebunden und verdankt das Amylopektin dem P-Gehalt seine verkleisternden Eigenschaften. Die Amylose würde den P entbehren. Auf S. 645 haben wir schon gesehen, dass die Erscheinungen beim Wachstum des Stärkekorns mit dieser Vorstellung schwer in Einklang zu bringen sind. Man begegnet aber weiteren Widersprüchen.

Die Amylose-Fraktion enthält bisweilen gleichviel P, oft sogar mehr, als das Amylopektin (LING und NANJI 138, TAYLOR und IDLES 256, KARRER 106). Die Stärke wird durch Oxydation löslich ohne P-Verlust (SAMEC 225). Nach SAMEC (222) hängt ferner die Resistenz gegen den Angriff diastatischer Fermente mit dem P-Gehalt zusammen. Nach dem Zerreissen der Körner werden sie aber schnell von der Diastase hydrolysiert (WEICHSEL 265). Der P-Gehalt steht weder zu der Viskosität (ZWIKKER 280, KARRER und KRAUS 107, BAIRD, HAWORTH und HIRST 9), noch zu der Menge Amylopektin (CZURDA 37) im gleichen Verhältnis. Nach KERB (124) und POSTERNAK (197) liefern die Stärkearten aus Knollen, usw. bei der Hydrolyse Hexosemonophosphorsäure. Die Gra-

<sup>1)</sup> Diese Namen werden nicht von allen in der Tabelle genannten Forschern angewendet.

mineenstärke würde aber nach POSTERNAK (197) und MEYER und BRENTANO (163) den P nicht chemisch gebunden enthalten, sondern ein Gemisch mit Phosphatiden darstellen <sup>1)</sup>. Die Angabe, dass die Viskosität einer Stärkelösung abnimmt, wenn sie mit Amylo-phosphatase behandelt wird (WALDSCHMIDT-LEITZ und MEYER 263) braucht durchaus nicht mit der Abspaltung des Phosphors zusammenzuhängen (HANES 79). Neulich wurde von MYRBÄCK und AHLBORG (166) auf Grund eines Studiums des P-Gehaltes der Dextrine gezeigt, dass Phosphorsäure-Kohlehydratkomplexe in der Stärke nicht existieren.

Ich möchte daher mit BEYERINCK (19) und FREUDENBERG (60) die Rolle des Phosphors weniger hoch anschlagen, als SAMEC das getan hat. Man findet dieses Element sehr gleichmäßig im ganzen Korn verbreitet (FREUDENBERG 60, TAYLOR und SCHOCH 257). Weil grosse Körner relativ weniger P als kleine enthalten (FERNBACH 52), ist es deutlich, dass eine stöchiometrische Beziehung zum Stärkemolekül nicht bestehen kann, wie auch von SCHOEN (235) und HAWORTH (88) bemerkt wurde. Die Annahme von HANES (79), dass der P als Aggregationszentrum dienen könnte, ist wohl sehr hypothetisch. Man betrachtet den P daher am besten wie eine Verunreinigung, die der Stärke beigemischt ist (KARRER und KRAUS 107, VAN DER HOEVE 93, REICH und DAMANSKY 204).

Besonders REICH und DAMANSKY (204, 205) haben in der letzten Zeit die chemische Homogenität des Stärkekorns verteidigt. Nach diesen Forschern wird das Korn nur aus einer „substance fondamentale de l'amidon naturel“, die sie „amylogène“ nennen, aufgebaut. Dieses „amylogène“ würde zwei OH-Gruppen pro Glukoseeinheit enthalten und wäre mit dem Amylopektin identisch. Aus der Grundsubstanz bildet sich — wahrscheinlich durch Hydrolyse — das „amidon“, das mit der Amylose zu vergleichen sei und drei OH-Gruppen pro  $C_6H_{10}O_5$ -Gruppe enthält. Weil das Einführen neuer Namen unerwünscht ist, behalten wir vielleicht besser die alten bei, aber mit dieser Einschränkung, dass die Amylose nicht im Korn vorgebildet ist. Ihrer Bildung geht immer eine Quellung der Grundsubstanz voran.

Die Substanzen wurden durch ihre Azetate isoliert und identifiziert, wobei eine wenig einschneidende Methode zur Veresterung die völlige Rückverwandlung in die ursprüngliche Substanz möglich machte. Es stellte sich heraus, dass nur das nach SAMEC bereitete Amylopektin gänzlich aus

<sup>1)</sup> Einige Bemerkungen zu den Unterschieden zwischen Gramineen- und anderen Stärkearten findet man in meinem Sammelreferat 5, S. 304 u.f.

„amylogène“ bestand, während die nach anderen Angaben hergestellten Amylopektine Gemische von „amylogène“ und „amidon“ darstellten. Behandelte man das SAMECSche Amylopektin während einer halben Stunde mit Wasser von 90°, so enthielt es nur noch 63% „amylogène“. Es sei hinzugefügt, dass die Amylose nach VAN DER HOEVE (93) nur die peptisierte Stärkesubstanz darstellen würde.

Meiner Ansicht nach stimmt diese Auffassung am besten mit den mikroskopischen Befunden und mit der Entstehungsweise des Stärkekorns. Sie wurde schon in 1885 von DE VRIES (262) auf Grund eines Studiums der HCl-Skelette verteidigt.

Für die Erklärung einer „gewachsenen Struktur“ gibt es nach KATZ und DERKSEN (115) drei Möglichkeiten: a) Die Kittkraft der Mizellen; b) Die Raumbeschränkung einer als Membranen verteilten Zwischensubstanz; c) Die Wirkung einer Aussenmembran. Weil die beiden letzten Möglichkeiten durch meine Arbeit hinfällig geworden sind, so bleibt uns nur die erste übrig. Ein Aufbau aus Mizellen wird heute von den meisten Forschein angenommen. Nur nach STAUDINGER (245) sind die Moleküle nicht durch spezielle Gitterkräfte gebunden. Seine Versuche sind aber nicht einwandfrei (man siehe z.B. Mc BAIN und SCOTT 155). Es ist bewiesen, dass die Moleküle einen starken Assoziationsdrang aufweisen. Dass aber die zu einem Netzwerk verflochtenen Mizellen, abhängig von den Bedingungen während der Ausscheidung, verschiedener Dicke (bis zum molekularen Durchmesser herab) sein können, kommt mir sehr wahrscheinlich vor.

Die Vorstellung, dass die Mizellen von der Pflanze in einem Zwangszustand vereinigt werden (VAN DER HOEVE, BUNGENBERG DE JONG und KRUYT 94) schliesst sich der in dieser Arbeit entwickelten Auffassung am besten an. Bei der Wiederverkleisterung retrogradierter Stärke stellt es sich heraus, dass die zur Verkleisterung benötigte Temperatur um etwa 20° und am meisten bei den resistentesten Arten, wie Maranta, abgenommen hat und jetzt für alle Arten die gleiche ist (KATZ und DERKSEN 115). Unterschiede in der Resistenz können deshalb auf physikalisch-chemische Strukturverschiedenheiten — Ablagerung und Kittkraft der Mizellen — zurückgeführt werden. Die Mizellen sind innerlich hydratisiert. Wahrscheinlich wird die seitliche Kohäsion der Moleküle von der wechselseitigen Adsorption des Hydrationswassers an den OH-Gruppen bedingt, wobei man die C-OH-Gruppen wie Dipole betrachtet (KOETS und KRUYT 126). Wenn man die Stärke mit der Zellulose vergleicht, so erklärt die relative Kürze ihrer Ketten die grössere Hydrationskapazität.

Man versteht jetzt z.B., wie es möglich ist, dass bei der

mechanischen Beschädigung die Stärkesubstanz aufquillt. Die tangentiale Quellung muss erfolgen, weil die Mizellen in den Hüllen radiär gerichtet liegen. Durch die anfängliche intermizellare Quellung werden sie notwendigerweise in tangentialer Richtung auseinander gedrängt. Wenn die permutoide (intramizellare) Quellung, die nach KOETS und KRUYT (226) erst am Ende anfängt, einsetzt, bekommt die Blasenwand vielleicht die Konstruktion einer „brush-heap“ (SEIFRIZ 239). Letztere ist nicht starr, sondern erlaubt Verschiebungen, während die Elastizität beibehalten bleibt. Eine ausführliche Besprechung würde aber den Rahmen dieser Arbeit überschreiten.

Die Moleküle der Stärke sind Ketten ungleicher Länge und enthalten nur  $\alpha$ -glukosidisch gebundene Pyranoseringe, wie von MEYER c.s. (164), FREUDENBERG c.s. (61) und HAWORTH (88) dargelegt wurde. Diese Ketten sind deshalb nicht gestreckt. Ob sie im Zickzack verlaufen (MEYER c.s. 164), oder ob sie vielleicht die Form einer Spirale haben (HANES 79), bleibt vorläufig unentschieden.

