

bei 5%iger Phosphorsäure eine erhebliche Einwirkung nicht zu erkennen. Nach dieser Zeit fällt aber die Festigkeit erheblich ab. Stärkere Phosphorsäure wirkt auf beide Zementarten schon nach kürzerer Zeit zerstörend. Der Verlauf der Kurven zeigt, daß Phosphorsäure offenbar mit dem Kalk verhältnismäßig leicht lösliche saure Phosphate bildet, welche schließlich zum Zerfall des Betons führen. Die Einwirkung der verhältnismäßig starken 5%igen Phosphorsäure erst nach einem Zeitraum von über sechs Monaten beweist, daß derartige Versuche stets über längere Zeiträume ausgeführt werden müssen, daß also eine Entscheidung bereits nach drei Monaten, wie sie häufig gefällt wird, wertlos ist, besonders dann, wenn irgendwelche Erfahrungen über die betr. Wirkung noch nicht vorliegen.

### 2. Oxalsäure.

Ganz anders wirkt die Oxalsäure auf beide Betonarten. Der Kurvenverlauf zeigt, daß die Kurven ständig steigende Tendenz haben. Bei Portlandzement ist ein Unterschied gegenüber Wasserlagerung überhaupt nicht mit Sicherheit festzustellen, beim Hochofenzement findet bei der 5%igen Oxalsäure zunächst ein Abfall statt, der aber wieder ausgeglichen wird durch einen Anstieg, so daß nach 12 Monaten auch hier die Endfestigkeiten für beide Säurekonzentrationen ungefähr gleich hoch und verhältnismäßig gut sind.

## Über biochemische Zusammenhänge zwischen Formaldehyd, Zuckern u. Pflanzensäuren.

Von Prof. Dr. H. SCHMALFUSS, Hamburg<sup>1)</sup>.  
(Aus dem Chemischen Staatsinstitut der Universität.)

(Eingeg. 23. Februar 1930.)

Zusammenhänge zwischen Formaldehyd, Zuckern und Pflanzensäuren werden seit langem mit Interesse studiert, namentlich im Hinblick auf die Assimilation des Kohlendioxyds durch die grünen Pflanzen. Vor allem fesselte das Rätsel, wie leicht und schnell Kohlendioxyd und Wasser, scheinbar ohne Zwischenstufen, Stärke bilden. B a e y e r (1) sprach 1870 den Formaldehyd als erstes Assimilationsprodukt an. Erst 1924 haben Neuberg und Kurono (25) und 1925 Klein und Mitarbeiter (19) Formaldehyd als Zwischenprodukt der Assimilation experimentell wahrscheinlich gemacht. Der Formaldehyd geht dann vielleicht in Glykose über (15, 47). Da auch zwischen Formaldehyd und Glykose Zwischenstufen durchlaufen werden dürfen, studierte man schlechthin den Übergang von Formaldehyd in Zucker. Hierbei suchte man sich den Bedingungen in der grünen Pflanze zu nähern.

Schon 1861 führte Butlerow (5) Polyoxyimethylen mit warmem Kalkwasser in Zucker über. Auffällig bleibt, wie schnell in der Pflanze im Vergleich zum chemischen Experiment Zucker entsteht. Da Formaldehyd *in vitro* (5) wie in grünen Pflanzen (16, 29) im Dunkeln (2, 23) in Zucker übergehen kann, verbleibt als einfachste Annahme, daß in grünen Pflanzen aus dem Formaldehyd Stoffe entstehen, die den Zucker beschleunigt bilden helfen.

Wir zeigten im Modellversuch, daß der Übergang von Formaldehyd in Zucker durch Stoffe, die in der grünen Pflanze häufig vorkommen, erheblich beschleunigt werden kann. Weiter zeigten wir, daß zwischen Formaldehyd und verschiedenen Zuckern unter gewissen Bedingungen eine Art Gleichgewicht angestrebt wird. Dies kann manche Vorgänge

<sup>1)</sup> Nach einem zusammenfassenden Vortrag im Verein deutscher Chemiker im Chemischen Staatsinstitut der Universität Hamburg.

