

über, und es hinterblieb die schwarzgrün gefärbte Pyridin-Natrium-Verbindung. Nach etwa 2 Stunden wurde der Kolben gewogen und dann noch mehrere Stunden bei 40–60° evakuiert, wobei jedoch kein in Betracht kommender Gewichtsverlust mehr eintrat.

0.7835 g Na ergaben 6.1083 g Sbst. — 0.7182 g Na ergaben 5.8072 g Sbst.

$C_{10}H_{10}N_2Na$. Ber. Na 12.70. Gef. Na 12.83, 12.37.

Um das im Kolben befindliche Pyridin-Natrium unschädlich zu machen, wurde der Kolben mehrmals evakuiert, und darauf durch den Hahn langsam Luft eingesaugt, bis sich die ganze Substanz in eine schwach gelbliche Masse verwandelt hatte. Hierbei ist große Vorsicht nötig, da selbst bei allmählichem Luftzutritt öfters Feuererscheinungen auftreten, und sich der Kolben stark erwärmt. Bemerkt sei noch, daß das Natrium nach der Zersetzung größtenteils als Natriumsuperoxyd vorliegt. Wenigstens trat auf Zusatz von Permanganat und Schwefelsäure zu dem Kolbeninhalte starke Sauerstoffentwicklung ein.

Ermittlung der Zusammensetzung des α -Picolin-Natriums.

Hier wurde ganz wie oben verfahren, nur betrug die Wasserbadtemperatur während der Destillation 50–60°.

0.9868 g Na ergaben 8.6878 g Sbst.

$C_{12}H_{14}N_2Na$. Ber. Na 11.00. Gef. Na 11.36.

371. Rudolf Schenck und E. Breuning: Über den elektrische Leitfähigkeit bewirkenden Bestandteil der Phosphorluft. II

[Mitteilung a. d. Institut für physikal. Chem. a. d. Kgl. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 25. Juli 1914.)

Die Tatsache, daß Luft, welche mit weißem Phosphor in Berührung gestanden hat, elektrische Leitfähigkeit besitzt, hat eine große Zahl experimenteller Untersuchungen veranlaßt. Diese haben ergeben, daß es sich um ein kompliziertes Phänomen handelt, und wir müssen gestehen, daß wir über den auffälligen Ionisierungsprozeß, welcher sich bei keinem andren chemischen Reaktionssystem in gleicher Stärke zeigt, und seinen Mechanismus auch heute noch nur unvollkommen unterrichtet sind.

Wir verzichten darauf, die große Literatur, welche über diesen Gegenstand vorhanden ist, im einzelnen wieder zu besprechen, verweisen vielmehr auf die gute Zusammenstellung der älteren Arbeiten

in dem Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik von F. Harms¹⁾. Erwähnt sei nur, daß die Arbeiten der Physiker, insbesondere die von Harms, Gockel und G. C. Schmidt, zu dem Schlusse führen; daß die Oxydation des Phosphors nur indirekt die Ursache der Ionenbildung ist, daß Reaktionsprodukte für das Auftreten der elektrischen Leitfähigkeit verantwortlich zu machen sind.

Die chemische Untersuchung des Phänomens hat diesen Schluß bestätigt. Vor einigen Jahren konnte der eine von uns²⁾ in Gemeinschaft mit F. Mihr und K. Bantien zeigen, daß das bei der Einwirkung von Luft auf Phosphor entstehende Phosphoresquioxid, P_4O_6 , die Ionisierung der Atmosphäre in besonders starkem Maße bewirkt.

Trotzdem war mit dieser Erkenntnis die Frage über das Wesen dieses Vorganges nicht gelöst und jetzt können wir sagen, daß man sich dem Ziele nur Schritt für Schritt auf experimentellem Wege wird nähern können.

In der eben zitierten Abhandlung sind bereits Versuche beschrieben, welche die Ursache der interessanten Eigenschaft des Sesquiterpens aufdecken sollten. An sich bewirken die Dämpfe unserer Substanz keine Leitfähigkeit, sie tritt erst ein, wenn das Oxyd mit andren Stoffen reagiert. Zuerst wird man an einen Oxydationsvorgang denken, da das Phosphoresquioxid zu den autoxydablen Stoffen gehört, aber nach unseren früheren Erfahrungen ist ein Oxydationsvorgang als Ursache der Ionisierung wenig wahrscheinlich. Doch waren Untersuchungen nach dieser Richtung erforderlich. Weiter mußte die Umsetzung mit Wasserdampf auf die Fähigkeit zur Erzeugung von Ionen geprüft werden; es ist ja eine bekannte Tatsache, daß Anlagerung und Abspaltung von Wasser in vielen Fällen, z. B. beim Chininsulfat³⁾ mit der Ionenproduktion eng verknüpft sind.

