

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### 4. Internationaler Kongreß für Arznei- und Gewürzpflanzen.

Paris, 16. bis 21. Juni 1931.

Vorsitzender: Prof. Dr. Perrot, Paris.

Es waren 17 Nationen offiziell vertreten, die Vertreter Deutschlands mußten allerdings infolge der Wirtschaftskrise im letzten Augenblick ihre Teilnahme absagen. Prof. Dr. Bredemann, Reg.-Rat Dr. Boshart, Geheimrat Prof. Dr. Thoms, Dr. Salzmänn, Medizinalrat Sparrer, Prof. Dr. Dietzel und Dr. Strauß sandten telegraphisch Grüße und Wünsche für den gedeihlichen Verlauf der Verhandlungen. Dr. Rovira begrüßt die Teilnehmer im Namen des Internationalen landwirtschaftlichen Instituts in Rom, das an der Kultur und der Verwertung der Heil- und Arzneipflanzen vom wissenschaftlichen, landwirtschaftlichen und wirtschaftlichen Standpunkt großes Interesse nimmt, denn abgesehen von der therapeutischen Bedeutung der Heilpflanzen spielt der Anbau der Heil- und Gewürzpflanzen auch für die Landwirtschaft und Wirtschaft eine nicht zu unterschätzende Rolle. In vielen öden Landstrichen, in denen keine intensive oder extensive Bodenkultur möglich ist, gedeihen doch eine Reihe Pflanzen, die reich an wertvollen Bestandteilen sind. —

Langneau, Paris: „Über die Notwendigkeit der Vereinheitlichung der Analysenmethoden für ätherische Öle.“

Im Laufe der Vegetationsperiode der Pflanze wird die Zusammensetzung der in ihr enthaltenen ätherischen Öle durch eine Reihe von Faktoren stark beeinflusst, außerdem führen die verschiedenen Extraktionsverfahren für die ätherischen Öle häufig zu Unterschieden. Ferner hat in Anbetracht der Verfälschungen der reelle Handel mit ätherischen Ölen ein großes Interesse daran, den Wert des ätherischen Öles genau feststellen zu können. Vortr. erörtert nun zunächst die Beziehungen zwischen den botanischen Eigenschaften der Pflanze und der Zusammensetzung der ätherischen Öle. Sehr häufig sind die ätherischen Öle von Pflanzen der gleichen Pflanzengruppe in ihren Bestandteilen verschieden, andererseits können Pflanzen aus nichtverwandten Pflanzenfamilien gleiche ätherische Öle enthalten. Außer den durch die botanischen und biologischen Verhältnisse bedingten Schwankungen variiert auch die Menge des ätherischen Öles in der Pflanze je nach Klima, Breitengrad, Höhenlage, Belichtung, Beschattung und dergleichen mehr. Der Stoffwechsel in der Pflanze kann weiter beeinflusst werden durch den Angriff durch Parasiten, Insekten, Cryptogamen, Bakterien. Bei der komplizierten Konstitution der aus den Pflanzen gewonnenen ätherischen Öle gibt die Bestimmung physikalischer Konstanten nur einen kleinen Anhaltspunkt über die Zusammensetzung. Der Wert eines ätherischen Öles hängt außerdem von oft unbekannten oder noch schlecht identifizierten Bestandteilen ab. Diese wichtigen Bestandteile sind oft nur in sehr geringen Mengen vorhanden und so in den wertlosen Bestandteilen verdünnt, daß deren physikalische Konstanten die des wertvollen Bestandteils maskieren. Vom analytischen Standpunkt ist also die Bestimmung der physikalischen Konstanten eines ätherischen Öles nur von geringem Wert. In bestimmten Fällen gestatten es allerdings diese Verfahren, die Zusammensetzung eines Öles und seinen Wert genau zu ermitteln. Die chemischen Untersuchungen zur Wertbestimmung stoßen gleichfalls auf sehr große Schwierigkeiten. Auf Grund dieser Verhältnisse kommt Vortr. zu dem Schluß, daß es dringend notwendig wäre, alle bekannten und technisch verwerteten ätherischen Öle in einer Liste aufzuführen und für jeden dieser Stoffe die Grenzen anzugeben, innerhalb derer die physikalischen Daten und die wichtigsten Bestandteile schwanken. (Eine ähnliche Arbeit ist schon in den Jahren 1908 bis 1909 von dem Kongreß der Croix Blanche begonnen worden.) Für die Durchführung jeder Bestimmung der physikalischen Konstante oder chemischen Analyse müßte die verwendete Methode genau angegeben werden. Vortr. spricht im Namen des Syndikats für ätherische Öle und aromatische Rohstoffe den Wunsch aus, daß der Internationale Kongreß für Arznei- und Gewürzpflanzen den Internationalen ständigen Ausschuß des Internationalen Verbandes zur Förderung der Arznei-, Gewürz- und ähnlichen