### Zusammenfassung.

Von den Säuren, die mit Kalk schwerlösliche Salze bilden, ist erwartungsgemäß die Oxalsäure unschädlich für den Beton, sie vermag dessen Festigkeit nicht im ungünstigen Sinne zu beeinflussen. Es ist im Gegenteil zu erwarten, daß die Oxalsäure, wie bereits früher nachgewiesen wurde (D. R. P. 368 266) günstig auf den Beton einwirkt, indem sie die freie Base Kalk, von der bekanntlich die Zerstörung ausgeht, in unlösliches Calciumoxalat verwandelt.

Die Phosphorsäure dagegen vermag bei starker Einwirkung auf längere Zeit den Beton zu schädigen. Die Schädigung ist aber, besonders bei verdünnten Säuren, noch verhältnismäßig gering und steht lange nicht auf derselben Höhe wie die Schädigung durch andere Säuren und Salze, beispielsweise Schwefelsäure oder Salzsäure. Auch der Phosphorsäure gegenüber kann also von einer gewissen Widerstandsfähigkeit des Betons gesprochen werden. [A. 61.]

Literatur: Rohland: Der Portlandzement, Leipzig 1903, S. 12 ff. — Gonell: Über den Einfluß des Zuckers auf das Abbinden und Erhärten von Portlandzement. Zement 1929, 372, 437; Eignung von unreinem Wasser für Betonmischungen. Bauing. 1925, 152. — Dahlgren: Eine Betonausführung bei Frost. Zement 1929, 1446. — Biehl: Studien über die Vorgänge beim Abbinden und Erhärten der hydraulischen Bindemittel. Zement 1928, 487. — Kleinlogel: Einflüsse auf Beton, 1930, S. 32 ff.

im Organismenreich verständlicher machen. Wenn Formaldehyd und Zucker wechselseitig ineinander übergehen, kann noch in sekundärer Reaktion Diacetyl (45) aus Zucker entstehen. Das interessierte uns, weil wir Diacetyl auch aus Pflanzensäuren erhalten, die zuckerähnlich gebaut sind. Eine solche Pflanzensäure ist „Dioxymaleinsäure“, die wir im Organismenreich aufanden (32). Die betreffenden Pflanzensäuren und Zucker dürften durch ähnliche Beziehungen zum Diacetyl zusammenhängen. Die folgenden Modellversuche sollen zeigen, wie in Pflanzen lebenswichtige Stoffe entstehen können.

### 1. Modellversuch zur 2. Phase der Assimilation.

Über Vorgänge bei der Umwandlung von Formaldehyd in Zucker.

a) Die Reaktionsbedingungen. Wir benutzten das System: Formaldehyd—Wasser—Magnesiumoxyd oder -hydroxyd<sup>2)</sup>.

Schon Löw (22) mühte sich, statt anderer Basen Magnesiumoxyd oder -hydroxyd anzuwenden, doch umsonst. Das Problem blieb wichtig, da manches dafür spricht, daß das Magnesium des Chlorophylls bei der Umwandlung Formaldehyd → Zucker eine Rolle (17) spielt. Löw hätte bei 100° statt 90° Erfolg gehabt (34, 41). Solange Beschleuniger noch fehlen, läßt sich höhere Temperatur nicht vermeiden, und so lange haben Untersuchungen bei höherer Temperatur biochemisch einen Sinn.

b) Die Endprodukte und ihr Entstehen. Im Reaktionsprodukt des Formaldehyds fanden wir Ameisensäure, Methylalkohol, Dioxyacetone (40), Pentose<sup>3)</sup> (10, 24), Furfurol,

<sup>2)</sup> Bei der Fortsetzung grundlegender, aber unveröffentlichter Versuche von F. Jorre in Harburg (34, 41).

<sup>3)</sup> Über die Nachweise, insonderheit die vollständigen Elementaranalysen der Diacetyl- und Zuckerderivate siehe die Originale: (34, 39, 41).

