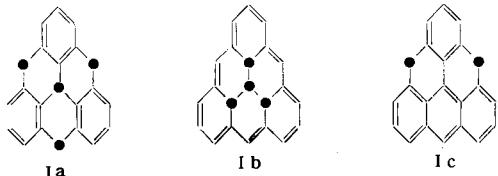


GDCh-Ortsverband Göttingen

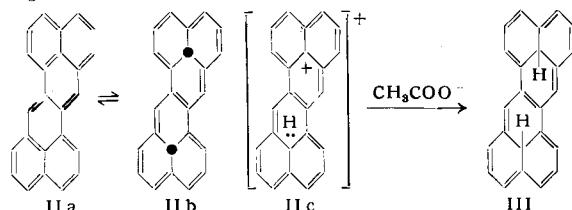
am 23. Juli 1953

E. CLAR, Glasgow: *Die Bedeutung der Kekulé-Strukturen für die Stabilität und Resonanz der aromatischen Kohlenwasserstoffe.*

Vortr. zeigt am Beispiel des Triangulens (I) und des Zethrens (II), daß Kekulé-Strukturen in aromatischen Systemen existieren müssen, und daß diese nicht durch die Anordnung der Elektronen im *molecular orbital* über das ganze System verschwinden. Alle Versuche, selbst unter den mildesten Bedingungen I darzustellen, führen nur zu Polymerisaten, die aus einem „*Diradikal*“ Ic entstanden sein können. Die Anordnung der Elektronen im *molecular orbital* in Ia und Ib können daher nicht dem System die aromatische Stabilität verleihen.

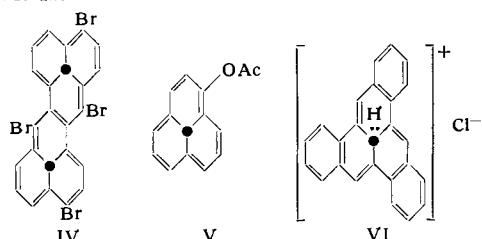


II läßt sich dagegen darstellen; es ist ein grüner, in Benzol wenig löslicher, O_2 -empfindlicher Kohlenwasserstoff, dessen Spektrum ein Gleichgewicht zwischen der polyenischen Form IIa und der aromatischen, angeregten Form IIb anzeigt. In IIa sind die mittleren, fettgedruckten Doppelbindungen festgelegt und nicht an der Resonanz beteiligt. II ist etwa so stark basisch wie Ammoniak und bildet schon mit schwachen Säuren (Eissigsäure) sehr stabile, gegen Licht und Sauerstoff beständige Salze (IIc), die sich sehr leicht (z. B. schon mit $SnCl_2$ oder $Na_2S_2O_3$) zu III reduzieren lassen. Substitution mit Halogen (z. B. IV) verstärkt den aromatischen Charakter und verschiebt das Gleichgewicht völlig nach IIb.



Das chemische und spektrale Verhalten zeigt, daß in II ein „aromatisches Rahmenwerk“ vorliegt, in dem die beiden noch verbleibenden einzelnen Elektronen eindeutig lokalisiert und zur Anlagerung von Protonen an IIb zu IIc befähigt sind. Die Frage, ob in IIc der Singulett- oder Tripletzustand vorliegt, wird offen gelassen.

Wenn die Formulierung IIb richtig ist, müßte eine „halbe Moleköl“ Zethren ein Radikal mit definiertem Sitz des einsamen Elektrons sein. Tatsächlich zeigen die in diesem Zusammenhang erstmalig dargestellten Derivate des blau-violetten Perinaphthyls die für eine solche Moleköl zu erwartenden chemischen und spektralen Eigenschaften. So tritt z. B. bei V in der Kälte beim Konzentrieren nur eine reversible Polymerisation ein, beim Kochen in Benzol dagegen irreversible Dimerisation. Die basischen Eigenschaften treten allerdings erst dann auf, wenn Acetoxyl gegen Methoxyl ausgetauscht wird, oder wenn weitere Benzol-Ringe ankondensiert werden (VI). Die Salze lassen sich ebenso leicht wie IIc reduzieren.



