

Physikalisch-Chemischen Institute zu Leipzig im Wintersemester 1903/1904 ausgeführt. Für wertvolle Ratschläge bin ich Herrn Prof. Dr. R. Luther, zu Dank verpflichtet.

## Zur Theorie des Bleikammerprozesses.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. d. 26.9. 1904.)

Unter dem Titel „Zur Theorie des Bleikammerprozesses“ hat F. Raschig bei der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 28./5. 1904 in Heidelberg einen Vortrag gehalten, der im 38. Heft dieser Zeitschrift, S. 1398 ff., zum Abdruck gekommen ist. Jener Vortrag hat bei den Zuhörern in der Versammlung reichlichen Beifall gefunden, und mit vollem Rechte, wie dies auch der bloße Leser desselben heut beurteilen kann, obwohl auf ihn natürlich nicht der Reiz der sympathischen Art des völlig frei sprechenden Redners und die Anschauung einer langen Reihe von glänzenden Experimenten wirkt. Denn auch in der gedruckten Abhandlung kann man die formvollendete Weise wahrnehmen, in der der Forscher dem Zuhörer oder Leser die allmähliche Entwicklung und Klärung seiner Ideen in geradezu dramatisch wirkender Steigerung nahe bringt und ihn in seinen innersten Gedankengang einzuführen scheint, und auch in ihr kommt die Fülle von Ideen zutage, welche eine verlockende Perspektive auf ganz neuartige Stickstoffverbindungen eröffnet, die allerdings bis jetzt nur durch einen Schleier sichtbar sind.

Ich habe Raschigs Vortrag beigewohnt und habe mich dem am Schlusse desselben gespendeten Beifalle angeschlossen, in Würdigung der eben erwähnten glänzenden Vorteile. Die diesen gegenüberstehenden Schattenseiten mußte ich freilich, wie man leicht begreifen wird, wohl früher und klarer als viele der Anwesenden erkennen, aber da die Sitzung schon eine volle Stunde über die programmgemäße Schlußzeit hinaus gedauert hatte, und die Zuhörer dem inzwischen schon an anderer Stelle begonnenen Festmahl zustrebten, so konnte nicht davon die Rede sein, daß ich gleich damals meine Einwendungen begründet und dadurch vielleicht eine lange dauernde Diskussion entfesselt hätte; ich mußte mir im Stillen vorbehalten, nach Drucklegung der Abhandlung zu Worte zu kommen, was jetzt geschieht.

Die erste Einwendung, die ich zu machen habe, ist gegen den Titel des Vortrages gerichtet. Von der Theorie des Bleikammerprozesses ist in der ausgedehnten Abhandlung

Raschigs nur an ganz wenigen Stellen die Rede. Sie behandelt im großen und ganzen dasselbe Feld wie vor 17 Jahren seine Erstlingsarbeit (Liebigs Annalen 241, 161), in der die schöne Entdeckung seiner einfachen und billigen Darstellungsmethode des Hydroxylamins zutage trat, neben einer Menge von anderen Beobachtungen und Schlüssen über die Reaktionen zwischen Sulfiten und Nitriten und zwischen wässerigen Lösungen der betreffenden Säuren. Daneben machte er damals auch den Versuch der Anwendung dieser Reaktionen auf den doch unter ganz anderen Umständen verlaufenden Bleikammerprozeß. Die Unhaltbarkeit dieses Versuches habe ich bald darauf (Berl. Berichte 1888, 67 und 3223) eingehend nachgewiesen, ohne daß hiergegen in diesen 17 Jahren eine Verteidigung der Raschigschen Theorie des Bleikammerprozesses auch nur versucht worden wäre. Dies geschieht allerdings jetzt in dem Vortrage Raschigs, aber der weitaus größte, wichtigste und wertvollste Teil desselben handelt von gänzlich verschiedenen Dingen, so daß der obige Titel als ein irreleitender bezeichnet werden muß.

Diese Einwendung mehr formaler Natur würde ich aber wahrlich nicht erheben, wenn ich nicht auch gewichtige sachliche Einwendungen gegen Raschigs Theorie auch in ihrer jetzigen Gestalt zu machen hätte; die übrigen Teile seines Vortrages lasse ich hier ganz unberührt.