Diacetyl und braunschwarzen Farbstoff<sup>3</sup>). Glykol- und Glycerinaldehyd fehlten<sup>9</sup>. Biochemisch interessant ist, daß gärfähiger Stoff vorhanden ist. Die Reaktion verläuft in drei Phasen. Zunächst bilden sich unter Oxydoreduktion des Formaldehyds ausschließlich Ameisensäure und Methylalkohol. Nach etwa 20 min setzt schlagartig die Zuckerbildung ein, die dann schnell beendet ist. Hierfür sind inzwischen gebildete Beschleuniger (7) verantwortlich. Schließlich entstehen aus Zucker noch Säure, Farbstoff, Furfurol und Formaldehyd (20, 30).

Unterbricht man die Reaktion, kurz bevor Zucker auftritt, so fehlt Diacetyl noch. Erwärmst man weiter, so daß Zucker auftritt, so entsteht um so mehr Diacetyl, je länger man erwärmt. Die Menge des Diacetyls wächst noch, wenn Zucker nicht mehr gebildet, sondern zerstellt wird. Dies legt den Schluß nahe, daß Diacetyl aus Zucker entsteht. Farbstoff bildet sich erst aus Diacetyl; denn Diacetyl mit Wasser und Magnesiumoxyd erhitzt liefert den gleichen Farbstoff. Säuren lassen in beiden Fällen ein bräunliches Gelb, Basen ein tiefes Schwarzbrown im Wechsel beliebig oft entstehen.

Die Bildung des Diacetyls und des Farbstoffs sind hier Teilevorgänge des Caramellisierens. Das Diacetyl ist hier ein Bindeglied zwischen Zuckern und humin- oder melaninartigen Stoffen.

Es bestehen auch Beziehungen vom Diacetyl über p-Xylochinon (27) zu Phenolen. Solche Zusammenhänge zwischen Zuckern, Pflanzensäuren und Phenolen sind wichtig für die Chemie der Huminsäuren, Melanine, mancher Aminosäuren und Atmungschromogene.

Der Farbstoff des Reaktionsprodukts erinnert an den Blutfarbstoff. Bei unserem Farbstoff vertieft Sauerstoff die Farbe. Wird der Sauerstoff durch Aufkochen vertrieben, so tritt die alte Farbtiefe wieder auf. Man kann den Vorgang wiederholen. Stickstoff, Wasserstoff, Kohlendioxyd vertiefen die Farbe nicht.

#### c) Reaktionsgeschwindigkeiten in den einzelnen Phasen.

1. Phase: Die Geschwindigkeit der Oxydoreduktion des Formaldehyds ist der Konzentration des Formaldehyds und des gelösten Magnesiumhydroxyds proportional.

2. Phase: Die Geschwindigkeit der Zuckerbildung wächst wenig mit der Formaldehydkonzentration. Mit steigender Menge Magnesiumoxyd wächst die Zuckerbildungsgeschwindigkeit nur, bis die Menge Magnesiumoxyd ausreicht, die entstehende Säure abzufangen.

Die Geschwindigkeit der Zuckerbildung wächst mit der Hydroxylionen-Konzentration. Natriumhydroxyd und Calciumhydroxyd beschleunigen sehr, Aluminiumhydroxyd nicht.

3. Phase: Die Geschwindigkeit der Zuckerzersetzung wächst mit der Stärke der Base, der Temperatur und ihrer Einwirkungsdauer.

d) Beschleunigung. Von den Produkten der Oxydoreduktion (Methylalkohol, Ameisensäure oder aus ihr gebildetes Magnesiumformiat) beschleunigte nur Magnesiumformiat (41). Da andere Magnesiumsalze auch förderten, aber andere Formate nicht, so nimmt das Magnesiumion hier die Sonderstellung eines spezifischen Beschleunigers ein, was im Hinblick auf das Chlorophyll bemerkenswert ist. Im Gegensatz zum Magnesiumformiat vermindern z. B. 0,017% Kupfer-(II)-formiat die Reaktionsgeschwindigkeit um 140%. Dies erinnert an die auswählende Schädigung mancher Oxy-

dationen (48) sowie der grünen Conjugate Spirogyra durch kleinste Mengen von Kupfersalzen.

