

mins von aussen angeklebt, hier und da sieht man auch solche in Folge der Maceration von der Faser losgelöst, frei im Gesichtsfelde abgelagert. Ist Bleichromat auf diese Weise fixirt worden, so erscheinen bei Anwendung von durchfallendem Lichte die Farbstoffalbuminflocken undurchsichtig und fast schwarz; bei auffallendem Lichte dagegen tritt die rothgelbe Farbe deutlich hervor. Ultramarin, mittelst Albumin befestigt, erscheint in hübschen, durchscheinenden, hellblauen Flocken, im Uebrigen ist der Charakter des Bildes der Gleiche wie bei Bleichromat:

### 83. J. M. Crafts: Ueber die Dichte des Chlors bei hohen Temperaturen.

(Eingegangen am 5. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In seinen letzten Mittheilungen kündigt Herr Victor Meyer den Beginn einer Reihe von Experimenten an über die Dichte des Chlors und des Broms bei schwächern Tensionen als denjenigen der Atmosphäre. Die Substanzen werden mit Luft vermischt in einen stark erhitzten Porzellancyylinder eingeführt und das Gemisch der Gase wird aus dem Cylinder verdrängt mittelst eines andern durch ein Absorptionsmittel leicht abzutrennenden Gases.

Es ist dies eine sehr nützliche Modifikation des Verdrängungsverfahrens, welches nach einander von Herrn V. Meyer zur Bestimmung der Dichte des Chlors und von Fr. Meier und mir zum Messen der Temperatur unserer Apparate eingeführt wurde.

Wenn ich mich zur Bestimmung der Dichten permanenter Gase nicht auch dieser Methode bedient habe, so war es, weil die Messungen weniger exakt sind, als nach dem von mir vorgeschlagenen Verfahren, welches bis auf 0.05 ccm genaue konstante Resultate giebt; allein es ist sicher, dass die kürzlich von Herrn V. Meyer beschriebene Modifikation sich ganz ausgezeichnet eignet zum Studium eines Theiles der Erscheinungen betreffend die Dichte der Gase und Dämpfe unter atmosphärischem oder vermindertem Druck.

Bei der Beschreibung der gewöhnlichen Form des Apparates zum Bestimmen von Dampfdichten sagte ich schon in einer Mittheilung vom 25. Juni 1880<sup>1)</sup>: »Man wird später zeigen, dass die Form, der von mir zur Bestimmung der Dichten permanenter Gase und von Fr. Meier und mir für die Dichte des Jods vorgeschlagene Apparat

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1319.

sehr geeignet ist, die Dichten unter vom Atmosphärendruck verschiedenen Pressionen zu studiren und ebenso den Gang der Verminderung des Volumens zu verfolgen, — Erscheinungen, die mit dem Apparat von Herrn V. Meyer nicht beobachtet werden können.«

Die so angekündigten Untersuchungen wurden mit Beziehung auf Jod durchgeführt und dazu wurden inwendig und auswendig emailirte Porzellanapparate benutzt, die sowohl für gleichmässige Erhitzung, als für vollständige Diffusion der Gase die entsprechendste Form besaßen. Die Cylinder hatten eine Capacität von 230 ccm und die Stiele einen innern Durchmesser von bloss 5—6 mm. Zu neuen Experimenten mit permanenten Gasen habe ich in Bayeux kapillare Röhren aus emailirtem Porzellan machen lassen, die gerade dünn und lang genug sind, um durch den Hals des Cylinders eingeführt werden zu können und bis auf den Boden zu reichen. Man sieht, dass der so disponirte Apparat analog ist demjenigen, welchen Herr V. Meyer beschrieben<sup>1)</sup> hat. Das Gas tritt durch die kapillaren Zwischenräume ein und aus. Diese Gefässe sind in meinen Oefen viel leichter zu erhitzen, als diejenigen mit 2 kapillaren Zuleitungsröhren.

Die Verhältnisse, welche mich von dem so vollkommen und prächtig eingerichteten Laboratorium der Universität Genf entfernten, verhinderten leider die Vollendung der anfänglich projektirten Reihe von Experimenten über die Gase. Ich erlaube mir indessen in Folgendem auf verschiedene Details meiner früheren Versuche genauer einzugehen, indem ich hoffe, dass diese Bemerkungen dazu dienen können, die letzten Hypothesen von Herrn Meyer einer ersten Prüfung zu unterwerfen. — Zur Erklärung der schwachen Dichte des aus Platinchlorid entwickelten Chlors nimmt er an, dass eine vollkommene Diffusion des Chlors in der den Porzellancyylinder erfüllenden Luft eine ähnliche Dissociation hervorrufen müsse, als diejenige, welche Fr. Meier und ich für das Jod beobachtet haben. Herr V. Meyer nimmt an, dass in meinen Experimenten »10 ccm Chlorgas langsam auf den Boden eines glühenden lufterfüllten vertikal stehenden Porzellancyinders von 100 ccm Inhalt eingeleitet, verdrängten die Luft aus dem untern Theile des Apparates, welche in die Höhe geschoben sich nur wenig mit dem Chlor vermengte. Letzteres würde daher nur an der Grenzschicht verdünnt und demgemäss war die Dissociation eine geringe.«

In dem Fall mit Platinchlorid, denkt Herr V. Meyer, dass die Mischung des Chlors mit der Luft eine vollständige sei und daher die Dissociation der Verminderung der Tension entsprechen müsse.