Nach FREUDENBERG (60) sind die Stärkemoleküle stärker „geknäult“ und sind die Gitterkräfte schwächer als bei der Zellulose. Das stimmt zu den Angaben, nach denen die Stärkemoleküle schon von den ultravioletten Strahlen (MASSOL 152, BIELECKI und WURMSER 20, SAMEC 223), den Röntgenstrahlen (COLWELL und RUSS 32), den Ultraschallwellen (SZALAY 253), der stillen Entladung (LÖB 142) und angeblich von den polarisierten Lichtstrahlen (BALY und SEMMENS 11, 12, man siehe aber NEILSON JONES 178), abgebrochen werden.

Diese Befunde machen es deutlich, warum die Ausbreitung von Stärkederivaten in einer flachen Schicht nicht gelingt (ADAM 1). Sie erklären auch, dass alle Versuche zur Orientierung der Teilchen fehlschlagen (MEYER c.s. 164, DERKSEN und KATZ 42, NARAY-SZABO 176, HAWORTH 88, MAY und GRAF 154). Ich selbst habe, hierbei freundlichst von Herrn Dr. J. R. KATZ unterstützt, zu diesem Zwecke viele Versuche angestellt. Wir müssen aber schliessen, dass ein Faserdiagramm der Stärke auf diesem Wege nicht zu erlangen ist, sodass sich der Elementarkörper vorläufig nicht mit Sicherheit bestimmen lässt. Auch über die Grösse der Teilchen sind wir nicht unterrichtet, weil die osmometrischen Bestimmungen aussichtslos sind (TRAUBE 258, OTT 187, BERL und KUNZE 17, HANES 79).

In wie weit „Vernährungseffekte“ (K. H. MEYER 162), Verzweigungen (STAUDINGER und EILERS 247), oder „Verknotungen“ (FREUDENBERG, BOPPEL und MEYER-DELIUS 62) der Moleküle zu einem Netzwerk (MEYER und BRENTANO 163) eine Rolle spielen, bleibe zukünftigen Untersuchungen vorbehalten. Der Zweck

dieser Übersicht war nur, die Übereinstimmung zwischen meinen mikroskopischen Beobachtungen und den heutigen chemischen und kolloidchemischen Untersuchungen zu zeigen.

**Bemerkung.** Während der Drucklegung dieser Arbeit erschien eine Arbeit von WIELER (274), die ich nicht mehr berücksichtigen konnte. Meine Auffassung tritt in der vorliegenden Arbeit deutlich hervor. Es sei hier nur bemerkt, dass ich in meinem Sammelreferat (5) keine Einwände gegen die WIELERSCHE Auffassung erhoben und nur seine Arbeit zitiert habe. Noch weniger habe ich die Sphäritnatur der Stärkekörner in Abrede gestellt (man siehe S. 311 meines Sammelreferates). Die WIELERSCHE Arbeit beweist, dass ich im Bezug auf die Problematik der Stärke nicht zu pessimistisch gesehen habe.

### ZUSAMMENFASSUNG.

Als das Hauptergebnis dieser Arbeit ist, kurz gefasst, das Folgende zu betrachten.

1. Das Stärkekorn stellt ein System einen Bildungskern umringender Hüllen (Schichten) aus Stärkesubstanz dar. Diese Schichten sind alle vollkommen gleichwertig, eine besondere Aussenmembran ist nicht anwesend. Jede Schicht ist aus einer Anzahl Lamellen zusammengesetzt.

2. Die Lamellen innerhalb einer Schicht quellen immer zusammen auf. Dabei gehen die Lamellen, die weitlumige Intermizellarräume haben, voran. Die übrigen Lamellen können dann zusammen in mehr oder weniger regelmässig ausgebildete Bruchstücke auseinandergezerrt werden. Das Stärkekorn ist aber nicht aus präformierten „Waben“ oder „Blöckchen“ aufgebaut, sondern die Schichten weisen in tangentialer Richtung einen homogenen Bau auf.

3. Das Wachstum des Stärkekorns geschieht durch Apposition. Die aufgelagerten Schichten enthalten Überreste des Amyloplasten, die der Stärkesubstanz als Verunreinigungen beigemischt sind. Das Mizellargefüge ändert sich nicht während des Wachstums. Die kleinen Körner haben einen homogeneren Bau als die grossen. Auch der Kern eines grossen Korns ist homogener als die Peripherie gebaut.

4. Während des Wachstums werden in jeder Schicht zuerst Lamellen eines festeren Baues und später Lamellen, die weitlumige Intermizellarräume haben, abgesetzt. Der Wassergehalt der zweitgenannten Lamellenart ist grösser.

5. In Übereinstimmung mit ihrem homogenen Bau benehmen sich die Schichten bei der Verkleisterung alle in derselben Weise. Im Anfang quellen alle zugleich in tangentialer Richtung

auf. Durch diese tangentiale Quellung, die für die peripheren Schichten am grössten ist, entstehen Risse im Korn. Alle Schichten sind beim Aufbau der Blasenwand beteiligt. Deshalb werden die inneren am meisten auseinandergezogen und der Dispersion am ersten ausgesetzt. Die vielfach beobachtete Resistenzzunahme nach der Peripherie zu ist nur scheinbar. Ein Innendruck spielt bei der Blasenbildung keine Rolle.

6. Auch das Studium anderer Erscheinungen, wie z.B. der Röstdextrine, bestätigt die Gleichwertigkeit aller Schichten.

7. Ablagerung und Zusammenfügung der Mizellen sind bei den verschiedenen Körnern und Kornteilen verschieden und zwar infolge ungleicher Tätigkeit der Amyloplasten.

8. Wir müssen das Stärkekorn als ein chemisch homogen gebautes Gebilde betrachten, wie übrigens auch von den rezenten chemischen Arbeiten bestätigt wird.

### LITERATURVERZEICHNIS.

1. ADAM, N. K., 1937. Molecular Forces, Orientation and Surface Films. In: *Perspectives in Biochemistry*. Needham and Green: Cambridge, Univ. Press., S. 89. — 2. ALSBERG, C. L., 1926. Studies upon Starch. *Ind. Eng. Chem.* 18, S. 190. — 3. —— and E. E. PERRY, 1924. The Effect of Grinding upon Starch and Starchpastes. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 22, S. 60.
4. BAEDENHUIZEN JR., N. P., 1936. Weitere Beobachtungen über die Blöckchenstruktur der Stärkekörner. *Z. physik. Ch. (A)*, 175, S. 383. — 5. ——, 1937. Die Struktur des Stärkekorns (Sammelreferat) *Prot.* 28, S. 293. — 6. ——, 1937. Untersuchungen über die sogenannte Blöckchenstruktur der Stärkekörner. *Prot.* 29, S. 246. — 7. ——, 1938. The structure and consistency of starch grains, as revealed by micromanipulations. *Chronica Botanica* 4, S. 123. — 8. BAILY, W., 1876. On the Optical Properties of Starch. *Phil. Mag.* S. 123. — 9. BAIRD, D. K., W. N. HAWORTH und E. L. HIRST, 1935. The Molecular Size of Amylose and the Relationship between Amylose and Starch. *J. Chem. Soc.*, S. 1201. — 10. BALDWIN, M. E., 1930. Separation and Properties of the two Main Components of Potato Starch. *J. Am. Chem. Soc.* 52, S. 2907. — 11. BAILY, E. C. C. und E. S. SEMMENS, 1925. The Selective Photochemical Action of Polarised Light. I. The Hydrolysis of Starch. *Proc. Roy. Soc. London* 97, S. 250. — 12. ——, 1925. Selective Action of Polarised Light upon Starch Grains. *Nature* 116, S. 817. — 13. BAUMANN, K., 1899. Nachweis von Maisstärke im Weizenmehl. *Z. Nahr. und Genussm.* 2, S. 27. — 14. BÉCHAMP, A., 1854. Nouvelles études sur l'amidon. *C. R.* 39, S. 653. — 15. BENECKE, W. und L. JOST, 1923. *Pflanzenphysiologie*. 4. Auflage. Jena: Fischer. Tl. I, S. 256. — 16. BERCZELLER, L. und H. WASTL, 1924. Über Farbe und Dispersitätsgrad. *Bioch. Z.* 144, S. 170. — 17. BERL, E. und W. C. KUNZE, 1935. Zur Kenntnis der Stärkenitrate. *Ann.* 520, S. 270. — 18. BEYERINCK, M. W., 1912. De bouw der zetmeelkorrel. *Proc. Kon. Ak. Amsterdam* 20, S. 1252. — 19. ——, 1915. Gekristalliseerd zetmeel. *Proc. Kon. Ak. Amsterdam* 24, S. 240. — 20. BIELECKI, J. und R. WURMSER, 1912. Action des rayons ultraviolets sur l'amidon. *C. R.* 154, S. 1429. — 21. BINZ, A., 1892. Beiträge zur Morphologie und Entstehungsweise der Stärkekörner. *Flora (n. R.)* 51, S. 34. — 22. BLOEMENDAL, W. H., 1906. *Bijdragen tot de kennis van zetmeel*.

