

Domänen ein, das später unter seiner Direktion dem neugegründeten geologischen Institut angegliedert wurde. Hier begannen seine Forschungsarbeiten über die rumänischen Erdöle, die seinen Namen sehr rasch in den Petroleumfachkreisen zu großem Ansehen brachten und in die Welt hinaustrugen. Zu den beiden ersten Petroleumkongressen, 1900 in Paris und 1905 in Lüttich, hat er bedeutsame Beiträge geliefert; zu dem letzteren Kongreß war er gemeinsam mit Prof. Mrazec, Alimnestianu und Ventila Bratianu — dem späteren Ministerpräsidenten — als Vertreter Rumäniens entsandt. Der dritte Petroleumkongreß fand dann 1907 in Bukarest statt, auf dem Edeleanu als Vorsitzender die Verhandlungen der chemisch-technologischen Abteilung führte und auch selbst mit einem Vortrag über seine umfassenden Arbeiten über die Zusammensetzung und Eigenschaften der rumänischen Erdöle und die Spaltung des Säureteers mit überhitztem Wasserdampf hervortrat. 1904 hatte ihn bereits die Disconto-Gesellschaft in Berlin zur Mitarbeit und zur Leitung der Raffinerie Vega, die er nebenamtlich ausübte, gewonnen. Hier war ihm nun endlich die Möglichkeit geboten, seine wissenschaftlichen Erkenntnisse technisch auszuwerten. Seit 1910 ist Dr. Edeleanu Geschäftsführer der von der Disconto-

Gesellschaft in Berlin für die Verwertung seines Schwefeldioxydverfahrens gegründeten Gesellschaft¹⁾.

Seine wissenschaftlichen und technischen Leistungen haben ihm sowohl von seiten der Staaten als von seiten der wissenschaftlichen Gesellschaften hohe Anerkennungen gebracht; so wurde er im Jahre 1910 Ehrenmitglied der Société des Naturalistes in Moskau und 1925 Ehrenmitglied der Institution of Petroleum Technologists in London.

Edeleanu steht noch mitten im Schaffen und hat sich eine beneidenswerte Frische und Jugendlichkeit bewahrt. Er ist Rumäne von Geburt, aber seit seiner Studienzeit in Berlin hat er für unser Land eine besondere Liebe und Anhänglichkeit gezeigt. Deutschland ist ihm zur zweiten Heimat und die deutsche Sprache zur zweiten Muttersprache geworden. Was ihm unser Land in jungen Jahren an wissenschaftlicher Erziehung mit auf den Weg gegeben hat, das hat er der deutschen Wissenschaft und Industrie vervielfacht durch seine Leistungen zurückerstattet. Wir dürfen ihn heute stolz auch als einen der Unserigen beanspruchen und mit den herzlichsten Glückwünschen zum heutigen Tage auch unseren besonderen Dank aussprechen für seine hervorragende Förderung der deutschen Technik. *E. Terres.* [A. 151.]

¹⁾ Allgemeine Gesellschaft für chemische Industrie m. b. H. zu Berlin, jetzt Edeleanu Gesellschaft m. b. H., Berlin, benannt.

Über Komplexverbindungen der Aluminiumhalogenide.

Von Prof. Dr. H. ULICH und W. NESPITAL,

Vorgetragen in der Fachgruppe für anorganische Chemie auf der 44. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Wien am 30. Mai 1931.

Vorgetragen in der Fachgruppe für anorganische Chemie.

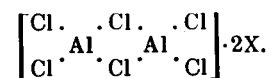
(Eingeg. 30. Mai 1931.)

Schon zahlreiche Beispiele sind bekannt für Komplexverbindungen der Metallhalogenide vom Typus $\text{MeHal}_3 \cdot X$ und $\text{MeHal}_2 \cdot 2X$, so von BF_3 , BCl_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , AlJ_3 , SbCl_3 , SbBr_3 , FeCl_3 , BeCl_2 , BeBr_2 , MgCl_2 , MgBr_2 , MgJ_2 , ZnCl_2 , ZnJ_2 , PtCl_2 usw.¹⁾. Viele dieser Verbindungen spielen nachgewiesenermaßen oder mutmaßlich bei organischen katalytischen Reaktionen eine wichtige Rolle, verdienen also das Interesse des Chemikers in besonderem Maße. Wir haben daher versucht, durch physikochemische Untersuchungsmethoden die Kenntnisse über Konstitution und Eigenschaften dieser Stoffe zu erweitern. Als Vertreter der großen Gruppe untersuchten wir bisher namentlich Verbindungen des AlCl_3 und AlBr_3 , daneben auch von BCl_3 , BeCl_2 und BeBr_2 .

