

natrium in konzentrierter wäßriger Lösung „bei Zimmertemperatur unter Kühlung“ und etwa  $\frac{1}{60}$  der theoretischen Menge bei unseren Assimilationsversuchen (Konzentr. 1:1000) ist zu zufällig, um näher diskutiert werden zu müssen.

Das von Vorländer gegen unsere Ergebnisse aus rein chemischen Versuchen Vorgebrachte beweist gegen uns nichts.

Wohl aber haben wir einen neuerlichen Beleg für die Richtigkeit unserer Beweisführung von einer ganz anderen Seite her erbracht, die keinesfalls unter Vorländers Kritik fällt (siehe Vortrag auf der Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte, Hamburg, September 1928). Es gelang uns, mit dem der Pflanze bekannten Harnstoff als Abfangmittel den Assimilationsformaldehyd bis zur fünffachen Menge des Methonproduktes als mehrfach gut charakterisierbares Formaldehyddiureid abzufangen<sup>2)</sup>.

### Nachweis von Formaldehyd bei der Assimilation des Kohlendioxyds in Pflanzen.

Von D. Vorländer, Halle a. d. S.

Die vorstehende Erwiderung von Prof. Klein bestärkt mich in der Meinung, daß Klein und seine Mitarbeiter Werner und Pirschle — bei letzterem steht nicht nur Acetaldehyd, sondern eine Mischung von Formaldehyd mit anderen Aldehyden in Frage — den durch Assimilation etwa gebildeten Formaldehyd bisher nicht nachweisen konnten. Die Pflanzen Kleins waren nicht intakt, sondern sie gingen ein bei den Versuchen mit Methon, allerdings etwas langsamer als bei meinen früheren Versuchen. Mit Methon ist der Formaldehyd-Nachweis schon aus dem Grunde nicht zu führen, weil aus Methon selbst durch oxydativen Abbau Formaldehyd entsteht, was ich exakt gezeigt habe. Die auf Versuchen mit Methon begründete Angabe Kleins, welche in einigen Lehrbüchern der organischen Chemie Aufnahme fand, ist zu streichen.

Im allgemeinen wird man aus dem Vorkommen geringer Mengen von Formaldehyd in Pflanzen keinen Beweis für die Assimilationshypothese herleiten können, denn es gibt eintausendundzwei Wege, auf denen durch Einwirkung des assimilatatorisch entwickelten Sauerstoffs auf Pflanzenbestandteile Formaldehyd gebildet werden könnte.

### Schlußwort.

Von G. Klein, Wien.

Leider zwingt mich Vorländers Art, einfach auf seinem Standpunkt zu verharren, nochmals zur Erwiderung.

Bei Pirschle handelt es sich nach wie vor lediglich um den Nachweis von Acetaldehyd<sup>3)</sup>. Wie Vorländer aus der oben gebrachten Mitteilung, daß wir auf anderem Wege, der nicht unter seine Kritik fällt, in weit größeren Mengen Formaldehyd aus der Assimilation abfangen konnten, in der Meinung bestärkt wird, daß wir den Assimilationsaldehyd bisher nicht nachweisen konnten, ist ganz unverständlich. Inwieweit unsere Pflanzen intakt waren, möge Vorländer in Biochem. Ztschr. 168, 372 [1926], nachlesen, ehe er eine gegenteilige Behauptung aufstellt, ebenso in Ztschr. f. Botanik 20, 38 [1928]. Dort heißt es: „Die mit Dimedon belichtete Elodea ist aber normal, da sie nach den Assimilationsversuchen in reines Leitungswasser übertragen nach Abdiffundieren des Dimedon (z. B. nach 24 Stunden) wieder zu assimilieren beginnt.“

Die rein chemischen Modellversuche Vorländers sagen über das biologische Geschehen nichts, wofür leider so häufig das Verständnis fehlt. Vorländer hätte seine Kritik nur halten können, wenn er von den „eintausendundzwei Wegen, auf denen durch Einwirkung des assimilatatorisch entwickelten Sauerstoffs auf Pflanzenbestandteile Formaldehyd gebildet werden könnte“, wenigstens einen einzigen als in der Pflanze oder im Pflanzenbestandteil realisiert hätte beweisend anführen können.

<sup>2)</sup> Ausführliche Publikation folgt.

<sup>3)</sup> Biochem. Ztschr. 168, 345 [1926].

## Reaktionshemmung und Reaktionsbeschleunigung bei analytischen Arbeitsmethoden.

Von Dr. P. Fuchs, Leipzig.