- Pharm. Weekbl. 43, S. 1249. — 23. BROWN, H. T. und J. HERON, 1879. Beiträge zur Geschichte der Stärke und der Verwandlungen derselben. Ann. 199, S. 165. Siehe auch: J. Chem. Soc. 35, S. 596. — 24. BRUKNER, B., 1884. Beiträge zur genaueren Kenntnis der chemischen Beschaffenheit der Stärkekörner. Sitz.-ber. Kais. Ak. Wiss. Wien 88, S. 1239. — 25. BUSCALIONI, L., 1891. Sulla struttura del granuli d'amido del mais. Nuovo Giorn. Bot. Ital., S. 45. — 26. BÜRSCHLI, O., 1897. Über den feineren Bau der Stärkekörner. Verh. Naturh.-Med. Ver. Heidelberg (n. F.) 5, S. 89. — 27. —, 1898. Untersuchungen über Strukturen. Leipzig: Engelmann. — 28. —, 1903. Untersuchungen über Amylose und amyloseartige Körper. Verh. Naturh.-Med. Ver. Heidelberg (n. F.) 7, S. 419.
29. CAESAR, G. V., 1932. Consistency Changes in Starch Pastes. Ind. Eng. Chem. 24, S. 1432. — 30. CAVENTOU, J. B., 1826. Recherches chimiques sur l'Amidon et les diverses substances féculantes du commerce. Ann. Chim. et Phys. 31, S. 337. — 31. CLASSEN, A., 1897. Zur Kenntnis des Amyloforms und des Glutols. Chem. Centr.-bl. 68 (I), S. 395. — 32. COLWELL, H. A. und S. RUSS, 1911—12. The Conversion of Starch into Dextrin by X-Rays. Proc. Phys. Soc. London 24, S. 217. — 33. CORRENS, C., 1892. Zur Kenntnis der inneren Struktur der vegetabilischen Zellmembranen. Jahrb. wiss. Bot. 23, S. 331. — 34. CORVAISIER, H. le, 1937. Hydrolysis of Barley Starch According to the Nature of Barley. Chem. Abstr. 31, S. 3320. — 35. CRAMER, C., 1858. Über das Verhalten des Kupferoxydammoniaks zur Pflanzenzellmembran, zu Stärke, Inulin, zum Zellkern und zum Primordialschlauch. Vierteljahrsschr. Naturforsch. Ges. Zürich 3, S. 1. — 36. CROSS, C. F. und E. J. BEVAN, 1909. Das Molekular- und das Lösungsvolumen von kolloidalen Kohlehydraten. Ber. 42, S. 2198. — 37. CZURDA, V., 1929. Morphologie und Physiologie des Agenstärkekorns. Beih. bot. Centr.-bl. 45 (I), S. 97.
38. DEANE, Diskussion bei J. J. FIELD. — 39. DELFFS, 1860. Über das Verhalten der zerriebenen Stärkekörner gegen kaltes Wasser. Ann. Phys. und Chem. 109, S. 648. — 40. DENNISTON, R. H., 1903. The Structure of the Starch Grain. Transact. Wisc. Ac. Sc. Arts and Letters, 14, S. 527. — 41. —, 1907. The Growth and Organization of the Starch Grain. Transact. Wisc. Ac. Sc. Arts and Letters 15 (II), S. 664. — 42. DERKSEN, J. C. und J. R. KATZ, 1932. Röntgenspektrographische Beobachtungen über das Gelatinieren von Stärkesolen. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 51, S. 523. — 43. DIPPEL, L., 1898. Das Mikroskop und seine Anwendung. Braunschweig: Vieweg u. Sohn. — 44. DUCLAUX, E., 1894. De la réaction de l'iode sur l'amidon. (Revue critique). Ann. Inst. Past. 8, S. 863. — 45. —, 1895. Sur la nutrition intra-cellulaire. Ann. Inst. Past. 9, S. 836.
46. EBERDT, O., 1891. Beiträge zur Entstehungsgeschichte der Stärke. Jahrb. wiss. Bot. 22, S. 293. — 47. ECKERT, A. und A. MARZIN, 1932. Über Stärke. J. prakt. Ch. (n. F.) 133, S. 110. — 48. EDWARDS, Diskussion bei J. J. FIELD. — 49. EKENSTAM, ALF AF, 1936. Über die Cellulose-Lösungen in Mineralsäuren. Diss. Lund, S. 53.
50. FABRE, R. und H. PÈNAU, 1923. Recherches sur les fermentes amyloytiques. J. pharm. et chim. (7) 28, S. 289. — 51. FAMINTZIN, 1869. Über Amylumartige Gebilde des kohlensauren Kalkes. Verh. Naturh.-Med. Ver. Heidelberg 5, S. 18. — 52. FERNBACH, M. A., 1904. Quelques observations sur la composition de l'amidon de pomme de terre. C. R. 138, S. 428. — 53. FIELD, J., 1928. Specific Rotation and Phosphate Content of Cold-Water-Soluble Fractions of Ground Corn and Wheat Starches. Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 25, S. 711. — 54. FIELD, J. J., 1854—55. On the Structure of the Starch-Granule. Pharm. J. and Trans. 14, S. 253. — 55. FISCHER, H., 1902. Über

- Inulin, sein Verhalten ausserhalb und innerhalb der Pflanze, nebst Bemerkungen über den Bau der geschichteten Stärkekörner. Cohn's Beitr. zur Biol. der Pflanzen 8, S. 53. — 56. —, 1903. Mikrophotogramme von Inulinsphäriten und Stärkekörnern. Ber. bot. Ges. 21, S. 107. — 57. —, 1905. Über die kolloidale Natur der Stärkekörner und ihr Verhalten gegen Farbstoffe. Beih. bot. Centr.-bl. 18, S. 409. — 58. —, 1908. Zur Färbungstheorie. Z. physik. Ch. 63, S. 480. — 59. FLÜCKIGER, F. A., 1861. Über die Löslichkeit der Stärke. Wittsteins Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. 10, S. 40. — 60. FREUDENBERG, K., 1936. Fortschritte auf dem Gebiete der Polysaccharidchemie II. Stärke. Chem. Zeit. 60, S. 853, 875. — 61. —, W. KUHN, W. DÜRR, F. BOLTZ und G. STEINBRUNN, 1930. Die Hydrolyse der Polysaccharide. Ber. 63, S. 1510. — 62. —, H. BOPPEL und M. MEYER-DELUS, 1938. Beobachtungen an der Stärke. Naturwiss. 26, S. 123. — 63. FREUNDLICH, H. und H. NITZE, 1927. Über die Viskosität und Fließelastizität von Stärkekleister. Koll. Z. 41, S. 206. — 64. FREY-WYSSLING, A., 1936. Der Aufbau der pflanzlichen Zellwände. Prot. 25, S. 261. — 65. FRIESE, H. und F. A. SMITH, 1928. Zur Kenntnis der Kartoffelstärke. Ber. 61, S. 1975. — 66. FRITZSCHE, J., 1834. Über das Amylum. Ann. Phys. und Chem. 32, S. 129.
67. GALLAY, W. und A. C. BELL, 1936. The Viscosity of Corn Starch Pastes. Can. J. Res. 14 (B), S. 360. — 68. —, 1936. The Effect of Acid Modification on Some Properties of Starch Pastes. Can. J. Res. 14 (B), S. 381. — 69. GASTINE, G., 1906. Sur un nouveau procédé d'analyse microscopique des farines et la recherche du riz dans les farines de blé. C. R. 142, S. 1207. — 70. GILLIS, J., 1921. Interprétation des propriétés optiques des grains d'amidon en lumière polarisée. Bull. Soc. Chim. Belg. 30, S. 114. — 71. GÖPPELSRÖDER, F., 1863. Vorläufige Notiz über eine, die Jodstärke-Reaktion maskierende Eigenschaft gewisser unorganischer Substanzen. Ann. Phys. und Chem. 119, S. 57. — 72. GREGER, J., 1927. Bemerkungen über das Rhodankobalt als mikrochemisches Reagenz. Bioch. Z. 185, S. 438. — 73. GRUNDY, 1854—55. On the Structure of the Starch Granule. Pharm. J. and Trans. 14, S. 446. — 74. GRUZEWSKA, Z., 1911. Quelques propriétés caractéristiques de l'amylase et de l'amyopectine. C. R. 152, S. 785. — 75. —, 1912. Contribution à l'étude de l'amidon. I L'amylase et l'amyopectine. La séparation des deux constituants du grain d'amidon et leurs principaux caractères. J. Phys. et Path. gén. 14, S. 7. — 76. —, 1912. Contribution à l'étude de l'amidon. II Hydrolyse de l'amidon et de ses constituants par le suc pancréatique du chien et par  $H_2O_2$ . J. Phys. et Path. gén. 14, S. 32. — 77. GUIBOURT, M., 1828. Extrait d'un Mémoire sur l'amidon. Ann. Chim. et Phys. 39, S. 183.
78. HALLER, R., 1927. Beiträge zur Kenntnis der Färbung des Stärkekorns. Koll. Z. 41, S. 81. — 79. HANES, CH. S., 1937. The Action of Amylases in Relation to the Structure of Starch and its Metabolism in the Plant. New Phytol. 36, S. 101, 189. — 80. HANSON, E. A. und J. R. KATZ, 1934. Über Versuche, die gewachsene Struktur des Stärkekorns mikroskopisch sichtbar zu machen, besonders an linternierter Stärke. Z. physik. Ch. (A) 168, S. 339. — 81. —, 1934. Weitere Versuche, die gewachsene Struktur des Stärkekorns mikroskopisch sichtbar zu machen. Z. physik. Ch. (A) 169, S. 135. — 82. HÄRDTL, H., 1933. Amylopektin als Nährstoff der Pilze. Bioch. Z. 267, S. 6. — 83. HARTIG, TH., 1855. Über den Bau des Stärkemehls. Bot. Zeit. 13, S. 905. — 84. —, 1856. Nachtrag zur Abhandlung: Über den Bau des Stärkemehls. Bot. Zeit. 14, S. 349. — 85. HARZ, C. O., 1898. Über Jodstärke. Sitz. ber. ges. Morph. und Phys. München 14, S. 127. — 86. —, 1904. Jodparaffinöl, ein neues Mikroreagens und Einbettungsmittel. Z. wiss. Mikr. 21, S. 25. — 87. —, 1906. Amylum, Amylodextrine und Erythrodextrine in

