

Hieraus berechnen sich:

$u = 249$	kg P_2O_5 je Tonne Wasser
$v = 100,6$	kg P_2O_5 "
$w = 42,4$	kg P_2O_5 "
$x = 17,7$	kg P_2O_5 "
$y = 6,9$	kg P_2O_5 "
$z = 2,15$	kg P_2O_5 "

Schlüsse: Die in den Lagerbehälter fließenden 100 t enthalten 249 kg P_2O_5 je Tonne 24 900 kg. Dies sind 99,2 % von den insgesamt erzeugten 25 080 kg.

Die Dorr-Company beansprucht für ihr C. C. D.-Verfahren gegenüber den mit und ohne Filter arbeitenden, intermittierenden Verfahren: einen höheren Wirkungsgrad beim Laugen und Auswaschen (99–99,8 %), geringe Kosten für Löhne und Aufsicht, einen sehr kleinen Kraftbedarf (eine Anlage mit drei Umsetzgefäß von 3 m Höhe und 3 m Durchmesser, drei Absetzgefäß von 9 m Durchmesser und 3,5 m Höhe und drei Dorr-Pumpen erfordert zum Betrieb nur 10–12 PS einschließlich der Druckluft für die Umsetzgefäß, und ein Dreidecker Auswaschapparat von 8,25 m Länge und 0,5 m Breite nur 1 PS), große Betriebssicherheit und geringe Reparaturkosten (5 Doll. für ein Absetzgefäß jährlich und 2 Dollar für eine Dorr-Pumpe monatlich). Die Baukosten einer C. C. D.-Anlage sind geringer als diejenigen einer gleichgroßen mit Filtern arbeitenden Anlage.

Die Dorr-Apparate werden in der chemischen Industrie gebraucht für die Fabrikation von schwefelsaurer Tonerde, Schleifmitteln, Atzkali und Atznatron, Zement, Düngemitteln, Insecticiden, Lithopone, Phosphorsäure, Permanganat, Bariumcarbonat (von Schwefelbarium und Soda), Kupfervitriol, sowie in der Rohr- und Rübenzuckerfabrikation und in der Herstellung von Cellulose. [A. 76.]

F. Meyer, Heidelberg.

Über die heutige Schreibweise des periodischen Systems der Elemente.

(Nachtrag.)

Von FRITZ PANETH, Berlin.

(Eingeg. 6.5. 1924.)

Zu meinem Referat über das periodische System¹⁾ haben sich in dieser Zeitschrift vor kurzem zwei kritische Stimmen geäußert.

Pfeiffer²⁾ hat die Tatsachen zusammengestellt, die man ins Feld führen kann, um zu beweisen, daß Beryllium und Magnesium im periodischen System über Zink, Cadmium, Quecksilber, und nicht — wie ich es ohne nähere Begründung getan hatte — über die Erdalkalimetalle gestellt werden sollen. Wenn ich, einer Aufforderung der Schriftleitung folgend, mich zu dieser Frage äußere, so geschieht es nicht, um die Gründe für die von mir gewählte Anordnung nunmehr meinerseits möglichst vollständig nachzutragen, und zwar deshalb nicht, weil diese Diskussion — wie Pfeiffer jedenfalls bekannt ist, wenn er es auch nicht erwähnt — zu sehr historischen Charakter trägt. Sie wurde bereits im Jahr 1905 zwischen Werner³⁾ und Abegg⁴⁾ geführt, und für Leser, denen sie nicht zugänglich ist, sei nur das eine herausgegriffen, daß ein Systematiker vom Range Abegg⁵⁾ die Zugehörigkeit von Beryllium und Magnesium zu den Erdalkalimetallen im Gegensatz zu Werner zunächst kurzweg als „unzweifelhaft“ bezeichnete und sich erst im zweiten Teil der Polemik die Mühe nahm, die nach seiner Ansicht wichtigsten Gründe einzeln zu nennen. Auf diese Zusammenstellung, die sich noch in mehrfacher Hinsicht erweitern ließe, sei hier verwiesen⁶⁾. Wenn die Diskussion nicht nur damals nicht zur Bekehrung eines der Gegner geführt hat, sondern auch heute noch, sowie der eine Standpunkt eingenommen wird, sich sofort ein Anhänger des entgegengesetzten meldet, so dürfen wir wohl vermuten, daß der Grund für die objektive Unentscheidbarkeit tiefer liegt, als in der mangelnden Tatsachenkenntnis eines der Gegner. „Les querelles ne dureroient pas longtemps, si le tort n'étoit que d'un côté“, sagt La Roche Foucauld.