Nun entsteht Magnesiumformiat fortlaufend. Die Zuckerbildung setzt aber erst spät ein. Wir prüften daher, ob ein wirksamer Beschleuniger später entstand. Wir setzten der Formaldehydlösung vor der Reaktion etwas fertiges Reaktionsprodukt zu, zunächst ein schwach saures. Dies verkürzte die Reaktionszeit um 20%. Das konnte nicht allein auf der Spur mitzugesetzten Magnesiumformiats beruhen. Verwandten wir als Beschleuniger gar schwach basisches Reaktionsprodukt, so nahm die Reaktionszeit um 80% ab.

Es ist also im basischen Reaktionsprodukt noch weiterer beschleunigender oder im sauren noch hemmender Stoff.

Saures Reaktionsprodukt beschleunigt nicht deshalb so viel weniger, weil es etwas weniger Magnesiumionen oder etwas mehr schwach hemmende Säure enthält. Im sauren Reaktionsprodukt ist aber viel Furfurol aus Pentose. Dies konnte allein oder gemeinsam mit Säure dem Beschleunigen entgegenwirken. Verschieden große Mengen Furfurol gemeinsam mit basischem Reaktionsprodukt der Formaldehydlösung vor der Reaktion hinzugesetzt, hemmten nicht, wohl aber gemeinsam mit saurem, und zwar um so mehr, je mehr Furfurol hinzugesetzt wurde. 3% Furfurol verfünfachten die Reaktionszeit. Furfurol hemmt also nur gemeinsam mit Säure. Dies war der einzige Unterschied zwischen basischem und saurem Reaktionsprodukt, denn saures, furfurolhaltiges Reaktionsprodukt, basisch gemacht, beschleunigte ebenso stark wie ursprünglich basisches furfurolfreies.

Was ist der beschleunigende Stoff? Wasser, Formaldehyd, Magnesiumoxyd, Magnesiumhydroxyd, Methylalkohol, Ameisensäure, Magnesiumformiat und Furfurol schieden schon aus. Da Farbstoff und Diacetyl erst aus fertigem Zucker entstehen, scheiden auch sie aus. Der Versuch bestätigte das. Dagegen beschleunigte Zucker, z. B. wenig Pentose, stark die Umwandlung von Formaldehyd in die gleiche Menge Pentose wie sonst. (Die Pentose wurde als Furfurolphloroglucid in einer Differenzbestimmung gewogen.) Diese Selbstbeschleunigung ist wichtig im Hinblick auf die 2. Phase der Assimilation (14, 36, 41, 42, 44). Wir zeigten, daß der Grad der Beschleunigung genau proportional der zugesetzten Menge des betreffenden Zuckers ist. So hat später Kingsbury (21) quantitativ Zucker bestimmt. Zucker kann die Bildung von Zucker so stark beschleunigen, daß sie schon beendet ist, bevor die übliche Reaktionstemperatur erreicht wird. Man kann also bei niedrigerer Temperatur arbeiten, so daß mehr Zucker erhalten bleibt.

#### 2. Gleichgewichtsartige Umwandlung von Formaldehyd und Zuckern ineinander.

Im fertigen Reaktionsprodukt ist sehr wenig Formaldehyd enthalten. Dieser Formaldehyd konnte nicht umgewandelt oder rückgebildet sein (19). Bei Gegenwart von Magnesiumoxyd wird aus reinen Zuckerlösungen weniger Formaldehyd gebildet als bei Abwesenheit. Unter den gewählten Bedingungen besteht ein Gleichgewicht Formaldehyd  $\rightleftharpoons$  Zucker, das sehr zuungunsten des Formaldehyds verschoben ist. Das Gleichgewicht Formaldehyd  $\rightleftharpoons$  Zucker wird durch schnellverlaufende sekundäre Reaktionen gestört. Da alle von uns untersuchten Zucker Formaldehyd abspalteten und der Formaldehyd stets Zucker,

Säure, Furfurol, Diacetyl und Farbstoff bildete, wird der gleiche Endzustand angestrebt, einerlei, von welchem dieser Zucker man ausgeht. So lieferte z. B. Dioxyacetone im basischen Reaktionsprodukt eine Pentose (neben Formaldehyd, Diacetyl und Farbstoff), die wir (bei Abwesenheit von anderweitigem Furfurol) durch Überführen in Furfurol nachwiesen. (Dioxyacetone in gleicher Weise mit Säure behandelt, liefert kein Furfurol (3)). Die wesentlichen Ergebnisse sind:

1. Gerade dadurch, daß wir uns den Verhältnissen in den grünen Pflanzen näherten, kamen wir zu Bedingungen, unter denen gleichzeitig der Aufbau und der Abbau der Zucker statt hat.

