

gungen wiederholt, ohne durch Diastase überhaupt eine Einwirkung sowohl auf reine, als auch dextrinhaltige Isomaltoselösungen feststellen zu können.

Schlußfolgerungen. Nach vorliegender Arbeit entstehen bei der Hydrolyse der Stärke durch Oxalsäure als zuckerartige Abbauprodukte ein Monosaccharid, die Dextrose und ein Bisaccharid und nach meinen Versuchen auch Lävulose. Die Maltose kommt unter den Abbauprodukten nicht vor. Sollte sie überhaupt entstehen, so wird sie jedenfalls durch die Einwirkung der Oxalsäure gleich bei der Bildung sofort unter Aufnahme von Wasser in die Dextrose gespalten. Die analytischen Daten meines Bisaccharids in Bezug auf Drehungs- und Reduktionsvermögen und die Eigenschaften des Osazons, was Löslichkeit, Aussehen und Schmelzpunkt anlangt, decken sich mit derjenigen der Lintnerschen Isomaltose, woraus geschlossen werden muß, daß Lintner beim Abbau der Stärke durch Oxalsäure denselben Körper unter den Händen gehabt hat. Aber meine Isomaltose unterscheidet sich dadurch wesentlich von derjenigen Lintners, daß sie von Diastase nicht angegriffen wird, während Lintner in seiner ersten Publikation (Berl. Ber. 1893, S. 2538) angibt, daß seine Isomaltose von Diastase in Maltose umgewandelt wurde. Ausdrücklich gibt er dies nur für dasjenige Produkt an, welches er aus Stärke mit Diastase erhalten hat, nicht für das mit Oxalsäure erhaltene, sodaß die Vermutung nahe liegt, er habe mit letzterem die Reaktion nicht angestellt.

Man könnte nun annehmen, daß meine Isomaltose kein Abbauprodukt der Stärke sei, sondern ein Reversionsprodukt der Dextrose, ähnlich der Isomaltose E. Fischers; doch reichen meine Versuche dazu nicht aus und die Vergärbarkeit meiner Isomaltose spricht dagegen. Jedenfalls unterscheidet sich meine Isomaltose wesentlich von derjenigen Fischers durch ihre Vergärbarkeit und weiter durch die starke Rechtsdrehung ihres Osazons, während Fischers Isomaltose nach Ost links dreht.

Auf den Verlauf der Hydrolyse der Stärke durch Diastase gestattet meine Arbeit keinen Schluß zu ziehen; es stellt sich immer mehr heraus, daß die Produkte der Säurehydrolyse von denjenigen der Diastasehydrolyse in vielen Punkten erheblich verschieden sind. Die charakteristische Neigung der Dextrose, mit anderen Zuckerarten Doppelverbindungen zu bilden, ist zwar schon früher beobachtet, scheint aber wenig bekannt zu sein. Mit meiner für sich nur in Sirupform erhaltenen Isomaltose krystallisiert die Dex-

trose zu Doppelverbindungen im molekularen Verhältnis von:

x Mol. Dextrose : 1 Mol. Isomaltose.
(x bedeutet eine ganze Zahl von 1 — ∞ .)

Die Hefeart *S. marxianus*, welche mir Herr Prof. Dr. Wehmer bereitwilligst in Reinkultur zur Verfügung stellte, vermag die Isomaltose nicht zu vergären. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Anwendung dieser Hefenart zur Isolierung der Isomaltose aus ihrem Gemisch mit Dextrose gegenüber der umständlichen und langwierigen Fraktionierung mit Alkohol-Wassermischungen schneller zum Ziele führt.

Entgegnung an Herrn Winteler von F. Foerster.

In einer Abhandlung, welche Winteler über Chlorkalk in dieser Zeitschrift veröffentlicht hat, sagt er u. a.¹⁾: „Hier ist es wohl auch am Platze, darauf hinzuweisen, daß Lehrbücherangaben, wonach Chlorate durch Einleiten von Chlor in konzentrierte, heiße Alkalilauge erhalten werden sollen, nicht ganz zutreffend sind; . . .“ und ferner: „Ebenso wie ein Zuviel an Hydroxylionen der Hypochloritbildung unzuträglich ist, so steht es auch mit einem Zuwenig. Wirkt Chlorwasser auf Körper ein, welche im stande sind, den Gleichgewichtszustand, der zwischen Salzsäure und unterchloriger Säure herrscht, dadurch zu stören, daß Wasserstoffionen durch Absättigen der Salzsäure entfernt werden, so bildet sich vorerst in dem Maße, wie die Absättigung vor sich geht, unterchlorige Säure. Diese ist aber sehr unbeständig und wandelt sich sehr leicht in Chlorsäure um.“ Hiernach wird die Einwirkung von Chlorwasser auf Calciumcarbonat und die Chloratbildung dabei erörtert.