In erster Linie wird es wohl nicht nur mich, sondern jeden anderen sachkundigen Hörer und Leser befremdet haben, daß in Raschigs langer Abhandlung weder mein Name, noch die von mir früher gegen seine Theorie erhobenen Ausstellungen auch nur mit einem Worte erwähnt werden. Daß Raschig diesmal davon Abstand nehmen wollte, mir in ähnlichem Tone gegenüber zu treten, wie er es vor vielen Jahren (Lieb. Ann. 248, 123) getan hatte, erkenne ich gern an; unter den obwaltenden Umständen war dies wohl von vornherein erklärlich, ja selbstverständlich. Aber diese lobenswerte Zurückhaltung von schroffer, persönlicher Polemik durfte doch nicht dahin führen, daß auch meine gegen die erwähnte Theorie gerichteten sachlichen Einwände vollkommen übergangen würden, obwohl diese noch heut genau ebenso wie damals zutreffen, während doch z. B. Divers' abweichende Ansichten über andere Teile von Raschigs Arbeiten ganz ausführlich berücksichtigt werden. Daß dieses tiefe Schweigen nicht etwa dadurch erklärt werden kann, daß meine Einwände zu unbedeutend und nebensächlich gewesen wären,

um einer Berücksichtigung würdig zu erscheinen, wird die folgende, möglichst kurze Wiederholung derselben auch denjenigen zeigen, welche dieser Sache ferner stehen; für den eigentlichen Fachmann wäre dies kaum nötig, um so weniger als sich sozusagen alles Erforderliche schon in meinen Aufsätzen von 1888 findet, auf die Raschig heut mit keinem Worte eingeht. Ich muß mich schon nach dem Grundsatz: *qui tacet etc. aussprechen*, werde aber nur die wichtigeren, ausschlaggebenden Punkte berühren, ohne mich auf andere, recht zweifelhafte Sachen in der vorliegenden Abhandlung einzulassen. So verweise ich z. B. auf meine früheren Aufsätze dafür, daß nach Raschigs Theorie die Kammern jedenfalls ganz erhebliche Mengen von Stickoxydul enthalten müßten, was sie notorisch nicht tun.

Raschig baut seine Theorie des Bleikammerprozesses auf Reaktionen auf, die er zwischen sehr verdünnten Lösungen von salpetriger und schwefliger Säure, schließlich auch unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, angestellt hat, und nennt dies (S. 1414) eine „Bleikammer im Wasserglase“. Auf Grund teils dieser Reaktionen, teils darauf gebauter, recht geistreicher, aber mitunter sehr unsicherer Schlüsse behauptet er, daß in der Bleikammer die schweflige Säure mit der salpetrigen Säure zuerst zu Nitrosulfosäure,  $\text{ON} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ , zusammentrete, daß zweitens die Nitrosulfosäure mit salpetriger Säure unter Bildung von Schwefelsäure und Stickoxyd reagiere, und daß drittens das Stickoxyd mit Hilfe des Luftsauerstoffs sich zu salpetriger Säure regeneriere. Die erste Reaktion hält er für bewiesen; für die zweite gesteh er selbst noch „eine gewisse Unsicherheit“ zu; die dritte ( $2 \text{NO} + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HO} \cdot \text{NO}$ ) erklärt er für „feststehend“. Über die Nitrosulfosäure, die er früher als Dihydroxylaminsulfosäure bezeichnete, und die er heute ebenso wenig wie früher in greifbarer Form erhalten konnte, sowie über eine große Anzahl von anderen intermediär entstehenden Verbindungen von Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff, von denen keine einzige je in einer Bleikammer beobachtet worden ist, verbreitet er sich in ausführlichster Weise. Aber es ist im höchsten Maße bezeichnend, daß in den 22 Doppelspalten seiner Abhandlung, eben so wie in seinem mündlichen Vortrage, nicht ein einziges Mal jene beiden Stickstoffverbindungen auch nur erwähnt werden, die in jeder Bleikammer massenhaft auftreten und ihr erst das eigentümliche Gepräge aufdrücken, nämlich das Stickstoffperoxyd und die Nitro-