2. Die Arten und Mengen der Zucker und anderen Stoffe, die entstehen, sind durch die jeweiligen Bedingungen gegeben.

3. Andere Zucker und gewisse Stoffe, für die die Bedingungen ungünstig sind, werden jeweils abgebaut und über den einfachen Baustein, Formaldehyd, hinweg umgewandelt in die Zucker und anderen Stoffe, die unter den jeweiligen Bedingungen bevorzugt sind.

So entstehen vielleicht auf Anfangs gleichartigem Wege mannigfache Stoffe in pflanzlichen oder tierischen Organismen aus anderen Stoffen, soweit sie Formaldehyd abspalten können.

Vielleicht bildet so in der Brustdrüse der Säugetiere Glykose des Blutes über den einfachen Baustein, Formaldehyd, hinweg Galaktose. In dem Maße, wie die Galaktose in Milchzucker überginge, würde das Gleichgewicht zugunsten der Galaktose verschoben. In den grünen Pflanzen dürfte entsprechend bevorzugt Glykose gebildet werden. Ich erinnere hier an die experimentelle Umwandlung von Formaldehyd in Glykogen durch Schildkrötenleber (13), ferner von Formaldehyd der Nährösung in Stärke durch grüne Pflanzen (18, 29, 30).

### 3. Diacetyl zugleich Stoffwechselprodukt und gemeinsames Umwandlungsprodukt von Zuckern und Pflanzensäuren.

Wir zeigten, daß Zucker als solche oder in wässriger Lösung erhitzt, Diacetyl liefern. Geprüft wurden Glykolaldehyd, Dioxyacetone, Arabinose, Glykose, Rohrzucker, ferner Stärke und Cellulose (39). (In einzelnen Fällen kann statt Diacetyl auch ein Homologes in Frage kommen.) Das Diacetyl entsteht aus den verschiedenen Zuckern wohl auf gleichem Wege unter weitgehendem Abbau der Zucker (39), denn es gibt keinen direkten Weg z. B. vom 3-Kohlenstoff-System des Dioxyacetons zum 4-Kohlenstoff-System des Diacetyls. Diese Untersuchungen stützen die Vermutungen von Schimmel & Co. (31), daß das Diacetyl natürlichen Rohstoffen als Kunstprodukt erhitzter Cellulose entstamme.

Physiologisch wichtig ist, daß wir das Diacetyl im Aroma von gebranntem Kaffee, Kakao, Bier und auch im Tabakrauch feststellen konnten (45).

Franzen und Mitarbeiter (12) vermuteten, daß das Diacetyl über die Ketipinsäure hinweg aus Cellulose entstehe. In der Tat geht Ketipinsäure nach Fittig und Mitarbeitern (11) in der Hitze in Diacetyl über. Hier finden wir einen Zusammenhang zwischen Zuckern und Säuren, doch ist Ketipinsäure als Pflanzensäure nicht bekannt. Die Frage, ob auch Pflanzensäuren in Diacetyl übergehen können, hat inzwischen Bedeutung gewonnen, da wir in zwei Kulturen von Milchsäurebakterien (43) Diacetyl als Stoff-

wechselprodukt feststellten und damit etwa gleichzeitig mit C. van Niel (26) und Mitarbeitern als Aroma der Butter. Auch in Naturhonigen verschiedener Herkunft fanden wir Diacetyl als Stoffwechselprodukt (45).