Vor jetzt 4 Jahren haben nun Jorre und ich²⁾ eine Arbeit bezüglich des Überganges von Hypochloriten in Chlorate veröffentlicht, bei der wir einerseits ausgesprochenermaßen den Zweck verfolgten, gegenüber der verbreiteten Lehrbuchangabe, daß für die Chloratbildung Einleiten von Chlor in heiße starke Alkalilauge erforderlich sei, das Interesse der Chemiker wieder auf die alte Gay-Lussacsche, inzwischen von Lunge und Landolt auch bestätigte Auffassung hinzulenken, daß Chlorat stets über Hypochlorit hinweg und in glatter und rascher Weise nur in einer schwach sauren, also sehr

¹⁾ Diese Zeitschr. 1902, 778.

²⁾ J. f. prakt. Ch. 59, 53. Vgl. ebenda 63, 141.

wenig Hydroxylionen enthaltenden Lösung aus Hypochlorit entsteht; den Mechanismus dieses Vorganges haben wir nach Möglichkeit klarzustellen gesucht und in der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Hypochlorit erkannt. Dabei sagten wir z. B. auch (S. 88): „Andererseits ist aber die gedachte Verschiebung des Gleichgewichts (nämlich desjenigen im Chlorwasser zu Gunsten der unterchlorigen Säure) dadurch möglich, daß man dem Wasser solche Stoffe hinzusetzt, welche das Auftreten einer höheren Konzentration von Wasserstoffionen erschweren oder verhindern.“ Im Anschluß daran wird dann von uns an der Hand unserer Theorie die Chloratbildung bei der Einwirkung von Chlor auf Carbonatlösungen dargelegt.

Unter solchen Umständen war ich befreimdet, bei den oben angeführten Äußerungen Wintelers, welcher schon mehrfach gleich mir auf dem hier in Rede stehenden, eng benachbarten Gebiete gearbeitet hat, weder unsere Arbeit citiert, noch auch wenigstens einen Hinweis auf das Bekanntsein des wesentlichsten Inhalts der oben angeführten Dinge zu finden. Diesem Erstaunen habe ich bei der ersten sich mir bietenden Gelegenheit³⁾ durch die Worte Ausdruck verliehen: „Merkwürdigerweise werden in der letzteren Arbeit (nämlich der Wintelerschen) manche Tatsachen bezüglich der Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat wie neu gefunden angeführt, obgleich sie längst durch die Versuche von Foerster und Jorre klargestellt waren.“

Meine Bemerkung hat Winteler zu einer Erwiderung⁴⁾ veranlaßt, deren Ton mir den Entschluß, auf sie überhaupt zu antworten, sehr schwer gemacht hat.

Er hat unsere Arbeit nicht etwa übersehen, sondern scheint darin zu wollen, daß er sich für berechtigt hält, sie nicht für erwähnenswert zu halten. Wohl zu diesem Zwecke versucht er einerseits nachzuweisen, daß wir eigentlich nichts Neues gebracht haben. Das ist ja nun nicht gerade allzuschwer bei einer Arbeit, welche von vornherein wesentlich Altbekanntes gegenüber verbreiteten Irrtümern wieder hervorkehren und bestätigen, sowie an bekannten Dingen auf seine Stichhaltigkeit prüfen will.

Daß aber die von uns festgestellte Wechselwirkung von unterchloriger Säure und Hypochlorit zur Not sich als etwas Neues in unserer Arbeit entdecken läßt, will Winteler nicht leugnen. In dieser Hinsicht citiert er unseren Satz: Während die Hypochlorite

der Alkalien sowohl als auch die freie unterchlorige Säure jedes für sich recht beständige Körper sind, wandeln sie sich in Berührung mit einander rasch und weitgehend in Chlorat um. Er fährt dann seinerseits fort: „Diese Auffassung war allerdings neu. Ich habe mich nun doch gerade bemüht, derselben entgegenzutreten!“ Also Winteler wollte uns in der erst erwähnten Arbeit entgegentreten; er tat dies aber nicht, indem er unsere der seinigen entgegenstehende und von uns experimentell eingehend begründete Ansicht anführte und zu widerlegen suchte, sondern indem er dieselbe mit Stillschweigen überging!!

