

Zeitschrift für angewandte Chemie

1

38. Jahrgang S. 1—20

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. VII.

1. Januar 1925, Nr. 1

Fortschritte der anorganischen Chemie seit 1921.

Von W. KLEMM, Hannover.

(Eingeg. 10.9. 1924.)

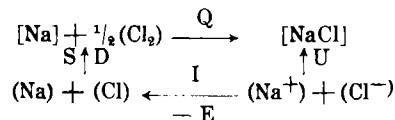
Für den vorliegenden Bericht gelten im allgemeinen die gleichen Grundsätze wie für den letzten in dieser Zeitschrift veröffentlichten¹⁾. Jedoch glaubt der Verfasser, daß sich heute die Grenzgebiete, namentlich nach der physikalischen Seite hin, nicht mehr so weitgehend ausschalten lassen, wie dies noch vor wenigen Jahren möglich war²⁾. Wie innig gerade die Durchdringung von physikalischer und chemischer Forschung ist, zeigt eins der bedeutendsten wissenschaftlichen Ereignisse der letzten Jahre, die Entdeckung des Hafniums durch von Hevesy und Coster³⁾. Das Wesentliche dabei ist ja nicht allein die Auffindung eines neuen Elementes an sich, die besondere Bedeutung liegt in dem Gedankengange, der den Anlaß zu der erfolgreichen Untersuchung gab: Die Bohrsche Theorie forderte als Element Nr. 72 ein Homologes des Zirkons. Es entstanden daher Zweifel, ob tatsächlich diese Stelle einer seltenen Erde zu kommen⁴⁾. Man suchte daraufhin in den in Frage kommenden, stark zirkonhaltigen Mineralien das wahre Element Nr. 72, was bekanntlich dann zu dem schönen Erfolg führte. Bemerkenswert ist dabei ferner die Art der qualitativen und quantitativen Analyse auf Grund des Moseleyschen Gesetzes. Zwar ist es in Frage zu stellen, ob diese Analysenmethode, die ziemlich gleichzeitig von Coster⁵⁾ und Stintzing⁶⁾ ausgearbeitet wurde, für die chemische Analyse von großer Bedeutung werden wird. Trotz aller Bemühungen, die Apparate handlich und einfach zu gestalten, dürfte vorläufig ihre Aufnahme in das chemische Laboratorium zu kostspielig sein. Auch sind manche Fragen, wie Reinigung der Röhren von verstäubtem älteren Analysenmaterial, die praktisch von ausschlaggebender Bedeutung sind, noch durchaus offen. Der besondere Wert der Methode liegt zunächst noch auf Spezialgebieten, etwa zur Analyse seltener Erden. So gibt A. Hadding⁷⁾ an, im Fluocerit eine Linie des fehlenden Elementes Nr. 61 gefunden zu haben. Versuche von W. Prandtl und A. Grimm⁸⁾, dieses Element in den in Frage kommenden Fraktionen seltener Erden röntgenspektrographisch nachzuweisen, verliefen allerdings negativ.

Der Anteil des Chemikers an dem Ausbau atomtheoretischer Vorstellungen ist ein doppelter. Einmal soll er kritisch das ihm geläufige chemische Tatsachenmaterial mit den Ergebnissen der Atomphysik vergleichen. Und da werden gelegentlich Zweifel entstehen, z. B. ob die

von Bohr angenommenen Beziehungen vom Natrium zum Kupfer auch in dem chemischen Verhalten irgendwelche Stütze finden. Andererseits gibt zwar die Chemie der flüchtigen Hydride der Auffassung recht, daß Silicium und Germanium nahe verwandt sind; jedoch wird der Silicatchemiker unbefriedigt sein, daß die vorhandenen Beziehungen vom Silicium zum Titan in der Theorie nicht zum Ausdruck kommen.

Bedeutsamer wird der Anteil des Chemikers, wenn es gilt, die Atomphysik zu einer Molekülephysik zu erweitern. Es ist dies das Problem, das Wesen der chemischen Kräfte physikalisch zu deuten. Da in dieser Beziehung in den letzten Jahren wesentliche Fortschritte erzielt sind, dürfte eine gewisse Zusammenfassung an dieser Stelle nützlich erscheinen.