Die überwiegende Anschauung der Chemiker geht dahin, daß alle dieser Gruppe angehörenden Verbindungen, vielleicht von einigen speziellen Ausnahmen abgesehen, Anlagerungsverbindungen mit der Koordinationszahl 4 sind. Jedoch muß festgestellt werden, daß bisher nur wenig getan wurde, dafür zweifelsfreie experimentelle Belege beizubringen. Meist hat man sich damit begnügt, die Existenz der Verbindungen durch Analyse des erhaltenen Kristallisates festzustellen. Deren Resultat gestattet jedoch nicht, über die Art des molekularen Aufbaues Sicheres auszusagen, da die analytische Zusammensetzung kristallisierter Verbindungen keine eindeutigen Schlüsse auf deren molekulare Struktur zuläßt. Man sollte also, bevor man über die Art des molekularen Aufbaus und der Bindungen Aussagen macht, stets prüfen, ob sich der vermutete Komplex auch im isolierten Zustand (gelöst,

dampfförmig) oder durch Kristallstrukturanalyse als selbständiger Molekülverband nachweisen läßt²⁾.

Die wenigen bisher vorliegenden Molekulargewichtsbestimmungen an den zur Besprechung stehenden Verbindungen des Al, B und Be führen nun allerdings zum Teil zu einem für die Annahme der Koordinationszahl 4 ungünstigen Ergebnis. In der eingehendsten dieser Untersuchungen, der von Kohler³⁾, werden nämlich durch die Methode der Siedepunkterhöhung in Schwefelkohlenstoff durchweg doppelte Molekulargewichte, unabhängig von der Konzentration, festgestellt und darum den untersuchten Verbindungen die Formeln Al_2Br_6 , 2POCl_3 , Al_2Cl_6 , $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ usw. zuerteilt. Offenbar kann man bei derartiger Formulierung die Koordinationszahl 4 nur durch Annahme einer „Bindung in zweiter Sphäre“ oder andere spekulative Hypothesen retten, etwa (unter Benutzung der plausibelsten Konstitutionsformel für die Aluminiumhalogenide) nach dem Schema:



Damit würde allerdings die Annahme der prinzipiellen Gleichartigkeit dieser Verbindungen mit denen des Typs

¹⁾ Siehe z. B. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., Stuttgart 1927.

²⁾ Diese Forderung wird z. B. mit Nachdruck vertreten von Leßheim, Meyer und Samuel, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 165, 267 [1927]. — Sicherlich sind viele bisher als Komplexverbindungen angesprochene feste Phasen besser nur in den weiteren Begriff der „geordneten Mischphasen“ einzuordnen (s. Schottky, Ulich u. Wagner, Thermodynamik, Berlin 1929, und C. Wagner u. W. Schottky, Ztschr. physikal. Chem. B 11, 163 [1930]). Die Komplexchemie würde vielleicht sehr an Einfachheit und Übersichtlichkeit gewinnen, wenn von ihr nur solche Stoffe behandelt würden, deren Existenz als selbständiger Molekülverband zweifelsfrei feststeht.

³⁾ E. P. Kohler, Journ. Amer. chem. Soc. 24, 385 [1900].