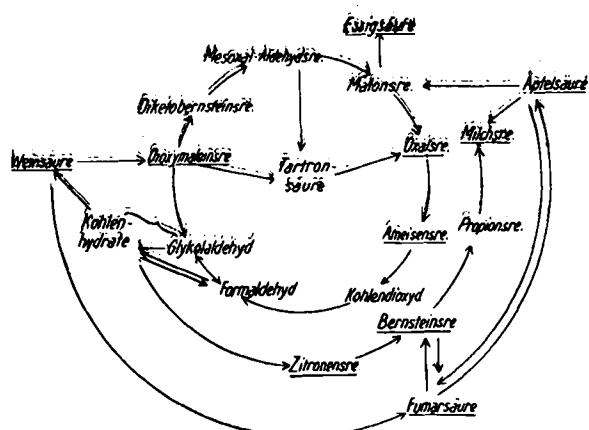
Nun geht die Dioxymaleinsäure, die ich in Gemeinschaft mit Rundshagen im Pflanzenreich auffand, leicht in Zucker über (8, 32). Diese Säure lieferte uns beim Erhitzen mit Wasser über Glykolaldehyd hinweg Diacetyl. Auch Weinsäure, die nur zwei Wasserstoffatome mehr enthält, liefert Diacetyl. Diese Säuren riechen wie die Zucker beim Erhitzen caramelartig. Das ist zum Teil auf das entstehende Diacetyl zurückzuführen, denn Diacetyl ist, wie wir feststellten, einer der charakteristischen Träger auch des Caramelgeruchs. Eine geringfügige weitere Änderung im Molekül genügte, das Entstehen von Diacetyl zu verhindern. So traten kein Diacetyl und kein Caramelgeruch auf, wenn wir Apfelsäure, Bernsteinsäure oder Fumarsäure erhitzten (43).

### 4. Zusammenhänge zwischen Dioxymaleinsäure, anderen Säuren, Zuckern und Formaldehyd.

Unsere Untersuchungen haben die Erfahrung bestätigt, daß gerade das Arbeiten unter unnatürlichen Bedingungen, hier höherer Temperatur, dem Biochemiker tiefer Einblicke gewähren kann. Nun zeigen wir in einem weiteren Modellversuch, daß schon so geringe quantitative Änderungen der Konzentration und Temperatur, wie das Leben sie noch erlaubt, große qualitative Wirkungen hervorrufen können. In meiner „Betrachtung über Zellvorgänge“ (38) zeigte ich, durch welche Mittel innerhalb einer Zelle die Konzentrationen wirksamer Stoffe lokal gesteigert werden können, so daß einzigartige Wirkungen erzielt werden (zu denen Temperaturänderungen zu rechnen sind).

Das Dimerkurosalz der Dioxymaleinsäure ist, wie wir fanden (37), bei Gegenwart von Wasser noch bei +3° beständig. Bei Temperaturen zwischen 3° und 40° wird das Salz hydrolysiert. Bei Temperaturen über 40° bilden sich aus einem Mol des Salzes 1 Mol Tartronsäure, 1 Mol Kohlendioxyd und 2 Grammatome Quecksilber. Wendet man hierbei mehr Merkuronitrat an, so treten ausschließlich 4 Mole Kohlendioxyd, 8 Grammatome Quecksilber und 8 Mole Salpetersäure auf. Auf diese letzte Reaktion gründeten wir einen empfindlichen qualitativen Nachweis und quantitative Bestimmungsmethoden der Säure. Wir untersuchten dann, um uns den Verhältnissen in den Pflanzen zu nähern, das Eisen-(III)-salz der Dioxymaleinsäure. Zugleich ergänzte das Eisenion in seiner hohen Wertigkeitsstufe die voraufgehenden Versuche mit niedrigwertigem Metallion. Bei sehr niedriger Temperatur ist auch dieses Salz bei Gegenwart von Wasser beständig. Bei 40° geht es, wie Fenton (9) zeigte, mit Wasser in Mesoxal-aldehydsäure über. Bei 60° erhielten wir Oxalsäure. Auch bei dem Eisen-(III)-salz fanden wir also die qualitative Abhängigkeit von geringen quantitativen Temperaturunterschieden wieder. Unter sechs verschiedenen Bedingungen erhält man also sechs verschiedene Reaktionsprodukte. Welche Bedeutung der Dioxymaleinsäure ferner als Reaktionsbeschleuniger zukommt, zeigte Wieland (49) für Oxydationen, und wir (35) für die partielle Inversion von Rohrzucker, wobei die Dioxymaleinsäure als thermolabiler Beschleuniger wirkte. Auf Grund unserer Versuche glauben wir, daß die Dioxymaleinsäure, gerade wegen ihrer großen Labilität, als Verzweigungspunkt der Abbau- und Aufbau-