Polare Bindung. Grundsätzlich zu unterscheiden ist die rein polare Ionen- und die Atombindung⁹⁾, beides ideale Grenzfälle. Die Auffassung, daß bei der polaren Bindung ein Elektron — oder auch mehrere — vollkommen vom Kation zum Anion übertritt und daß die Anziehung der so entstandenen positiv und negativ geladenen Gebilde eben die chemische Bindung ausmacht, geht auf Kossel¹⁰⁾ zurück. Unbefriedigend an dieser Theorie in ihrer ursprünglichen Form war zweierlei. Einmal verlangt die große Vielseitigkeit und Mannigfaltigkeit der chemischen Tatsachen, daß die Kraftwirkungen zwischen den Atomen mehr individueller Natur sind. Ferner war es nicht recht einzusehen, warum immer gerade soviel Elektronen abgegeben oder aufgenommen werden sollten, bis die stabile Edelgasschale erreicht war. Grimm und Herzfeld¹¹⁾ weisen darauf hin, daß etwa zur Abspaltung eines Elektrons des Neons 496 Cal, dagegen zur Abspaltung des dritten Elektrons des Aluminiums allein 650 Cal, des 1., 2. und 3. Elektrons 1226 Cal, also viel mehr Energie als zur Bildung von Ne^+ erforderlich ist. Trotzdem tritt Aluminium immer +3 wertig auf, Verbindungen der Edelgase sind nicht bekannt. Auch trifft die Regel, daß nur die „Außenelektronen“ bis zur Edelgasschale leicht abgespalten werden, nicht immer zu, z. B. beim Scandium, das +3 wertig ist, aber nur zwei Außenelektronen besitzt. Eine befriedigende Lösung dieser Schwierigkeit geben die Verfasser auf Grund der Gittertheorie von Born und Landé. Nach Born¹²⁾ ergibt sich die Bildungswärme von Chlornatrium aus metallischem Natrium und Chlorgas aus folgendem Kreisprozeß [in der Schreibweise von Haber¹³⁾]:



Dabei bedeuten:

Q die Bildungswärme von Natriumchlorid (98,6 Cal¹⁴⁾),
S die Sublimationswärme des Natriummetalls (26 Cal),
D die Dissoziationsarbeit des Chlormoleküls (27 Cal),

¹⁾ J. Koppel, Z. ang. Ch. 35, 49 [1922].
²⁾ Nicht berücksichtigt blieb auch diesmal die Physik des Atomkerns (Isotopie, Kernzertrümmerung, Radioaktivität), obwohl diese Gebiete immer mehr an Bedeutung gewinnen. Ebenso sind geochemische Arbeiten nicht aufgenommen, obgleich auch hier wichtige Fortschritte zu verzeichnen sind.

³⁾ Zusammenhängender Bericht: G. v. Hevesy, B. 56, 1503 [1923].

⁴⁾ Entweder dem Thulium II vonauer oder dem Cetium von Urbain.

⁵⁾ Nature, Febr. 1923; Naturwissensch. 11, 132 [1923].

⁶⁾ Z. phys. Ch. 108, 51 u. 70 [1924]; vgl. ferner Günther, Z. ang. Ch. 37, 355 [1924].

⁷⁾ Z. anorg. Ch. 122, 197 [1922].

⁸⁾ Z. anorg. Ch. 136, 284 [1924].

⁹⁾ Vgl. hierüber z. B. C. A. Knorr, Z. anorg. Ch. 129,

139 [1923].

¹⁰⁾ Ann. d. Phys. 49, 229 [1916].

¹¹⁾ Z. f. Phys. 19, 141 [1923]; Z. ang. Ch. 37, 249 [1924].

¹²⁾ Verhandl. d. Phys. Ges. 21, 18 u. 679 [1919].

¹³⁾ Ebenda S. 750.

¹⁴⁾ Alle Größen beziehen sich auf ein g-Atom Element oder ein g-Molekül Salz.

I die Ionisationsarbeit des Natriumatoms (117,5 Cal),
E die Elektronenaffinität des Chlors (88 Cal),
U die Gitterenergie des Natriumchlorids (181 Cal).