Die Lehre, die man meiner Ansicht nach aus diesem Jahrzehnte alten Streit ziehen muß, ist die, daß es vergeblich ist, eine eindeutige Entscheidung auf Grund rein chemischer Tatsachen treffen zu wollen. Es bestehen eben Beziehungen des Berylliums und Magnesiums sowohl zu den Erdalkalien, wie zur Zinkgruppe, und die Frage, welche Ähnlichkeiten die größere Beachtung verdienen, wird je nach dem Interessenkreis des Chemikers verschieden beantwortet werden. Wer

von der Atomvolumenkurve ausgehend seinen Studenten das periodische System entwickelt, was ich aus historischen und didaktischen Gründen für sehr empfehlenswert halte, wird nicht umhin können, Beryllium und Magnesium, als auf den absteigenden Ästen stehend, im Gegensatz zu Pfeiffer über die Erdalkalien zu setzen⁷⁾; wer über Regelmäßigkeiten innerhalb der Komplexchemie spricht, wird sich gern Pfeiffer anschließen. Als „Geschmacksfrage“ hat den Streit bereits Abegg erkannt, und es ist wohl kein Zufall, daß auch Niels Bohr auf eine Anfrage, wie man für Chemiker das periodische System schreiben solle, erwiderte, das sei weitgehend Geschmackssache⁸⁾. In der Spezialfrage des Berylliums und Magnesiums deckt sich mein Geschmack, wenn ich auf diesen wenig wichtigen Punkt eingehen darf, mit dem von L. Meyer und Abegg und ist durch die Gründe von Pfeiffer nicht geändert worden. Im Gegenteil, es scheint mir rein vom Standpunkt des Chemikers durchaus erwähnenswert, auch noch Bor und Aluminium im langperiodigen System nach links zu schieben (über Scandium, Yttrium und die seltenen Erden, statt über Gallium, Indium und Thallium), und ich möchte erwähnen, daß ich etwa gleichzeitig mit dem Erscheinen der Pfeifferschen Mitteilung einen Brief von Fajans erhielt, in welchem er die Gründe für diesen, Pfeiffer diametral entgegengesetzten, Standpunkt diskutiert. Wenn ich trotzdem, auch im Gegensatz zu Fajans, bei meiner Fassung des periodischen Systems bleibe, so ist der Grund der, daß die Physik in der glücklicheren Lage ist, scharf und eindeutig angeben zu können, wie die Verwandtschaft der Elemente nach dem Atombau ist. Und da hier Bor und Aluminium zu Gallium gehören (siehe die Tabelle von Niels Bohr⁹⁾), halte ich es für zweckmäßig, wenn der Chemiker diesem Brauch bei seiner Tabelle folgt, sofern nicht sehr starke Gründe dagegen sprechen. Daß dies im vorliegenden Fall nicht zutrifft, dafür ist die weiter unten besprochene Arbeit von Simon über atomare Leitfähigkeit ein neuer Beweis. Wo aber die Systematik Bohrs die Wahl frei läßt, muß es dem Chemiker anheimgestellt bleiben, die Entscheidung selber zu suchen; sie ist in diesen Fällen aber auch von keiner großen Bedeutung. Denn unter allen Umständen wird man darauf aufmerksam machen müssen, daß Beziehungen zu beiden Elementfamilien (Erdalkalien und Zinkgruppe, oder Scandiumgruppe und Galliumgruppe) bestehen. Das ist eine sehr alte Wahrheit; denn trüfe sie nicht zu, wäre dann jemals Mendelejeff zur Aufstellung seiner kurzperiodigen Tabelle gekommen¹⁰⁾?

Pfeiffer läßt, im Anschluß an Werner, nur die langperiodige Tabelle gelten¹¹⁾. Daß aber auch die kurzperiodige ihre Stellung in der chemischen Wissenschaft noch behauptet, dafür scheint mir die Arbeit von v. Antropoff¹²⁾, die sich ausschließlich mit dieser beschäftigt, ein erfreuliches Symptom. Bei seinem Änderungsvorschlag vermag ich allerdings v. Antropoff, der „die Annahme der Nullwertigkeit der Edelgase“ für „unberechtigt“ erklärt, nicht zu folgen. Die Sonderstellung der nullwertigen Edelgase im periodischen System gehört zu den sichersten Ergebnissen des chemischen Experiments und der physikalischen Interpretation, und es scheint mir ein Anachronismus, sie der äußerlichen Gleichförmigkeit der acht Gruppen zuliebe preiszugeben. Dieses Verfahren erinnert meines Erachtens an die Zeiten, wo jeder Einzelheit des periodischen „Gesetzes“ eine ausnahmslose Gültigkeit zugeschrieben wurde, z. B. die seltenen Erden auf die normalen acht Gruppen verteilt wurden¹³⁾ und zahlreiche Chemiker versuchten, das Atomgewicht des Tellurs mit allen Mitteln niedriger zu finden als das des Jods, usw. Genau

¹⁾ S. dazu besonders L. Meyer, Die mod. Theorien d. Chemie (5. Aufl., Breslau 1884), S. 177.