Pflanzen damit beauftragen möge, für das Jahr 1932 eine internationale Zusammenkunft der an diesen Fragen interessierten Wissenschaftler, Industriellen und Händler herbeizuführen, um Standardanalysenmethoden aufzustellen, die für die ätherischen Öle brauchbar sind.

Zu diesem Vorschlag wird darauf hingewiesen, daß zunächst sich die Fabrikanten in den Ländern, in denen ätherische Öle dargestellt werden, untereinander über die Untersuchungsmethoden einigen müßten. Diese Arbeiten sollen dann von einer besonderen Kommission zusammengefaßt werden, um so zu einer internationalen Vereinheitlichung zu gelangen. —

Dr. H. Leclerc, Paris: „Die Wiedergeburt der Phytotherapie.“

Durch die steigende Verwendung der synthetisch hergestellten Arzneimittel wurde die Verwendung der Drogen und der aus den Drogen gewonnenen Präparate in der Medizin immer mehr zurückgedrängt. Die Isolierung der wirksamen Prinzipien der Drogen, die Auffindung der Glucoside und Alkaloide bedeuten sicherlich einen gewaltigen Fortschritt, aber zu Unrecht glauben die Ärzte, daß nur die chemisch aus der Pflanze isolierten Stoffe allein wirksam sind. Häufig sind die isolierten Stoffe für sich allein unwirksam und wirken nur im Zustand der Symbiose. Als Beispiel hierfür nennt Vortr. den Wurmsamen, dessen isoliertes wirksames Prinzip, das Santonin, sehr häufig gegen die Eingeweidewürmer unwirksam ist, während die Verwendung der Pflanzensamen den gewünschten Erfolg bringt. Sehr häufig bemerkt man diese Unterschiede zwischen dem pflanzlichen Präparat und dem isolierten wirksamen Prinzip bei den Pflanzen, die Cyanwasserstoffverbindungen enthalten, wie bei Hagedorn, der Passionsblume, Lotos, die die Cyanwasserstoffverbindungen in so geringen Mengen enthalten, daß sie isoliert in diesen Dosen nicht die geringsten pharmakodynamischen Wirkungen ausüben würden, während die aus diesen Pflanzen gewonnenen galenischen Präparate, Extrakte, Tinkturen, antispasmodische Wirkungen besitzen, die wahrscheinlich nur auf die Anwesenheit der Cyanwasserstoffsäure zurückzuführen sind. Faulbaum ist als Purgativ dem Oxymethyl-anthrachinon, das es enthält, weit überlegen. Tannin zeigt eine viel intensivere und beständigere tonische und antiseptische Wirkung in Form der Pflanzenpräparate, als wenn man es in Form des pathologischen Tannins der aus der Gallnuß extrahierten Substanz anwendet. Bei den Alkaloiden und Glucosiden werden die pharmakodynamischen Wirkungen günstig beeinflusst durch die in den Pflanzen mit ihnen vergesellschafteten Verbindungen, die die Giftigkeit herabsetzen. Die Fachpresse, insbesondere die medizinischen Zeitschriften, schenkt den pharmakologischen Untersuchungen über die Arzneipflanzen und den aus diesen gewonnenen Präparaten nicht genügend Beachtung und verkündet vielmehr das Lob der auf synthetischem Wege hergestellten Arzneimittel. Hier wäre ein Wandel dringend erwünscht. Ein weiterer Weg, um die Phytotherapie wieder mehr zu berücksichtigen, wäre eine entsprechende Ausbildung der jungen Ärzte. An den Kliniken werden sie nur mit den chemischen Arzneimitteln bekannt gemacht, auch mit der Serumtherapie, die galenische Pharmakopöe dagegen wird zu stark vernachlässigt. Aufgabe der Pharmakologen ist es, mehr auf die Bedeutung der Arzneipflanzen hinzuweisen und so mit beizutragen zur Förderung der Kultur der Pflanzen sowie zur Entwicklung der geeignetsten Konservierungsverfahren. —