Man sieht, daß selbst hier die Elektronenaffinität des Chlors nicht ausreicht, um die zur Loslösung eines Elektrons des Natriums nötige Arbeit zu leisten — noch viel weniger beim Aluminiumchlorid, wo $3 \times 88 = 264$ gegen 1226 Cal stehen — und daß die Energiebilanz des Prozesses im wesentlichen eine Folge der hohen Gitterenergie ist, die bei der Vereinigung eines Mols gasförmig gedachter Na^+ - und Cl^- -Ionen frei wird. Nun kann man auf diesem Wege die Bildungswärmen einiger hypothetischen Verbindungen, z. B. NeCl , NaCl_2 , MgCl , MgCl_3 usw. berechnen. Dazu muß man allerdings bezüglich der Größe der Gitterenergie dieser Verbindungen die Annahme machen, daß sie ungefähr gleich der der entsprechenden bekannten Verbindung der Nachbargruppe ist, z. B. UNeCl_2 , UNaCl_2 . Die Rechnung ergibt dann, daß die wirklich dargestellten Verbindungen große positive, die hypothetischen dagegen negative oder sehr geringe positive Bildungswärmen besitzen. Die Aussichten, Verbindungen der Edelgase darzustellen, sind so gut wie Null, solange man nicht — etwa durch Elektronenstoß — sehr große Energiemengen zuführt.

Deformationstheorie. Ist somit der zweite Einwand gegen die Theorie der polaren Bindung befriedigend beantwortet, so lassen eine Reihe von Arbeiten über Deformation der Elektronenbahnen, die an die Namen Haber, Reis, Born und Fajans anknüpfen, eine Möglichkeit erkennen, die Frage nach der individuellen Natur der Valenzkräfte zu beantworten. Nach dem schon von Kossel betonten Satze, daß jede Ladung auf jede entgegengesetzte einwirken müsse, üben die positiv geladenen Kationen eine Art von Stark-Effekt auf die Elektronenbahnen des Anions aus, ziehen sie zu sich herüber. Für den extremsten Fall des positiven Wasserstoffs, das keine Elektronenhülle besitzt, spricht man oft von einer Einlagerung in das Elektronensystem des Anions unter Kernverschiebung. (Die hierher gehörenden Hydride sollen in anderem Zusammenhange besprochen werden.)

Die atomphysikalische Berechnung der Deformierbarkeit als Eigenschaft eines Atoms, unabhängig von seinem Zustand, gelang M. Born und W. Heisenberg¹⁵⁾. Sie fanden aus spektralen Größen, daß a , d. h. das elektrische Moment, das ein Atom oder Ion im Felde 1 annimmt, sehr weitgehend der dritten Wurzel der effektiven Kernladung proportional ist. Für symmetrische, rein polare Gitter nehmen diese Autoren an, daß keine einseitige Deformation stattfindet, sondern nur eine allseitige Kompression oder Dilatation. Anders dagegen bei Salzmolekülen im Dampfzustande, wo eine einseitige Verzerrung eintreten muß. Unter Berücksichtigung der berechneten Deformationswerte ließen sich eine Anzahl Eigenschaften von Salzmolekülen voraussagen.

Den Chemiker interessieren aber nicht nur die Werte der Deformierbarkeit eines Atoms an sich; fast mehr noch ist es für ihn von Wichtigkeit, wie sich die Konstanten der Deformation je nach Verbindungsform und Zustand ändern, wie weit also in den Verbindungen die Elektronengebäude gegenüber den freien Ionen verändert sind. Als Maß für den Grad der Deformation dient in erster Linie die Molekularrefraktion. Für die Alkalihalogenide führten Fajans und Jooos¹⁶⁾ in einer geist-

reichen Arbeit die Zerlegung der Molekular- in die Atomrefraktionen durch. Es ergab sich, daß selbst bei diesen Salzen, die man als fast ideal polar gebaut anzusehen pflegt, eine beträchtliche Veränderung der Elektronenbahnen, verglichen mit den freien Ionen, anzunehmen ist. Noch viel stärker wird sie bei mehrfach geladenen Kationen und besonders groß dann, wenn auch noch die Anionen mehrere Ladungen tragen (Oxyde, Sulfide).