Mit diesen Fragen haben wir uns beschäftigt und dabei hat sich als Resultat ergeben, daß die Ionisierung der Luft durch Phosphoresquioxid und die Umsetzung dieser Substanz mit Wasser im Zusammenhange mit einander stehen, denn man erhält die elektrische Leitfähigkeit auch in Atmosphären, welche von jeder Sauerstoffspur befreit sind, falls nur Feuchtigkeit zugegen ist. Der Nachweis konnte in folgender Weise erbracht werden.

Ein Gasstrom, unter verschiedenen Bedingungen mit Phosphoresquioxid und Wasser behandelt, wurde durch einen geerdeten Me-

¹⁾ Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik 1, 291 [1909].

²⁾ B. 39, 1506 ff. [1906].

³⁾ Vergl. z. B. A. Kaláhne, Ann. d. Phys. [4] 18, 450 [1905]; Physikal. Ztschr. 6, 778 [1905].

tallylinder geführt, in welchen der Zerstreuungsstift eines Wulfschen Fadenelektrometers hineinragte und konnte so auf elektrische Leitfähigkeit geprüft werden. Die beigelegte Zeichnung (s. Fig.) macht die Versuchsanordnung ohne weiteres klar.

Außer in Luft wurde das Verhalten des Phosphoresquioxides in Wasserstoff- und Stickstoffatmosphären einerseits ohne Beseitigung des kleinen Sauerstoffgehaltes (1.1 % in H_2 , 0.85 % in N_2), andererseits nach Entfernung der Sauerstoffreste studiert.

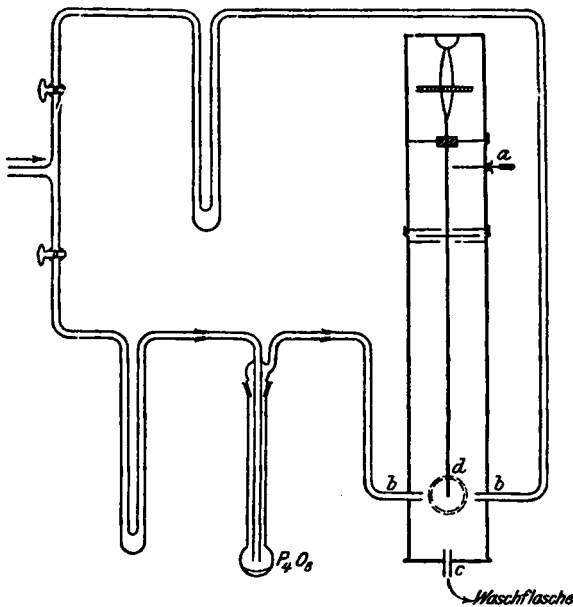
Die Entfernung des Sauerstoffs aus den Gasen, welche wir Stahlbomben entnahmen, erfolgte in einem durch einen Verbrennungssofen geheizten, schwer schmelzbaren, mit frisch reduzierten Kupferdrahtnetzrollen beschickten Verbrennungsrohr. Der Gasstrom konnte durch Le Rossignolsche Nadelventile sehr fein einreguliert werden und trat durch eine als Blaszähler wirkende, mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche in das kräftig erhitzte Glasrohr ein. Das feine Kupferdrahtnetz hält jede Sauerstoffspur zurück bezw. bewirkt in einer Wasserstoffatmosphäre die völlige Überführung des Sauerstoffs in Wasserdampf.

Hinter dem verjüngten Ende des Verbrennungsrohres gabelte sich das angesetzte Glasrohr. Jeder der beiden Zweige enthielt einen Glashahn, welcher eine beliebige Führung des Gasstromes ermöglichte. Die Aneinanderfügung der einzelnen Teile des Rohrsystems erfolgte nur durch Glasschliffe, nicht durch Gummiverbindungen, welche wegen ihrer Fähigkeit, Gase zu absorbieren, leicht Fehlerquellen in das System hineinbringen.