Vortr. diskutiert aus diesen Versuchen eine Definition des aromatischen Zustandes, der mindestens zwei spiegelbildliche Kekulé-Strukturen von gleicher Energie als Übergangszustände beim Durchlaufen der π -Elektronen durch das Ringsystem verlangt (Kekulé-Resonanz). Im Gegensatz dazu wurde auch eine Definition der aliphatischen polyenischen Resonanz (Thiele-Resonanz) gegeben.

Auf die Fülle der präparativen Einzelheiten und die interessante Chemie dieser Verbindungen kann im Rahmen dieses Referates nicht eingegangen werden.

K. [VB 490]

5. Tagung der Arbeitsgemeinschaft der technisch-wissenschaftlichen Bibliotheken

Zum 5. Male tagte die Arbeitsgemeinschaft der technisch-wissenschaftlichen Bibliotheken, und zwar in Braunschweig am 26./27. März und in Clausthal am 28. März 1953.

Dr. Wolfgang Schneider, Braunschweig, sprach über die „*Dokumentation in der Pharmazie*“ und über die „*Auswertung der als Sondersammelgebiet zugewiesenen Literatur*“. Er schlug vor, eine pharmazeutische Dokumentationsstelle zu schaffen, die einer Bibliothek mit umfangreichen Beständen auf dem Gebiete der Pharmazie angeschlossen sein müßte. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Bibliothek der T.H. Braunschweig mit der Sammlung der pharmazeutischen Literatur betraut und unterstützt die Bibliothek laufend durch Überweisung ausländischer pharmazeutischer Zeitschriften und Monographien. Es dürfte deshalb zweckmäßig sein, die pharmazeutische Dokumentationsstelle dieser Bibliothek anzugliedern.

Zur Förderung der Arbeiten auf dem Gebiete der Dokumentation faßten die 180 Teilnehmer folgende Entschließung:

Es ist notwendig, daß auch die Universitäten und Hochschulen einen Beitrag zur Dokumentation, d. h. zur Auswertung, Bewertung und Nachweisung der Zeitschriftenliteratur leisten. Diese Arbeit hat sich zumindest auf die ausländischen Zeitschriften zu erstrecken, die den einzelnen Universitäts- und Hochschulbibliotheken von der Deutschen Forschungsgemeinschaft als Sondersammelgebiet zugewiesen werden. Die Besoldung der dafür erforderlichen fachwissenschaftlichen und bibliothekarischen Kräfte müßte geschehen aus Mitteln der Länder, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Stifterverbandes für die Deutsche Wissenschaft sowie der in Betracht kommenden Industrien und Fachverbände, die keine eigenen Dokumentationsstellen unterhalten.

Prof. Dr. Arntz, Bonn, referierte über „*Übertreibungen bei der Propagierung des Mikrofilms*“. In 17 Punkten legte er dar, aus welchen Gründen der Mikrofilm bis heute nicht die erwartete Verbreitung gefunden hat. Er wies jedoch auch darauf hin, was der Mikrofilm zu leisten vermag. Als Beispiel führte er die Verfilmung von 500 000 Büchern und Handschriften aus der Vatikanischen Bibliothek an, die im Auftrage des Instituts für Mittelalterliche Geschichte in St. Louis (USA) vorgenommen wird. Diese Arbeit des Verfilmens, die auf drei Jahre berechnet ist und für die zehn Arbeitskräfte benötigt werden, setzt ein durchdachtes System des Kennzeichnens, Registrerens und Signierens voraus, damit es später möglich ist, unter Tausenden von Mikrofilmrollen eine bestimmte Aufnahme so schnell und sicher zu finden wie eine Buchseite in einer großen Bibliothek.

Dr. Beil, Frankfurt, Dr. Runge, Köln, Dr. Kleine, Frankfurt, und Prof. Dr. Bussmann, Hamburg, äußerten sich zu der Frage „*Photokopie und Mikrokopie im Urheberrecht*“. Im Mittelpunkt ihrer Ausführungen stand der § 15, Abs. 2 des Urheberrechtschutzgesetzes aus dem Jahre 1901, nach dem „eine Vervielfältigung zum persönlichen Gebrauch zulässig ist, wenn sie nicht den Zweck hat, aus dem Werke eine Einnahme zu erzielen“. Seine Auslegung ist strittig, und die Referenten vertraten die Meinung, daß eine Lösung gefunden werden müsse, die den Interessen der Verleger, der Autoren und der Benutzer des Schrifttums gerecht werde.