Die Deformationseinflüsse werden individuell Natur sein und können wohl auch mit der Auffassung der Valenz als gerichtete Kraft in Einklang gebracht werden¹⁷⁾. Für die alte Forderung der Chemiker, daß die Valenzkräfte gerichtet sind, seien zwei interessante neue Belege genannt. Kürzlich fanden F. Simon und C. v. Simon¹⁸⁾ bei der Röntgenaufnahme festen Chlorwasserstoffs oberhalb des Umwandlungspunktes von 98° (absolut) ein kubischflächenzentriertes Gitter, bei tieferen Temperaturen dagegen eine so komplizierte Struktur, daß sie mit einer Debye-Scherrer-Aufnahme nicht zu entwirren war. Der höheren Temperatur entspricht also höhere Symmetrie; individuelle Einflüsse von Molekül zu Molekül werden durch die gesteigerte Rotation unterdrückt. Schon früher hatten Bartlett und Langmuir¹⁹⁾ bei der Röntgenaufnahme der Ammoniumhalogenide oberhalb und unterhalb des Umwandlungspunktes festgestellt, daß niedrige Temperatur, hohe Drucke und Anionen von kleinem Atomvolumen bewirken, daß die Gestalt des NH_4^+ -Ions zum vorherrschend bestimmenden Faktor für die Kristallstruktur wird. Hohe Temperatur, niedrige Drucke und Anionen von großem Volumen setzen den Einfluß der Form des NH_4^+ -Ions auf die Struktur herab, so daß die NH_4^+ -Salze zunehmend isomorph mit den entsprechenden K-Salzen werden. Dieser Gedanke dürfte auch für die Erklärung der allotropen Modifikationen von Elementen wichtig sein.

In diesem Zusammenhange seien zwei Arbeiten von Grimm²⁰⁾ erwähnt. Aus den bekannten Feststellungen über Isomorphie ergab sich, daß Ionen gleicher Ladung sich um so leichter vertreten, je ähnlicher die Ionenradien sind. Dementsprechend besteht zwischen Ionen vom Neon- und Argotypus geringe, vom Argon- und Kryptotypus weitgehende und vom Krypton- zum Xenotypus beträchtliche Mischbarkeit. Zwischen Ionen vom Helium- und Neontypus ist entsprechend dem grundsätzlich anderen Bau Isomorphie nicht festgestellt. In Fortführung dieser Vorstellungen stellte Grimm²¹⁾ dann das Postulat auf, daß es für die Mischkristallbildung im wesentlichen auf gleichen Gittertypus, analogen chemischen Bautypus des Salzes und gleiche Gitterabstände ankäme. Dementsprechend fand er zwischen Kaliumpermanganat und Bariumsulfat Mischkristalle trotz der verschiedenen Ionenladungen und der chemisch so verschiedenen Stoffe. Es war zwar den erfahrenen Analytikern bekannt, daß Bariumsulfat Permanganat „nitriert“; doch kannte man bisher die inneren Zusammenhänge

¹⁷⁾ Allerdings lehnt Born (Z. Elektroch. 30, 385 [1924]), wie oben erwähnt, für die typisch polaren Salze gerichtete Kräfte ab, da solche energetisch nicht in Erscheinung treten; er gibt aber die Möglichkeit zu, daß es im fertigen Kristall ausgezeichnete Kraftrichtungen der einzelnen Ionen (z. B. maximaler Deformierbarkeit) geben kann. Auch beziehen sich seine Betrachtungen nur auf Ionen mit Edelgaskonfiguration.

¹⁸⁾ Z. Physik 21, 168 [1924].

¹⁹⁾ J. Amer. Chem. Soc. 53, 84 [1921].

²⁰⁾ Z. Elektroch. 28, 75 [1922].

²¹⁾ Vortrag auf d. Bunsengesellsch. 1924, Z. ang. Ch. 27, 465 [1924].

¹⁵⁾ Z. Physik 23, 388 [1924].

¹⁶⁾ Z. Physik 23, 1 [1924]; vgl. dazu die Kritik von Kossel, Naturwissensch. 12, 708 [1924].

nicht, und gerade bei der Deutung von Fehlerquellen in der analytischen Chemie wird man auf diesen Punkt besonders achten müssen. In diesen Zusammenhang fügt sich eine ältere Feststellung von Z a m b o n i n i²²⁾, daß KBF_4 und KMnO_4 Mischkristalle bilden.