Über den Inhalt der Hypothese, welche Winteler in solcher Weise unserer Auffassung gegenüberstellt, hier mit ihm zu diskutieren, halte ich für unersprießlich; die Herren Fachgenossen, welche sich für den Gegenstand näher interessieren, werden sich ja durch Vergleich der eben erwähnten Arbeiten mit der Wintelerschen leicht selbst ein Urteil bilden können.

In zweiter Linie sucht Winteler die Arbeit von Jorre und mir dadurch herabzusetzen, daß er ein von uns benutztes analytisches Verfahren für unbrauchbar befindet. Wir haben nämlich zur gleichzeitigen Bestimmung von Hypochlorit und Chlorat, von denen ersteres stets für sich nach Penot bestimmt wurde, die zu untersuchende Lösung mit konzentrierter Salzsäure destilliert. In unserer Abhandlung heißt es: „Das auf der Oxydation von Ferrosulfatlösung durch freie Chlorsäure beruhende Bestimmungsverfahren ist auch bei Gegenwart von wenig Hypochlorit ein recht genaues. Sind aber größere Mengen des letzteren vorhanden, so fanden wir bei der Bestimmung des „Gesamtsauerstoffs“ ähnliche Schwierigkeiten, wie sie Wohlwill kürzlich erörtert hat.“ Diese bestehen darin, daß beim Eintragen starker Hypochloritlösungen in angesäuerte Ferrosulfatlösungen sehr leicht Chlor entweicht. Deshalb sahen wir uns gezwungen, zu der von uns benutzten Arbeitsweise überzugehen. Winteler aber hält es für nötig, uns über die Vorzüge des Ferrosulfatverfahrens zu unterrichten, und hebt hervor, daß er bei Untersuchung reiner Chloratlösungen nach unserer Arbeitsweise nur 80—96 Proz. des vorhandenen Chloratsauerstoffs wiedergefunden hat. Derartige Fehler, welche also durchschnittlich 12 Proz. des Chloratsauerstoffs betragen müßten, sind uns bei den nach vielen Hunderten zählenden Bestimmungen, die meine Schüler wie ich selbst nach diesem Verfahren ausführten, bei sorgfältigem Ar-

³⁾ Zeitsch. f. Elektroch. 8, 926.

⁴⁾ Diese Zeitschr. 1903, 32.

beiten nicht begegnet und waren auch bei den immer wiederkehrenden Kontrollen unserer Versuchsergebnisse ausgeschlossen. Daß unser Verfahren von höchster Genauigkeit sei, haben wir übrigens auch gar nicht behauptet, vielmehr bei einer Gelegenheit (S. 67) es ausgesprochen, daß in diesem Falle ein Fehler von 1,2 Proz. des gesamten Sauerstoffs durch die bei den einzelnen Bestimmungen möglichen Irrtümer vorgekommen sein kann, und es ist kaum ein Zweifel möglich, daß diese vor allem bei der Chloratbestimmung liegen. Machten sich nun, was vor allem bei der Umwandlung konzentrierter Hypochloritlösungen in Chlorat geschah, schließlich gewisse Verluste im Gesamtsauerstoffgehalt der Lösung bemerkbar, so haben wir diese stets auf eine, meist auch unmittelbar wahrzunehmende Sauerstoffentwickelung zurückgeführt. Diese ist aber, wie ein Blick in unsere Arbeit lehrt, bei den von uns im wesentlichen behandelten Fällen fast durchweg von ganz untergeordneter Bedeutung, und es war daher auch ohne Belang für unsere Ergebnisse, wenn wir wirklich den Umfang einer Nebenreaktion nicht ganz genau, sondern zu hoch ermittelten. Dem von uns verfolgten Zweck, den Verlauf der Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat in ihren wesentlichen Eigenarten zu beobachten, entsprach unser analytisches Verfahren also vollkommen. Daß Winteler zu diesen Überlegungen wohl selbst hätte gelangen sollen, ist doch wohl nicht zu viel verlangt; seine Bemerkung, daß ich mit der „denkbar ungenauesten“ Methode gearbeitet habe, will ich deshalb hiermit tiefer hängen.

