

frage die hochbedeutsame Feststellung, daß allen Inhabern des gleichen Amtes die gleiche Amtsbezeichnung zukommt. Mithin ist es abwegig, daß in einer Behörde der Gruppe 2a angehörige Beamte zum Teil als Oberregierungsräte, zum Teil als Regierungsräte in Erscheinung treten. Wie verlautet, widerspricht das Reichsfinanzministerium aber nachdrücklich der Durchführung der von dem in Beamtenfragen federführenden Reichsministerium des Innern eingeleiteten Maßnahme, obwohl eine geldliche Belastung des Haushalts nicht in Frage kommt. Seinen Standpunkt soll das Reichsfinanzministerium vielmehr damit begründen, daß die Verleihung der Amtsbezeichnung Oberregierungsrat an sämtliche Mitglieder der Reichsmittelbehörden eine ungerechtfertigte Bevorzugung bedeuten würde, weil sich in verschiedenen provinziellen Behörden, z. B. den Landesfinanzämtern und deren nachgeordneten Stellen, Regierungsräte im weit höheren Lebensalter befänden als die noch als Regierungsräte bezeichneten Mitglieder der Reichsmittelbehörden. Denn unter den letzteren Beamten ständen verschiedene erst in einem Lebensalter von 30—35 Jahren. Ferner sei in Betracht zu ziehen, daß die Gruppe 2a für diese Beamten überwiegend Eingangsgruppe sei und ihnen deshalb hieraus der Vorteil erwünscht, von vornherein ein höheres Gehalt zu beziehen als die Regierungsräte anderer Behörden, und daß ferner die Amtsbezeichnung Oberregierungsrat nur Beamten gebühre, deren Amt erhöhte Verantwortung erheische, wie dies der Fall sei bei den Oberregierungsräten der Gruppe A 2b. Schließlich könnte, wenn jetzt alle Mitglieder Oberregierungsräte würden, im Volke die allerdings fälschliche Auffassung Platz greifen, die Regierung hätte bei einzelnen gehobenen Beamtengruppen die durch die Notverordnung über den Gehaltsabzug bewirkte Senkung der Bezüge dadurch ausgeglichen, daß sie auf dem Wege der Beförderung einen Ausgleich für die Gehaltsminderung schaffe.

Zu den angeblichen Ausführungen des Reichsfinanzministeriums ist folgendes zu bemerken: So weit es sich um technisch insbesondere chemisch vorgebildete Mitglieder handelt, haben diese überwiegend ihre erste planmäßige Anstellung nicht in der Stellung eines Mitgliedes, sondern vor dem Inkrafttreten des Besoldungsgesetzes vom 30. April 1920 in der Stellung eines „Ständigen Mitarbeiters“ und unter der Herrschaft dieses Besoldungsgesetzes in der Stellung eines Regierungsrates der Gruppe A 10 erhalten, welche die Eingangsgruppe für alle übrigen wissenschaftlich vorgebildeten Beamten bildete und der jetzigen Gruppe A 2c<sup>2</sup>) entspricht. Das Aufrücken eines Regierungsrates der Gruppe 2c in eine Mitgliedstelle erfolgt nur bei Gelegenheit und ist daher ebenso wie das Aufrücken in die Gruppe 2b als Beförderung anzusprechen. Der größere

<sup>2)</sup> Entspricht der preußischen Gruppe 2 b ohne Zulage.

### Zum Valenzproblem des fünfwertigen elektronegativen Phosphoratoms.

Von Prof. Dr. Ludwig Anschütz, Brünn.

Da in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> der Vortrag des Verfassers über das obengenannte Thema und über die nachfolgende Diskussion im Auszug wiedergegeben wurde, so sei es gestattet, einige Bemerkungen anzuschließen und den derzeitigen Stand der Frage nach den Valenzverhältnissen des fünfwertigen elektronegativen Phosphoratoms kurz zu skizzieren.

Es handelt sich dabei um die Entscheidung zwischen folgenden drei Möglichkeiten:

1. Alle Valenzen des genannten Atoms gleichberechtigt;
2. Eine von diesen Valenzen verschieden von den anderen;
3. Zwei von diesen Valenzen verschieden von den anderen.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 43, 1074 [1930].