sylschwefelsäure,  $\text{ONO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}^1$ ). Wenn Raschigs Theorie richtig wäre, so würden ja diese beiden Verbindungen nicht nur unwesentliche Nebenprodukte im Kammerprozesse sein, sondern sie müßten durch Beanspruchung des Stickstoffs in anderer als der gewünschten Richtung gewaltigen Schaden anstreben; es müßte also eine Bleikammer um so besser arbeiten, je „blasser“ sie ist, d. h. je weniger sie die rote Farbe des Stickstoffperoxyds zeigt, und um so besser, je weniger „nitros“ die Tropfsäuren ausfallen. Das geradezu Absurde dieser Forderungen sieht jeder Chemiker oder Vorarbeiter, der auch nur einen Tag lang eine Bleikammer geführt hat, im ersten Augenblitze. Früher konnte man allenfalls noch annehmen, die rote Farbe der Kammern röhre von gasförmigem Salpetrigsäureanhydrid her, und das Stickstoffperoxyd sei eine unwesentliche Beimengung zu diesem. Das hat zwar nicht Berzelius angenommen, wie Raschig es merkwürdigerweise noch immer hinstellt, obwohl ich dies sehr deutlich widerlegt hatte (Berl. Berichte 1888, 3224), aber doch 1866 R. Weber, dann auch R. Hasenclever und ich selbst in meinen ersten Veröffentlichungen über diesen Gegenstand. Aber seitdem der strikte Nachweis geführt worden ist, anerkanntermaßen am schärfsten durch mich selbst und Porschnew (Z. anorgan. Chem. 7, 209, 1894), daß das Salpetrigsäureanhydrid bei der Verdampfung sich so gut wie vollständig, jedenfalls bis auf kleine Spuren, in  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ , bzw.  $\text{N}_2\text{O}_4$  dissoziert, wissen wir ganz bestimmt, daß die rote Farbe der Kammern nicht von  $\text{N}_2\text{O}_3$  und noch viel weniger von dem in Raschigs Theorie allein auftretenden Hydrat  $\text{HO} \cdot \text{NO}$ , sondern eben nur von dem Peroxyd,  $\text{NO}_2$  oder  $\text{N}_2\text{O}_4$ , herrührt. Da nun eben jeder, der auch nur eine Ahnung vom Betriebe einer Bleikammer hat, weiß, daß dieser Betrieb nur bei stark roter Färbung überhaupt möglich ist, so fällt schon aus diesem Grunde jede Theorie zusammen, welche die Bildung und die massenhafte Anwesenheit des Stickstoffperoxyds ignoriert, wie dies bei Raschig geschieht.

Dem widerspricht auch durchaus nicht die Tatsache, die ich selbst immer wieder hervorgehoben habe, daß ein Gemisch von gleichen Molekülen  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  gegenüber

<sup>1)</sup> Genau denselben Vorwurf mußte ich Raschig schon im Jahre 1888 machen, worauf er damals mit der ungeheuerlichen Behauptung erwiderte, daß in einer normal arbeitenden Kammer „die Nitrosylschwefelsäure niemals auch nur in den geringsten Spuren nachgewiesen werden sei“. Heute wiederholt er dies wohlweislich nicht mehr, sondern hält sich einfach in Stillschweigen über diesen Punkt.