MeHal₂.2X zerstört werden. Auch würde mit der großen Beständigkeit vieler derartiger Verbindungen die Annahme der „Bindung in zweiter Sphäre“ schwer vereinbar scheinen. Diese Beständigkeit sei hier durch einige Beispiele illustriert: Obwohl sich AlCl₃ nur zu einigen Milligrammen pro 100 g in Benzol löst, bringt man viele seiner Komplexverbindungen zu vielen Gewichtsprozenten in Lösung, ohne daß AlCl₃ ausfällt, was deren geringen Dissoziationsgrad kennzeichnet. Die Verbindung AlCl₃.NH₃ siedet bei 400° ohne Zerfall⁴⁾, desgleichen AlCl₃.C₂H₅NH₂ bei etwa 230° (im Vakuum der Wasserstrahlpumpe⁵⁾), BF₃.NH₃ bei 180°⁶⁾, BF₃.(C₂H₅)₂O bei 123°⁷⁾. AlCl₃.C₆H₅NO₂ schmilzt bei 90°, AlCl₃.(C₆H₅)₂CO bei 129° ohne Zersetzung, beide Verbindungen bleiben auch bei Erhitzung auf wesentlich höhere Temperaturen unverändert⁸⁾. (Zutritt von Wasser ist natürlich in allen Fällen auszuschließen.)

Andere Molekulargewichtsbestimmungen bestätigen jedoch den Befund von Kohler nicht. So hat Olivier⁹⁾ für AlBr₃.(C₆H₅)₂CO in Benzol und Schwefelkohlenstoff Molekulargewichte gefunden, die in verdünnten Lösungen den der doppelten Formel entsprechenden Wert deutlich unterschreiten. S. Jakubsohn¹⁰⁾ fand für AlBr₃.H₂S in Benzol Molekulargewichte in der Nähe des einfachen Wertes, Kraus und Brown (l. c.) für BF₃.H₂NC₂H₅ in Äther solche, die den einfachen Wert mit steigender Konzentration nur um 20 bis 30% übersteigen.

In Anbetracht dieser wenigen und sich widersprechenden Resultate kann man der Behauptung von Leßheim, Meyer und Samuel¹¹⁾, daß innerhalb der beiden Achterperioden des periodischen Systems kaum Komplexe bekannt seien, deren Molekeln sich im isolierten Zustand mit Sicherheit hätten untersuchen lassen, für die damalige Zeit eine gewisse Berechtigung nicht absprechen. Die genannten Autoren konnten daher, zur Stützung ihrer Theorie der koordinativen Bindung, für Be und B die Koordinationszahl 4 überhaupt ableugnen und statt dessen als alleinige Koordinationszahl für diese Elemente 2 postulieren. Demzufolge deuteten sie die von R. Fricke¹²⁾ hergestellten Verbindungen BeCl₂.2X als Einlagerungsverbindungen, den [BeF₄]-Komplex als [Be(F₂)₂]¹³⁾. Andererseits sind die Forscher, die sich mit der Komplexchemie des Bors beschäftigen, in den letzten Jahren immer mehr zu der Ansicht gekommen, daß sich diese am umfassendsten durch die Annahme der Koordinationszahl 4 erklären läßt¹⁴⁾. In neuester Zeit haben übrigens E. Krause und Dittmar¹⁵⁾ an Verbindungen von Bor- und Aluminiumtriarylen des Typus BA₃.X im

wesentlichen nahezu einfache Molekulargewichte gefunden. Ferner sei noch auf die Ergebnisse der modernen Silicatsforschung hingewiesen¹⁶⁾, die folgende Koordinationszahlen in Silicatgittern als bevorzugt erscheinen lassen: Be 4, B 3 und 4, Al 4 und 6.

Die von uns selbst an zahlreichen Verbindungen, nämlich AlCl₃.(C₂H₅)₂O, AlBr₃.(C₂H₅)₂O, AlCl₃.C₆H₅NO₂, AlBr₃.C₆H₅NO₂, AlCl₃.(C₆H₅)₂CO, AlCl₃.C₆H₅COCl, AlBr₃.H₂S, BCl₃.(C₂H₅)₂O, BeCl₂.2(C₂H₅)₂O, BeBr₂.2(C₂H₅)₂O, ausgeführten kryoskopischen Messungen in Benzol¹⁷⁾ ergaben, daß diese Verbindungen sämtlich in genügend hoher Verdünnung monomolekular existieren, aber mit steigender Konzentration mehr oder minder zur Assoziation neigen. Diese findet, wie in einigen Fällen nachgewiesen wurde, auch beim doppelten Molekulargewicht keine Grenze und läßt sich angesichts der gleich zu erwähnenden großen Dipolmomente der Stoffe als eine typische Dipolassoziation leicht erklären. Ein Grund, den Verbindungen nach dem Vorgang Kohlers die doppelten Formeln Al₂Cl₆.2X usw. zuzuschreiben, besteht also nicht. Dadurch ist ein Haupteinwand gegen die Annahme, daß es sich um Anlagerungsverbindungen der Koordinationszahl 4 handelt, weggeräumt.

