

Die Wirkung des Katalysators beruht also nicht auf einer vollständigen Dissoziation der Molekel in Atome; es handelt sich vielmehr um eine nicht zu weitgehende, jedoch genügende Deformation, z. B. des O_2 -Gebildes. Ob diese Aktivierung mit Veränderung der Elektronenkonfiguration, mit der räumlichen Dehnung oder mit beiden zusammen verbunden, ist eine andere Frage.

Eingeg. am 26. Februar 1952 [Z 96]

Berichtigung

In der Zusage „Synthese des Tetramethyl- und des Tetranitrothiuronins“, diese Ztschr. 65, 599 [1953], muß es auf Seite 600, linke Spalte, 1. Abschnitt, Zeile 27–28, anstatt „bei 90 °C zum 2,6-Dinitro-4-mercapto-phenol VIII reduzierend gespalten“ heißen: „bei 90 °C zum Arsen(III)-mercaptid des 2,6-Dinitro-4-mercapto-phenols VIII reduzierend gespalten“.

H. J. Bielig

Versammlungsberichte

XIII. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie

Stockholm 29. Juli–4. August 1953 — Uppsala 5. August–7. August 1953

An dem Kongreß nahmen etwa 1100 Personen aktiv und 400 Personen passiv teil, darunter 120 (+ 30) aus Deutschland. Die Eröffnungsfeier fand in dem großen Konzerthaus statt, alle anderen Sitzungen wurden in der Technischen Hochschule in Stockholm bzw. in der Universität in Uppsala abgehalten.

Der Schwerpunkt der Tagung lag auf dem Gebiet der Physikalischen Chemie.

Dem waren angeschlossen ein Symposium über Holzchemie und ein Symposium über Makromolekeln. Dieses fand als Sonderveranstaltung in Uppsala statt.

Gehalten wurden eine Reihe von Plenarvorträgen. Die Vortragenden waren aufgefordert worden, aus ihrem Arbeitsgebiet zu berichten.

Es trugen vor:

L. Pauling, Pasadena (USA): Die stochastische Methode und die Struktur der Proteine.

K. Clusius, Zürich: Trennung von Isotopen durch Thermodiffusion¹⁾.

C. N. Hinshelwood, Oxford: Die thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen.

H. Eyring, Utah (USA): Einige aktuelle Probleme der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten.

M. Lelort, Nancy: Die Verbrennungsgeschwindigkeit von Kohlenstoff.

S. R. de Groot, Utrecht: Die Thermodynamik irreversibler Prozesse in der physikalischen Chemie.

H. C. Urey, Chicago (USA): Einige chemische Probleme, bezüglich der Entstehung der Erde.

Ferner im Rahmen der Symposien:

K. Freudenberg, Heidelberg: Über die Konstitution des Lignins.

L. Ruzicka, Zürich: Von der Abietinsäure zum Lanosterol.

H. F. Lewis, Appleton (USA): Einige Probleme über die Allgemeine Verwendung von Holz als technischem Rohstoff.

J. W. Williams, Madison (USA): Sedimentationsanalyse und einige damit zusammenhängende Probleme.

In der Sektion Physikalische Chemie wurden etwa 280 Diskussionsvorträge gehalten. Zur gleichen Zeit fand das Symposium über Holzchemie mit etwa 100 Vorträgen statt. Dieses Programm konnte nur bewältigt werden, indem in bis zu 6 + 3 Parallelsitzungen gleichzeitig getagt wurde.

Aus den Vorträgen:

Thermodynamik

J. D. Cox, Teddington: Die Verbrennungswärme von Pyridin und einigen seiner Derivate.

Die Verbrennungswärmen von hochgereinigtem Pyridin und einigen seiner Derivate wurden mit Hilfe eines Bombenkalorimeters bestimmt und aus den Meßdaten Enthalpie und freie Enthalpie für die Standardreaktion berechnet. Die letzteren wurden mit den latenten Verdampfungswärmen (aus genauen Dampfdruckmessungen) kombiniert, um die Bildungswärmen der Substanzen im Gaszustand zu erhalten. Durch Vergleich dieser Werte mit den Bildungswärmen, die aus Standard-Tabellen von Bindungsenergien und Dissoziationsenergien der Elemente in die Atome errechnet worden waren, wurden die Resonanzenergien der Pyridin-Derivate abgeleitet. Im Gegensatz zu den Ergebnissen Paulings, der seine Rechnungen auf alte Daten der Verbrennungswärme gründete, wurden die so berechneten Resonanzenergien beträchtlich kleiner gefunden als diejenigen der entspr. Benzol-Derivate. Doch scheint es von anderem Gesichts-

punkt aus wahrscheinlich, daß die Resonanzenergien von Pyridin und Benzol in Wirklichkeit fast gleich sind. Wenn das zutrifft, dann benötigt entweder der gewöhnlich angenommene Wert für den Term der Bindungsenergie der C=N-Gruppe, der in der erwähnten Rechnung verwendet wurde, eine erhebliche Korrektur, oder die C=N-Bindungsenergie in einer gestreckten Kettenmolekel unterscheidet sich merklich von der in einem sechszähligen Ring.