Auch bezüglich der F a r b e der Verbindungen dürfte sich ein Ausbau der Deformationslehre²³⁾ fruchtbar erweisen. Da ja die Farbe, d. h. die Möglichkeit eines Quantensprunges unter dem Einflusse der verhältnismäßig geringen $h\nu$ -Energie des langwelligen sichtbaren Lichtes, von der „Lockierung“ der Elektronenbahnen abhängen muß, so lassen sich hier enge Zusammenhänge mit der Deformation vermuten. So schließt z. B. F a j a n s²⁴⁾ aus der Farblosigkeit des ClO_4^- - gegenüber dem MnO_4^- -Ion, daß bei dem ersteren eine Stabilisierung der Elektronenbahnen dadurch stattgefunden hätte, daß je zwei Kerne umkreist würden²⁵⁾. Ein reiches Material hat W. B i l t z²⁶⁾ zusammengestellt, unter großen Gesichtspunkten geordnet und zur Klassifizierung der Verbindungen benutzt. Der in dieser Arbeit ausgesprochene Satz, daß unvollständige Beanspruchung der Hauptvalenz farbvertiefend wirke, findet seine Bestätigung durch die Untersuchungen von O. R u f f und F. N e u m a n n²⁷⁾ bzw. O. R u f f und R. W a l l s t e i n²⁸⁾ über die Reduktion von Titan-tetrachlorid und Zirkon-tetrachlorid; die niedrigen Chloride zeigen in der Tat eine intensive Färbung, wie aus der nachstehenden Zusammenstellung hervorgeht:

	Ti	Zr
Tetrachlorid	farblos	farblos
Trichlorid	violett	braun
Dichlorid	schwarz	schwarz

In Zusammenhange mit der Deformation muß auch die Flüchtigkeit stehen²⁹⁾; je stärker ein Anion durch sein Kation verzerrt ist, um so mehr wirkt das Zweiersystem als Molekül und um so geringer werden die von entgegengesetzten Ladungen der Nachbarmoleküle hervorgerufenen Anziehungskräfte. Verliert sich der polare Charakter vollkommen, so üben die abgeschlossenen Einzelmoleküle, ähnlich den Edelgasen, nur noch van der Waalschen Kräfte aufeinander aus. Diese Kohäsionskräfte kann man nach D e b y e³⁰⁾ als Influenzerscheinung deuten. Auch bei polarem Bau der Moleküle ist nach Kossel³¹⁾ Leichtflüssigkeit in den Fällen möglich, wo die Anionen das Kation vollkommen umschließen. Aber abgesehen davon, daß in diesen Verbindungen die Anionen infolge der hohen Ladung des Kations stark deformiert sein dürften, genügt diese Erklärung allein auch nicht für Fälle wie Mercurichlorid.

Die engere Zusammengehörigkeit von Anion und Kation in den Molekülgittern muß in erhöhtem Maße in der Schmelze dazu beitragen, daß wenig freie Ionen vorhanden sind, also schlechte Leiter des elektrischen Stromes vorliegen. Auf Grund von Messungen der Leitfähigkeit von geschmolzenen Chloriden stellte

²²⁾ Atti R. Accad. d. Lincei Roma 31, II, 67 [1922].

²³⁾ F a j a n s, Naturwissenschaft. 11, 165 [1923].

²⁴⁾ L. c.

²⁵⁾ Wie es K n o r r als typisch für nicht polare Bindungen annimmt; vgl. Fortsetzung dieses Aufsatzes im nächsten Heft.

²⁶⁾ Z. anorg. Ch. 127, 169 [1923].

²⁷⁾ Z. anorg. Ch. 128, 81 [1923].

²⁸⁾ Z. anorg. Ch. 128, 96 [1923].

²⁹⁾ F a j a n s, l. c.; K n o r r, l. c.

³⁰⁾ Phys. Z. 21, 178 [1920].

³¹⁾ Z. Phys. 1, 395 [1920].