Zu dem Vortrag von Dr. F. Feigl<sup>1)</sup> gestatte ich mir den Hinweis, daß die Auflösung von Calciumfluorid mittels Bildung von komplexen Fluorverbindungen in der Technik schon länger bekannt ist und bereits industriell ausgenützt zu werden beginnt. In eine schwach angesäuerte,  $\text{CaF}_2$  in Suspension enthaltende  $\text{NaCl}$ -Lösung wird  $\text{SiF}_4$  eingeleitet, wodurch sich der Komplex  $[\text{SiF}_6]^{4-}$  bildet und Calciumchlorid in Lösung geht<sup>2)</sup>. Für die qualitative und quantitative Analyse verwende ich die Bildung von  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  sowie höherer Komplexe bereits seit mehreren Jahren, z. B. unter anderem für die Bestimmung der Gangart, insbesondere von  $\text{SiO}_2$ , im Kryolith; ferner bei einer (gleichfalls unveröffentlichten) sehr einfachen und bequemen Methode zur Bestimmung von Fluoriden, die bei hoher Genauigkeit wesentlich schneller ist als alle bisher bekannten. — Im Hinblick auf die kürzlich an dieser Stelle<sup>3)</sup> erschienene Abhandlung von Dr. H. Ginsberg, „Beitrag zur quantitativen Sulfatbestimmung in Fluoriden, insbesondere in Kryolithen“, sei schließlich noch eine einfache und schnelle Methode zur Sulfatbestimmung in Fluoriden erwähnt (über die ich allerdings ebenso wie über die oben erwähnten Methoden z. Z. nicht in der Lage bin, nähere Angaben machen zu können), die den meisten technischen Ansprüchen genügen dürfte, und bei der zur Beseitigung des störenden  $\text{F}^-$  ebenfalls wieder die Bildung von Komplexen höheren Grades benutzt wird. — Betreffs der systematischen Anwendung der Komplexbildung für die Analyse von Fluoriden darf ich daher wohl die Priorität für mich in Anspruch nehmen.

### Bemerkung.

Zu der vorstehenden Mitteilung bemerke ich, daß mir von einer technischen Anwendung der Bildung von komplexen Fluorverbindungen zur Auflösung von  $\text{CaF}_2$  nichts bekannt war. Die Literaturangabe des Herrn Dr. P. Fuchs (Chem.-Ztg. 1929, 145) und das Datum meines Vortrages, 12. Dezember 1928, belegen dies. Bezüglich der Angabe von Fuchs, daß er die Bildung von  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  für qualitative und quantitative Analysen von  $\text{CaF}_2$  sowie zur Bestimmung der Gangart und Sulfaten in Kryolithen verwendet, worüber nach seinen eigenen Angaben bisher keine Veröffentlichungen vorliegen, verweise ich darauf, daß ich auf ebendieselbe Anwendung (allerdings auch mit anderen Komplexbildnern und ohne auf die Sulfatbestimmung einzugehen) in einer Publikation (Mikrochemie, N. F. I, 1929, 10) hingewiesen habe, welche der Redaktion der genannten Zeitschrift bereits Anfang Dezember 1928 übersendet worden ist. Fuchs ist der Ansicht, die Priorität betreffs der systematischen Auswertung der Komplexbildung für die Analyse von Fluoriden für sich in Anspruch nehmen zu dürfen, obwohl er darüber in Fachzeitsungen bisher nicht berichtet hat. Ich kann mich dieser Ansicht nicht anschließen, da ich an der Gepflogenheit festhalte, daß lediglich der Zeitpunkt einer Veröffentlichung für Prioritätsansprüche maßgebend ist. Als Erster hat über Komplexbildung bei Fluoriden im Zusammenhang mit einer analytischen Auswertung H. J. de Boers 1926 grundlegende Versuche angestellt und hierüber ausführlich berichtet. Darauf habe ich sowohl in meinem Vortrag als auch in meiner Veröffentlichung in der „Mikrochemie“ hingewiesen.

Priv.-Doz. Dr. F. Feigl.

### Richtigstellung.

In dem Aufsatz Bernthsen „Die Heidelberger chemischen Laboratorien für den Universitätsunterricht in den letzten hundert Jahren“ auf Seite 382 der Zeitschrift muß es statt Adolf Ed. Meyer, Adolf Ed. Mayer heißen. Weiterhin ist Herr Dr. Streng (Va) nicht erst „nach einem knappen Jahr“, sondern schon kurze Zeit nach seiner Habilitation 1853 nach Clausthal gegangen. Schließlich hat Prof. Brühl (XIV) erst einige Jahre nach V. Mayers Berufung sein Laboratorium in der Brunnengasse aufgegeben.

<sup>1)</sup> Referat, Ztschr. angew. Chem. 42, 212 [1929].

<sup>2)</sup> Näheres vgl. Chem.-Ztg. 1929, S. 145.

<sup>3)</sup> Ztschr. angew. Chem. 42, 314 [1929].