Prof. Dr. Gehring, Tübingen, wies in seinem Vortrag „*Drucklegung der Dissertationen*“ auf das krasse Mißverhältnis im Tauschverkehr mit dem Ausland hin. So erhielt in den Jahren 1950 und 1951 die Bibliothek der T.H. Zürich für 9151 an deutsche Bibliotheken gelieferte Dissertationen als Gegenleistung nur 289! Eine Abhilfe kann nur durch die Wiedereinführung des Druckzwanges geschaffen werden. Es ist dies bisher von der Wirtschaftshochschule Mannheim und von der Tierärztlichen Fakultät der Universität München erreicht worden. Allerdings spielen die Druckkosten eine wesentliche Rolle. Eine Verbilligung wird u. U. durch Anwendung des Rotaprintverfahrens zu erzielen sein. Auch die Gewährung von Druckzuschüssen wurde in Betracht gezogen und vorgeschlagen, die Promotionsgebühren, die an die Finanzministerien überwiesen werden, einem besonderen Fonds zuzuführen, über dessen Verwendung die Fakultäten bestimmen sollen.

Es sprachen ferner: Dr. Stoetzer, Leverkusen, über „*Die Betriebsbücherei*“; Floss, Essen, über die „*Arbeiten am TWZ*“ (Zeitschriftenverzeichnis); Prof. Dr. Gehring, Tübingen, über „*Brauchbarkeit von Vervielfältigungsgeräten für Kataloge*“; Prof. Dr. Gülich, Kiel, über „*Ausbildungs- und Nachwuchsfragen in Bibliotheken und Dokumentationsstellen*“; Dr. Keil, Bad Kissingen, und Dr. Hanser, München, über „*Zur Frage der Bücherpreise*“; Schuchmann, Berlin, über „*Normung im Bibliotheks- und Zeitschriftenwesen*“.

Mit der Besichtigung des Gmelin-Instituts und der Bergakademie in Clausthal am 28. März wurde die Tagung abgeschlossen.

Einen vollständigen Bericht werden Interessenten von der „Arbeitsgemeinschaft der technisch-wissenschaftlichen Bibliotheken“, Essen, Friedrichstraße 2, demnächst erhalten können.

Vohl [VB 480]

9. Milchwirtschaftliche Woche

14.—16. April 1953 in Kiel

Unter starker in- und ausländischer Beteiligung fanden u. a. im Rahmen dieser Woche an zwei Tagen lebhafte Diskussionen über milchwirtschaftliche Probleme statt. Alle Vorträge erscheinen ungetürtzt in den Kieler Milchwirtschaftlichen Forschungsberichten.

Prof. Mohr, Kiel, sprach über Reinigungsprobleme in der Milchwirtschaft. Ein Universalreinigungsmittel gibt es nicht. Das liegt daran, daß verschiedenste Werkstoffe benutzt werden, z. B. Reinaluminium mit 99,5 % Al, verzinktes Eisen (Milchkanne), Eisen, Messing, Rotguß (Flaschenwaschmaschinen) usw. Weiter können mit Hand zu reinigende Geräte, wie das insbes. auf dem Bauernhof der Fall ist, wegen der Gefahr von Hautschäden nicht die hohe Alkalität aufweisen. Es sind daher 6 Gruppen geschaffen worden, die wegen zu großer Korrosion nicht vertauscht werden können. Obendrein könnten dann Geschmacksveränderungen unerwünschter Art auftreten. Es sind Mittel: 1.) für die Reinigung von Milchkanne und Behältern durch Reinigungslösung mit Bürste von Hand, — 2.) für die automatische Kannenwäsche, — 3.) für die automatische Flaschenwäsche, — 4.) für die Reinigung von Holzbutterfertigern, — 5.) für die Beseitigung von Milchstein und 6.) für die Reinigung von Melkgeräten (Melkmaschinen).

Für diese Mittel ist von der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft jeweils ein Gütezeichen geschaffen worden.

Z. Z. fehlt es an geeigneten, sog. kombinierten Reinigungs- und Desinfektionsmitteln, die gleichzeitig reinigen und desinfizieren. Chlor in Form von Hypochloriten ist wegen seiner Billigkeit als reines Desinfektionsmittel wohl geeignet, hat aber den Nachteil, daß es schnell (von Eiweiß u. dgl.) absorbiert wird und damit die Desinfektionswirkung zu schnell erschöpft ist.