Teil der chemisch vorgebildeten Regierungsräte in Mitgliedstellen hat das 40. Lebensjahr überschritten, so im Reichspatentamt. In dieser Beziehung ist besonders das Reichsgesundheitsamt hervorzuheben; von den zehn Chemikern, die in dieser Behörde Mitgliedstellen innehaben und noch die Amtsbezeichnung Regierungsrat führen, weisen neun ein Lebensalter von 50—59 Jahren auf; der zehnte ist auch bereits 49½ Jahre alt. Nicht in Abrede kann gestellt werden — und es erscheint sogar notwendig, darauf hinzuweisen —, daß im Reichsgesundheitsamt allerdings die Ärzte im Gegensatz zu den Chemikern — ebenso wie die rechtskundigen Beamten der fast ausschließlich mit solchen besetzten Reichsmittelbehörden (z. B. Reichsversicherungsamt und Reichsaufsichtsamt für Privatversicherung) ihre erst planmäßige Anstellung in der Stelle eines Mitglieds erhalten haben, es sei denn, daß sie, was im geringeren Umfange zutrifft, vorher Behörden der abgetretenen Gebiete oder abgebauten Behörden angehörten. Wenn es Mitglieder der Reichsmittelbehörden gibt, die noch nicht 40 Jahre alt sind, so ist die Erklärung hierfür im wesentlichen in der Gepflogenheit zu suchen, Ärzte und Juristen unmittelbar als Mitglieder anzustellen. Auch die angebliche Behauptung des Reichsfinanzministeriums kann nicht unwidersprochen bleiben, daß es sich bei den in die Gruppe A 2b eingereihten Oberregierungsräten der übrigen Reichsbehörden durchgängig um Beamte handelt, die Aufgaben von größerer Verantwortlichkeit zu erledigen haben als diejenigen, die den Mitgliedern der Reichsmittelbehörden obliegen. Von welcher Bedeutung die Tätigkeit der in den fachtechnischen Reichsmittelbehörden wie Reichspatentamt, Chemisch-Technische Reichsanstalt, Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft und Reichsgesundheitsamt beschäftigten Chemiker für die Wirtschafts- und für die Gesundheitspolitik der deutschen Reichsverwaltung ist, ist erst kürzlich a. a. O.<sup>3)</sup> behandelt worden. Wenn jetzt Bestrebungen im Gange sind, den Anspruch aller Mitglieder auf die Amtsbezeichnung Oberregierungsrat streitig zu machen, so liegt leider die Vermutung nahe, daß dies geschieht, weil zu den Beamten der Gruppe A 2a mit der Amtsbezeichnung Regierungsrat viele technisch vorgebildete Akademiker wie Chemiker und Ingenieure zählen und diese, trotz ihrer Unentbehrlichkeit für die Erfüllung der Aufgaben der Reichsverwaltung und angesichts der Wichtigkeit der Technik für das gesamte Wirtschaftsleben, zurückgesetzt werden sollen.

Daß die Bestrebungen, den Stand des technischen Verwaltungsbeamten auf diese Weise mittelbar herabzudrücken, zu keinem Erfolg führen, daran dürfen nicht nur die beteiligten Beamten, sondern auch die wirtschaftlichen und industriellen Kreise ein erhebliches Interesse haben.

[A. 17.]

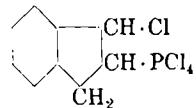
<sup>3)</sup> Merres, Die Chemie und der Chemiker in der Verwaltung. Diese Ztschr. 43, 1087 [1930].

In Liebigs Annalen der Chemie<sup>2)</sup> wurden kürzlich die Gründe eingehend besprochen, die für jede dieser drei Möglichkeiten ins Feld geführt werden können. Die Arbeit von Ernst Bergmann und Alfred Bondi<sup>3)</sup>, die den Hauptgegenstand der eingangs erwähnten Diskussion bildete, fand hierbei sorgfältige Berücksichtigung. E. Bergmann und A. Bondi haben sich auf Grund ihrer Beobachtungen der Ansicht von der Sonderstellung einer Valenz des fünfwertigen elektronegativen Phosphoratoms angeschlossen, die zuerst von J. Meisenheimer<sup>4)</sup>, sodann von dem Verfasser<sup>5)</sup> vertreten wurde. Auch heute noch muß dieser Annahme die meiste Wahrscheinlichkeit zugesprochen werden; dagegen

<sup>2)</sup> Ludwig Anschütz u. Fritz Wenger, LIEBIGS Ann. 482, 25 [1930]. <sup>3)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1158 [1930].