Prof. W. C. De Graaff, Utrecht: „Die Ursachen der Vernachlässigung der Arzneipflanzen und ihrer galenischen Derivate durch die Ärzte.“

Die Kultur der Arzneipflanzen wird bis jetzt rein empirisch betrieben. Man hat sich noch nicht genügend mit den Bedingungen einer rationellen Kultur befaßt, während man in der Landwirtschaft und bei Gemüsepflanzen durch wissenschaftliche Methoden der Auswahl schon zu sehr guten Erfolgen gekommen ist. Vortr. erörtert die Gründe der Gleichgültigkeit der Ärzte gegenüber der Verwendung von Arzneimitteln natürlichen Ursprungs. Die Untersuchung der Wirkung der reinen chemischen Substanzen auf den Organismus von Versuchstieren hat fast vollständig die Untersuchung der Wirkung der Drogen verdrängt. Hierzu kommt, daß heute nicht so sehr der Kranke wie die Krankheit das Interesse der Ärzte besitzt. Die alten

lang angewandten und erprobten natürlichen Arzneimittel verschwinden immer mehr, die Studenten hören an der Universität fast nichts mehr von ihnen, und sobald sie in die Praxis kommen, verschreiben sie fast nur die ihnen von der chemischen Industrie empfohlenen Arzneimittel, wobei sie sich an die von der Industrie gegebenen Gebrauchsanweisungen halten können. Die Ausbildung der Ärzte sollte in der Weise geändert werden, daß man ihnen mehr den therapeutischen Wert der Drogen und der anderen für die Darstellung von Arzneimitteln dienenden Rohstoffe klarmacht. Ein weiterer Grund für die Vernachlässigung der pflanzlichen Präparate in der Medizin liegt in der Qualitätsverminderung der Drogen.

Im Anschluß an diese Vorträge wird auf Vorschlag von Prof. Perrot einstimmig folgender Wunsch angenommen: Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die aus den Pflanzen gewonnenen Arzneimittel heute unter Benutzung aller Fortschritte der Wissenschaft gewonnen werden, und daß es möglich ist, heute diese Stoffe schon mit konstanter Zusammensetzung und konstanter Wirksamkeit darzustellen, spricht der Kongreß den Wunsch aus, daß der Internationale Verband zur Förderung der Arznei-, Gewürz- und ähnlichen Pflanzen eine wissenschaftliche Propaganda aufnimmt, wie sie bereits von einigen Fakultäten begonnen wurde, um die Arzneipflanzen und die aus ihnen gewonnenen galenischen Präparate in der Therapie wieder zu Ehren zu bringen. Im ständigen Ausschuß des Internationalen Verbands soll eine Kommission ernannt werden, die auf staatlichem oder privatem Wege diese Fragen fördern soll. —

Prof. Dr. L. Szahler, Budapest: „Bestimmung der Ranzidität von Ölsamen.“

Ölsamen verlieren durch das Ranzigwerden viel an Wert, daher ist die Bestimmung der Ranzidität von großer wirtschaftlicher Bedeutung. Die Ranzidität der Ölsamen wird durch das Ranzigwerden des in den Samen enthaltenen Öles bewirkt. Bisher hat man die Ranzidität eines Fettes oder Öles fast ausschließlich durch den Geschmack und den Geruch festgestellt. Votr. versucht, eine quantitative Bestimmung der Ranzidität zu finden. Sehr häufig hat man beobachtet, daß eine aus Schmalz und Kaliumjodid hergestellte Mischung nach einiger Zeit sich durch freiwerdendes Jod braun färbt. Zur Verhütung dieser Bräunung schreibt die französische Pharmakopöe einen Zusatz von Natriumthiosulfat vor. Votr. hat nun frische Öle und ranzig gewordene Öle auf ihr Vermögen, Jod aus dem Kaliumjodid in Freiheit zu setzen, untersucht und festgestellt, daß die ranzigen Öle proportional dem Grad der Ranzigkeit Jod in Freiheit setzen. Für die Bestimmung wird 1 g Öl oder Fett in 1 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff und 2 cm<sup>3</sup> konzentrierter Essigsäure (98 bis 100%ig) gelöst und dann 0,10 g fein gepulvertes Kaliumjodid zugesetzt. Man schüttelt das Gefäß 5 Minuten lang und titriert dann mit n/100-Natriumthiosulfat bis zur Entfärbung. Votr. schlägt vor, den Grad der Ranzidität anzugeben durch die je Gramm Öl oder Fett in Freiheit gesetzte Menge Jod in Milligramm.