Winteler sagt dann von mir: „Er findet, daß sich Hypochlorit in neutraler Lösung beinahe frei von Chlorat herstellen lasse, und daß der Gehalt an Chlorat nur 2 bis 4 Proz. betrage. Foerster begeht hier zwei Fehler: Erstens giebt es keine neutralen Hypochloritlösungen und zweitens ist der Gehalt einer ein Minimum an Alkali enthaltenden Hypochloritlösung stets größer, wie er ihn gefunden haben will.“ Winteler hat aber übersehen, daß wir eine Seite vor dem inkriminierten Versuche uns ganz eingehend darüber ausgesprochen haben, was wir beim Einleiten von Chlor in Alkali unter „neutralem Punkt“ verstanden wissen wollten — wir hatten damals unser H_2O_2 -Verfahren zur Bestimmung desselben noch nicht. Winteler unterläßt ferner zu erwähnen, daß wir bei eben diesem Versuche den „Gesamtsauerstoff“ (also Hypochlorit- + Chloratsauerstoff) in befriedigender Übereinstimmung fanden mit dem nach der angewandten Alkalihydratmenge zu erwarten-

den Betrage. Unsere von Winteler verworfene Beobachtung bleibt also auch dann richtig, wenn er sie nicht zu bestätigen vermag.

Daß Winteler ferner einen von uns ausgesprochenen und begründeten Zweifel an der völligen Richtigkeit einer analytischen Methode von Bhaduri einen Vorwurf nennt, den wir genanntem Autor machen, darf vielleicht noch als Geschmackssache bezeichnet werden. Gewiß aber gehört es nicht mehr unter diese Rubrik, wenn er schreibt: „Merkwürdigerweise erwähnt aber Foerster die Versuche Bhaduris nicht, sondern erwähnt manche Tatsachen, bezüglich der Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat, wie neugefunden, obgleich sie längst durch die erwähnten Versuche in genauerer Weise klar gestellt waren.“ Das ist positiv falsch. Die Versuche Bhaduris bezogen sich auf alkalische Hypochloritlösungen; sie wurden in der Einleitung und bei Besprechung des Verhaltens alkalischer Hypochloritlösungen, da wo wir ihnen zustimmten und da wo wir ihnen widersprachen, angeführt und in dem letzterwähnten Kapitel wurde immer wieder ausgesprochen, daß unsere Versuche wesentlich nur Bekanntes bestätigen sollten.

Die Beurteilung des von Winteler für gut befundenen Auftretens überlasse ich getrost den Herren Fachgenossen.

Dresden, 20. Januar 1903.

Einschalthahn.

Von Dr. H. Rabe.

Bei Gasmessungen beim Kammerprozeß, bei Feuerungen etc. geht man jetzt immer mehr dazu über, die Gasgeschwindigkeit nicht nach Angaben der einfachen Zugmesser, die an und für sich nur den in dem betreffenden Raume gegenüber der Atmosphäre herrschenden Über- oder Unterdruck anzeigen, zu bestimmen, sondern hierfür Druckdifferenzen in den Leitungen, wie sie z. B. nach der Meßmethode nach D. R. P. 111 019 (s. Z. f. a. Ch. 1900, S. 236 u. 1901, S. 950) hervorgebracht werden, zu Grunde zu legen. Da man es hierbei jedoch mit verhältnismäßig geringen Druckdifferenzen gegenüber dem Außendruck zu tun hat, habe ich einen Hahn, von mir Einschalthahn genannt, konstruiert, der ohne irgend eine Gefahr für die Meßapparate die Differenz der abzulesenden Drücke zum direkten Ausdruck bringt.

Der Einschalthahn ist in nebenstehender Fig. I u. II abgebildet. *e* stellt den Hahnmantel dar, an den vier Stutzen angesetzt sind. Davon stehen die Stutzen *a* und *b* in Verbindung mit den beiden Schenkeln des Zugmessers — hier richtiger Geschwindigkeitsmesser genannt —, die anderen beiden Schenkel *c* und *d* mit den Meß-