

sie ihre Geschwindigkeit einbüßen und zurückgeschleudert werden. Es ist also durchaus nicht widersinnig, wenn sich z. B. aus unseren beim Siedepunkte des Benzoles angestellten Beobachtungen ein etwa nur halb so grosses Molekularvolumen, oder, genauer gesagt, eine nur halb so grosse Wirkungssphäre dieses Stoffes ergab, wie aus den bei 16.8° C ausgeführten Messungen des Herrn Puluj<sup>1)</sup>.

Da uns aber unsere Beobachtungen gezeigt haben, dass die bei den Siedepunkten ermittelten Werthe der Wirkungssphäre untereinander vergleichbar sind, so lohnt es der Mühe, andere Reihen einander homologer Verbindungen zu untersuchen.

### 112. R. Haas: Zur Frage der Entzündung vegetabilischer Stoffe durch Salpetersäure.

(Eingegangen am 7. März; verlesen in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Die kürzliche Veröffentlichung von K. Kraut in dieser Zeitschrift<sup>2)</sup> veranlasst mich, über den gleichen Gegenstand einige Erfahrungen mitzutheilen, welche ich im Spätjahr 1879, im Verfolge einer durch die Generaldirektion der Bad. Staatseisenbahnen veranlassten Untersuchung bezüglich eines in Brand gerathenen Güterwagens, im hiesigen Laboratorium zu gewinnen Gelegenheit hatte. —

Da der betreffende Wagenbrand von einer verschiedene Chemikalien, u. A. auch ein Quantum roher Handelssalpetersäure enthaltenden Kiste ausgegangen zu sein scheint, so hatte ich mehrere Versuchsreihen angestellt, welche auf eine von Selbstentzündung begleitete Reaktion dieser Chemikalien theils untereinander, theils mit dem Verpackungsmaterial gerichtet waren. Von diesen mannigfach variirten Versuchen seien als hierhergehörig nur diejenigen besprochen, welche, mit Ausschluss der übrigen Chemikalien, in der alleinigen Einwirkung von Salpetersäure verschiedener Concentration auf vegetabilische Stoffe, wie sie zur Verpackung zu dienen pflegen, bestanden hatten. Obwohl ursprünglich nicht zur Veröffentlichung bestimmt, scheinen dieselben nun geeignet, die Kraut'schen Mittheilungen nicht nur zu bestätigen, sondern noch etwas zu erweitern. Der Natur der Sache nach waren die Versuche, wie die Kraut'schen ebenfalls in Kisten vorgenommen worden, doch war ich in der näheren Ausführung abweichend verfahren, wodurch auch etwas abweichende Resultate bezüglich der Concentrationsverhältnisse der Säure bedingt wurden.

Als Versuchsmaterial hatten trockene Gemische von Heu, Stroh, Werg und Löschpapier in abgeänderten Verhältnissen gedient, als

<sup>1)</sup> Vergl. Wiedeman's Ann. 1879, VII, 497.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 301.

Behälter kleine Holzkisten von 5 bis 8 Liter Rauminhalt, welche, da die Versuche im Freien stattfanden, zur besseren Zusammenhaltung der Wärme, von Heu und Werg umgeben, nochmals in grössere Kisten eingesetzt waren. Nachdem das in der innern Kiste befindliche Material mit der Säure getränkt und, bis zum vollständigen Ausfüllen des innern Raumes, ziemlich fest zusammengedrückt worden war, wurde ein Deckel so lange aufgesetzt, bis, nach dem Verschwinden der rothen und darauffolgenden weisslichen Dämpfen, deutliche Raumentwicklung eintrat; in diesem Stadium zeigten sich nach Wiederabnahme des Deckels schon starkglühende Parthien im Innern, welche rasch zunahm bis der ganze Kisteninhalt glühte und nun bei Zutritt der Luft oder leisem Anfachen in Flammen ausbrach.

Während mit rother rauchender und mit Salpetersäure von 1.48 specifischen Gewicht und darüber diese Erscheinungen sehr rasch und heftig vor sich gingen und schon nach wenigen Minuten Entflammung zu erhalten war, verlief der Verbrennungsprocess bei Anwendung von gewöhnlicher roher Handelsalpetersäure von 1.395 specifischem Gewicht erheblich langsamer und im Anfang weniger energisch; indess gelang es mir auch mit dieser schwächeren Säure in dreimaliger Wiederholung — wobei einmal nur Heu und Stroh genommen wurde — nach etwa 20 Minuten schliesslich dasselbe Resultat, wie vorher mit stärkeren Säuren, also Verbrennung und Entflammung herbeizuführen, sobald nur dafür gesorgt war, dass das Material möglichst dicht und lückenlos übereinanderlag und das Tränken mit der Säure gleich beim Füllen der Kiste lagenweise erfolgte.