straßen im Stoffwechsel mancher Pflanzen in Frage kommt. Wir entwickelten eine solche Möglichkeit am Beispiel des Hornmohns, *Glaucium luteum* Scop. im nebenstehenden Schema.



Dort finden wir zugleich Zusammenhänge zwischen Pflanzensäuren, Zuckern und Formaldehyd, sowie weitere Umwandlungen auf Grund der geschilderten Modellversuche, die im Zusammenhang mit Assimilation oder Atmung wahrscheinlich sind. Die unterstrichenen Säuren wurden von mir, in Gemeinschaft mit Rundshagen und Keitel, bisher aus dem Hornmohn gewonnen und auf drei verschiedenen, zum Teil neuartigen Wegen (32, 33), nachgewiesen. Wir untersuchten Wurzel und Sproß sowie verschiedene Altersstadien der Pflanze gesondert, fanden hier aber keine merkenswerten Unterschiede. Auffällig ist es, daß Maleinsäure in dem Schema fehlt, obwohl große Mengen Fumarsäure aus dem Hornmohn gewonnen werden können, wie schon Probst (28) zeigte. Es ist eine alte Streitfrage, ob Maleinsäure im Organismenreich fehlt (6) oder nur zu schwierig nachzuweisen ist. Selbst in größeren Mengen Hornmohn war Maleinsäure nicht aufzufinden, obwohl wir den Nachweis sehr verfeinert hatten. Ist Weinsäure Muttersubstanz für Fumarsäure, so ist die einfachste Annahme, daß sich im Pflanzenreich aus sterischen Gründen keine Maleinsäure bildet, weil die zugehörige Meso-Weinsäure im Pflanzenreich ebenfalls fehlt.

Zum Schluß danke ich meinen Mitarbeitern Barthmeyer, Brandes, Congehl, Kalle, Keitel und Rundshagen, ferner für materielle Unterstützung Prof. Winkler, Dr. Jorre sowie der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

[A. 32.]

#### Literatur:

1. A. v. Bayer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 3, 68 [1870].
2. E. C. C. Baly, I. M. Heilbron und W. E. Barker, Journ. chem. Soc. 119, 1025 [1921]; siehe auch I. Irvine, Ind. Engin. Chem. 16, 1019 [1924].
3. H. Barthmeyer, Dissertation S. 27, Hamburg 1927.
4. I. Bodnar, L. Roth und C. Bernauer, Biochem. Ztschr. 190, 304 [1927].