alkalischen und sauren Reagenzien, sich wie das Anhydrid der salpetrigen Säure verhält. An und für sich würde das den Chemiker nicht der Pflicht entheben, bei der Erklärung des Bleikammerprozesses auch diejenigen Fälle zu berücksichtigen, welche immer an verschiedenen Stellen der Kammer eintreten, in denen entweder überschüssiges NO oder überschüssiges  $\text{NO}_2$  vorhanden ist — eine Pflicht, der ich in meinen verschiedenen Veröffentlichungen getreulich nachgekommen bin. Aber am allerwenigsten hat man das Recht, diejenige Reaktion zu vernachlässigen, welche das Gemenge von NO und  $\text{NO}_2$  in der Bleikammer notwendigerweise auf Grund des Massenwirkungsgesetzes in allererster Linie vollziehen muß, nämlich die Reaktion mit der überall in der Kammer in Nebelform anwesenden Schwefelsäure, die zur Bildung von Nitrosylschwefelsäure,  $\text{ONO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ , führt. Diese bleibt ganz selbstverständlich zum allergrößten Teile in der überschüssigen Schwefelsäure der Säurenebel, teilweise auch in der Bodensäure, als „Nitrose“ gelöst und tritt nur ausnahmsweise an trockenen Stellen, wie z. B. in den Verbindungsröhrchen, als „Kammerkristalle“ in fester Form auf. Auch hier würden jedem Betriebsführer die Haare zu Berge stehen, dem man sagen wollte, die nitrose Beschaffenheit der Säure sei nur eine unwesentliche, ja schädliche Nebenreaktion, die in einer normal arbeitenden Kammer gar nicht vorkommen solle. Wenn Raschig vor 17 Jahren, als ein damals in der Praxis ganz unerfahrener Hochschulchemiker, eine derartige Behauptung aufstellte, so war das zwar nicht zu entschuldigen, aber doch eher zu erklären, als daß sich noch heute, in seiner langen Abhandlung mit dem Titel: „Zur Theorie des Bleikammerprozesses“, weder das Wort, noch die Formel, noch irgend welche Andeutung über die Existenz der Nitrosylschwefelsäure findet, welche doch seiner „Nitrososulfosäure“ unter allen den vielen von ihm behandelten Verbindungen am allernächsten steht, nämlich nur durch ein Atom O davon verschieden ist, welche aber, im Gegensatz zu seiner Behauptung und zu seiner rein hypothetischen Nitrososulfosäure, in jeder Bleikammer in Tausenden von Kilogrammen vorhanden ist und vorhanden sein muß, wenn die Kammer überhaupt arbeiten soll. In der Tat zeigt der allbekannte Versuch, der in jeder Vorlesungsreihe über Chemie gemacht wird, daß wenn wir die in der Bleikammer vorhandenen Reagentien zusammenbringen, immer Nitrosylschwefelsäure entsteht, die bei Mangel an Wasser in fester Form erscheint; und zwar geschieht dies

quantitativ. Ich führe von den einschlägigen Reaktionen nur drei der wichtigsten an; über alles andere geben meine früheren Veröffentlichungen alles nötige an.

1.  $2 \text{SO}_2 + \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{ONO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$
2.  $2 \text{SO}_2 + 2 \text{NO} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{ONO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$
3.  $2 \text{SO}_2 + 2 \text{NO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{ONO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$

Nr. 1 ist die typische Reaktion im größeren Teile des Kammersystems; Nr. 2 die anfangs, bei Überschuß von NO und Sauerstoff stattfindende, Nr. 3 die im letzten Teile des Systems, bei überschüssigem Stickstoffperoxyd auftretende. Überall muß also die Nitrosylschwefelsäure entstehen, denn überall sind ja die Bedingungen dazu vorhanden; sie entsteht denn auch wirklich in den Bleikammern in kolossalem Maßstabe und ist, wenn sie auch größtenteils in der Kammeratmosphäre durch Berührung mit überschüssigem Wasser wieder in Schwefelsäure und  $\text{N}_2\text{O}_3$  zerfällt, immer in jeder normalen Kammersäure vorhanden, in noch größerer Menge aber in den im Inneren der Kammer schwebenden Nebeln, die an den Wandungen als „Tropfsäure“ auftreten.

Was für eine Bedeutung kann hiernach einer Theorie des Kammerprozesses zukommen, welche das Vorhandensein und die notwendige und massenhafte Bildung der einzigen in der Kammer stets zu findenden Verbindung von N, S, O und H absolut ignoriert, während in weitschweifigster Weise alle möglichen anderen Verbindungen dieser Elemente behandelt werden, von denen keine einzige je in der Kammer nachgewiesen worden ist?<sup>2)</sup>

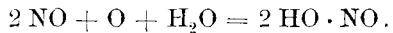
Wie wenig es angeht, bei Erörterungen über die Theorie des Bleikammerprozesses von der Nitrosylschwefelsäure zu schweigen, das möge man daraus abnehmen, daß eine