Es gelangte dann das von Prof. Dr. R. Dietzel, München, eingesandte Referat seines Vortrages: „Über die biologische Bedeutung und Entstehung der Alkaloide“ zur Verlesung.

Die Alkaloide können für die Pflanze nicht die gleiche biologische Bedeutung haben wie die Kohlehydrate, Fette und Eiweißstoffe, d. h. sie können nicht wie diese als Nähr- und Lebensstoffe aufgefaßt werden. Der Heckelschen Nährstofftheorie steht eine von Clautriau begründete und besonders von Pictet ausgebaut Theorie gegenüber, nach der die Alkaloide als Abfallstoffe (Exkret- oder Fäkalstoffe) anzusehen sind. Die Pictetsche Ansicht wird gestützt durch die Lokalisation der Alkaloide in peripherem, dem Absterben verfallenden Gewebe, ferner dadurch, daß in zahlreichen Fällen die Alkaloide zusammen mit Stoffen auftreten, die als ausgesprochene Exkretstoffe aufgefaßt werden müssen (Alkaloide des Mohns). Gegen die Pictetsche Fäkaltheorie, die gegenwärtig die meisten Anhänger hat, ist einzuwenden, daß in manchen Fällen eine Weiterverwendung der Alkaloide im Organismus der Pflanze stattfindet. Die häufig anzutreffende periphere Anordnung des alkaloidhaltigen Gewebes hat schließlich die in teleologischer Hinsicht naheliegende Anschauung gezeitigt, daß den Alkaloiden die Rolle eines Schutzstoffes gegen tierische und pflanzliche Schädlinge zukommt. Es läßt sich jedoch nicht

nachweisen, daß nahe Verwandte einer Familie, von denen die einen Alkaloid führen, die anderen nicht, im Kampf ums Dasein eine verschiedene Widerstandskraft besitzen. Beachtlich ist die von Ciamician ausgesprochene Vermutung, daß die Alkaloide hormonartige Wirkung besitzen, d. h. durch ihre Gegenwart die Organe der Pflanze zu ihrer spezifischen Tätigkeit anregen. Der Widerspruch der verschiedenen Ansichten über die biologische Bedeutung der Alkaloide kann nur gelöst werden, wenn jedes Alkaloid im Lebensprozeß seiner zugehörigen Pflanze betrachtet wird. Die Fragestellung darf nicht lauten: Welche biologische Bedeutung haben die Alkaloide für die Pflanzen?, sondern sie muß lauten: Welche Bedeutung hat ein bestimmtes Alkaloid oder auch eine Gruppe von Alkaloiden für eine bestimmte Pflanze? Denn das eine Alkaloid kann sehr wohl als Reservestoff am Assimilationsprozeß beteiligt sein, das andere die Bedeutung eines Reizstoffes (Hormon) besitzen und wieder ein anderes als Abfallstoff auftreten. Für diese Auffassung spricht u. a. die Beobachtung Gadamers, daß Papaver orientale während der Zeit hoher Vegetationstätigkeit nur Thebain, im Zustand relativer Ruhe dagegen nur Isothebain führt. Wären die Alkaloide nur Abfallstoffe, so wäre nicht zu verstehen, daß der Pflanzenhaushalt Thebain in Isothebain verwandelt. Über die Entstehung der Alkaloide im Organismus der Pflanze können zur Zeit nur Vermutungen ausgesprochen werden. Sicher ist, daß die Bildungsweise nicht einheitlich ist, sondern, daß es sich um heterogene, von der chemischen Natur der betreffenden Alkaloide abhängige Prozesse handelt. Nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse müssen wir annehmen, daß ein Teil der Alkaloide durch Kondensation von reaktionsfähigen Zwischenprodukten entsteht, die sich beim fermentativen Abbau der Eiweißstoffe oder Kohlehydrate bilden. Die Theorien über Entstehung und Funktion der Alkaloide drängen dahin, den Begriff „Alkaloid“ schärfer zu fassen: der Begriff muß ein biologischer werden. Um dieses Ziel zu erreichen, wird es erforderlich sein, in Zukunft die Alkaloide nicht nur in der fertigen Droge, sondern viel mehr als bisher in der Pflanze von der Entstehung bis zum natürlichen Tod derselben zu untersuchen, wobei dem Einfluß der äußeren Lebensverhältnisse auf den Gehalt und die Natur der Alkaloide besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden ist. —