- ihrem Verhalten gegen Chromsäure. *Beih. bot. Centr.-bl.* 19, S. 45. — 88. HAWORTH, W. N., 1935. The Molecular Structure of Carbohydrates. *J. Soc. Chem. Ind.* 54, S. 859. — 89. HENNEBERG, W., 1926. Handbuch der Gärungsbakteriologie. Berlin: Parey. *Bd. I*, S. 582. — 90. HENNEMAN, I. PH., 1929. Bijdrage tot de kennis der hydrophiele gelen. *Diss. Leiden.* — 91. HESS, K. und B. RABINOWITSCH, 1933. Kinematographische Analyse im Dunkelfeld unter Verwendung des Mikromanipulators I. Über den Mechanismus der Quellung bei Zellulosefasern, Stärkekörnern und ähnlichen Gebilden. *Koll. Z.* 64, S. 257. — 92. — und F. A. SMITH, 1929. Zur Kenntnis der Kartoffelstärke II. *Ber.* 62, S. 1619. — 93. HOEVE, J. A. VAN DER, 1930. Verstijfseling van aardappelmeel. *Diss. Utrecht.* — 94. —, H. G. BUNGENBERG DE JONG und H. R. KRUYT, 1934. Kapillarelektrische Ladung und Hydratation als Zustandsvariablen der hydrophilen Gele: Die Verkleisterung der Kartoffelstärke. *Koll. Beih.* 39, S. 105. — 95. HOLMBERGH, O., 1933. Über die Adsorption von  $\alpha$ -Amylase. *Bioch. Z.* 266, S. 203. — 96. HOROWICZ, Z., 1933. Untersuchungen über die Bindung der Biokolloide. XIV. Mitt. Adsorption von Stärke auf verschiedenen Emulsionsoberflächen. *Bioch. Z.* 257, S. 344. — 97. HUSS, H., 1924. Untersuchungen über die Quellung der Stärkekörner. *Arkiv. f. Bot.* 18 (Nr. 8), S. 1.
98. JACOBY, M., 1919. Über den vermeintlichen Abbau der Stärke durch Formaldehyd. *Ber.* 52, S. 558. — 99. —, W. v. KAUFMANN, A. LEWITE und H. SALLINGER, 1920. Über die angebliche Spaltung der Stärke durch Formaldehyd. *Ber.* 53 (I), S. 681. — 100. JACQUELAINE, V. A., 1840. Mémoire sur la féculle. *Ann. Chim. et Phys.* 73, S. 167. — 101. JESSEN, C., 1859. Über die Löslichkeit der Stärke. *Ann. Phys. und Chem.* 106, S. 497. — 102. —, 1860. Über die Löslichkeit der Stärke. *Ann. Phys. und Chem.* 109, S. 361. — 103. —, 1864. Über die Löslichkeit der Stärke. *Ann. Phys. und Chem.* 122, S. 482. — 104. —, 1868. Bestandtheile und Zerlegung der Stärkemehlkörner. *J. prakt. Ch.* 105, S. 65.
105. KABSCH, W., 1863. Über die Löslichkeit des Stärkemehls und sein Verhalten zum polarisierten Licht. *Z. anal. Ch.* 2, S. 216. Siehe auch C. JESSEN, 1864. — 106. KARRER, P., 1932. Bemerkungen zur Kritik M. Samec's. *Helv.* 15, S. 48. — 107. — und E. v. KRAUSS, 1929. Polysaccharide XXXX. Beitrag zur physikalischen Struktur der Stärke. *Helv.* 12, S. 1144. — 108. KATZ, J. R., 1915. Is de verstijfeling een evenwichtsproces, dat door de massawerkingswet beheerscht wordt? *Proc. Kon. Ak. Amsterdam* 23, S. 1150. — 109. —, 1917. Het oudbakken worden van het brood in verband met het vraagstuk van den nachtarbeid der bakkers. *Diss. Amsterdam.* Siehe auch 111. — 110. —, 1924. Die Bedeutung der Röntgenspektrographie für die Quellungsprobleme. *Phys. Z.* 25, S. 659. — 111. —, 1928. Gelatinization and Retrogradation of Starch in Relation to the Problem of Bread Staling. In: R. P. WALTON, S. 100. — 112. —, 1932. Über die Wärmeverkleisterung als Grenzprozess und die Bedeutung dieser Tatsache für die Beurteilung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Verkleisterungstemperatur. *Z. physik. Ch. (A)* 158, S. 346. — 113. —, 1934. Dextrine (British Gum) Formed by Heating Dry Starch. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 53, S. 555. — 114. — und J. C. DERKSEN, 1930. Über die Änderungen im Röntgenspektrum der Stärkepräparate beim Trocknen. *Z. physik. Ch. (A)* 150, S. 100. — 115. —, 1934. Wiederverkleisterung des retrogradierten Stärkekleisters (im Zusammenhang mit der Frage der gewachsenen Struktur des Stärkekorns). *Z. physik. Ch. (A)* 168, S. 334. — 116. — und E. A. HANSON, 1932. Über eine Quellungshemmende gewachsene Struktur im Stärkekorn, welche bei der Verkleisterung zerstört wird. *Rec. Trav.*

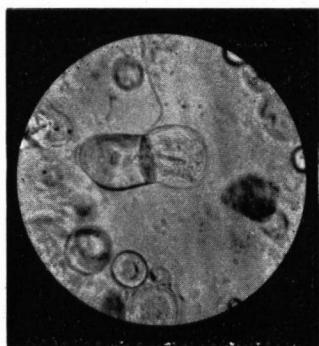


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

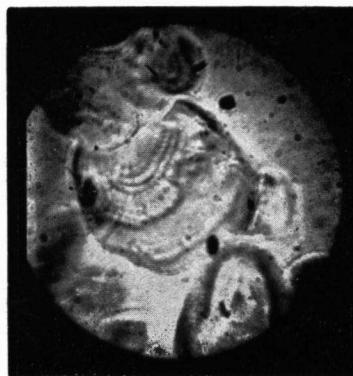


Fig. 4.

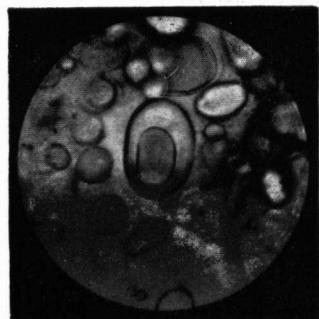


Fig. 5.

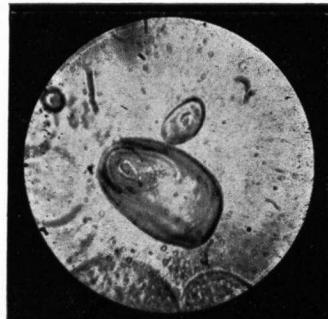


Fig. 6.



Fig. 7.

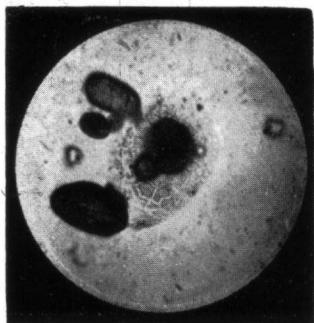


Fig. 8.

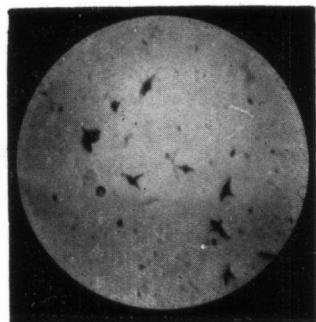


Fig. 9.

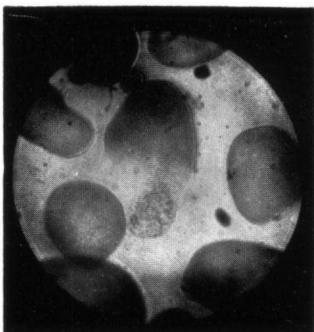


Fig. 10.

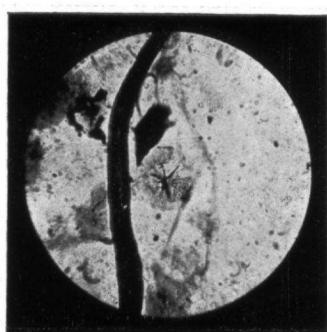


Fig. 11.