²⁾ Briefl. Mitt. des Herrn v. Hevesy (Kopenhagen).

³⁾ Siehe z. B. Z. ang. Ch. 38, 408 [1923].

⁴⁾ Bei dieser Gelegenheit eine kurze sprachliche Bemerkung: Die Ausdrücke kurzperiodig und langperiodig in meinem ersten Artikel sind nicht durch Druckfehler aus -periodisch entstanden, sondern im Gegenteil in mühsamem Kampf gegen den Korrektor behauptet worden. „Periodisches“ System ist eine nicht einwandfreie Übersetzung aus dem Russischen. Eine nach bestimmter Zeit wiederkehrende Erscheinung ist periodisch, eine Tabelle mit Ecken ist aber eckig und nicht eckisch, mit vier Zeilen vierzeitig und nicht vierzeilisch, mit Perioden periodig und nicht periodisch. In der altgewohnten Fassung „Periodisches System“ ist diese sprachliche Unschönheit nicht mehr korrigierbar, bei der Neubildung der Ausdrücke „kurzperiodige“ und „langperiodige Tabelle“ konnte aber dem deutschen Sprachgebrauch Rechnung getragen werden. (Das Russische kennt diese Unterscheidung der Endsilben nicht.)

⁵⁾ S. besonders „Werners Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der Anorganischen Chemie“. Neu bearbeitet von P. Pfeiffer (Braunschweig 1923), S. 11 f.

⁶⁾ A. v. Antropoff, Z. ang. Ch. 37, 217 [1924].

⁷⁾ Erst im Jahre 1902 hat H. Biltz die Zusammenfassung der seltenen Erden auf einen Platz vorgeschlagen und begründet. B. 35, 562 u. 4241 [1902].

¹⁾ F. Paneth, Z. ang. Ch. 36, 407 [1923].

²⁾ P. Pfeiffer, Z. ang. Ch. 37, 41 [1924].

³⁾ A. Werner, B. 38, 914 u. 2022 [1905].

⁴⁾ R. Abegg, B. 38, 1386 u. 2330.

⁵⁾ loc. cit., S. 2331 u. 2332.

so vergeblich wird es vermutlich sein, aus formal-systematischen Gründen eine Achtwertigkeit der Edelgase zu fordern — davon abgesehen, daß Helium mit seinen zwei Elektronen auch theoretisch dazu völlig außerstande ist. Manche der Affinitätsäußerungen der Edelgase, die v. Antropoff erwähnt, wie van der Waalsche Konstante und Bandenspektrum, gehören in das Gebiet der homöopolaren Valenzbetätigung — die mit der Gruppeneinteilung des periodischen Systems von vornherein nichts zu tun hat —, und auch eine vielleicht erzwingbare echte positive Valenz gegenüber stark negativen Elementen wird selbst bei bestem Gelingen des Experiments nie eine Achtwertigkeit enthalten. Die postulierte Achtwertigkeit der Edelgase hat demnach nur eine papiere Bedeutung und ich möchte mich gegen ihre Aufnahme in die kurzperiodige Tabelle aussprechen¹³⁾.