In die Gasleitung wurden Trockenröhren und das mit Phosphoresquioxid beschickte Gefäß eingeschaltet, ihre Form ergibt die Zeichnung. Chemische Trockenmittel wurden völlig vermieden; sehr viel bequemer und zuverlässiger erwies sich die Entfeuchtung der Gase durch Abkühlen der Trockenröhren mit flüssiger Luft. Man hat nur nötig, ein mit flüssiger Luft gefülltes Dewarsches Gefäß unterzuschieben; tauscht man nach der Untersuchung des Verhaltens der trocknen Gase dieses Temperaturbad gegen ein anderes aus, so kann man durch geeignete Temperierung dem Gasstrom jeden beliebigen Feuchtigkeitsgrad erteilen. Gerade diese Versuchsanordnung hat sich für unsere Zwecke als sehr geeignet erwiesen, sie machte die Vergleichung des Verhaltens der trocknen und der angefeuchteten Gase zu einer sehr einfachen Operation.

Das Phosphoresquioxid haben wir uns früher selbst nach der Methode von Thorpe und Tutton dargestellt, und zwar haben wir die Präparate benutzt, welche bei den Untersuchungen von

Schenck, Mihr und Banthien zur Bestimmung der physikalischen Konstanten gedient hatten. Wir möchten noch darauf aufmerksam machen, daß die Substanz den charakteristischen Phosphorgeruch nur dann aufweist, wenn sie mit Feuchtigkeit in Berührung gekommen ist. Im trocknen Zustande macht sich, was früheren Beobachtern offenbar entgangen ist, ein stechender, an Phosphorpentachlorid oder organische Säurechloride erinnernder Geruch geltend. Für die hier mitgeteilten Versuche wurden stets frische Präparate benutzt, da sie bei Gegenwart von Feuchtigkeit sehr schnell an Wirksamkeit einbüßen.



Die Prüfung der Leitfähigkeit mit Hilfe des Wulfschen Elektrometers erwies sich zunächst als nicht ganz einfach, da sich saure Nebel auf die Bernsteinplatte senkten und deren Isolation vernichteten. Der Schutz der Isolationsplatte ließ sich dadurch erreichen, daß das Quarzfaden-Elektrometer in der umgekehrten Lage — was bei der jetzigen Ausführung ohne Beeinträchtigung der Ablesegenauigkeit geschehen kann — verwendet wurde. Aus der Abbildung ist zu erkennen, daß die Isolierplatte weit oberhalb der Gaszuführung gelegen ist. Unter normalen Verhältnissen verhindert schon die Dimensionierung des länglichen Zylinders, welcher bei einem Durchmesser von von 5.8 cm die Länge von 33.0 cm besaß, die Berührung der Nebel mit der Platte. Gegen zufällige Gasstöße, welche sie nach oben

hätten schleudern können, schützte ein 10 cm unter dem oberen Rande angebrachtes, aus drei Glimmerplatten gebildetes Diaphragma, dessen Einrichtung aus der Zeichnung erkennbar ist.

Der Metallzylinder, welcher an das Gehäuse des Elektrometers gasdicht angeschraubt werden konnte, bestand aus zwei aneinander-schraubbaren Hälften. Jede war durch eine mit zentraler Öffnung versehene Glimmerplatte abgeschlossen, durch welche der Zerstreuungsstift führt, auf welchem, festgehalten durch einen kleinen Metallhalter, ebenfalls eine Glimmerplatte sitzt, deren Durchmesser etwas geringer als der der beiden andren bemessen wurde. Diese legt sich beim Zusammensetzen des Zylinders zwischen die beiden Abschlußplatten, jedoch ohne sie zu berühren. Nur in den unteren Zylinderteil treten die sauren und feuchten Reaktionsprodukte des Sesquioxides ein und es schadet nicht, wenn sie hier die Gefäßwände mit einer Schicht überziehen. Jedenfalls erwies sich die Isolation des Zerstreuungsstiftes gegen den Zylinder bei Abwesenheit von Gasionen stets als eine ganz vorzügliche.