Fig. 12.

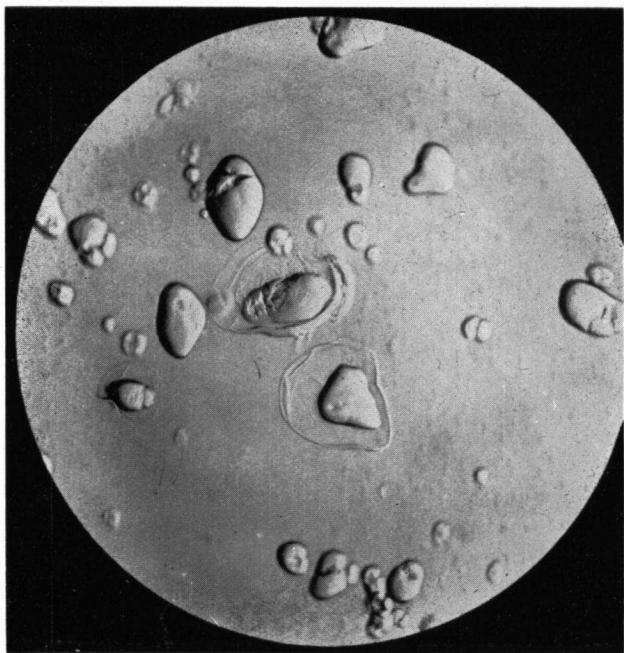


Fig. 13.

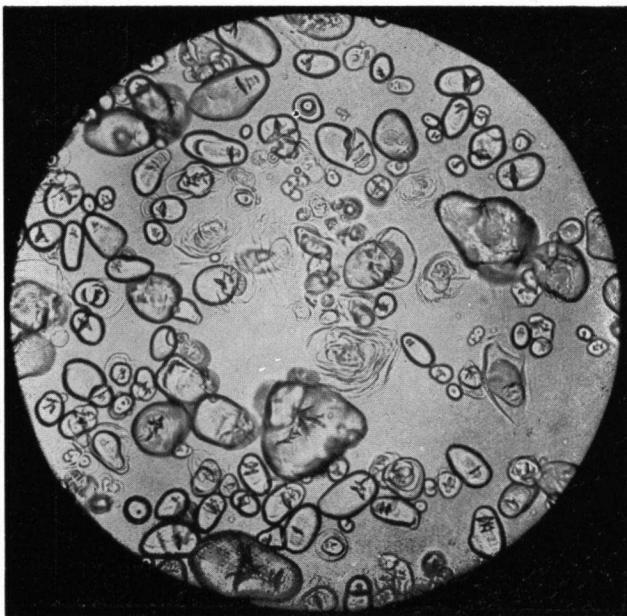


Fig. 14.

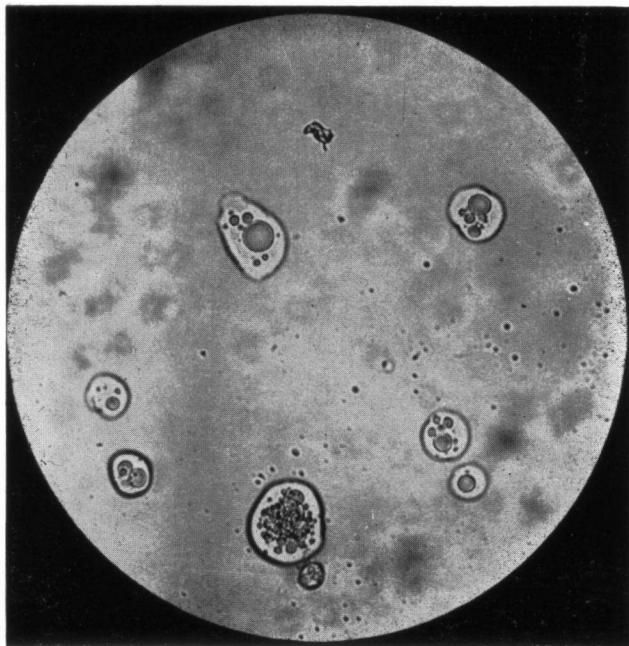


Fig. 15.

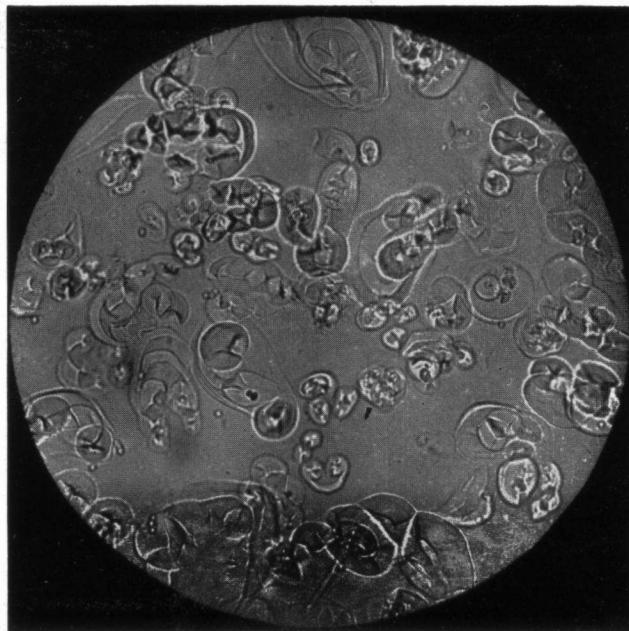


Fig. 16.

- Chim. Pays-Bas 51, S. 1207. — 117. —, 1934. Über die scharfe untere Temperaturgrenze der Verkleisterung und ihre Variabilität bei den einzelnen Körnern eines Stärkemusters. Z. physik. Ch. (A) 168, S. 321. — 118. — und Th. B. v. ITALIE, 1931. Röntgenspektren der beiden Stärkebestandteile: Amylopektin und Amylose. Z. physik. Ch. (A) 155, S. 199. — 119. —, 1933. Die Verkleisterung verschiedener nativer Stärkearten mit viel Wasser, vergleichend untersucht. Z. physik. Ch. (A) 166, S. 27. — 120. — und L. M. RIENTSMAN, 1930. Erster und zweiter Grad der Verkleisterung. Z. physik. Ch. (A) 150, S. 67. — 121. KAUFMANN, W. v., 1917. Über die Reaktion der Stärke mit Formaldehyd und über die angeblichen diastatischen Eigenschaften des Formaldehyds. Ber. 50, S. 198. — 122 — und A. LEWITE, 1919. Über die Natur der Lösungen von Stärke in Formalin und die quantitative Rückverwandlung von Formalin Stärke in Stärke, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis des Farbenton von Jodlösungen. Ber. 52, S. 616. — 123. KAVCIC, J., 1930. Über Kartoffelstärke aus verschiedenen Varietäten von Solanum tuberosum. Koll. Beih. 30, S. 406. — 124. KERB, J., 1919. Über eine Verbindung der Stärke mit Phosphorsäure. Bioch. Z. 100, S. 3. — 125. KLINKENBERG, G. A. VAN, 1932. Über die Spezifität der Amylasen. II Die enzymatische Analyse von Stärke und Glykogen. Z. physiol. Ch. 212, S. 173. Siehe auch G. A. v. KLINKENBERG, Diss. Utrecht, 1931. — 126. KOETS, P. und H. R. KRUYT, 1938. Bemerkungen über die Hydratation hydrophiler Kolloide, insbesondere der polymeren Kohlenhydrate. Koll. Z. 82, S. 315. — 127. KOLKWITZ, R., 1899. Ref. über O. BÜTSCHLI, Untersuchungen über Strukturen (siehe 27). Bot. Zeit. 57 (II), S. 260. — 128. KONINGSBERGER, J. C., 1891. Bijdrage tot de kennis der zetmeelvorming bij de Angiospermen. Diss. Utrecht. — 129. KRABBE, G., 1890. Untersuchungen über das Diastaseferment unter spezieller Berücksichtigung seiner Wirkung auf Stärkekörper innerhalb der Pflanze. Jahrb. wiss. Bot. 21, S. 520. — 130. KRAEMER, H., 1902. Structure of the Starch Grain. Bot. Gaz. 34, S. 341. — 131. —, 1905. Further Observations on the Structure of the Starch Grain. Bot. Gaz. 40, S. 305. — 132. KUHLA, 1899. Ref. über J. H. SALTER (siehe 220). Bot. Zeit. 57 (II), S. 74.
133. LEEUWENHOEK, A. v., 1718. Send-Brieven. Bd. IV, S. 235. Brief, dat. 22 Juni 1716. Delft: Adr. Beman. — 134. LEITGEB, H., 1888. Über Sphärite. Mitt. Bot. Inst. Graz, S. 257. — 135. LENZ, W., 1909. Ein neues Untersuchungsverfahren für Stärkekörper und eine mikrochemische Unterscheidung der Roggen- und Weizenstärke. Arb. Pharm. Inst. Univ. Berlin 7, S. 223. — 136. LEFESCHKIN, W. W., 1921. Etudes sur les réactions chimiques pendant le gonflement de l'amidon dans l'eau chaude. Bull. Soc. Bot. Genève 13, S. 40. — 137. —, 1925. Über die Stärkequellung in lebenden und toten Zellen. Ber. bot. Ges. 43, S. 16. — 138. LING, A. R. und D. R. NANJ, 1923. Studies on Starch. Part I. The Nature of Polymerised Amylose and of Amylopectin. J. Chem. Soc. 123, S. 2666. — 139. —, 1925. Studies on Starch. Part II. The Constitution of Polymerised Amylose, Amylopectin, and their Derivatives. J. Chem. Soc. 127, S. 629. — 140. LINSEBAUER, K., 1935. Mikroskopische Studien über den Verkleisterungsprozess. Beih. bot. Centr.-bl. 53, S. 172. — 141. LLOYD, H., 1911. The Adsorption of Some Substances by Starches. J. Am. Chem. Soc. 33, S. 1213. — 142. LÖB, W., 1912. Über das Verhalten der Stärke unter dem Einfluss der stillen Entladung. Bioch. Z. 46, S. 121.
143. MALFITANO, G. und A. MOSCHKOFF, 1912. Sur la dextrinisation par dessiccation. C. R. 154, S. 443. — 144. — und M. CATOIRE, 1923. Solubilité et insolubilité de l'amidon. C. R. 177, S. 1309. — 145. MANGELS, C. E. und C. H. BALLY, 1933. Relation of Concentration to Action of Gelatinizing