5. H. Butlerow, LIEBIGS Ann. 120, 295 [1861].
6. F. Czapek, Biochemie der Pflanzen 3, 87, II. Aufl., Jena 1921.
7. H. u. A. v. Euler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 44, Anm. 1 [1906].
8. H. Fenton, Journ. chem. Soc. 67, 774 [1895].
9. Derselbe, ebenda 81, 434 [1902].
10. E. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 990 [1888].
11. R. Fittig, C. Daimler und H. Keller, ebenda 20, 202 [1887]. Dieselben, LIEBIGS Ann. 249, 182 [1888].
12. H. Fratzl und F. Schmitt, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 222 [1925].
13. K. Grube, PFLÜGERS Arch. Physiol. 121, 636 [1908].
14. A. L. Hagedoorn, Vottr. u. Aufs. über Entw.-Mech. d. Org. Herausgegeb. v. C. Roux, Heft 12 [1911].
15. I. Holluta, Ahrendsche Sammlg. Chem. u. Chem.-techn. Vortr. 28, 422 [1926].
16. Ebenda, S. 460. 17. Ebenda, S. 416, 432.
18. M. Jakobi, Biochem. Ztschr. 101, 1 [1919]; 128, 119 [1922].
19. G. Klein, Naturwiss. 13, 21 [1925], und O. Werner, Biochem. Ztschr. 168, 361 [1926].
20. G. Klein, Biochem. Ztschr. 169, 132 [1926].
21. F. Kingsbury, Journ. biol. Chemistry 75, 242 [1927].
22. O. Löw, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 272 [1888]; 22, 471 [1889]; 39, 1593 [1906].
23. Moore und Webster, Proceed. Roy. Soc., London (B) 90, 168 [1918].
24. C. Neuberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 2632 [1902].
25. Derselbe u. K. Kurono, Biochem. Ztschr. 151, 168 [1924].
26. C. van Niel, A. Kluyver und H. Derkx, ebenda 210, 234 [1929].
27. A. v. Pechmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 1417 [1888], und E. Wedekind, ebenda 28, 1845 [1895].
28. I. Probst, LIEBIGS Ann. 31, 248 [1839].
29. Th. Sabalitschka, Ber. d. Pharm. Ges. 32, 278 [1922]; Ztschr. angew. Chem. 35, 684 [1922].
30. Th. Sabalitschka und Ch. Harnisch, Apoth.-Ztg. 41, 782 [1926].
31. Ber. Schimmel, April 1901, S. 12.
32. H. Schmalfuß, Ztschr. Physiol. Chem. 131, 166 [1923].
33. H. Schmalfuß und K. Keitel, ebenda 138, 156 [1924].
34. H. Schmalfuß, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 2101 [1924].
35. H. Schmalfuß, Ztschr. f. indukt. Abstammungs- u. Vererbungslehre 41, 292 [1926].
36. H. Schmalfuß und H. Werner, ebenda 41, 285 [1926].
37. H. Schmalfuß und H. Barthmeyer, Ztschr. physiol. Chem. 160, 196 [1926].
38. H. Schmalfuß, Biochem. Ztschr. 178, 224 [1926].
39. H. Schmalfuß und H. Barthmeyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1035 [1927]. Schon J. Johlin, Journ. Am. Soc. 37, 892 [1915], behauptete, daß aus Kohlenhydraten pyrogen Diacetyl entstehe. Doch teilt er keine diesbezüglichen Versuche mit.
40. H. Schmalfuß, ebenda 60, 1045 [1927].
41. H. Schmalfuß, Biochem. Ztschr. 185, 70 [1927].
42. H. Schmalfuß, Naturwiss. 15, 453 [1927].
43. H. Schmalfuß und H. Barthmeyer, Ztschr. physiol. Chem. 176, 282 [1928].
44. H. Schmalfuß, Naturwiss. 16, 209 [1928].
45. H. Schmalfuß u. H. Barthmeyer, Biochem. Ztschr. 216, 330 [1929].
46. A. Trillat, Compt. rend. Acad. Sciences 142, 454 [1906].
47. Th. Weevers, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 32, 917 [1928].
48. E. Wieland u. W. Francke, Ann. d. Chem. 464, 101 [1928].
49. G. Woker, PFLÜGERS Arch. Physiol. 176, 11 [1919].

## Untersuchungen über den Jodgehalt des Abwassers.

Von Dr. R. Köhler,  
Preußische Geologische  
Landesanstalt, Berlin.

(Eingeg. 16 Januar 1930)

Die städtischen Abwässer sind meines Wissens auf ihren Jodgehalt hin noch nicht näher untersucht worden, weshalb es notwendig erscheint, festzustellen, wieviel Jod in ihnen enthalten ist, was aus dem Jod im Verlauf der Abwasserreinigung wird, und ob vielleicht eine Ausnutzung des durch die Abwässer mitgeführten

Jodes in landwirtschaftlicher Hinsicht irgendwie ermöglicht werden kann.

Die gesamte Abwasserreinigung von Groß-Berlin, auf welche sich die folgenden Untersuchungen beziehen, ist heute auf Entschlammung und nachfolgender Rieselung aufgebaut. Die zur Entschlammung des Ab-