Ein Diaphragma aus Hartgummiplatten von gleichem Bau erwies sich merkwürdigerweise als völlig unbrauchbar; trotzdem eine Berührung der Platten sorgfältig vermieden wurde, bedingte die Anwesenheit des Hartgummis in dem Zylinder eine ständige Entladung des Elektrometers. Es war keine zuverlässige Isolation zu erreichen. Es machte fast den Eindruck, als wären die von uns verwendeten Hartgummipräparate mit radioaktiven Materialien in Berührung gekommen.

Beide Zylinderhälften waren mit einer Reihe von Hilfsöffnungen versehen. Die in dem oberen Teile (*a*) diente zur Durchspülung der Apparatur mit trockenem Gas und gleichzeitig zur Ladung des Elektrometers (Schraubenverschluß). Die untere Hälfte trägt Ansätze für die Zu- und Abführung der Gase (*b* und *c*), sowie Fenster zur Beobachtung der Nebel (*d*). Alle Verschraubungen waren durch Suberitringe gasdicht gemacht, wenn nötig, wurden sie außen mit Acetylcellulose überzogen.

Ursprünglich hatten wir die Absicht, den Dampf des Phosphoresquioxides mit den Gasen oder mit Wasserdampf im Zerstreuungszylinder selbst zur Reaktion zu bringen. Zu diesem Zwecke bedienten wir uns beider Zweige der Gabelung, sendeten in dem einen den Gasstrom durch ein Trockengefäß und ein mit Phosphoresquioxid beschicktes Rohr, beide zunächst durch flüssige Luft gekühlt, in dem andren nur durch ein mit flüssiger Luft gekühltes Trockenrohr. Beide Gasströme wurden gleichzeitig in den Zylinder geführt.

So lange die Gefäße durch flüssige Luft gekühlt wurden, konnte nur trocknes Gas, kein Wasserdampf und kein Phosphoresquioxyd in den Zylinder gelangen. Demgemäß zeigte sich auch kein Spannungsabfall. Man konnte den Metallzylinder gründlich mit dem trocknen Gasstrom ausspülen und die Luft völlig verdrängen. Um ein Zurückdiffundieren atmosphärischer Luft zu verhindern, wurde an das Gasaustrittsrohr (c) ein Schwefelsäureverschluß, eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche, angeschlossen.

Nachdem das trockne Gas etwa eine Stunde lang die Apparatur durchströmt hatte, sollte die Reaktion zwischen Phosphoresquioxyd-Dampf und Wasserdampf beobachtet werden. Zu diesem Behufe wurde durch Entfernung der flüssigen Luft unter dem Phosphoroxyd und Anwärmen auf etwa 25° das Präparat zum Schmelzen gebracht. In dem andren Zweig der Leitung wurde ebenfalls durch Entfernung der flüssigen Luft das Wasserkondensationsgefäß auf Zimmertemperatur gebracht, so daß der eine Teil des Gasstromes sich mit Feuchtigkeit beladen konnte. Der trockne Phosphoresquioxyd-haltige und der feuchte Gasstrom trafen an dem Entladungsstift in dem Zylinder zusammen.

Merkwürdigerweise konnte unter diesen Bedingungen nie ein Spannungsabfall beobachtet werden, selbst wenn man Luft als strömendes Gas benutzt. Mehrmals war der Versuch über 2 Stunden im Gange, ohne daß eine Bewegung der Quarzfäden des Elektroskopes nachzuweisen war. Die Konzentration des Sesquioxiddampfes scheint unter diesen Verhältnissen zu gering zu sein, um eine wahrnehmbare Ionisierung herbeizuführen trotz der sonst sehr hohen Empfindlichkeit der Reaktion.

Eine Entladung des Elektroskopes zeigt sich, wie die Versuche ergeben, nur dann, wenn der Gasstrom direkt über flüssiges Sesquioxyd streichen kann. Es genügt dabei die Anwesenheit von ganz winzigen Tröpfchen oder etwas Sesquioxyd-Nebel, wie er sich bei der Oxydation von farblosem Phosphor bildet.