Von besonderem Interesse für die weitere Prüfung dieser Annahme ist nun eine Messung der Dipolmomente. Stellt man sich nämlich Verbindungen MeHal₃.X derart konstituiert vor, daß die drei Halogenatome und das angelagerte Molekül X räumlich gleichmäßig (annähernd tetraedisch) um das Al-Atom verteilt sind¹⁷⁾, so erkennt man, daß diese Stoffe ein starkes Dipolmoment besitzen müssen, denn die MeHal₃-Gruppe wäre dann pyramidal gebaut, so daß der Schwerpunkt der negativen Ladung in den drei Halogenatomen (bzw. -ionen) nicht mit dem Schwerpunkt des positiv geladenen Me-Atoms (bzw. -ions) zusammenfielen. Im Sinne der Dipoltheorie der Molekülvalenz würde man weiter schließen, daß das angelagerte Molekül, falls es selbst einen Dipol besitzt, dessen negativen Pol dem Al-Atom zuwendet, derart, daß sich sein Dipolvektor als die gleichgerichtete Verlängerung des AlHal₃-Dipolvektors einzustellen sucht. Dann ist also ein entsprechend größeres Moment des Gesamtkomplexes (nämlich gleich der Summe der beiden Teilvektoren) zu erwarten¹⁸⁾.

Die von uns ausgeführten Dipolmessungen bestätigen diese Erwartung vollkommen. Tabelle 1 zeigt in der zweiten Spalte die durch Messungen in Benzollösungen¹⁹⁾ ermittelten Momente μ , die durchweg ungewöhnlich hoch liegen, ja zum Teil größer als irgendwelche bisher gemessenen Momente sind (bisher ist $7,1 \cdot 10^{-18}$

⁴⁾ Tiede, Thimann u. Sensse, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1568 [1928].

⁵⁾ Nach eigenen Beobachtungen.

⁶⁾ C. A. Kraus u. Brown, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2690 [1929].

⁷⁾ Gassel, Ann. Chim. Phys. (7) 3, 5 [1894].

⁸⁾ Olivier, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 37, 205 [1918].

⁹⁾ S. Jakubsohn, Ztschr. physikal. Chem. 118, 31 [1925].

¹⁰⁾ l. c. S. 375/76.

¹¹⁾ Fricke u. Havestadt, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 146, 121 [1925]. Fricke u. Ruschhaupt, ebenda 146, 113 [1925].

¹²⁾ Die Löslichkeitsverhältnisse der von Fricke hergestellten Verbindungen in indifferenten Lösungsmitteln lassen sich allerdings mit der Annahme, daß sie Einlagerungsverbindungen seien, schwerlich in Einklang bringen, da man dann einen ausgesprochen salzartigen Charakter erwarten sollte.

¹³⁾ Literatur s. Gmelin, 8. Aufl., Heft Bor.

¹⁴⁾ Krause u. Dittmar, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2347, 2401 [1930].

¹⁵⁾ S. z. B. W. L. Bragg, Ztschr. Kristallogr. Mineral. 74, 237 [1930].

¹⁶⁾ H. Ulrich, Ztschr. physikal. Chem. (im Druck).

¹⁷⁾ Es könnte auch eine flächenhafte Anordnung in Frage kommen, die bei Verbindungen MeHal₃.X ebenfalls große Dipolmomente ergeben würde, während die Verbindungen MeHal₂.2X in zwei Stereoisomeren, einer dipolfreien Trans- und einer dipolaren Cisform existieren würden (vgl. die bekannte Isomerie des [PtCl₂.2NH₃]). Uns scheint die räumliche Form an sich und im Hinblick auf die in den Silicaten gefundenen Tetraeder als die wahrscheinlichere, wir werden sie also bis zum etwaigen Beweis des Gegenteils allein in Betracht ziehen.