<sup>4)</sup> LIEBIGS Ann. 397, 298 [1913]. <sup>5)</sup> Ebenda 454, 94 [1927].

kann man sich nicht der Meinung von E. Bergmann und A. Bondi anschließen, daß ihre Versuche einen Beweis für diese Anschauung erbracht haben. Einmal ist die von ihnen studierte Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Inden und andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe in ihrem Verlauf nicht sicher geklärt<sup>1)</sup>, da sich das von den Autoren angenommene Anlagerungsprodukt



nicht hat fassen lassen<sup>2)</sup>. Dann aber sind selbst solche Fälle<sup>3)</sup> nicht als ein Beweis für die Sonderstellung eines Chloratoms im Phosphorpentachlorid anzusehen, in denen dieses Reagens nachgewiesen werden kann unter Erhaltung der Gruppe  $\text{PCl}_4$  in Reaktion tritt; denn es besteht die Möglichkeit, daß alle Chloratome des Phosphorpentachlorids eine außergewöhnliche, jedoch gleich große Reaktionsfähigkeit besitzen, daß aber die Valenzverhältnisse des Moleküls sich grundlegend ändern, wenn irgendeines dieser fünf Chloratome gegen einen weniger elektronegativen Substituenten ausgetauscht wird.

Zur völligen Klärung des Valenzproblems des fünfwertigen elektronegativen Phosphoratoms sind daher noch weitere Untersuchungen erforderlich.

<sup>1)</sup> Vgl. Dr. W. Broeker, Hoechst, diese Ztschr. 43, 717 [1930].

<sup>2)</sup> C. Harnist, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2307 [1930], berichtet dagegen, bereits im Jahre 1910 im Laboratorium von Thiele in Straßburg derartige Additionsprodukte erhalten zu haben, die aus Acetylentetrachloridlösungen mit einem Molekül Phosphorpentachlorid kristallisierten.

<sup>3)</sup> Vgl. A. Michaelis und W. Kerkhoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 2172 [1898], sowie L. Anschütz, LIEBIGS Ann. 454, 73 [1927].

## Zur gasanalytischen Kohlenoxydbestimmung.

Von P. Schläpfer, Zürich.

43, 979 [1930] dieser Zeitschrift veröffentlicht Dr. Egbert Dittrich „Untersuchungen über die Bestimmung des Kohlenoxydes“ mit den von mir und E. Hofmann vorgeschlagenen Jodpentoxyd-Oleum-Suspensionen<sup>1)</sup> und sagt zusammenfassend, die Jodpentoxyd-Oleum-Aufschämmung kommt nur für Gase in Frage, die keine höheren Paraffine enthalten. Diese Feststellung steht nicht im Widerspruch zu unseren eigenen Untersuchungen. Daß die Jodpentoxyd-Schwefelsäure-Suspensionen nicht ohne weiteres für die Untersuchung von Schwelgasen usw. brauchbar sind, ergibt sich bereits aus unserer Veröffentlichung<sup>2)</sup>, wo auf die Arbeiten meines Schülers Ruf<sup>3)</sup> hingewiesen und darauf aufmerksam gemacht wird, es sei noch zu untersuchen, welche gesättigten Kohlenwasserstoffe vom Äthan an aufwärts eventuell durch Jodpentoxyd-Schwefelsäure-Suspensionen angegriffen werden. Diese Frage hat schon vor längerer Zeit neben andern Studien über die Jodpentoxyd-Oleum-Methode mein Mitarbeiter Dipl.-Ing. Chem. C. Mosca in Angriff genommen. Wir werden demnächst über die Ergebnisse zusammenhängend berichten, bemerken aber heute schon, daß sich die Jodpentoxydmethode für die Untersuchung von Verbrennungsgasen, Generator- und Wassergas als sehr praktisch erwiesen hat. Man erkennt auch mit Sicherheit, ob Kohlenoxyd in diesen Gasen zugegen ist und ob es bei der Analyse wirklich entfernt werden kann, ohne daß man mehrere Pipetten anwenden muß.

<sup>1)</sup> P. Schläpfer u. E. Hofmann, Bericht Nr. 25 der E. M. P. A. an der Techn. Hochschule Zürich. Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-, Wasserfachmännern 7, 293, 349 [1927].

<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> P. Schläpfer u. H. Ruf, Bericht Nr. 32 der E. M. P. A. an der Techn. Hochschule Zürich. Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-, Wasserfachmännern 9, 5, 47, 76, 112, 149 [1929].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin.

Colloquium vom 24. November 1930.

Vorsitzender: Prof. Dr. Polanyi.

Prof. Dr. M. Polanyi, Berlin: „Über Reaktionen freier Atome“ (nach gemeinsamen Untersuchungen mit H. v. Hartel).