Dr. J. Chevalier, Paris: „Der Aschengehalt der Pflanzen.“

In verschiedenen Pharmakopöen wird der Aschengehalt der verschiedenen Drogen verschieden angegeben. Aufgabe des Kongresses wäre es, genaue Werte für die einzelnen Drogen zu geben, die dann für die Reinheit maßgebend sein sollen. —

Prof. Mascré verliest dann die Arbeit von Reg-Rat Dr. Boshart, München: „Über die Kultur von *Digitalis purpurea* und *Digitalis lanata* und den Einfluß verschiedener Düngung auf den pharmakologischen Wert der daraus gewonnenen Droge.“ — Prof. Mascré: „Versuche zur Kultur von *Digitalis purpurea*.“ — Prof. Muszinski, Wilna: „Versuche zur Akklimatisierung von *Soja hispida* in Wilna.“ — Prof. W. C. De Graaff, Utrecht: „Vorschläge zur Standardisierung der Eigenschaften der Umbelliferenfrüchte.“ — Dr. B. Augustin, Budapest: „Beiträge zur Normalisierung der ungarischen Drogen.“ —

Im Anschluß an diese Vorträge fand eine lebhafte Aussprache über die Normalisierung der Drogen statt. Prof. De Graaff legt dar, daß der Zweck der Normalisierung sei, ein gutes Produkt zu sichern. Die Wissenschaft müsse hier mit Handel und Industrie zusammenarbeiten und man müsse ähnlich wie bei den Nahrungsmitteln zu sicheren Verhältnissen kommen. Prof. Perrot schlägt vor, um die Gegensätze, die heute noch zwischen den Arzneipflanzenhändlern und den Vertretern der Wissenschaft bestehen, auszugleichen, die Qualitäten der Drogen, ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften festzulegen. Es wird der Wunsch ausgesprochen, daß der internationale Verband zur Förderung der Heil- und Arzneipflanzen die Mittel untersucht, um gemeinsam mit Apothekern und den Händlern zu einer Normalisierung der Drogen zu kommen. Es wäre wünschenswert, wenn man zu einem internationalen Kodex der Heilpflanzen kommen könnte oder wenigstens ein internationales Handbuch vorbereiten könnte. —

Dr. W. Himmelbauer, Wien: „Das Wachstum von Arzneipflanzen auf Böden mit verschiedenem Kalkgehalt.“ — Prof. J. Muszinski, Wilna: „Über den gegenwärtigen Stand der Arzneipflanzenkultur in Polen.“ — Dr. W. Hecht, Wien: „Ergebnisse der bioklimatischen Untersuchungen über die Ursachen der Gehaltsschwankungen von Arzneipflanzen in den Jahren 1929 und 1931 in Schatzalp bei Davos (1860 m) und Korneuburg bei Wien (167 m).“ — Ing. Krkoska, Prag: „Versuche über die Kultur von *Hydrastis canadensis* in der Tschechoslowakei.“ — Der von Dr. H. Strauss, Dresden, angekündigte Vortrag über „Wirtschaftlichkeit und Fortschritte des Pfefferminz-Anbaus und der Pfefferminzölproduktion in Europa“ wurde dann im Auszug verlesen. — Prof. M. Mascré, Paris: „Über die Gewinnung von Gewürzen, von Essenz-, Arznei- und Parfümpflanzen in Indochina.“ — E. Miège, Rabat: „Über die Produktion und wirtschaftliche Lage der Heil- und Parfümpflanzen in Marokko.“ — Prof. Perrot, Paris: „Über die Möglichkeit des Anbaus von Heil- und Parfümpflanzen in den französischen Kolonien des tropischen Afrikas.“ — E. Francois, Tanaribe: „Über die Gewinnung von Arzneipflanzen in Madagaskar.“ —