¹⁸⁾ Natürlich lassen sich auch für Einlagerungsverbindungen unsymmetrische Anordnungen mit großem Dipolmoment denken. Doch wäre für diese die sogleich zu besprechende Konstanz von $\mu - \mu_x$ nicht zu verstehen.

¹⁹⁾ Einige der Substanzen wurden auch in Schwefelkohlenstofflösungen untersucht, wo sich innerhalb der Fehlergrenze die gleichen Momente ergaben wie in Benzol.

das größte mitgeteilte Dipolmoment). Die dritte Spalte enthält die Momente μ_x , die den angelagerten Molekülen X im freien Zustand eigentümlich sind, die vierte die Differenzen $\mu - \mu_x$. Natürlich kann es nur in erster Annäherung zutreffen, daß das Molekül X in die Verbindung mit ungeändertem Moment eintritt. Bei genauerer Betrachtung wäre vielmehr zu berücksichtigen, daß durch die Kraftwirkung des zentralen Me-Ions der X-Dipol verstärkt wird. Dieser Effekt dürfte jedoch in der Regel kleiner sein als μ_x selbst, und also erst recht klein im Verhältnis zum Moment der AlHal_3 -Gruppe, so daß der Betrag $\mu - \mu_x$ dieses, wenn auch als oberer Grenzwert, mit genügender Annäherung kennzeichnet.

Tabelle 1.
Dipolmomente von Komplexverbindungen
(in 10^{-18} cgs-Einheiten).

Verbindung	μ	μ_x	$\mu - \mu_x$
$\text{BeCl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. . .	6,84	1,14	5,70
$\text{BeBr}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. . .	7,57	1,14	6,43
$\text{BCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. . .	5,98	1,14	4,84
$\text{BCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. . .	7,65	3,1	4,55
$\text{BCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$. . .	7,75	3,3	4,45
$\text{AlCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. . .	6,54	1,14	5,40
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$. . .	6,86	1,33	5,53
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. . .	9,05	3,89	5,16
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$. . .	8,92	3,22	5,70
$\text{AlCl}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$. . .	8,72	3,13	5,59
$\text{AlBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$. . .	5,14	0,93	4,21
$\text{AlBr}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. . .	6,43	1,14	5,29
$\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. . .	9,13	3,89	5,24

Man ersieht aus der Tabelle, daß sich für die AlCl_3 -Gruppe ein Moment ergibt, das in ziemlich engen (wenn auch die Fehlermöglichkeit der Messungen überschreitenden) Grenzen um den Mittelwert $5,48 \cdot 10^{-18}$ schwankt. Die AlBr_3 -Verbindungen haben annähernd das gleiche Moment wie die entsprechenden AlCl_3 -Verbindungen. Der Befund spricht also dafür, daß die Halogenidgruppen in vielen ihrer Komplexverbindungen den gleichen Bau haben. Man muß daher wohl annehmen, daß hinreichend voluminöse Liganden X die Halogenionen bis zur gegenseitigen Berührung zur Seite drücken und so die AlHal_3 -Gruppe in eine von der Natur des Liganden X fast unabhängige Anordnung bringen. Abb. 1 zeigt eine solche Gruppe von drei sich berührenden Halogenionen mit einem in der von ihnen gebildeten Mulde liegenden Al^{+++} -Ion in seitlicher Ansicht.

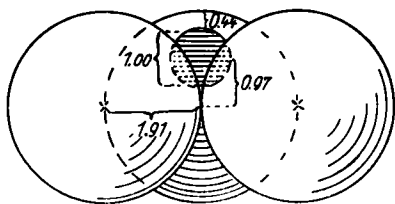


Abb. 1. AlCl_3 -Gruppe in dichtester Packung. Ionenradien nach Pauling ($r_{\text{Cl}^-} = 1,91 \text{ \AA}$, $r_{\text{Al}^{+++}} = 0,50 \text{ \AA}$).