<sup>2)</sup> Sollten später einmal wirklich Spuren der Raschigschen Verbindungen in einer Bleikammer aufgefunden werden, so würde das aller Wahrscheinlichkeit nach nur auf eine ganz unwesentliche, für die Theorie des Hauptprozesses nicht in Betracht kommende Nebenreaktion zurückzuführen sein, während dies für das massenhafte Auftreten der Nitrosylschwefelsäure eine äußerst gezwungene Annahme ist. Das hätte auch Trautz mehr berücksichtigen sollen, als er der Raschigschen Theorie größeren „heuristischen Wert“ zusprach, ohne sich darum zu kümmern, daß diese Theorie auf der Bildung und Zersetzung einer rein hypothetischen Verbindung beruht, die in der Kammer in ungeheurem Maßstabe entstehen müßte, die aber bis heute noch niemand gesehen hat. Bloß auf dem Papier kann man vielleicht noch schönere „heuristische“ Exempel entwickeln.

große vor kurzem erschienene Arbeit aus dem Leipziger physikalisch-chemischen Laboratorium von Max Trautz: „Zur physikalischen Chemie des Bleikammerprozesses“ (Z. physikal. Chem. 47, 497—610, 1904), sich großenteils mit der Nitrosylschwefelsäure befaßt, die für Raschigs Theorie gar nicht existiert. Allerdings will Trautz daneben auch Raschigs Ansichten gelten lassen, nimmt aber bei seinen Erörterungen ebenfalls zu wenig Rücksicht auf die in der Bleikammer wirklich eintretenden Verhältnisse, die eben ganz verschieden von den Raschigschen Versuchen „im Wasserglase“ verlaufen, nämlich in Gas- und Nebelgemengen, nicht in verdünnten wässerigen Lösungen.

Der Grundfehler von Raschigs Theorie ist der, daß sie die allererste Fordeung des Massenwirkungsgesetzes außer Augen setzt, indem sie bei der Einwirkung von  $\text{SO}_2$  auf salpetrige Säure die gleichzeitige Anwesenheit eines enormen Überschusses von Luftsauerstoff vernachläßigt. Dadurch kommt sie zu der Annahme einer wenn auch nur ganz kurz dauernden Bildung von Nitrosulfosäure, während eben der mit den Gasen und Nebeln innigst gemengte und in großem Überschuß vorhandene Sauerstoff schon im ersten Augenblitze mit eingreifen muß und daher Nitrosylschwefelsäure entsteht. Daran ändert natürlich auch der auf S. 1414 beschreibene Becherglasversuch mit Jodkaliumstärkelösung nichts, der ein hübsches Bild für das Auge gibt und allerbestenfalls (aber ohne jeden strikten Beweis) für die einige Augenblitze dauernde Bildung der Raschigschen Verbindung unter den Verhältnissen im Becherglase, d. h. bei enorm verdünnten wässerigen Lösungen sprechen würde, der aber über die total verschiedenen Verhältnisse in der Kammer in keiner Weise Aufschluß erteilt.

Wir kommen schließlich zur dritten Gleichung Raschigs:



Nach S. 1415 seiner Abhandlung stehe diese Reaktion fest, und kurz vorher sagt er auch direkt, seine Theorie sehe noch genau so wie vor 17 Jahren aus. Demnach kümmert er sich um keine Widerlegungen und würde er noch heute wie damals behaupten, daß Stickoxyd mit atmosphärischem Sauerstoff praktisch nur in salpetrige Säure übergehe, bei Abwesenheit von Wasser in deren Anhydrid, wofür er damals einige Versuche anführte. Diese Abweichung von der bis dahin bei allen Chemikern festgehaltenen Meinung, daß aus Stickoxyd und überschüssigem Sauerstoff (er wendete auf 1 Vol. NO 5—10 Vol.