Gereinigt gilt eine Fläche dann, wenn nach der Spülung mit Wasser die „Wasserfilmschicht“ nicht sofort aufreißt. Für die

Reinigung von angetrockneten Milchresten ist ein Vorweichen sehr wirksam. Eine nicht mehr reinigende Reinigungsmittel-Lösung kann nur durch direkte Beobachtung auf Rückbleiben von Resten bzw. Aufreißern der „Wasserfilmschicht“ untersucht werden. Reinigungsmittel-Lösungen sollten täglich neu angesetzt werden. Es genügt auch nicht, durch Zugabe von Reinigungsmitteln, besonders in fester Form, diese Lösungen auf die Anfangsalkalität zu bringen, da keineswegs die so erneuerte Lösung einer neu angesetzten Lösung in ihrer Reinigungswirkung gleichzusetzen ist. Häufig werden hierbei noch sog. Erosionen auftreten, die ein Aufreißern der langsam sich gebildeten Schutzschicht zur Folge haben. Reinigungsmittel-Lösungen müssen Stoffe enthalten, die diese Schutzschicht erzeugen, die Werkstoffe daher vor Korrosion schützen und die Reinigungswirkung von Grundchemikalien, wie z. B. Na_2CO_3 nicht nachteilig beeinflussen, sondern fördern. Es ist zweckmäßig, gereinigte Geräte, besonders auf dem Bauernhof, kurz vor Einfüllen der Milch etwa mit einer 0,2 proz. Hypochlorit-Lösung unter Zuhilfenahme von geeigneten Geräten zu desinfizieren.

Prof. Plock führte den gegenüber Deutschland hohen Standard der Trinkmilch-Qualität in den USA im wesentlichen zurück auf 1.) die nur von gesunden Tieren entnommene Milch, die unter strengster Innehaltung der hygienischen Gesichtspunkte weiter bearbeitet wird, 2.) die dann bald anschließende Tiefkühlung der Milch und Transport derselben in geschlossenen Fahrzeugen, 3.) gute Reinigung und Desinfektion der Geräte, mit denen die Milch in Berührung kommt.

Vortr. stellt darum 10 Forderungen auf, die auf Erreichung eines geringen Keimgehaltes der Milch hinauslaufen (automatische Temperatur-Regelung, gute Kühlung, Reinigung und Desinfektion, geschultes Personal, gute Kontrolle).

Prof. M. E. Schulz behandelte Fragen der Käseherstellung. Form, Größe und Zahl der Gärungslöcher in Käse können nicht gefolgt werden aus der Art der Gärung (Coliaerogenes-, Propion- und Buttersäure-Gärung bzw. Kombination derselben), wobei die Propionsäure-Gärung große CO_2 -Gasmengen liefert. Lochbildung tritt nun dort auf, wo der Gasaustritt den geringsten Widerstand findet, also praktisch da, wo bereits Gasräume oder bei molkenhaltigem Käse Hohlräume vorliegen. Verringert oder vermehrt man diese Räume, dann reguliert man damit auch die Zahl der Gärungslöcher.

W. [VB 483]

Rundschau

Einen Mikronachweis für Uran durch Tüpfeln mit 8-Oxychinolin beschreibt A. de Sousa. Er schließt 1 g Erz mit 10 ml konz. Salzsäure auf, dampft ein, bis der Rückstand dickflüssig ist, und gibt nach Abkühlen 20 ml Ammoncarbonat-Lösung (10 g Ammoniumcarbonat + 50 ml konz. Ammoniak + 50 ml Wasser) zu. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und ein Tropfen des Filtrats, in dem Uran als Doppelcarbonat gelöst ist, auf Filterpapier gebracht. Nach Tüpfeln mit 5 proz. alkoholischer Oxin-Lösung tritt von etwa 10 μg Uran im Probetropfen an eine rotbraune Färbung ein, die als Nachweis gilt. Die Methode soll besonders dienen, Gesteinsproben, die durch Zählrohrmessung als radioaktiv erkannt wurden, auf einen Gehalt an Uran zu prüfen. (Mikrochemie 40, 319—321 [1953]). —Bd. (976)