Berechnet man mit den von Goldschmidt oder Pauling²⁰⁾ angegebenen Ionenradien die Maße einer solchen Pyramide für AlCl_3 und AlBr_3 , so findet man, daß in beiden Fällen der Mittelpunkt des Al^{+++} -Ions etwa $1 \cdot 10^{-8}$ cm über der Ebene der Halogenionenzentren liegen würde. Der obere Rand der Halogenionen würde trotzdem den höchsten Punkt des Al^{+++} -Ions nicht unwesentlich überragen. Es erscheint sehr plausibel, daß voluminöse Liganden X die Halogenatome

in diese extreme Lage drängen. Dadurch wäre die Konstanz von $\mu - \mu_x$ in solchen Fällen erklärt²¹⁾. Das Dipolmoment einer derartigen dichtgepackten, aus starren kugelförmigen Ionen aufgebaut gedachten AlCl_3 - oder AlBr_3 -Pyramide betrüge $1 \cdot 10^{-8} \cdot 3 \cdot 4,77 \cdot 10^{-10} = 14 \cdot 10^{-18}$ e.-s. E. Daß die tatsächlich gefundenen Momente so viel kleiner sind, ist zwanglos auf die starke Deformation, die die Halogenionen im Felde des Al^{+++} -Ions erfahren (bzw. auf die Abweichung der Al -Hal-Bindung von der idealen „Heteropolarität“) zurückzuführen.

Die bestehenden Abweichungen vom konstanten Momentwert der MeHal_3 -Pyramide werden, wenn später mehr Material vorliegt, vielleicht besonderes Interesse erwecken. Doch möchten wir uns in diesem Punkte beim jetzigen Stand unserer Kenntnisse Zurückhaltung auferlegen. Es sind zur Erklärung erheblicher Abweichungen folgende Möglichkeiten denkbar: 1. Weniger dichte Packung der Hal-Ionen und demzufolge geringerer Abstand des Me^{+++} -Mittelpunktes von der Ebene der Hal-Ionenmittelpunkte, also geringeres Dipolmoment der MeHal_3 -Pyramide. Eine solche lockerere Anordnung wird durch die gegenseitige Abstoßung der Hal-Ionen dann angestrebt werden, wenn das angelagerte Molekül X wenig Platz beansprucht. So wäre vielleicht das relativ niedrige Moment der Verbindung $\text{AlBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ zu erklären. 2. Eine aus sterischen Gründen abweichende Anlagerung des X-Moleküls, derart, daß das X-Moment nicht, wie es die elektrischen Kräfte anstreben, das MeHal_3 -Moment verlängert, sondern mit ihm einen Winkel bildet. Auch dann würde $\mu - \mu_x$ zu klein ausfallen. 3. Ein zu großer Wert von $\mu - \mu_x$ würde auf eine besonders starke gegenseitige induktive Verstärkung der Teilmomente schließen lassen.

Über die beiden Berylliumverbindungen, die in Tab. 1 aufgeführt sind, sei nur gesagt, daß hier die Resultierende der Momente der beiden Äthergruppen abgezogen werden muß, um das Moment der BeHal_2 -Gruppe zu erhalten. Da, falls die Momente der beiden Äthermoleküle etwa im Tetraederwinkel (110°) zueinander stehen, die Resultierende nur wenig größer ist als das Einzelmoment, ist dieses selbst vom Gesamtmoment abgezogen worden, um in $\mu - \mu_x$ eine Zahl für das Moment der BeHal_2 -Gruppe zu erhalten. Aus den Ionen-

radien berechnet sich der Winkel der $\text{Be} \begin{matrix} \text{Hal} & \text{Hal} \end{matrix}$ -Gruppe zu 115 – 120° , das theoretische Dipolmoment (bei Annahme starrer Ionenkugeln) zu $11 \cdot 10^{-18}$. Aus den Messungen ergibt sich für BeCl_2 und BeBr_2 etwa der halbe Wert hiervon, was auf eine größere „Heteropolarität“ der Bindung schließen läßt als bei AlCl_3 und AlBr_3 , bei denen das gemessene Moment nur etwa 0,4 des theoretischen beträgt²²⁾. Merkwürdig ist, daß das Moment $\mu - \mu_x$ von BeBr_2 größer ist als das von BeCl_2 , während die Aluminiumhalogenide einen übereinstimmenden

²¹⁾ Dagegen läßt sich für BCl_3 auf diese Weise keine extreme Packung berechnen, da bei den in der Literatur angegebenen Ionenradien das B^{+++} -Ion in dem Zwischenraum Platz hat, der zwischen drei sich berührenden Cl^- -Ionen in der Ebene ihrer Mittelpunkte frei bleibt.