Gegen solche allzu hoch gespannte Erwartungen, zu denen die kurzperiodige Anordnung bekanntlich in mehrfacher Hinsicht verleiten kann, dürfte das beste Mittel die gleichzeitige Beachtung der langperiodigen Tabelle sein. Ich möchte auch hier den toleranten Standpunkt empfehlen, sich weder ausschließlich für die eine, noch für die andere zu entscheiden, sondern je nach dem Problem zu wählen. Ich stimme Pfeiffer völlig darin zu, daß die Regelmäßigkeiten der Hydride am besten in der langperiodigen Tabelle zur Geltung kommen, und habe schon, als ich das erstmal über sie berichtete, die langperiodige Tabelle zur Veranschaulichung gewählt¹⁴⁾. Und wer etwa die mäanderartige Abgrenzungslinie zwischen metallogenen und petrogenen Elementen im Aufsatz von Niggli¹⁵⁾ sieht, wird nicht zweifeln, daß auch bei der Darstellung dieser Elementeinteilung die Benutzung der langen Perioden ein viel übersichtlicheres Bild ergeben hätte. Dagegen möchte ich als ein bemerkenswertes Beispiel aus der jüngsten Zeit für die größere Zweckmäßigkeit der kurzperiodigen Tabelle die eben erschienene Arbeit von Simon¹⁶⁾ nennen; Simon ist es nach Einführung einer korrekten Definition für die „atomare Leitfähigkeit“ gelungen, den Nachweis zu erbringen, daß diese Größe in den ersten beiden Gruppen des periodischen Systems unabhängig von der Untergruppe ist, also eine Zusammenghörigkeit des Natriums sowohl mit der Kalium- wie mit der Kupferuntergruppe, und eine Zusammenghörigkeit des Magnesiums sowohl mit der Calcium- wie mit der Zinkuntergruppe besteht; eine solche läßt sich natürlich, ebenso wie die Valenzregelmäßigkeiten, am besten in der kurzperiodigen Tabelle zum Ausdruck bringen. Besonders interessant ist, daß in der dritten Gruppe das Aluminium auch nach seiner atomaren Leitfähigkeit bereits eindeutig nur über die b-Untergruppe, nicht über beide Untergruppen gehört, entsprechend dem Platz, auf den auch ich das Aluminium in der kurzperiodigen Tabelle im Anschluß an Bohr, aber im Gegensatz zum bisherigen Brauch, gestellt hatte.

Dies scheint mir ein neuer Beweis dafür, daß die Bohrsche Anordnung, die sich auf die Theorie des Atombaus gründet, auch für den Chemiker heute die sicherste Grundlage für das System der Elemente bildet, und ich halte darum den Vorschlag aufrecht, die kurzperiodige und die langperiodige Tabelle möglichst eng an Bohrs Darstellung anzulehnen, beide also in der in dieser Zeitschrift vor einigen Monaten empfohlenen Form zu schreiben. [A. 86.]

Zur Frage der Patentfähigkeit von Legierungen.

Von Patentanwalt L. MAX WOHLGEMUTH, Berlin.

(Eingeg. 1.5. 1924).

In Nr. 3 des „Blattes für Patent-, Muster- und Zeichenwesen“ ist auf Seite 107/108 ein Auszug aus der Entscheidung des Reichsgerichts, I. Zivilsenat, vom 22. Dezember 1923 abgedruckt mit der Überschrift: „Kann eine Metalllegierung durch ein Sachpatent geschützt werden, wenn sich in der Legierung genau definierte chemische Verbindungen von Metallen bilden?“ Strengh genommen, hätte diese Frage gefaßt werden müssen: „..... wenn in der Legierung genau definierte chemische Verbindungen enthalten sind, die

¹³⁾ Gegen eine formale Eingliederung der Edelgase in eine Untergruppe der achten Gruppe wäre natürlich gar nichts einzuwenden, nur gegen die „tiefgehende prinzipielle Bedeutung“, welche v. Antropoff ihr belegt, und durch die die Nullwertigkeit der Edelgase in Frage gezogen wird. Erst dadurch geht sein Vorschlag auch über den von Abegg (Z. anorg. Ch. 39, 330, 368 [1904]; B. 38, 1386 [1905]) hinaus: Abegg überschreibt die einheitliche Gruppe sowohl mit Acht wie mit Null!

¹⁴⁾ F. Paneth, B. 53, 1710, 1713 [1920].

¹⁵⁾ P. Niggli. Die Naturwissenschaften 9, 463, 466 [1921].

¹⁶⁾ F. Simon, Z. phys. Ch. 109, 136 [1924].

sich bei ihrer Herstellung gebildet haben?“ Da ich an dem durch diese Reichsgerichtsentscheidung abgeschlossenen Patentstreit mitgearbeitet habe und alle Stufen kenne, so möchte ich zunächst auf die erstinstanzliche Entscheidung des Reichspatentamtes hinweisen, die (vom Reichsgericht bestätigt) auch recht beachtenswerte Ausführungen zu der hier zu erörternden Frage bringt.