J. Laurin: „Einfluß der chemischen Düngemittel auf die Entwicklung der Alkaloide und Glucoside.“

Früher hat man in der Therapie die wildwachsenden Pflanzen bevorzugt, die der allgemeinen Ansicht nach mehr Alkaloide, Glucoside und wirksame Stoffe enthielten als die Kulturpflanzen. Erst nach dem internationalen Kongreß für angewandte Chemie in London, 1909, begann man, die Kultur der Arzneipflanzen mehr zu entwickeln. Man hat sich seitdem eingehend mit Untersuchungen beschäftigt, um die Ausbeute an den wirksamen Stoffen dieser Pflanze zu verbessern, sei es durch physikalische Einflüsse, wie Feuchtigkeit, Belichtung und dergl., oder durch chemische Mittel in Form des Düngers. Von den 3 Hauptgruppen der Düngemittel, den Stickstoff-, Kali- und Phosphorsäuredüngern hat jede eine bestimmte Wirkung. Aus den bisherigen Versuchen kann man allgemein schließen, daß Stickstoffdünger den Gehalt an Alkaloiden und stickstoffhaltigen Glucosiden in der Pflanze vermehren. Für die Arzneipflanzen müßte noch der Einfluß der Katalysatoren eingehend untersucht werden. —

Marie Therese François, Paris: „Über Ricinus.“ — Luigi Zanella, Verona: „Über den internationalen Schutz des Handels mit Heilkräutern. Über die Notwendigkeit einer Statistik betreffend den Verbrauch von Heilkräutern, über die planmäßige Regelung der Ernten und über die Pflege der aromatischen Pflanzen, die als Heilmittel und für die Parfümerie dienen.“ —

Dr. Walter Hecht, Wien: „Antrag der Arbeitsgemeinschaft österreichischer Arznei- und Gewürzpflanzenproduzenten e. V. auf Ausarbeitung eines europäischen Wirtschaftsplans für die Produktion von Arznei- und Gewürzpflanzen.“

Im Namen der Arbeitsgemeinschaft österreichischer Arznei- und Gewürzpflanzenproduzenten unterbreitet Votr. nachfolgende Vorschläge: Die Vertreter der einzelnen Länder werden ersucht, dem Präsidium auf Basis einer auszuarbeitenden Liste Unterlagen zur Verfügung zu stellen über: 1. den ungefähren Bedarf des Landes an den wichtigsten Arznei- und Gewürzpflanzen, 2. die Größe der derzeitigen Produktion nach Anbau- und Sammeltätigkeit, 3. Zahl und Namen jener Pflanzen, deren Produktion besonders günstige klimatische Verhältnisse aufweist, 4. einige Beispiele typischer Produktionsberechnungen. Auf Grund dieser Unterlagen soll versucht werden, einen europäischen Wirtschaftsplan zu entwerfen, der dem Präsidium in aktuellen Fragen jederzeit als Unterlage dient, im übrigen auf dem nächsten Kongresse zur Diskussion zu stellen ist. Diese Diskussion wird ergeben, welche Mittel und Wege zur Durchführung der Planwirtschaft gangbar sind. Die unter 4. erbetenen Unterlagen werden es ermöglichen, Vorschläge über Minimalpreise auszuarbeiten. —

Mit der Tagung war eine Ausstellung von Heil- und Arzneipflanzen verbunden. In mehr als 500 übersichtlich aufgestellten Mustern waren die in Frankreich und seinen Überseekolonien angebauten Pflanzen und die aus ihnen gewonnenen Produkte aufgestellt. In besonders schönen Exemplaren sah man die nach den Verfahren von Prof. Perrot und Goris stabilisierten Pflanzen.

## Chemische Gesellschaft Breslau.

Sitzung vom 16. Januar 1931. Prof. E. Koenigs: „Über einige neue Reaktionen des Pyridins.“

Sitzung vom 20. Februar 1931. Prof. O. Ruff: „Über das Stickstoff-(3)-fluorid.“ — Dr. Hartmann: „Über das Sauerstoff-Fluorid.“

Sitzung vom 8. Mai 1931. Prof. F. Simon: „Über den Existenzbereich des kristallisierten Zustandes.“