Ich stimme mit Herrn Meyer in Betreff dieses letzteren Punktes überein und will auch die Genauigkeit seines Vorschlages, der meine Experimente betrifft, annehmen, um die Folgerungen besprechen zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1162.

können, die resultiren aus dieser Art und Weise, die Erscheinungen zu sehen.

Betrachten wir die 4 in den Comptes rendus 90, 185, veröffentlichten Experimente über das Chlor: In einem auf  $1300^{\circ}$  erhitzten Cylinder hat man 10 ccm Chlor eingeführt, die sich bei dieser Hitze auf 55 ccm ausdehnen mussten. Die Capacität des Cylinderkörpers betrug 90 ccm.

Man fand 10.37 und 10.24 ccm verdrängte Luft, was einer Dichte des Chlors unter gewöhnlichem atmosphärischem Drucke von 2.38 oder 97 pCt. der normalen Dichte entsprechen würde.

In 2 weiteren Versuchen wurde das Verfahren umgekehrt. In einen auf  $1300^{\circ}$  erhitzten mit Chlor erfüllten Cylinder wurden 10 ccm Luft eingeleitet. Man fand 9.98 und 10.00 ccm durch die 10 ccm Luft verdrängtes Chlor. Wenn die Dichte des Chlors bei  $1300^{\circ}$  um 3 pCt. schwächer ist als die normale Dichte, so hätten 10 ccm Luft 9.7 ccm Chlor verdrängen müssen.

Man kann diese Verschiedenheit der Zahlen durch eine im zweiten Falle grössere Dissociation erklären. 35 ccm Chlor (gemessen mit der einer Hitze von  $1300^{\circ}$  entsprechenden Ausdehnung) sind im Cylinder geblieben und man hat die Luft unter diese Schicht eines schwereren Gases eingeführt. Wahrscheinlich hat man eine fast vollständige Mischung erhalten und in Folge dessen eine grössere Dissociation des Chlors. Wir können annehmen, dass die 35 ccm Chlor sich im ganzen Cylinderkörper verbreiten und dass sie während ihrer Diffusion, welche einer Tension von 0.39 Atmosphären entsprechen würde, aus dem Cylinder die 0.3 ccm Gas, welche man zu viel gefunden hatte, verdrängen. Wenn man sich erinnert, dass dies hervorgebracht wird durch 35 ccm, von der Hitze 5.5 fach ausgedehntes Chlor, so kann man berechnen, dass die Verminderung der Tension die relative Dichte auf 2.27 reducirt hat. Diese ist um 95.5 pCt. schwächer, als die in den zwei ersten Experimenten gefundene Dichte, oder 92.6 pCt. der normalen Dichte.

In meinen vor 2 Jahren gemachten Veröffentlichungen habe ich die Aufmerksamkeit nicht auf diese kleinen Variationen gelenkt, weil sie doch nicht im Stande waren das Dunkel aufzuklären über die Unterschiede der Dichte des Chlors<sup>1)</sup>, wie ich sie fand, indem ich Chlor als Gas anwandte und derjenigen, die Herr V. Meyer annahm, für das aus Platinchlorid entwickelte Chlor.

<sup>1)</sup> Die Experimente der Herren Meyer und Züblin (diese Berichte XIII, 399), die gleichzeitig mit den meinigen über gasförmiges Chlor gemacht und kurze Zeit nachher publicirt wurden, geben eine normale Dichte bis zu einer Temperatur von wahrscheinlich ungefähr  $1200^{\circ}$ . In diesem Falle ist kein Zweifel, dass das Chlor unter atmosphärischem Drucke war.

Heute nimmt Hr. Meyer selbst die Ungenauigkeit seiner früheren Bestimmungen mit Platinchlorid an und in diesen Berichten XIII, 1722 findet er die Dichte des Chlors nach dieser Methode bei 1400<sup>o</sup> gleich 2.05, eine Zahl, die 83.7 pCt. der theoretischen Dichte ausmacht und sehr gut im Einklang steht mit den Dichten, welche ich bei 1300<sup>o</sup> gefunden habe. Es ist zu bemerken, dass die Quantitäten, welche zu diesen Experimenten und Rechnungen gedient haben, ähnlich sind denjenigen, welche Hr. Meyer in seinen Versuchen mit Platinchlorid gebraucht hat. In denselben hatten die ungefähr 10 ccm aus diesem Salz entwickeltes Chlor in den Cylindern von 90—100 ccm Capacität eine Tension von 0.6 Atmosphären, wenn man annimmt, dass das Chlor vollständig mit der Luft vermischt worden sei. — Um die Resultate der Hypothese Hrn. Meyer's prüfen zu können, habe ich Rechnungen zunächst auf die Voraussetzung basirt, als ob das Chlor sich in der ersten Serie von Versuchen nicht mit der Luft gemischt hätte. Alle meine Beobachtungen drängen mich indessen zu der Annahme, dass die Diffusion bei hohen Temperaturen<sup>1)</sup> eine äusserst rasche ist und man kann nicht rechnen, als ob sie gleich Null wäre, wenn Chlor unter eine Schicht Luft eingeführt wird. Doch könnten auch in diesem Falle Differenzen zwischen den beiden Versuchsreihen stattfinden, weil eine vollständige Mischung des Chlors mit der Luft in der ersten Serie eine Tension von 0.6 und in der zweiten Serie von 0.4 Atmosphären gegeben haben würde.