Es handelte sich um eine Nichtigkeitsklage gegen ein Patent auf „eine Metalllegierung von großer Härte für Werkzeuge oder Arbeitsgeräte....“, das unter anderm mit der Begründung angegriffen war: In Wirklichkeit handele es sich bei den geschützten Erzeugnissen gar nicht um Legierungen, d. h. um Lösungen von Metallen ineinander, sondern um — nicht patentfähige — chemische Verbindungen, nämlich um Carbide verschiedener Metalle, die sich bei der Herstellung der Legierung bilden müßten. — Diese Nichtigkeitsklage war vom Reichspatentamte abgewiesen worden; aus den Entscheidungsgründen sind folgende Ausführungen von Belang:

„Nach ständiger Übung des Patentamtes werden Legierungen im allgemeinen nicht als Stoffe betrachtet, die auf chemischem Wege hergestellt werden. In der Wissenschaft ist diese Auffassung, wenn sie auch nicht völlig unbestritten geblieben ist, doch überwiegend genehmigt worden. Den bisher eingenommenen Standpunkt aufzugeben, dazu bietet der vorliegende Fall keinen Anlaß, zumal die Klägerin durchgreifende Gründe dafür nicht vorgebracht hat. Ob die Metallcarbide zu den Legierungen zu rechnen sind, kann dahingestellt bleiben, und es kann auch der Klägerin zugegeben werden, daß in der vorliegenden Legierung der Kohlenstoff zu Carbiden verbunden enthalten ist, etwa ein Teil als Eisencarbid, ein Teil als Wolframcarbid. Nach der in der Patentschrift angegebenen Zusammensetzung ist allerdings anzunehmen, daß der vorhandene Kohlenstoff nicht ausreicht, den gesamten Gehalt an Eisen und Wolfram als Carbid zu binden.... Es ergibt sich also, auch wenn man mit der Möglichkeit der Bildung von Doppelcarbiden rechnet, daß dennoch auf alle Fälle der Gegenstand des angefochtenen Patents als Legierung zu gelten hat, wie denn auch z. B. das kohlenstoffhaltige Ferrowolfram allgemein als Legierung betrachtet wird. Wenn die Klägerin aus dem Ausführungsbeispiel, das in der Patentschrift für die Herstellung der Legierung angegeben ist, den Beweis herleiten will, daß es sich um einen auf chemischem Wege hergestellten Stoff handelt, so übersieht sie erstens, daß eben nur ein Beispiel angeführt ist, zweitens aber gibt sie jenem Beispiel eine Deutung, die nicht als zulässig anerkannt werden kann. Die Bildung einer Legierung wird nicht dadurch ausgeschlossen, daß zugleich chemische Umsetzungen vor sich gehen; wird nach alten Verfahren Messing dargestellt durch Behandeln von Kupfer mit Zinkoxyd unter gleichzeitiger Reduktion des letzteren, so wird darum niemand dem Messing den Charakter als Legierung absprechen, ebensowenig dem Werkblei, wenn Blei und Silber gleichzeitig aus ihren Schwefelverbindungen abgeschieden sind.“

Aus den Entscheidungsgründen II. Instanz, also des Reichsgerichtes, sei folgendes wiedergegeben:

„Die Berufung der Klägerin erweist sich als nicht begründet. Sie wird erstens darauf gestützt, daß das durch das angegriffene Patent geschützte Erzeugnis aus chemischen Verbindungen, nämlich aus Metall-Kohlenstoffverbindungen, also aus Carbiden, vielleicht auch aus Doppelcarbiden besteht, und daß derartige Verbindungen nach § 1 des Patentgesetzes nicht durch ein Sachpatent geschützt werden könnten. Darin kann der Berufung nicht zugestimmt werden. Über die Zulässigkeit des Schutzes von Metalllegierungen durch Sachpatente herrscht ein lebhafter Streit im Schrifttum. Es kann zwar nicht zweifelhaft sein, daß solche Legierungen, die nur aus einem physikalischen Gemenge mehrerer Metalle, insbesondere also auch aus sogenannten festen Lösungen bestehen, schutzfähig sind. Wenn sich aber in der Legierung genau definierte chemische Verbindungen zweier oder mehrerer Metalle bilden, dann ist der Zweifel hervorgetreten, ob nicht solchenfalls der erwähnte § 1 Platz greift, nach welchem Stoffe, die auf chemischem Wege hergestellt werden, nicht patentfähig sind. Zur Entscheidung des vorliegenden Falles bedarf es keiner Erörterung der Frage, wie die Rechtslage ist, wenn die Legierung nur aus chemischen Verbindungen besteht, wenn also die sämtlichen vorhandenen Metallmengen sich miteinander chemisch verbinden. Ist ein solcher Fall nicht gegeben, finden sich also in der Legierung neben chemischen Verbindungen auch freie Metalle, dann muß nach richtiger Meinung jedenfalls Patentfähigkeit eintreten, wofür nicht etwa der Zusatz der unverbundenen Metalle zweck- und wirkungslos ist und nur erfolgt, um