Votr. gibt zunächst einen zusammenfassenden Bericht über seine Untersuchungen zur Schmelzkurve. Der Ausgangspunkt war die Auffindung einer halbempirischen Formel, die zeigte, daß der Binnendruck der bestimmende Parameter für den Verlauf der Schmelzkurve ist. Daraus folgte für die experimentelle Untersuchung, daß man an den Substanzen mit kleinem Binnendruck, also den niedrigsiedenden, mit einem bestimmten Außendruck zu sehr viel höheren relativen Schmelztemperaturen gelangen muß als bei den bisher hauptsächlich untersuchten Substanzen mit hohem Siedepunkt. Dies wurde in gemeinsam mit Ruhemann und Edwards ausgeführten Versuchen bestätigt. Die niedrigst siedende Substanz, das Helium, konnte bei einem Drucke von etwa 5000 at noch bei seiner achtfachen kritischen Temperatur zur Kristallisation gezwungen werden. Weitere Versuche an Wasserstoff, Neon, Argon und Stickstoff zeigten die gute Übereinstimmung des Experiments mit der Formel, insbesondere den Zusammenhang mit dem Binnendruck.

Da diese Formel, im Gegensatz zu der bisher meist vertretenen Anschauung, nicht zu einem geschlossenen Zustandsbereich des kristallisierten Zustandes, sondern zu einem dauernden Anstieg des Schmelzdrucks mit der Temperatur führt, erhebt sich die folgende Frage: Geht die Schmelzkurve immer weiter oder ist ihr durch einen kritischen Punkt kristallisiert-fluid eine Grenze gesetzt? Rein theoretisch läßt sich zunächst für keine der beiden Auffassungen ein durchschlagendes Argument anführen, wenn auch dem Votr. der zweite Fall als der wahrscheinlichere erscheint.

Da die experimentelle Weiterverfolgung der Schmelzkurve zu höheren Drucken mit sehr großen Schwierigkeiten und Kosten verbunden ist, wurde zunächst zu entscheiden versucht, ob mit den heute erreichbaren Drucken die Suche nach dem kritischen Punkt kristallisiert-fluid überhaupt aussichtsreich ist. Zu diesem Zwecke wurde gemeinsam mit Steckel die Schmelzwärme des Heliums zwischen 15 und 20° abs. gemessen. Im Falle der Existenz eines kritischen Punktes muß die Schmelzwärme nämlich gegen Null gehen. Die Versuche zeigen in der Tat ein Fallen der Schmelzwärme mit steigender Temperatur, nachdem vorher ein Maximum durchlaufen wurde. Auf diese Ergebnisse hin sind nunmehr die Versuche zur Weiterverfolgung der Schmelzkurve mit größeren Mitteln wieder aufgenommen worden.

Votr. berichtet dann über die Folgerungen der bisherigen Ergebnisse für geophysikalische Fragen, ferner gibt er einen Überblick über die neu entwickelten experimentellen Hilfsmittel. —

Sitzung vom 12. Juni 1931: Priv.-Doz. Dr. W. Voß: „Probleme der Glutaminsäure-Peptide.“ — Prof. F. Straus: „Über Chlormethylate von Aldehyden und Ketonen.“

Sitzung vom 10. Juli 1931: Prof. F. Arndt: „Über die Beziehungen zwischen Acidität und Enolisierung.“

Die bisherigen Ergebnisse der vorgetragenen, gemeinsam mit K. Martius ausgeführten Untersuchung lassen sich wie folgt zusammenfassen: 1. Die empirische Acidität von Verbindungen, welche 2 oder 3 der Substituenten  $\text{CHO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{COOR}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}$  am gleichen  $\text{CH}$  tragen, ist je nach der Substituentenkombination entweder reine  $\text{CH}$ -Acidität (mit Diazomethan  $\text{H}$ -Methylierung am  $\text{C}$ ), oder praktisch ausschließlich Enolacidität (mit Diazomethan  $\text{H}$ -Methylierung am  $\text{O}$ ), oder beides gleichzeitig (z. B. Methan-tricarbonester). 2. Es überlagern sich nämlich von Fall zu Fall zwei ganz verschiedene Wirkungen der Substituenten: a) Die acidifizierende Wirkung auf das  $\text{CH}$ . Diese ist am stärksten bei  $\text{SO}_2$ , an zweiter Stelle steht  $\text{COOR}$ , erst an dritter Stelle  $\text{CHO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}$ . b) Der Beitrag des Substituenten zu dem „Inneren Absättigungsbestreben“, d. h. zu dem Bestreben nach Verbesserung der Konjugation des Systems, im einfachsten Falle (acyclische  $\beta$ -Dicarbonyl-