Luft an) Stickstoffperoxyd entsteht, erklärte er dadurch, daß Stickoxyd sich gegen mit Stickstoff verdünnten Sauerstoff anders als gegen reinen Sauerstoff verhalte. Ich wies damals (Berl. Berichte 1888, 3235) durch Versuche nach, daß Raschigs Angabe auf einem direkten experimentellen Fehler, nämlich auf ungenügender Mischung der Gase beruhe, und daß die Verdünnung mit Stickstoff die Oxydation von NO zu  $\text{NO}_2$  gar nicht beeinflußt, was auch die ganze übrige Welt stets angenommen hat. Meine Versuche sind weder von Raschig, noch sonst wie widerlegt worden. Ich hatte wirklich geglaubt, daß Raschig selbst seinen damaligen offensichtlichen Irrtum eingesehen habe und heute nicht mehr an jener merkwürdigen Behauptung festhalte. Wenn er dies nicht tut, so sieht mindestens in diesem Punkte seine Theorie doch nicht „genau wie vor 17 Jahren“ aus. In der Tat zieht ja seine dritte Gleichung auch noch Wasser hinzu und kommt also direkt auf das Hydrat der salpetrigen Säure,  $\text{HO} \cdot \text{NO}$ . Aber das involviert einen ebenso schlimmen Irrtum. Wie allbekannt, geht NO mit überschüssigem O und  $\text{H}_2\text{O}$  quantitativ in Salpetersäure über, was absolut nicht in Raschigs Theorie paßt. Nur in Gegenwart von und in direkter Berührung mit genügend konzentrierter Schwefelsäure geht die Oxydation des NO nicht weiter als bis zum Nitrosozustande, aber das paßt erst recht nicht zu Raschigs Theorie, denn hierbei entsteht nie freie salpetrige Säure, wie diese Theorie es unbedingt erheischt, sondern immer wieder, und zwar quantitativ nur Nitrosylschwefelsäure, deren unbequeme Existenz doch nicht durch Totschweigen aufgehoben werden kann.

Mit den drei oben angeführten Grundgleichungen von Raschigs Theorie steht es also folgendermaßen; Nr. 1 ist falsch, denn die Anwesenheit von so viel Sauerstoff führt notwendigerweise zu einem gänzlich verschiedenen Resultate, nämlich zur Bildung von Nitrosylschwefelsäure statt der auch heute noch hypothetischen Nitrosulfosäure. Gleichung Nr. 2 würde schon darum hinfällig sein, weil sie die Nitrosulfosäure voraussetzt, und wird noch dazu von Raschig selbst als unsicher bezeichnet. Gleichung Nr. 3 ist einfach falsch, wie ich soeben erwiesen habe.

Raschigs Theorie müßte fallen, wenn auch nur eine seiner drei Gleichungen hinfällig wäre. Nun sind es aber alle drei. Mithin bleibt von seiner Theorie des Bleikammerprozesses rein gar nichts übrig, woran auch sein schöner Vortrag in Mannheim nichts ändern kann.

## Nachtrag.

Während hiernach Raschigs Spekulationen über den Bleikammerprozeß unfruchtbare geblieben sind, wird man ganz anders angemutet durch die klare, durchaus auf den Tatsachen aufgebaute Behandlung der einschlägigen Reaktionen in der vor kurzem erschienenen Schrift: „Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation“ von C. Engler und G. Weißberg. Insbesondere kann ich mich mit der dort Seite 158 gegebenen näheren Erklärung des Bleikammerprozesses durchaus einverstanden erklären, nämlich der Autoxydation des Stickoxyds zu Stickstoffperoxyd und der auf demselben Wege eintretenden Bildung von Nitrosylschwefelsäure. Diese Erklärung stimmt mit unzähligen anderen durchaus analogen Fällen von Autoxydation und operiert nur mit den wirklich in der Kammeratmosphäre massenhaft vorhandenen Körpern gasiger und dunstförmiger Natur, nicht mit hypothetischen Reaktionen unbekannter Körper. Eine Bleikammer kann man eben nicht im „Wasser glase“ nachbilden und demonstrieren.

## Die Isomaltose.

Von H. Ost<sup>1)</sup>.

(Eingeg. d. 27.9. 1904.)

Im folgenden soll nochmals der Versuch gemacht werden, die Nichtexistenz der Isomaltose von Lintner und Düll zu be- weisen, welche nach diesen Chemikern bei der Hydrolyse der Stärke als Zwischenprodukt zwischen Dextrinen und Maltose entstehen und die hauptsächlichste Ursache der langsamem Nachgärung des Biers sein soll<sup>2)</sup>. Obwohl die englischen Bearbeiter der Stärkehydrolyse: Brown und Morris<sup>3)</sup> und Ling und Baker<sup>4)</sup>, ferner Prior<sup>5)</sup> und der Verfasser<sup>6)</sup> ihr Auftreten bei der diastatischen Stärkehydrolyse mit gewichtigen Gründen bestritten haben, hält Lintner an ihr fest<sup>7)</sup>;

<sup>1)</sup> Im Auszuge auf der Naturforscherversammlung in Breslau vorgetragen. Die vollständige Literatur über Isomaltose findet sich in v. Lippmanns ausgezeichneter „Chemie der Zuckerarten“, 3. Aufl. S. 1504.