Nachdem diese Tatsache erkannt war, haben wir auf die Teilung des Gasstromes verzichtet und nach folgendem Plane gearbeitet. In die Gasleitung wurden eingeschaltet: das Wasserkondensations- bzw. Trockengefäß (1) und das Reservoir für das Sesquioxyd (2). Vor Beginn der Versuche wurden alle Teile der Apparatur sorgfältigst getrocknet. Gefäß 1 und 2, welche einen Glaswollebausch enthielten, wurden in Dewarsche Gefäße mit flüssiger Luft getaucht und dann der Gasstrom in Betrieb gesetzt. Dann wurde der Spannungsabfall bestimmt:

- A) bei absolut trockenem Gasstrom [Gefäß 1 und 2 in flüssiger Luft (-180°)],
 B) bei trockenem Gasstrom mit Gehalt an P_4O_6 -Dampf [Gefäß 1 in flüssiger Luft (-180°), Gefäß 2 etwa $+21-22^{\circ}$],
 C) bei feuchtem, P_4O_6 -haltigem Gasstrom [Gefäß 1 und 2 in Temperaturbädern von $20-25^{\circ}$].

Der Feuchtigkeitsgrad für C konnte durch Änderung der Temperatur von 1 beeinflußt werden und ebenso auch der Dampfdruck¹⁾ des Sesquioxides.

Zunächst sei ein Versuch in einer Luftatmosphäre mitgeteilt. Die Spannung ist, da es sich um vergleichende Versuche handelt, in sämtlichen folgenden Tabellen in Skalenteilen, nicht in Volts angegeben.

Gas	Versuch	Beobachtungszeit	Spannung	Versuch	Beobachtungszeit	Spannung
Luft	A	0'	112 Sk.-Tl.	C	0'	111.5
		15'	112 >		1'	100.5
					5'	89.5
	B	0'	112 >		10'	59
		10'	111.5 >		15'	35
					16'	29

Hieraus ergibt sich, daß die Anwesenheit von Wasserdampf in dem Gase notwendige Vorbedingung für das Auftreten von Ionen, für die Beobachtbarkeit eines Spannungsabfalles ist. Wiederholungen ergaben stets das gleiche Bild. Zu erwähnen ist noch, daß sich die Einwirkung des Wasserdampfes auf das Sesquioxyd durch starke Nebelbildung bemerkbar macht.

Die Verhältnisse ändern sich nicht, wenn man die Luft durch andre Gase oder Gasmischungen, sauerstoffhaltige oder sorgfältig von Sauerstoff befreite ersetzt. Das zeigen die folgenden Versuche. Sie sind Beispiele aus einer großen Zahl ganz gleichartiger.

Gas	Versuch	Beobachtungszeit	Spannung	Versuch	Beobachtungszeit	Spannung
Stickstoff-, sauerstofffrei	A	0'	118.5	C	0'	107
		10'	118.5		5'	99
					10'	95
	B	0'	116		15'	56
		10'	115		20'	17
					22'	8.5

¹⁾ Schenck, Mühr und Banthien, l. c. S. 1517.

Gas	Versuch	Beob- achtungs- zeit	Skalen- teile	Versuch	Beob- achtungs- zeit	Skalen- teile
Stickstoff (O ₂ -haltig) 0.85 % O ₂	A	0'	127	C	0'	125
		15'	127		5'	86
					10'	65
	B	0'	127		15'	48.5
		15'	126.5		20'	36
					25'	27
			30'	22.5		
Wasserstoff (O ₂ -frei)	A	0'	141	C	0'	135
		60'	140.8		5'	111.5
					10'	98
	B	0'	140.8		15'	86.5
		15'	140		20'	78.5
					25'	55.5
					30'	43
					35'	36.5
					50'	30

Aus der Tatsache, daß Sauerstoff enthaltende und sauerstofffreie Atmosphären sich völlig gleich verhalten, folgt, daß der Sauerstoff für die Ionenbildung ohne Bedeutung ist. Das Auftreten der elektrischen Leitfähigkeit ist lediglich eine Folge der Reaktion zwischen Phosphoresquioxid und Wasserdampf.

Meist vergeht einige Zeit, bis der Spannungsabfall deutlich wird. Hat man die flüssige Luft unter dem Wasserkondensationsgefäß entfernt, und das Eis durch ein Wasserbad von Zimmertemperatur aufgetaut, so dauert es mehrere Minuten, bis die Reaktionsprodukte in den Metallzylinder gelangen. Das zeigt folgende Tabelle, welche den Gang der Elektrometerfäden während der ersten Minuten darstellt.