- Agents on Starch. *J. Am. Chem. Soc.* 55, S. 1981. — 146. MAQUENNE, L., 1908. Observations sur la note de Mme GRUZEWSKA. *C. R.* 146, S. 542. — 147. — und E. Roux, 1906. Recherches sur l'amidon et sa saccharification diastasique. *Ann. Chim. et Phys.* (8) 9, S. 179. — 148. —, 1906. Influence de la réaction du milieu sur l'activité de l'amylase et la composition des empois saccharifiés. *C. R.* 142, S. 124. — 149. MARTIN, A. G. C., 1852. On the Amylum Grains of the Potatoe. *Phil. Mag.* (4) 3, S. 277. — 150. MASCHKE, O., 1852. Über die Amylonbläschen des Weizenkorns. *J. prakt. Ch.* 56, S. 400. — 151. —, 1854. Einige Beobachtungen über lösliches und unlösliches Amylon, über Moosstärke und Leicom. *J. prakt. Ch.* 61, S. 1. — 152. MASSOL, L., 1912. Action des rayons ultra-violets sur l'amidon. *C. R.* 154, S. 1429. — 153. MAUCH, R., 1902. Über die Quellung und Lösung der Stärke durch Chloralhydrat und den Einfluss des Chloralhydrats auf die Verzögerung oder das Ausbleiben der Jodstärkereaktion. *Arch. der Pharm.* 240, S. 166. — 154. MAY, F. und L. GRAF, 1936. Zur Struktur tierischer und pflanzlicher Polysaccharide. *Z. f. Biol.* 97, S. 167. — 155. Mc BAIN, J. W. und D. A. SCOTT, 1936. Micellar Structure as Related to Cellulose. *Ind. Eng. Chem.* 28, S. 470. — 156. MEYER, A., 1886. Über Stärkekörner, welche sich mit Jod roth färben. *Ber. bot. Ges.* 4, S. 337. — 157. —, 1887. Über die Struktur der Stärkekörner. *Pharm. Zeit.* 32, S. 332. — 158. —, 1895. Untersuchungen über die Stärkekörner. Jena: Fischer. — 159. —, 1896. Kritisches Referat über O. BüTSCHLI. *Bot. Zeit.* 54 (II), S. 328. — 160. —, 1913. Beiträge zur Kenntnis der Gallerten, besonders der Stärkegallerten. *Koll. Beih.* 5, S. 1. — 161. —, 1920. Morphologische und physiologische Analyse der Zelle der Pflanzen und Tiere. Jena: Fischer. — 162. MEYER, K. H., 1929. Die Chemie der Micelle und ihre Anwendung auf biochemische und biologische Probleme. *Bioch. Z.* 208, S. 1. — 163. — und W. BRENTANO, 1936. Recherches sur l'amidon de maïs. *C. R. Soc. phys. et d'hist. nat. Genève* 53, S. 111. — 164. —, H. HOPFF und H. MARK, 1929. Ein Beitrag zur Konstitution der Stärke. *Ber.* 62, S. 1103. — 165. MOHL, H. v., 1859. Über den vorgeblichen Gehalt der Stärkekörner an Cellulose. *Bot. Zeit.* 17, S. 225. — 166. MYRBÄCK, K. und K. AHLBORG, 1938. The Constitution of Dextrin and Starch. The Phosphorus Content of Dextrin. *Chem. Abstr.* 32, S. 384.
167. NAGAI, K., 1926. Ultramicroscopic Studies on the Fermentation Process of Starch. *Ber. ges. Physiol.* 35, S. 18. — 168. NÄGELI, C. v., 1858. Die Stärkekörner. Zürich: Schulthess. — 169. —, 1862. Über die crystallähnlichen Proteinkörper und ihre Verschiedenheit von wahren Crystallen. *Sitz.-ber. Ak. Wiss. München* (II), S. 120. — 170. —, 1863. Über die Reaction von Jod auf Stärkekörner und Zellmembranen. *Sitz.-ber. Ak. Wiss. München* (I) S. 161, 483. — 171. —, 1863. Über die chemische Zusammensetzung der Stärkekörner und Zellmembranen. *Sitz.-ber. Ak. Wiss. München* (II), S. 119. — 172. —, 1863. Über die chemische Verschiedenheit der Stärkekörner. *Sitz.-ber. Ak. Wiss. München* (II), S. 272. — 173. —, 1881. Das Wachstum der Stärkekörner durch Intussusception. *Bot. Zeit.* 39, S. 633, 657. — 174. — und S. SCHWENDERER, 1877. Das Mikroskop. Leipzig: Engelmann. — 175. NÄGELI, W., 1874. Beiträge zur näheren Kenntnis der Stärkegruppe. Leipzig: Engelmann. — 176. NARAY-SZABO, S. v., 1928. Das Röntgendiagramm der nativen Stärke. *Ann.* 465, S. 299. — 177. —, 1930. Über Stärkearten und die Konstitution der Stärke. *Z. physik. Ch.* (A) 151, S. 420. — 178. NEILSON JONES, W., 1925. Polarized Light and Starch Grains. *Ann. Bot.* 39, S. 651. — 179. NETOLITZKY, F., 1926. Notizen über alkoholische Kalilauge als chemisches Reagenz für Stärke und Aleuron. *Tscherch Festschrift*, S. 362. — 180. —, 1935. Die Stärke. In: *Handbuch der Pflanzenanatomie* von K.