<sup>2)</sup> Diese Z. 1892, 263; Berl. Berichte 1893, 2533; 1895, 1523.

<sup>3)</sup> Chem. Soc. Trans. 67, 709, (1895).

<sup>4)</sup> Chem. Soc. Trans. 67, 702, 739, (1895); 71, 519 (1897).

<sup>5)</sup> Bayrisches Brauer-Journal 6, 157 (1896); diese Z. 1896, 313.

<sup>6)</sup> Chem.-Ztg. 1895, 1501; 1896, 761; s. auch 1899, Rep. 348.

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. 1897, 737, 752; Berl. Berichte 1901, 902.

sie hat sogar in Syniewski, der sie „Dextrose“ nennt, einen neuen Freund gefunden<sup>8)</sup>, und wird in den neuesten Lehrbüchern, meist mit der Isomaltose Fischers zusammen- geworfen, aufgezählt<sup>9)</sup>.

Noch reichlicher als mit Diastase wollen Lintner und Düll ihre Isomaltose bei dem Abbau der Stärke mit sehr verdünnter Oxalsäure gewonnen haben; hier sollen aus 100 Stärkesubstanz neben 21% Dextrose und 45% Dextrinen nicht weniger als 34% Isomaltose, keine Maltose entstehen. Diese bisher nicht nachgeprüfte Oxalsäurehydrolyse bedurfte noch einer Wiederholung, welche auf meine Veranlassung H. Dierssen und später F. Grütters übernommen haben. Beide erhielten die von Lintner und Düll beschriebenen Produkte; aber während Dierssen<sup>10)</sup> in diesen unkristallisierbaren Sirupen eine der Lintnerschen ähnliche Isomaltose annimmt, sieht Grütters<sup>11)</sup> darin nur unreine gewöhnliche Maltose. Es blieb nun nichts übrig, als auch meinerseits das nicht ganz einfache Thema der Oxalsäurehydrolyse nach Lintner und Düll nochmals durchzuarbeiten.

Für den nicht eingeweihten Leser sei kurz wiederholt, daß die Isomaltose E. Fischers, welche durch Reversion von Dextrose mit Säuren entsteht und mit Bierhefe unvergärbar ist, von niemand bestritten wird; sie findet sich u. a. im käuflichen Stärkezucker. Lintner und Düll hielten anfangs ihre Isomaltose für identisch mit derjenigen E. Fischers, da sie wenig oder nicht vergärbar schien und ein Osazon bildete, welches mit dem Isomaltosazon E. Fischers den niedrigen Schmelzpunkt teilt. Bei näherem Studium ist aber die „Isomaltose Lintner“ der „Isomaltose Fischer“ immer unähnlicher, dagegen der Maltose immer ähnlicher geworden, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

|                    | Maltose        | Isomaltose<br>Lintner | Isomaltose<br>E. Fischer <sup>12)</sup> |
|--------------------|----------------|-----------------------|---|
| [ $\alpha$ ]D      | kristallisiert | kristallisiert nicht  | kristallisiert nicht                    |
|                    | + 137,0°       | + 140 bis 141°        | etwa + 70°                              |
| Reduktionsvermögen | 100 %          | 80—84 %               | etwa 66 %                               |

<sup>8)</sup> Liebigs Ann. 309, 311 (1897); 324, 236 (1902).

<sup>9)</sup> Anschütz, Lehrbuch 1, 686, 1903; Hollermann, Lehrbuch 1904, 255.

<sup>10)</sup> Diese Z. 1903, 122.

<sup>11)</sup> Diese Z. 1904, 1169.

<sup>12)</sup> E. Fischer, Berl. Berichte 23, 3687 (1890); 28, 3024 (1895); Ost, Chem.-Ztg. 1896, 761.