Alizarinblau, ein selektives Reagenz für Kupfer-Spuren. F. Feigl und A. Caldas führen den Kupfer-Nachweis so aus, daß sie Spuren des Metalls durch Extraktion mit Kupferron und Chloroform aus schwach salzsaurer Lösung anreichern, wodurch gleichzeitig eine Abtrennung von Nickel erreicht wird, das mit dem Reagenz ebenso eine blaue Färbung ergibt wie Kupfer. Der Chloroform-Extrakt wird in einem kleinen Tiegel abgedampft und der trockene Rückstand noch warm mit einem Tropfen einer gesättigten Lösung von Alizarinblau in Pyridin versetzt. Nach Abdampfen des Pyridins werden 1—2 Tropfen Essigsäureanhydrid daraufgegeben, wodurch der überschüssige Farbstoff, nicht aber die blaue Verbindung des Farbstoffs mit Kupfer zerstört wird. Grenze des Nachweises 0,0025 μg Cu. (Analyt. Chim. Acta 8 117—121 [1953]). —Bd. (974)

Vanadin in biologischem Material bestimmt N. A. Talvitie mit 8-Oxychinolin. Die durch nasses Veraschen der Probe (Blut, Knochen, Urin, Organe usw.) erhaltene Lösung wird auf pH 3,5—4,5 gebracht und das Vanadin durch Schütteln mit einer 0,5 proz. Lösung von 8-Oxychinolin in Chloroform extrahiert. Der Chloroform-Extrakt wird nun mit einer Ammoniak-Ammoniumnitrat-Pufferlösung von pH 9,4 geschüttelt. Das $\text{Fe}(\text{III})$ -oxy-

chinolat und andere Oxychinolate, die bei der ersten Extraktion das Vanadin begleiteten, bleiben dabei in Chloroform gelöst, während Vanadin in die wässrige Pufferlösung geht. Diese wird wiederum auf pH 3,5—4,5 gebracht und das Vanadin erneut mit Chloroform und Oxychinolin extrahiert. Die so erhaltene Lösung wird bei 550 μm gegen eine 0,1 proz. Oxin-Lösung in CHCl_3 gemessen. Die verwendete Eichkurve soll mit Vanadin-Mengen hergestellt werden, die durch den beschriebenen Arbeitsgang geführt worden sind. (Analyt. Chemistry 25, 604—607 [1953]). —Bd. (979)

Kleine Mengen Zink in Aluminium-Legierungen bestimmen K. Theurer und Th. R. Sweet mit Hilfe von ^{65}Zn nach der Verdünnungsmethode. Zu der in Alkali gelösten Probe wird Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd gegeben, vom Ungleichen abdekantiert und der Rückstand in Salpetersäure gelöst. Zu den vereinigten Lösungen wird eine etwa 0,007 Mc entsprechende Lösung von radioaktivem Zink zugesetzt. Mit Kupferron wird dann Eisen usw. ausgefällt und nach Zentrifugieren und Dekantieren das Zink aus natronalkalischer Lösung, die etwas Aceton enthält, elektrolytisch bei 7—8 v auf einer kupferplattierten Pt-Drahtnetzelektrode abgeschieden. Das Zink wird mit Schwefelsäure abgelöst, mitgelöstes Kupfer durch Zementation mit Aluminium abgetrennt und das Zink schließlich bei 4 v auf einer Kupferscheibe niedergeschlagen. Die spezifische Aktivität des Niederschlages wird gemessen und aus ihr und der anfangs zugesetzten Gesamtaktivität das Gewicht des in der Probe vorhandenen Zinks ermittelt. Der relative Fehler betrug bei Zinkgehalten von 1,5 % bzw. 0,02 % Zn höchstens 2 % bzw. 5,6 %. (Analyt. Chemistry 25, 119 [1953]). —Bd. (975)

Geringe Gehalte von Hafnium in Zirkonium werden von D. M. Mortimore und L. A. Noble spektrographisch bestimmt. Um das Verfahren auf die verschiedensten Zirkonium-Verbindungen anwenden zu können, werden diese — auch Zr-Metall — in das Oxyd übergeführt. Dies wird bei 900 °C gebrüht, auf eine Feinheit von 100 Maschen verrieben und 25 mg Probe mit 20 mg eines