- LINSBAUER. Allgem. Tl.: Histologie. Bd. IV, S. 29. — 181. NIKOLAIEFF, V. A. und N. P. SCHULTZ, 1933. Die Mikrostruktur des Brotes (russ.). Mitt. wiss. Forsch.-Inst. f. Bäckereiindustrie U.d.S.R. — 182. NOWOPOKROWSKY, I. und N. TSCHEBOTAREWA, 1930. Über die Verkleisterung der Kartoffelstärke und über einige kolloid-chemische Eigenschaften der Verkleisterungsprodukte. Koll. Z. 52, S. 302. — 183. NYMAN, M., 1912. Untersuchungen über die Verkleisterungstemperatur bei Stärkekörnern. Z. Nahr.-u. Genussm. 24, S. 673.
184. OPPENHEIMER, C., 1936. Einführung in die allgemeine Biochemie. Leiden: Sijhoff. — 185. OSTWALD, Wo., 1919. Beiträge zur Kolloidchemie des Brotes I. Über kolloidchemische Probleme bei der Brotbereitung. Koll. Z. 25, S. 26. — 186. ——— und R. H. HERTEL, 1929. Kolloidchemische Reaktionen zwischen Solen von Eiweisskörpern und polymeren Kohlehydraten. Koll. Z. 47, S. 258, 357. — 187. OTT, E., 1926. Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren organischen Substanzen zum Zwecke einer Abgrenzung des Molekulargewichts derselben. Physik. Z. 27, S. 174.
188. PAYEN, M., 1836. Nouveaux Faits sur l'Amidon. Ann. Chim. et Phys. 61, S. 355. — 189. ———, 1838. Mémoire sur l'Amidon, considéré sous les points de vue anatomique, chimique et physiologique. Ann. Sc. Nat. (2), 10, S. 5, 65, 161. — 190. ———, 1859. Amidon et cellulose: observations sur des analogies remarquables et des différences caractéristiques entre ces deux principes immédiats. C. R. 48, S. 67. — 191. ——— et PERSOZ, 1833. Mémoire sur la Diastase, les principaux Produits de ses Réactions, et leurs applications aux arts industriels. Ann. Chim. et Phys. 53, S. 73. — 192. ———, 1833. Mémoire sur l'Amidone (substance intérieure de la féculle) et suite de Recherches sur la Diastase. Ann. Chim. et Phys. 56, S. 337. — 193. PEISER, E., 1926. Über die Zusammensetzung der Stärke. Z. physiol. Ch. 161, S. 210. — 194. POGGENDORFF, J. C., 1836. Stärkmehl. Ann. Phys. und Chem. 37, S. 114. — 195. POHL, J. J., 1861. Über das Verhalten einiger Stärkearten gegen Wasser, Alkohol und Jodlösungen. J. prakt. Ch. 83, S. 35. — 196. POLAK, F. und A. TYCHOWSKI, 1929. Beiträge zur Chemie der Stärke, vom diastatischen Standpunkt aus betrachtet. Bioch. Z. 214, S. 216. — 197. POSTERNAK, TH., 1935. Sur le phosphore des amidons. Helv. 18, S. 1351. — 198. PRZYLECKI, ST. J. v. und S. DOBROWOLSKA, 1932. Bindungen zwischen Amylopektin und Eiweisskörpern oder ihren Abkömmlingen. Bioch. Z. 245, S. 388. — 199. ——— und M. D. GRYNBERG, 1933. Über Verbindungen zwischen Proteinen, Polysacchariden und Nucleinsäuren. Bioch. Z. 260, S. 395. — 200. ——— und R. MAJMIN, 1934. Über Polysaccharoproteide. II Teil. Verbindungen mit denaturierten Proteinen. Bioch. Z. 271, S. 168. — 201. PURIEWITSCH, K., 1897. Über die Wabenstruktur der pflanzlichen organisierten Körper. Ber. bot. Ges. 15, S. 246.
202. QUINCKE, G., 1903. Die Oberflächenspannung an der Grenze wässriger Kolloidlösungen von verschiedener Konzentration. Ann. Phys. (4) 10, S. 673.
203. RASPAIL, M., 1825. Développement de la Féculle dans les organes de la fructification des Céréales, et Analyse microscopique de la Féculle, suivie d'Expériences propre à en expliquer la conversion en gomme. Ann. Sc. Nat. 6, S. 224, 384. — 204. REICH, W. S. und A. F. DAMANSKY, 1937. Contribution à l'étude de la constitution de l'amidon I. Sur la question de homogénéité de l'amidon naturel. Bull. Soc. Chim. Biol. 19, S. 158. — 205. ———, 1937. Contribution à l'étude de la constitution de l'amidon II. Sur le rapport entre l'amidon naturel et les substances appelées „amylopectine“ et „amylose“ et sur l'action de l'eau sur l'amidon. Bull. Soc. Chim. Biol. 19, S. 357. — 206. REICHERT, E. T., 1913. The Differentiation and Specificity of Starches in

- Relation to Genera, Species, etc. *Carneg. Inst. Public.* 173, T. I. — 207. REINSCH, H., 1862. Neuere Beobachtungen über das Verhalten des Stärkmehls beim Gefrieren und gegen das polarisierte Licht. *Neues Jahrb. f. Pharm.* 18, S. 337. — 208. REISSEK, 1847. *Flora (n. R.)* 5, S. 13, 581, 583. — 209. REUSS, A., 1916. Über Spaltenbildung bei Stärkekörnern. *Z. Nahr.-u. Genussm.* 32, S. 269. — 210. REYCHLER, A., 1920. *Revue de quelques travaux sur l'amidon.* *Bull. Soc. Chim. Belg.* 29, S. 113. — 211. —, 1920. Sur la gélification de l'amidon dans l'eau froide en présence d'alcalis ou de sels neutres. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 29, S. 118. — 212. —, 1920. Etudes sur la féculé. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 29, S. 309. — 213. —, 1921. Etudes sur la féculé. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 30, S. 223. — 214. —, 1923. Un dernier mot sur le grain de féculé. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 32, S. 228. — 215. RODEWALD, H., 1900. Über Quellungs- und Benetzungerscheinungen. *Z. physik. Ch.* 33, S. 593. — 216. — und A. KATTEIN, 1900. Über natürliche und künstliche Stärkekörner. *Z. physik. Ch.* 33, S. 579. — 217. ROSENTHALER, L., 1923. Beiträge zur angewandten Drogenkunde, 2. Beobachtungen an Stärkekörnern. *Schweiz. Apoth. Zeit.* 61, S. 654. — 218. ROUX, E., 1905. Sur la transformation de l'amylocellulose en amidon. *C. R.* 140, S. 440.
219. SALLINGER, H., 1919. Über die angeblichen diastatischen Eigenschaften des Formaldehyds. *Ber.* 52, S. 651. — 220. SALTER, J. H., 1898. Zur näheren Kenntnis der Stärkekörner. *Jahrb. wiss. Bot.* 32, S. 117. — 221. SAMEC, M., 1927. Kolloidchemie der Stärke. Dresden: Steinkopf. — 222. —, 1927. Zur Kenntnis einiger Stärkedextrine. *Bioch. Z.* 187, S. 120. — 223. —, 1927. Über die Peptisation der Stärke durch ultraviolette Strahlen. *Koll. Beih.* 23, S. 377. — 224. —, 1928. Über die Verteilung von Phosphor und Stickstoff innerhalb des Stärkekorns. *Bioch. Z.* 195, S. 72. — 225. —, 1929. Lösliche Stärken erhalten durch Einwirkung von Oxydationsmitteln. *Koll. Beih.* 28, S. 165. — 226. —, 1930. Die Micellartheorie der Stärke in ihren heutigen Formen und das physikochemische Verhalten der Stärke-Substanzen. *Bioch. Z.* 218, S. 249. — 227. — und M. FÖRSTER, 1934. Über Röstdextrine. *Koll. Beih.* 39, S. 464. — 228. — und H. HAERDTL, 1920. Zur Kenntnis verschiedener Stärkearten. *Koll. Beih.* 12, S. 281. — 229. — und S. JENCIC, 1915. Zur Kenntnis der löslichen Stärke. *Koll. Beih.* 7, S. 137. 230. — und A. MAYER, 1921. Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Stärke. *Koll. Beih.* 13, S. 165. — 231. SANDE-BAKHUYZEN, H. L. VAN DE, 1925. Starch Grains of Wheat Considered as Partially Dehydrated Amylose. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 23, S. 195. — 232. SCHEFFER, 1919. Über den Nachweis von mechanischen Beschädigungen der Stärkekörner. *Chem. Centr.-bl. (IV)*, S. 749. — 233. SCHIMPER, A. F. W., 1880. Untersuchungen über die Entstehung der Stärkekörner. *Bot. Zeit.* 38, S. 881. — 234. —, 1881. Untersuchungen über das Wachstum der Stärkekörner. *Bot. Zeit.* 39, S. 185, 201, 217. — 235. SCHOEN, M., 1930. La constitution de l'amidon (revue critique). *Bull. Soc. Chim. Biol.* 12, S. 1033. — 236. SCHOUTEN, S. L., 1934. Der Mikromanipulator. *Z. wiss. Mikr.* 51, S. 421. — 237. SCHUBERT, S., 1884. Über das Verhalten des Stärkekorns beim Erhitzen. *Sitz.-ber. Ak. Wiss. Wien* 90 (II), S. 301. — 238. SCHULZE, F., 1836. Über die Metamorphose des Amyums. *Ann. Phys. und Chem.* 39, S. 489. — 239. SEIFRIZ, W., 1936. *Protoplasm.* New York and London: Mc Graw-Hill. — 240. SHERMAN, H. C. und J. C. BAKER, 1916. Experiments upon Starch as Substrate for Enzyme Action. *J. Am. Chem. Soc.* 38, S. 1885. — 241. SJOSTROM, O. A., 1936. Microscopy of Starches and their Modifications. *J. Ind. Eng. Chem.* 28, S. 63. — 242. SOUBEIRAN, J. L., 1854. Etudes micrographiques sur quelques féculés. *J. pharm. et chim.* (3) 25, S. 89, 175. — 243. SPONSLER, O. L., 1922. The Structure of the Starch