²²⁾ Der Quotient (gemessenes Moment : theoretisches Moment bei Annahme starrer Ionenkugeln) scheint eine gute Maßzahl für den Bindungscharakter darzustellen. Er nimmt für die Kohlenstoff-Halogen-Bindung und für HCl viel kleinere Werte (0,2 bzw. 0,1) an als für die von uns untersuchten Halogenide. Man kann also abnehmend heteropolare Bindungscharakter feststellen in der Reihenfolge $\text{BeCl}_2 > \text{AlCl}_3 > \text{BCl}_3 > \text{CCl}_4 > \text{HCl}$, und zwar mit den Maßzahlen $0,5 > 0,4 > \sim 0,35 > 0,2 > 0,1$.

²⁰⁾ S. z. B. Rabinowitsch u. Thilo, Ztschr. physikal. Chem. 6, 293 [1929].

Wert ergeben. Auch in organischen Verbindungen sind die Effekte von Cl und Br bekanntlich gleich. Doch darf man wohl, in Anbetracht der Unsicherheit bezüglich der Stellung der beiden Äthermoleküle, auf diesen Unterschied zwischen BeBr₂ und BeCl₂ keinen großen Wert legen.

Im freien Zustand haben die besprochenen Halogenide kein Moment, wie im Falle des BCl₃ mit völliger Sicherheit bewiesen, für die Al- und Be-Halogenide sehr wahrscheinlich gemacht werden konnte²³). Der Nachweis, daß die hiernach bei den freien Molekeln bestehende symmetrische (ebene bzw. gestreckte) Anordnung infolge der Komplexbildung in eine unsymmetrische (pyramidale bzw. gewinkelte) Anordnung „umklappt“, ist von valenztheoretischem Standpunkt außerordentlich interessant²⁴). Es geht daraus hervor, daß von festen Valenzrichtungen bei diesen Verbindungen schwerlich gesprochen werden kann, sowie daß die Betätigung der sogenannten „Nebenvalenzkräfte“ die Struktur der beteiligten Molekeln recht tief umzugestalten vermag²⁵).

Zum Schluß sei noch kurz auf die bekannte katalytische Bedeutung der hier untersuchten Verbindungen eingegangen. Die ungewöhnlich großen Dipolmomente, die wir für sie fanden, entsprechen ganz den Anschauungen über die Wichtigkeit der Dipoleigenschaften für organische Reaktionen, die sich in den letzten Jahren durchgesetzt haben (Meerwein, W. Hückel u. a.). Zum Beispiel sagt Meerwein²⁶): „Ich bin der Überzeugung, daß den Dipolmolekülen im Sinne der Debye'schen Definition für die meisten organischen Reaktionen oder, allgemeiner gesagt, für alle Reaktionen zwischen rein homöopolaren Verbindungen etwa die gleiche Bedeutung zukommt, wie

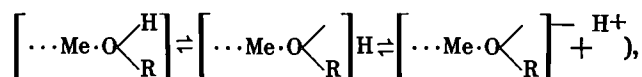
²³) Vgl. H. Ulich u. W. Nespal, Ztschr. Elektrochem. 37, 1931 (im Druck).

²⁴) Derartiges Verhalten ist zwar häufig schon als möglich angenommen, aber wohl noch nie experimentell so zweifelsfrei nachgewiesen worden, wie durch die hier besprochenen Dipolmessungen.

²⁵) Das ist von Wichtigkeit für die Theorie der Walden'schen Umkehrung und stützt die Anschauungen, die E. Fischer und P. Pfeiffer über diese entwickelt haben. Siehe P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., S. 403 f. (Stuttgart 1927).