W. B i l t z³²⁾ fest, daß es im wesentlichen Nichtleiter (\approx von der Größenordnung 10^{-6}) und gute Leiter gibt ($\approx 0,5$ — $7,0$). Es ist im periodischen System eine scharfe Grenze vorhanden, oberhalb deren sich Nichtleiter, unter der sich gute Leiter finden; die Trennungsline geht treppenförmig zwischen HCl und LiCl , BeCl_2 und MgCl_2 , AlCl_3 und ScCl_3 usw.³³⁾. Diese Abstufung ist besonders interessant, weil es sich durchweg um Kationen mit Edelgaskonfiguration handelt. B i l t z sieht den Grund in den B o r n s chen Kräften, die in den senkrechten Reihen des periodischen Systems mit steigendem Atomgewicht zunehmen. Ob man freilich den s p r u n g h a f t e n Übergang ohne Deformation erklären kann, muß eine rechnerische Durchführung zeigen.

Eine besondere Abart der polaren Bindung liegt bei Dipolen, wie Wasser, Ammoniak usw. vor³⁴⁾. In einer Zusammenfassung über eine große Reihe von Untersuchungen fester Ammoniakate zeigt W. B i l t z³⁵⁾, daß die Tendenz zur Anlagerung von Ammoniak in engen Beziehungen zum Atomvolumen und der Ladung des Kations steht: Je kleiner dieses ist und eine je größere Ladung es trägt, um so energischer lagert es Ammoniak an. Es steht dies durchaus in Übereinstimmung zu den K o s s e l s chen Vorstellungen³⁶⁾. Ferner aber ist bei der Bildung von Ammoniakaten auch eine Dehnungsarbeit des Gitters zu leisten, um für die Aufnahme der NH_3 -Gruppen Platz zu schaffen; diese kann ganz verschiedene Größen annehmen. Bei ausgesprochenen Ionengittern fällt sie vom Chlorid zum Jodid, steigt jedoch bei einer Reihe von Salzen in dieser Reihenfolge, namentlich dann, wenn es sich um Salze handelt, deren Kationen keine Edelgaskonfiguration besitzen. In einer Diskussionsbemerkung³⁷⁾ wies K. F a j a n s darauf hin, daß gerade diese Salze stark deformiert seien; zur Dehnung des Gitters müßten also die Deformationskräfte überwunden werden, die vom Chlorid zum Jodid stark zunehmen.

Etwas Ähnliches wie bei der Ammoniakanlagerung findet beim Lösungsvorgang statt; hier muß die Hydrationsenergie, die bei der Anlagerung der Wasserdipole gewonnen wird, die Gitterenergie überwinden. K. F a j a n s³⁸⁾, der zum ersten Male diese Verhältnisse klargelegt hat, entnimmt den Werten für die Alkalihalogenide bei 0° , daß die Löslichkeit um so größer ist, je mehr sich die „Hydrophilitäten“ der beiden Ionenarten unterscheiden. Man vermisst hier noch einen Ansatz, der die individuelle Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit zum Ausdruck bringt. Für ein großes Tatsachenmaterial erweist sich die Auffassung von E p h r a i m³⁹⁾ als guter Führer, daß die Löslichkeit dann groß ist, wenn die Volumina von Anion und Kation sehr verschieden sind — ein Gedanke, der mit der Auffassung von F a j a n s

³²⁾ Zusammenfassung: Z. anorg. Ch. 133, 312 [1924].

³³⁾ Besonders interessant ist das Aluminiumchlorid, das in festem Zustande ein Ionengitter, in der Schmelze Moleküle besitzt. W. B i l t z u. A. Voigt, Z. anorg. Ch. 126, 39 [1923].

³⁴⁾ Daß die Formel des Wassers wirklich „dreieckig“ ist, haben eine Reihe unabhängiger Methoden ergeben. Besonders überzeugend erscheint die Bestimmung der Trägheitsmomente aus den Bandenspektren. Vgl. die Zusammenfassung von E u c k e n, Z. Elektroch. 26, 377 [1920]. Eine gestreckte Formel diskutiert in neuester Zeit wieder W. H e i s e n b e r g, Z. Phys. 26, 196 [1924].

³⁵⁾ Z. anorg. Ch. 130, 93 [1923].

³⁶⁾ Die Beziehung zum Atomvolumen hatte bereits früher E p h r a i m (B. 45, 1323 [1912]) betont.

³⁷⁾ Bunsengesellsch. 1923.

³⁸⁾ Naturwissenschaft. 9, 729 [1921].

³⁹⁾ B. 54, 379 [1921].

manches Verwandte hat. Ähnliches sagt schließlich auch die „Höhlentheorie“ von Clark⁴⁰⁾ aus.