- Grain. Am. J. Bot. 9, S. 471. — 244. SPRING, W., 1881. Recherches sur la propriété que possèdent les corps de se souder sous l'action de la pression. Ann. Chim. et Phys. (5) 22, S. 199. — 245. STAUDINGER, H., 1929. Die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekuléschen Strukturlehre. Z. angew. Ch. 42, S. 37. — 246. —, 1936. Über die makromolekulare Chemie. Z. angew. Ch. 49, S. 801. — 247. — und H. EILERS, 1936. Über den Bau der Stärke. Ber. 69, S. 819. — 248. — und E. HUSEMANN, 1937. Über die Konstitution der Stärke. Ann. 527, S. 195. — 249. STRASBURGER, E., 1882. Über den Bau und das Wachstum der Zellhäute. Jena: Fischer. S. 147, 161. — 250. —, 1921. Das botanische Praktikum. 6 Aufl. Jena: Fischer S. 167. — 251. SYNIEWSKI, V., 1899. Über die Constitution der Stärke. Bull. Ac. Sc. Crac., S. 245. — 252. —, 1902. Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Stärke und über eine Jodverbindung des Amylodextrins. Ann. 324, S. 201. — 253. SZALAY, A., 1933. Die Zerstörung von hochpolymeren Molekülen mittels Ultraschallwellen. Z. physik. Ch. (A) 164, S. 234.
254. TANRET, CH., 1915. Sur la pluralité des amidons. Bull. Soc. Chim. France (4) 17, S. 83. — 255. TAYLOR, T. C. und C. O. BECKMANN, 1929. The Disruption of the Corn Starch Granule and its Relation to the Constituent Amyloses. J. Am. Chem. Soc. 51, S. 294. — 256. — und H. A. IDDLES, 1926. Separation of the Amyloses in Some Common Starches. Ind. Eng. Chem. 18, S. 713. — 257. — und T. J. SCHOCK, 1933. Potato Starch. J. Am. Chem. Soc. 55, S. 4248. — 258. TRAUBE, I., 1909. Nachschrift bei C. F. CROSS und E. J. BEVAN. — 259. TRÉCUL, A., 1858. Des formations vésiculaires dans les cellules végétales. Ann. Sc. Nat. (4) 10, S. 127, 205. — 260. TUNMANN, O. und L. ROSENTHALER, 1931. Pflanzenmikrochemie. 2 Aufl. Berlin: Borntraeger. S. 819.
261. UNNA, E., 1918. Mikroskopisch-färberischer Nachweis von Weizen-, Roggen- und Kartoffelstärke nebeneinander. Z. Nahr.-u. Genussm. 36, S. 49.
262. VRIES, H. de, 1885. Over de scheikundige samenstelling van zetmeelkorrels. Opera e period. coll., 1920. Utrecht: Oosthoek. Tl. IV, S. 471.
263. WALDSCHMIDT-LEITZ, E. und K. MAYER, 1935. Über Amylo-phosphatase aus Gerste. Z. physiol. Ch. 236, S. 168. — 264. WALTON, R. P., 1928. A Comprehensive Survey of Starch Chemistry. New York: Chem. Catalog Comp., Tl. I. — 265. WEICHSEL, G., 1936. Der diastatische Abbau nativer Kartoffelstärke. Planta 26, S. 28. — 266. WEISS, A. und J. WIESNER, 1862. Über das Verhalten des Kupferoxydammoniaks zur Stärke. Sitz.-ber. Ak. Wiss. Wien 46 (II), S. 311. — 267. —, 1866. Über die Einwirkung der Chromsäure auf Stärke. Bot. Zeit. 24, S. 97. — 268. WHYMPER, R., 1909. Microscopical Study of Changes Occuring in Starch Granules During Germination of Wheat. J. Soc. Chem. Ind. 28, S. 806. — 269. WIEGEL, E., 1933. Verlauf der Warmverkleisterung von Kartoffelstärke insbesondere bei verschiedener thermischer Vorgeschichte. Koll. Z. 62, S. 310. — 270. —, 1934. Über die hohe Elektrolytempfindlichkeit des Warmverkleisterungsprozesses der Kartoffelstärke und der dabei entstehenden kolloiden Systeme. Koll. Z. 67, S. 47. — 271. — und H. SCHÜLER, 1935. Über Sedimentationsgeschwindigkeit und Sedimentvolumen von nativer Kartoffelstärke bei Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration. Koll. Z. 71, S. 65. — 272. WIELER, A., 1935. Über Sphärite. Koll. Z. 70, S. 79. — 273. —, 1935. Über Niederschlagsbildung in Pflanzenzellen. Ber. bot. Ges. 53, S. 377. — 274. —, 1938. Ein Beitrag zur Entwicklungsgeschichte der Stärkekörper. Prot. 30, S. 139. — 275. WINKLER, H., 1898. Untersuchungen über die Stärkebildung in den verschiedenenartigen Chromatophoren. Jahrb. wiss. Bot. 32, S. 525. — 276.

WOHLGEMUTH, J., 1919. Über neue Theorien der Diastasebildung und Diastasewirkung. Bioch. Z. 94, S. 213. — 277. WOKER, G., 1916. Der Formaldehyd als Diastase-Modell. Ein Beitrag zur Theorie der Diastasewirkung. Ber. 49, S. 2311. — 278. — und H. MAGGI, 1919. Zur Frage der Diastasemodell-Eigenschaften des Formaldehyds. Ber. 52, S. 1594.

279. ZWIKKER, J. J. LYNST, 1921. L'action des enzymes amylolytiques sur les grains d'amidon naturels, et la structure colloïdale de l'amidon. Rec. Trav. Bot. néerl. 18, S. 1. — 280. —, 1921. Contribution à la connaissance de la férule. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 40, S. 605.

### ERKLÄRUNG DER TAFELN.

#### TAF. XIV.

- Fig. 1. Etwas schief orientiertes partiell verkleistertes Kartoffelstärkekorn, das einige Wochen dem Angriff von Mikroorganismen ausgesetzt worden war. Konturen des blasenförmigen Teiles scharf. In der Blase ist eine körnige Masse sichtbar. Man sieht deutlich die Grenzfläche zwischen dem blasenförmigen und dem nicht gequollenen Teil.
- Fig. 2. Schwach mit Jod angefärbtes partiell verkleistertes Kartoffelstärkekorn, das einige Wochen dem Angriff von Mikroorganismen ausgesetzt war. Der blasenförmige Teil bleibt ungefärbt. Im nicht gequollenen Teil sind deutlich zwei divergierende Spalten sichtbar.
- Fig. 3. Während einer Woche in 0,5%-igem NaOH gequollene Weizenstärkekörner nach Deckglasdruck. Die Körner wurden mit Fuchsin gefärbt. Quellung der peripheren Schichten.
- Fig. 4. Während einiger Wochen der Einwirkung von Mikroorganismen ausgesetztes partiell verkleistertes Kartoffelstärkekorn. Aufnahme mit Ölimmersion. Im „ausgelagerten“ Teil sind die Schichten, die radialen Risse und die Blöckchen zu erkennen.
- Fig. 5. Wie Fig. 4. Die „Auslaugung“ hat beim leicht gequollenen Korn in der Mitte der Figur beim Bildungskern angefangen. Der durchsichtige Teil wurde mit Kongorot gefärbt. Die scharfe Begrenzung dieses Teiles ist gut sichtbar.
- Fig. 6. Schwach mit Jod angefärbtes Kartoffelstärkekorn im Anfang der Verkleisterung. Es ist beim Bildungskern die Bildung von „Blöckchen“ aus radialen und tangentialen Rissen sichtbar. Die Reproduktion hat aber die Deutlichkeit des Bildes sehr herabgesetzt.

#### TAF. XV.

- Fig. 7. In 0,5%-igem NaOH gequollenes Sagostärkekorn, von der Seite gesehen. Zwei blasenförmige und in Blöckchen aufgeteilte Hülle, sowie der isolierte Kern, sind sichtbar.
- Fig. 8. In 0,5%-igem NaOH gequollenes Sagostärkekorn, von oben gesehen. Die peripheren, nicht gequollenen Hülle sind nach aussen umge-

bogen und werden von Längs- und Querspalten in Bruchstücke aufgeteilt.

Fig. 9. Nach FISCHER mit Alkohol und Xylol behandelte *Marantastärkekörner*. Die Umrisse der Körner sind fast unsichtbar, die Kernspalten sind schwarz.

Fig. 10. In der Mitte der Figur ist eine offene Blase, erhalten durch Verkleisterung eines partiell verkleisterten *Kartoffelstärkekorns*, das während einiger Wochen der Einwirkung von Mikroorganismen ausgesetzt war, sichtbar. Der ursprünglich blasenförmige Teil hat sich gelöst, sein körniger Inhalt ist isoliert worden. Die Blasen wurden mit Jod gefärbt.

Fig. 11. Mit Bleu de Lyon, Safranin und Pikrinsäure gefärbtes korrodiertes *Roggenstärkekorn*.

Fig. 12. In einer einige Tage alten NaJ-Lösung gequollene *Kartoffelstärkekörner* (von der Seite gesehen), die eine charakteristische Falte zeigen.

#### TAF. XVI.

Fig. 13. Auf 175° erhitzte *Kartoffelstärkekörner* bei schiefer Beleuchtung in Wasser untersucht. Die Körner haben zum Teil einige der äusseren Hälften abgeworfen; letztere umschließen noch einen anisotropen Kern, in dem man beim Korn in der Mitte der Figur deutlich die T-förmigen Spalten beobachten kann. Die übrigen Körner sind wenig angegriffen.

Fig. 14. Auf 175° erhitzte *Kartoffelstärkekörner* in Wasser untersucht. Ausbildung von T-Rissen und tangentiale Abspaltung von dickeren oder dünneren Schichten.

#### TAF. XVII.

Fig. 15. Auf 200° erhitzte *Kartoffelstärkekörner* in 75%-igem Alkohol untersucht. Die Körner lösen sich unter Tröpfchenbildung im Inneren wie homogene Gebilde.

Fig. 16. Auf 175° erhitzte *Kartoffelstärke*, nach Zusatz von 2 mol  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Die Körner fallen durch die Bildung T-förmiger Risse in Schenkel und Bruchstücke auseinander. Auch tangential abgespaltene Schichten sind sichtbar.