P. Gross, C. Hayman und D. L. Levi, Stoke Poges (England): Die Bildungswärme einiger Metallhalogenide.

Wegen der Unsicherheit der Werte für die Standard-Bildungswärme des Aluminiumfluorids wurde diese Größe calorimetrisch neu bestimmt. Es wurde dazu die Reaktionswärme zwischen Bleifluorid und Aluminium gemäß: $3 \text{PbF}_2(\text{f}) + 2 \text{Al}(\text{f}) \rightarrow 2 \text{AlF}_3(\text{f}) + 3 \text{Pb}(\text{f})$ gemessen und daraus die Bildungswärme des Aluminiumfluorids abgeleitet. Bleifluorid wurde gewählt, weil seine Bildungswärme sehr gut bekannt und Blei und Aluminium ineinander unlöslich sind.

Die Reaktion wurde in einem Bombenkalorimeter ausgeführt, das mit gereinigtem Argon gefüllt war. Für die Bildungswärme von Aluminiumfluorid wurde so ein Wert von $355,9 \pm 0,1$ kcal gefunden. Dieser Wert unterscheidet sich erheblich von den früher angegebenen Werten zwischen 329 und 311 kcal. Zur Kontrolle der Messungen wurde die Wärmetönung der entspr. Reaktion zwischen Bleifluorid und Magnesium untersucht. Auf diese Weise wurde ein Wert für die Bildungswärme von Magnesiumfluorid erhalten, der befriedigend mit früher veröffentlichten thermochemischen Daten übereinstimmt.

F. G. Waelbroeck, Brüssel: Atomisierungswärme des Kohlenstoffs.

Der Dampfdruck des Kohlenstoffs wurde nach der Knudsen'schen Ausströmungsmethode bestimmt, wobei das Verhältnis Öffnung/Oberfläche (w) zwischen $1/100$ und $1/22400$ variiert wurde. Bei konstanter Temperatur variiert der gemessene Druck p_w mit w und strebt im Fall des Kohlenstoffs dem Gleichgewichtsdruck zu, wenn $w \ll 1/1000$ wird. Aus den Versuchsdaten wurde die Sublimationswärme des Kohlenstoffs zu $141,7 \pm 6$ kcal bestimmt. Mit Hilfe eines thermochemischen Kreisprozesses wurde aus den Meßergebnissen die Dissoziationswärme des CO zu 227,5 kcal berechnet, während die spektroskopischen Angaben sowohl mit 227,05 wie mit 221,53 kcal im Einklang sein würden. Von den anderen möglichen, früher vorgeschlagenen Werten können 256,18 kcal (Gaydon, Brewer) und 210,82 kcal (Herzberg, Goldfinger, Novrsk) ausgeschlossen werden.

O. Kubaschewski, Teddington: Bestimmung der Dissoziationsdrucke bei festen Lösungen von Sauerstoff in Titan, Zirkonium und Vanadin.

Metalle der Gruppe IVa und Va bilden mit Sauerstoff feste Lösungen; deren Dissoziationsdrucke liegen so niedrig, daß sie mit den üblichen Methoden (z. B. H_2/H_2O -Gleichgewicht) nicht bestimmt werden können. Dies gelingt aber, wenn die Metall-Sauerstoff-Legierungen mit Ca, Mg oder Ba in zugeschweißten Titan- oder Stahlbomben bei 900–1200 °C ins Gleichgewicht gebracht werden. Nach dem Auslaugen wird der Sauerstoff-Gehalt in dem Übergangselement nach der Vakuum-Schmelzmethode (Sloman) analytisch bestimmt. Aus diesen Daten und den Literaturangaben über die freie Bildungsenergie der Oxyde der Erdalkalimetalle und der Übergangselemente werden die freien Enthalpie-Konzentrations-Kurven bei 1000 °C für die Systeme Ti/O, Zr/O und V/O berechnet.

¹⁾ Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.