	Versuch	Beob- achtungs- zeit	Skalen- teile	Versuch	I.		II.		
					Beob- achtungs- zeit	Skalen- teile	Beob- achtungs- zeit	Skalen- teile	
Wasserstoff (O ₂ -frei)	A	0'	124	C bei 18°	0'	122	0'	160	
		15'	124		1'	120	1'	116	
					2'	119	2'	74	
					3'	60	3'	34	
		B	0'		124	4'	15	4'	19
			15'		122	5'	9	5'	10
					6'	8	6'	9	

Die Serie I der Versuche C zeigt den Spannungsabfall direkt nach der Entfernung der flüssigen Luft unter Gefäß 1, Serie II gibt

das Verhalten nach der Wiederaufladung des Elektrometers an; hier setzt der Abfall sofort ein, der Metallzylinder ist hier ja gleich mit ionisiertem Gase angefüllt.

Die Reaktion zwischen Wasserdampf und Phosphoresquioxid ist, wie wir gesehen haben, die Ursache der Ionisation. Die Umsetzung zwischen den beiden Stoffen gehört nun aber zu den komplizierten; sie vermag nach verschiedenen Richtungen zu verlaufen. Man weiß, daß sich dabei phosphorige Säure bilden kann, unter andren Bedingungen aber auch Phosphorwasserstoff, Phosphor und Phosphorsäure. Bei unseren Versuchen zeigte sich in dem Phosphoresquioxid-Reservoir stets eine gelbe, amorphe Masse, welche im wesentlichen aus dem festen Phosphorwasserstoff, P_2H_6 , bestehen dürfte.

Ohne besondere Versuche läßt sich nicht angeben, ob die Umsetzung zwischen Sesquioxid und Wasser an sich und direkt der Ionen liefernde Vorgang ist, oder ob dabei ein Produkt entsteht, welches sekundär die Atmosphäre zu ionisieren vermag.

Diese wichtige Frage haben wir zu prüfen versucht, indem wir zusahen, ob sich eine wirksame Substanz, welche wir vorläufig als Phosphoremanation bezeichnen wollen, etwa kondensieren und anreichern läßt. Zu diesem Zwecke schalteten wir hinter die Gefäße 1 und 2 ein weiteres, absolut trocknes, mit etwas Glaswolle beschicktes Gefäß 3, welches wir ebenfalls durch flüssige Luft kühlten, in das Rohrsystem ein.

Zunächst wurden alle drei Gefäße in flüssige Luft getaucht, die Apparatur mit Stickstoff vollkommen durchspült und das Elektrometer auf Isolation geprüft. Dann entfernten wir die Kühlbäder unter 1 und 2 und ersetzten sie durch Wasserbäder von Zimmertemperatur; jetzt wurde der Gang des Elektrometers von neuem geprüft. War die Apparatur vor dem Versuch in allen Teilen gut gereinigt und getrocknet, so zeigte sich unter diesen Umständen kein Spannungsabfall, d. h. in Gefäß 3, bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensieren sich alle Produkte, welche eine Ionisation der Atmosphäre bewirken.

Ersetzt man unter 3 das Bad mit flüssiger Luft (-180°) durch ein andres mit fester Kohlensäure und Aceton gefülltes (-80°), so zeigt sich nach 3 Minuten Spannungsabfall; dieser wird außerordentlich stark, wenn man das Kühlbad ganz entfernt und Gefäß 3 die Temperatur der Umgebung annehmen läßt. Die Entladung des Elektrometers wird dann eine momentane. (Vergl. hierzu die folgende Tabelle.)

Atmosphäre	Temperatur	Beob- achtungs- zeit	Skalen- teile	Temperatur	Beob- achtungs- zeit	Skalen- teile		
Stickstoff- strom (O_2 -frei)	Gefäße 1, 2, 3, auf -180°	0'	147.5	Nach $\frac{1}{2}$ -stün- diger Konden- sation der Re- aktions- produkte in 3 1 und 2 auf -180° , 3 auf -80°	0'	147.0		
		10'	147.5		2'	145.5		
	Gef. 1 und 3 auf -180° , 2 auf 25°	0'	147.5		3'	100		
		10'	147.5		5'	90.5		
		Gef. 1 und 2 auf 20° , 3 auf -180°	0'		147.5	10'	50.5	
			5'		147.5	15'	8	
			10'		147.0	Gef. 1, 2, 3 auf Zimmer- temperatur	0'	160
			15'		147		1'	7
	20'	147						
	25'	147						
	30'	147						