Dass Kraut schon mit einer Säure von 1.45 specifischen Gewicht keine Entzündung mehr hervorrufen konnte, dürfte vermuthlich daran gelegen sein, dass bei seiner Anordnung zu Folge der langsameren Einwirkung der schwächeren Säure doch zu viel Wärme verloren ging und somit die für eine Selbstentzündung günstigsten Bedingungen noch nicht erreicht waren, während bei dem oben beschriebenen Verfahren durch die compactere Beschaffenheit des getränkten Materials und das Umgeben der Versuchskiste mit schlechten Wärmeleitern diesen Bedingungen offenbar näher gekommen und zugleich auch den Verhältnissen, wie sie im Innern einer grossen festgepackten Kiste stattfinden, mehr entsprochen war. Berücksichtigt man, dass die hiesigen Versuche mit verhältnissmässig kleinen Mengen, wie sie in praktischen Fällen weit überschritten werden, und bei kälterer Jahreszeit angestellt waren, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass, bei Anwendung grösserer Massen, heisser Jahreszeit und noch gründlicherer Abhaltung äusserer Abkühlung, der Versuch selbst mit noch etwas schwächerer Säure gelingen kann, dass somit das von

mir erreichte specifische Gewicht von 1.395 noch nicht als die untere Grenze für die Möglichkeit einer Entzündung zu betrachten ist.

Dass die Frage der Entzündung vegetabilischer Stoffe durch Salpetersäure in Deutschland bisher in praxi immer noch als zweifelhaft betrachtet, ja sogar in verneinendem Sinne beantwortet sein soll, ist um so auffallender, als schon vor längerer Zeit dem Vorstand des hiesigen Laboratoriums, Herrn Prof. Engler, seitens eines süddeutschen Grossindustriellen über einen durch Auslaufen von Salpetersäure in Stroh und Heu verursachten Feuerschaden auf der betreffenden Fabrik authentische Mittheilung gemacht und die Gefährlichkeit der Salpetersäure unter solchen Umständen als etwas in dortiger Praxis längst Bekanntes bezeichnet worden war. Es ist kaum anzunehmen, dass derartige Fälle nur in einem einzigen Etablissement beobachtet worden sein sollen.

Vielleicht wird die von der Chemiker-Zeitung mitgetheilte Niedersetzung einer Commission zur Untersuchung dieses Gegenstandes noch weitere Beobachtungen aus der Praxis zu Tage fördern.

Karlsruhe, chem. techn. Laboratorium des Polytechnikums, den 2. März 1881.

### 113. A. Krakau: Zur Kenntniss einiger Chinolinreaktionen.

[Gegenerwiderung.]

(Eingegangen am 7. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem zuletzt erschienenen (No. 2) Hefte der Berliner Berichte ist (S. 146) eine Erwiderung des Hrn. Claus unter dem Titel: Zur Kenntniss der Chinolinreaktionen abgedruckt worden. Die in dieser Erwiderung von Hrn. Claus ausgesprochenen Meinungen veranlassen mich meine Ansichten etwas genauer darzulegen, als ich es in meiner kleinen, in diesen Berichten XIII, 2310 erschienenen Abhandlung für nöthig hielt.

Was den von mir ausgesprochenen Satz: „Dass ein eingehenderes Beachten der Arbeiten des H. Wischnegradsky manche Gelehrte vor zu eifertigen Wiederholungen der Arbeiten, die schon längst ausgeführt worden sind, bewahren würde“, anbetrifft, so muss ich erklären, dass ich damit ganz und gar nicht die ganze Untersuchung der HH. Claus und Himmelmann gemeint habe und auch gemeint haben konnte. Dieser Satz war nämlich durch folgende Stelle (S. 2048) in der Abhandlung der Herren Claus und Himmelmann hervorgerufen:

„Nur das Eine sei hier erwähnt, dass es mir wünschenswerth schien, vor Allem zu prüfen, ob das Chinolin auch für Addition