Bezüglich des Einflusses des Wassers und ähnlicher Stoffe mit hoher Dielektrizitätskonstante auf chemische und besonders photochemische Reaktionen äußert Tramm⁴¹⁾ die Vermutung, daß diese Stoffe infolge ihres hohen Dipolmoments im Gaszustande besonders leicht starke Änderungen in den Molekularfeldern hervorrufen und so chemische Umlagerungen wirksam vorbereiten. Nach derselben Richtung weisen die schönen Ergebnisse der Tiedeschen Schule über Phosphore. Neben einer Reihe wertvoller chemischer Erfolge — z. B. der Reindarstellung von MgS durch Erhitzung von Magnesiumoxyd oder Magnesiumsulfat in einem mit Schwefelkohlenstoff beladenen Stickstoffstrome⁴²⁾ — führten sie theoretisch zu dem Ergebnis⁴³⁾, daß auch die Phosphorescenz abhängig von der Deformation ist. Bei plötzlichem Abkühlen hat der Phosphor nicht genügend Zeit, fehlerfrei zu kristallisieren und es entstehen Spannungen. Die Phosphorescenz ist also an den kristallisierten Zustand gebunden: rasche Kristallisation gibt langes, langsame kurzes Leuchten⁴⁴⁾. Ebenso fanden Gudde und Pohl⁴⁵⁾, die unsere Kenntnisse der lichtelektrischen Leitfähigkeit durch schöne Untersuchungen bereicherten, daß die Stoffe, die nach ihrem sonstigen Verhalten von Fajans als deformiert angesehen werden, auch lichtelektrische Leitfähigkeit zeigen. Es ist beachtlich, wie verschiedenartige Dinge letzten Endes auf dieselbe Ursache zurückzuführen sind.

Für die Erkenntnis des Feinbaues der Moleküle wichtig erscheinen schließlich Arbeiten von Bergengren⁴⁶⁾ und Lindh⁴⁷⁾, die zeigten, daß die Absorptionsgrenzen für Röntgenstrahlen einer Atomart abhängig von ihrem Bindungszustand sind. Zwar sind die Unterschiede klein, aber die Verhältnisse sind im Gegensatz zu den oft unentwirrbaren optischen Spektren einfach und könnten für die Konstitutionsforschung wichtige Dienste leisten. Die Beweisführung von Stelling⁴⁸⁾ über die Formeln der verschiedenen Phosphorsäuren erscheint allerdings noch nicht ganz zwingend.

(Fortsetzung folgt.)

Aufwertung von Beteiligungen in der Industrie.

Von Justizrat Dr. HILLIG, Leipzig.

(Eingeg. 22./9. 1924.)

Mit dem Abschluß des Krieges und dem Umsturz der Verhältnisse sahen sich Rechtsprechung und Rechtslehre vor die schwierige Aufgabe gestellt, die bestehenden gesetzlichen Vorschriften mit den sich überstürzenden wirtschaftlichen Veränderungen in Einklang zu bringen. Nur sehr zögernd hat das Reichsgericht den Weg zur Anerkennung der Geldentwertung in ihrer Wirkung auf Rechtsverhältnisse zurückgelegt. Immer und

immer wieder betonten die Entscheidungen des Reichsgerichts, daß Verträge aufrechtzuerhalten seien, wenn auch von diesem Grundsatz in einzelnen Fällen abgegangen wurde. Die Begründung für diese Ausnahmen wurde zunächst aus der unverschuldeten Unmöglichkeit der Erfüllung für den zur Sachleistung Verpflichteten hergeleitet. Im weiteren Verlaufe der Entwicklung wurde der Grundsatz, daß die Erfüllung eines Vertrages von dem Leistungspflichtigen nur so verlangt werden könne, wie Treu und Glauben mit Rücksicht auf die Verkehrssitte es erfordern, in Anwendung gebracht, um die Unbilligkeit zu vermeiden, die sich aus dem Mißverhältnis zwischen einer Sachleistung und der in Mark ausgedrückten Gegenleistung ergaben. Ganz vereinzelt wurde die Möglichkeit anerkannt, unter Aufrechterhaltung des Vertrages die in Mark ausgedrückte Gegenleistung durch Richterspruch zu ändern. Immer mehr häuften sich jedoch die Stimmen, die auf den Kernpunkt der Frage, nämlich die Entwicklung der deutschen Währung, hinwiesen und Aufgabe des immer noch vom Reichsgericht festgehaltenen Grundsatzes, daß Mark gleich Mark sei, forderten. In zwei Entscheidungen hat das Reichsgericht sich endlich zu einer Anerkennung der Zulässigkeit der Aufwertung von Vertragsleistungen in Mark aus dem Gesichtspunkt der Geldentwertung entschlossen, so in der Entscheidung vom 6. 8. 1923 (RG. in ZS., Bd. 106, S. 422 ff.) und vom 28. 11. 1923 (Bd. 107, S. 78 ff.). Damit ist die Aufwertung grundsätzlich auf allen Gebieten des Rechtslebens anerkannt.