Aus diesem Verhalten darf man entnehmen, daß nicht die Reaktion zwischen Phosphoresquioxid und Wasser direkt der ionenliefernde Vorgang ist, sondern daß sich zunächst ein Reaktionsprodukt von höchst interessanten Eigenschaften bildet, welches in noch aufzuklärender Weise die Ionisation der Atmosphäre bewirkt. Dieses läßt sich bei -180° völlig kondensieren, besitzt aber schon bei -80° einen merklichen Dampfdruck. Das Sesquioxid ist bei dieser Temperatur nicht flüchtig und ebensowenig ist es das Eis. Von diesen beiden Substanzen kann, wenn sie durch feste Kohlensäure gekühlt werden, nichts in den Elektrometerylinder gelangen.

Das aktive Produkt, die hypothetische Phosphoremanation, ist also eine relativ flüchtige Substanz, die sich bei der Temperatur der flüssigen Luft verdichten und so anreichern läßt. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur verdampft sie sofort und bewirkt dann die intensive Entladung des Elektrometers.

Die merkwürdige Substanz bildet sich allem Anscheine nach nur in geringen Mengen; über ihre Natur und Zusammensetzung vermögen wir noch nichts auszusagen, und deshalb wollen wir auch mit Vermutungen zurückhalten. Da sie sich verdichten läßt, hoffen wir, sie isolieren und eingehend studieren zu können.

Zusammenfassung.

1. Die Ionisation der Atmosphäre durch Phosphoresquioxid, P_4O_6 , ist nicht zurückzuführen auf einen Oxydationsvorgang, sondern auf eine Umsetzung der genannten Substanz mit Wasserdampf.

2. Die Ionisation wird nicht direkt durch den Hydratationsvorgang ausgelöst, sondern bewirkt durch ein flüchtiges, bei -180° kondensierbares Reaktionsprodukt eine Phosphoremanation bisher unbekannter Natur.

Breslau, den 20. Juli 1914.

372. Emil Fischer: Notiz über Vicin und Divicin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. August 1914.)

Unter den Präparaten des verstorbenen Hrn. Prof. H. Ritthausen, die mir von der Familie gütigst übergeben wurden, erregten wegen ihrer schönen Eigenschaften zwei meine besondere Aufmerksamkeit, der Galaktit, über dessen Untersuchung ich schon berichtet habe¹⁾, und ferner das Vicin, das Ritthausen²⁾ aus *Vicia sativa* vor 38 Jahren isolierte und aus dem er durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure neben Zucker das Sulfat einer neuen Base »Divicin« erhielt.

Bevor ich noch die beabsichtigte Untersuchung des Vicins beginnen konnte, erschienen zwei interessante Abhandlungen von Treat B. Johnson³⁾, in denen er zu dem Schlusse kommt, daß Divicin sehr wahrscheinlich identisch mit dem von W. Traube synthetisch bereiteten 4.5-Diamino-uracil sei.

Die Gründe, die Johnson für seine Ansicht vorbringen konnte, schienen mir so ausschlaggebend, daß ich Ritthausens Originalpräparat von Divicin nur benutzen wollte, um mich persönlich von der Richtigkeit seiner Darlegung zu überzeugen.

Hr. Johnson hat selbst eine schöne Reaktion zur Charakterisierung der Traubeschen Base durch Verwandlung in Harnsäure angegeben. Als ich diese Probe auf das Divicin anwandte, mißlang sie zu meiner größten Überraschung. Ich wurde dadurch veranlaßt, das Divicin direkt mit dem synthetischen 4.5-Diamino-uracil, das mir Hr. Traube freundlichst zur Verfügung stellte, zu vergleichen.

Zwischen beiden Basen besteht eine große Ähnlichkeit, wie Hr. Johnson schon nach der Beschreibung des Divicins von Ritthausen

¹⁾ B. 47, 456 [1914].

²⁾ B. 9, 301 [1876]; ferner J. pr. [2] 24, 202—220 [1881] und 59, 480—486 [1899].

³⁾ Am. Soc. 36, 337 u. 545 [1914].