Die valenzmäßig abgesättigten Verbindungen, die präparativ darstellbar sind oder in der Natur vorkommen, reagieren miteinander eigentlich nur in ganz seltenen Fällen. Es ist nämlich auch bei Reaktionen, die man normalerweise als heftig ablaufend betrachten würde, noch immer der weitüberwiegender Teil der Zusammenstöße chemisch erfolglos. Auf dieser allgemeinen Reaktionsträgheit beruht die Existenz der unübersehbaren Mannigfaltigkeit von Stoffen, die bei Aufhebung des Reaktionshindernisses in ein Gleichgewicht übergehen würden (wie man es etwa bei Erhitzung auf hohe Temperaturen kennt), in dem nur ganz wenige Stoffe übrigbleiben würden.

Umgekehrt muß aus der Kurzlebigkeit der freien Atome und Radikale geschlossen werden, daß diese Körper ein besonders hohes Reaktionsvermögen besitzen, denn wir wissen heute, daß die ungesättigten Partikel im isolierten Zustand beliebig lang bestehen würden. Wenn sie sich trotzdem der präparativen Erfassung entziehen, so kann die Ursache nur darin gelegen sein, daß sie miteinander und mit anderen Stoffen ausnehmend schnell reagieren. Da diese schnellen Reaktionen freier Atome und Radikale im Gegensatz zu den langsamten Umsetzungen gesättigter Körper, bei denen immer erst Bindungen gelöst bzw. neue geschlossen werden müssen, theoretisch als wesentlich einfachere Vorgänge erscheinen, wurden Messungen über die Geschwindigkeit der Reaktionen, die viele Millionenmal größer sind als die gewöhnlich untersuchten, ausgeführt. Als vorläufiges Ergebnis zeigt sich, daß freie Atome in vielen Fällen bei jedem Stoß reagieren, daß aber manchmal, namentlich beim Zusammenwirken mit organischen Körpern, eine Reaktionsträgheit vorhanden ist, die im gesetzmäßigen Zusammenhang mit der Konstitution dieser Körper steht. Dabei entreiben freie Atome dem organischen

Molekül ein Atom, und das restliche Radikal wird im gasförmigen Zustand frei.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeit von Umsetzungen, bei denen jeder oder fast jeder Stoß zu einer Reaktion führt, läßt man die reagierenden Körper in einem langen Rohr von beiden Seiten her gegeneinanderströmen. Der Druck wird dabei so klein gehalten — etwa einige tausendstel Millimeter —, daß sich die Gase unbehindert durchdringen können, da die mittlere freie Weglänge ungefähr die Dimension des Rohrdurchmessers hat. Im speziellen Fall der besonders eingehend verfolgten Reaktionen von Alkalimetallen mit Halogenen und flüchtigen Halogensalzen geht die Umsetzung so vor sich, daß sich ungefähr bei jedem Zusammentreffen der Moleküle ein Alkali-halogen-Molekül bildet und ein mitunter sehr wesentlicher Anteil der freiwerdenden Reaktionsenergie als Licht der D-Linie des Natriums abgestrahlt wird. Aus der Verteilung des an der Rohrwandung niedergeschlagenen Alkali-Halogenids sowie der Ausdehnung der Leuchterscheinung längs des Rohres kann auf die Geschwindigkeit der Gasreaktion sowie auf den Anteil einer parallel laufenden Wandreaktion geschlossen werden.

Diese Methode versagt aber immer dann, wenn die Reaktion entweder ohne Leuchterscheinung oder mit erheblicher Trägheit abläuft. In beiden Fällen wird die Auseinanderhaltung von Gasraum- und Wandreaktion immer schwieriger, außerdem würde die Methode bei langsamten Reaktionen auch unter Ausschluß einer Wandreaktion schon wegen der dabei erforderlichen Rohrlängen undurchführbar.

Nachdem in den letzten Jahren immer mehr Fälle von Atomreaktionen beobachtet wurden, bei denen diese Schwierigkeiten eine Erfassung der Reaktionsgeschwindigkeit nach der hier beschriebenen Methode („hochverdünnte Flammen“) unmöglich machen, war eine neue Arbeitsweise notwendig, die eine Verfolgung solcher Reaktionen gestattet, die zwar langsamer als bei jedem Stoß vor sich gehen, aber doch viel schneller als die nach den bekannten Methoden der Gaskinetik verfolgbaren Umsetzungen.

Das Prinzip der neuen Methode, die zur Bestimmung von Geschwindigkeiten entsprechend einer Stoßausbeute zwischen 10 und etwa 100 000 geeignet ist, besteht im wesentlichen darin, daß der eine Reaktionspartner (bisher wurden nur die