Die Gesetzgebung hat sich in der 3. Steuernotverordnung vom 14. 2. 1924 grundsätzlich auf denselben Boden begeben und in dieser Verordnung die Aufwertung lediglich für gewisse Ansprüche teils ausgeschlossen, teils beschränkt (vgl. auch Verordnung vom 1. 5. 1924). So weit also nicht gesetzliche Bestimmungen dem Aufwertungsanspruch des Gläubigers entgegenstehen, unterliegen alle Ansprüche der Aufwertung (vgl. § 12, Abs. 2 der 3. St.N.V. vom 14. 2. 1924). Nach dieser Bestimmung gelten Ansprüche aus gegenseitigen Verträgen, Gesellschaftsverträgen und andern Beteiligungsverhältnissen, sowie Ansprüche auf wiederkehrende Leistungen, die bei Abfindungen, Auseinandersetzungen oder ähnlichen Rechtsvorgängen begründet sind, nicht als Vermögensanlage im Sinne des Abs. 1. Sie unterliegen also nicht den Beschränkungen, welche Ansprüchen aus Vermögensanlagen durch die Verordnung auferlegt werden.

Zu denjenigen Ansprüchen, welche einer Beschränkung der Aufwertung nicht unterliegen, gehören auch diejenigen Ansprüche, welche Erfinder aus Lizenzverträgen gegenüber den Lizenznehmern haben.

Dabei ist es gleichgültig, ob die Erfindung durch Patent geschützt ist oder z. B. ein sogenanntes Geheimverfahren darstellt. Die Rechtsprechung stellte sich auch bezüglich dieser Verträge zunächst auf den Standpunkt, daß der Erfinder lediglich berechtigt sei, den Vertrag zu kündigen, und erkannte ein Recht, durch Richterspruch den Vertrag auf Grund der wirtschaftlichen Umwälzung abzuändern, nur dann an, wenn beide Teile das Vertragsverhältnis auch im Falle seiner Abänderung fortsetzen wollten. Damit wurde der Erfinder in häufigen Fällen rechtlos gemacht. Das gilt in erster Linie für durch Patent nicht geschützte Erfindungen, mit denen der Berechtigte nach Auflösung des Vertrages nichts mehr anfangen kann, da wohl kein Betrieb eine Geheimerfindung erwerben wird, die durch die Vorbenutzung den Charakter als solche verloren hat. Sehr häufig wird aber auch der Patentinhaber nach Auflösung des Vertrages keine Gelegenheit zu einer anderweitigen Verwer-

⁴⁰⁾ J. Am. Chem. Soc. 42, 2483 [1920].

⁴¹⁾ Z. phys. Ch. 105, 356 [1923].

⁴²⁾ E. Tiede u. F. Richter, B. 55, 69 [1922].

⁴³⁾ A. Schleede u. H. Gantzkow, Z. phys. Ch. 106, 37 [1923].

⁴⁴⁾ Allerdings handelt es sich hier zunächst um geometrische Deformationen des Gitters, mit denen aber höchstwahrscheinlich Verzerrungen der Elektronenbahnen verknüpft sein werden.

⁴⁵⁾ Z. Phys. 16, 42 [1923].

⁴⁶⁾ C. r. 171, 624 [1920]; Z. Phys. 7, 341 [1921].

⁴⁷⁾ C. r. 172, 1175 [1921], 175, 25 [1922]; Z. Phys. 6, 303 [1922]; Diss. Lund 1923.

⁴⁸⁾ Z. anorg. Ch. 131, 48 [1923].