Die Volummessungen sind nach der von mir beschriebenen Beobachtungsmethode so genau, dass letztere sehr gut zum Studium einiger dieser Probleme geeignet ist, besonders wenn man Apparate mit capillaren Stielen anwendet und wenn man die Substanzmengen und die Pression variiren lässt, wie Fr. Meyer und ich es für Jod gemacht haben. Ich will indessen nicht zu viel Gewicht auf die Versuche mit Chlor legen, die doch in dieser Richtung nicht entwickelt waren. Wenn ich sie hier anführe, so ist es hauptsächlich um zu zeigen, in welcher Weise man mit den Einflüssen der Diffusion in allen Dampfdichtebestimmungen, wo eine Zersetzung zu befürchten ist, rechnen muss. Ich habe gesagt, es erscheine mir zweifelhaft, dass man mit Hrn. Meyer annehmen könne, das Chlor habe sich in den oben be-

---

<sup>1)</sup> Messungen über die Geschwindigkeit der Diffusion waren mit dem von mir gebrauchten Apparate nicht schwer zu machen und sie könnten einiges Interesse für die Verbrennungstheorie haben. In den Comptes rendus 90, 310 wurde die Zeit angegeben, die nöthig ist zur Herstellung einer constanten Temperatur und zur Lesung des Volumens, nachdem man eine gemessene Menge Gas in den Cylinder eingeführt hat. Man kann auf diese Weise Beobachtungen anstellen sogar in dem Falle, wo die Apparate bei längerer Einwirkung von den Gasen angegriffen werden.

schriebenen Versuchen nicht mit der Luft vermischt. Ich kann eine Reihe von Versuchen, die nicht publicirt worden sind, anführen, wo Chlor wirklich unter atmosphärischem Druck stand, indem man gerade so viel Substanz nahm als nöthig war, den erhitzten Cylinder zu füllen.

Bei ungefähr 1050<sup>o</sup> verdrängten 18 ccm Chlor 18.08 und 18.03 ccm Luft.

Bei etwa 1200<sup>o</sup> verdrängten 18 ccm Chlor 18.02 und 17.85 ccm Luft.

Diese Experimente ergaben für Chlor unter atmosphärischem Drucke eine normale Dichte bis 1200<sup>o</sup> und stimmen somit überein mit den von Hrn. Meyer erhaltenen Resultaten<sup>1)</sup>.

Mit einem gut eingerichteten Apparate mit capillarem Stiele sollte man bei den Temperaturen, wo die Diffusion des Chlors eine Disso- ciation hervorruft, die Volumänderungen von Minute zu Minute beobachten können, und gerade in dieser Richtung wollte ich mit wechselnden Mengen von Chlor und Luft die Versuche fortsetzen.

#### 84. Carl Arnold: Isolirung des in gewissen Lupinen enthaltenen giftigen Stoffes.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der in manchen Lupinen enthaltene, die sogenannte Lupinosekrankheit erzeugende Stoff lässt sich, vermengt mit etwas Albumin, nach folgender Methode isoliren: Die fein gemahlene, schädlichen Lupinen werden mit 2 pCt. wasserfreie Soda enthaltendem Wasser von 40 bis 50<sup>o</sup> C. zu einem dünnen Brei angerührt, und das Gemisch zwei Tage lang bei Zimmertemperatur macerirt. Die hierauf durch Abpressen erhaltene Flüssigkeit wird bei einer 60<sup>o</sup> C. nicht überschreitenden Temperatur möglichst concentrirt, nachdem sie vorher mit Essigsäure neutralisirt worden. Der erkalteten Flüssigkeit wird hierauf so lange vorsichtig concentrirte Essigsäure zugesetzt, bis eben keine Fällung mehr stattfindet. Die von dem entstandenen Niederschlage (Legumin) abfiltrirte, saure Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade bei nicht über 60<sup>o</sup> C. zur Consistenz eines dicken Syrups abgedampft und dann in das 15fache Volumen 90 procentigen Alkohols gegossen. Der nach 24stündigem Stehen erhaltene Niederschlag wird gesammelt und zwischen Filtrirpapier durch Pressen getrocknet. Die so erhaltene Masse besitzt ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 399 und XVI, 2773.