²⁶) Meerwein u. Burneleit, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1840 [1928].

sie die Ionen für die anorganischen Reaktionen besitzen, und daß die Lage des Dipols und die Größe des Dipolmoments, ebenso wie für die Assoziation, so auch für die Reaktionsgeschwindigkeit von ausschlaggebender Bedeutung ist. Die Wirkung der Katalysatoren bei solchen Reaktionen führe ich auf die Bildung neuer oder die Vergrößerung vorhandener Dipolmomente durch Induktion oder Komplexbildung zurück.“ — Der letztgenannte Effekt, die Bildung neuer und die Vergrößerung vorhandener Dipolmomente durch Induktion, der in den Meerwein'schen Betrachtungen eine besondere Rolle spielt und z. B. den sauren Charakter des Alkohol-H-Atoms der komplexgebundenen ROH-Molekeln erklärt (gemäß



ist zwar bei den obigen Betrachtungen als Effekt geringerer Ordnung übergangen worden. Daß er existiert, wird aber durch die Größe der für die MeHal₃- und MeHal₂-Gruppen gefundenen Momente völlig sichergestellt. Seine zahlenmäßige Bestimmung durch Dipolmomentmessungen dürfte jedoch schwierig sein. Trotzdem wird man von einer Fortsetzung der hier mitgeteilten Untersuchungen erhoffen dürfen, daß sie zur Kenntnis der Homogenkatalyse in Lösungen nützliche Beiträge liefert.

Zusammenfassung: Es wird über Molekulargewichtsbestimmungen und Dipolmomentmessungen an Additionsverbindungen des Typus MeHal₃.X und MeHal₂.2X berichtet. Danach ist für diese Verbindungen tetraederähnliche Konfiguration mit dem Metallatom als Zentrum anzunehmen. Die Verbindungen besitzen große Dipolmomente, die sich aus einem vielfach annähernd konstanten Betrag für die Metallhalogenidgruppe und dem Moment des Liganden additiv zusammensetzen.

Eine ausführlichere Veröffentlichung unserer Messungen wird an anderer Stelle erfolgen. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, mit deren Unterstützung die Arbeit ausgeführt wurde, und Herrn Prof. Walden, der in entgegenkommender Weise Institutsmittel zur Verfügung stellte, gebührt unser aufrichtiger Dank. [A. 86.]

Wissenschaftliches Eigentum.

Von Rechtsanwalt Dr. PAUL ABEL, Wien.

Nach einem Vortrag in der Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Wien am 28. Mai 1931.

(Eingeg. 28. Mai 1931.)

I.

Die Rechtsordnung anerkennt bisher in den meisten Staaten ein ausschließliches Recht (Eigentumsrecht) an Geistesgütern nur insoweit, als diese Schöpfungen geformt vorliegen (Erfinderrecht, Urheberrecht). Ideen, Lehrsätzen, Grundsätzen, Methoden, Entdeckungen wird der Schutz versagt.

Vor dem Kriege war hie und da auf internationalen Kongressen der Gedanke eines gesetzlichen Schutzes einzelner Gruppen von Ideen oder Methoden aufgetaucht, ohne daß dieser Gedanke systematisch behandelt worden wäre. Erst nach dem Kriege gewann der Gedanke eines Schutzes der sogenannten wissenschaftlichen Entdeckungen allgemeinere Verbreitung (wissenschaftliches Eigentum, propriété scientifique). Die ungünstige Wirtschaftslage, in der sich so mancher Wissenschaftler in der Nach-

kriegszeit befand, brachte im Jahre 1921 den Franzosen Lucien Klotz auf die Idee, dem Autor einer wissenschaftlichen Entdeckung bestimmte Rechte zu gewähren, wenn seine Entdeckung später zu einer Erfindung führt. Barthélemy verfaßte auf Veranlassung der Confédération des travailleurs intellectuels einen Gesetzentwurf; nach diesem Entwurf soll der Gelehrte, der eine wissenschaftliche Entdeckung macht, ein sogenanntes brevet de corps ou de principe, ein Prinzipienpatent, anmelden können, das ihm zwar nicht das Recht gewährt, andere von der Anwendung der Entdeckung auszuschließen, wohl aber das Recht, von den Ausnützern der Entdeckung eine Lizenzabgabe zu verlangen. Bald darauf, schon im Jahre 1922, griff die vom Völkerbund eingesetzte Commission de coopération in-