© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Die Selbſtentzündung des Aethyl-Alkohol's und ſeiner nächſten Homologen bei Berührung mit Chlorkalk oder Chlornatron und Schwefelſäure.

Von
Dr. F. Wibel.

Im Laufe des Jahres 1877 brach in einer der gröſsten hieſigen Sprietraffinerien ein glücklicherweiſe bald unterdrücktes Feuer aus. Daſselbe war in einem Dachraum entſtanden, in welchem die groſsen Bottiche mit Abläufen ſtanden, welche durch Zuſatz von Schwefelſäure und Chlorkalk einer vorläufigen Reinigung unterzogen werden. Der mit dieſer Operation betraute Arbeiter berichtete, daſs ihm, als er eben die beiden Ingredientien, den Chlorkalk zuerſt, in den einen der Behälter geſchüttet hatte, aus dem Mannloch die Flamme entgegengeſchlagen ſei. Der chemiſch-techniſche Leiter der Fabrik erklärte dieſe Ausſage für völlig unglaubwürdig und ſtützte ſich dabei ſowohl auf die nunmehr 30jährige Erfahrung der Raffinerie, in der daſſelbe Verfahren bisher ohne jeden Unfall ausgeübt worden, als auch auf die ſonſt von keiner Seite laut gewordene Gefährlichkeit jener Operation und auf experimentelle Belege. Die letzteren hatten in der Weiſe ſtattgefunden, daſs Alkohol, Chlorkalk und Schwefelſäure in allen möglichen Abänderungen gemiſcht worden waren und keinerlei Entzündbarkeit gezeigt

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

hatten. In Folge defsen ftärkte fich der Verdacht gegen den Arbeiter auf irgend eine fahrläffige oder böswillige Handlung und es wurde die Anklage gegen denfelben erhoben.

Zu einer Begutachtung des Falles aufgefordert mufste ich das bedeutungsvolle Gewicht der langen eigenen Erfahrung der Fabrik ebenfo anerkennen, wie die Richtigkeit obiger Verfuche und den Mangel fonftiger in der Literatur aufgetretener Mittheilungen über derartige Vorkommniffe. Dennoch aber fchwebte mir die Möglichkeit einer Entzündung auf jenem Wege fo lebhaft vor, es vergegenwärtigten fich mir die unten näher zu befprechenden Vorgänge immer mehr, fo dafs ich mich verpflichtet fühlte, die Frage auf experimenteller Grundlage endgültig klar zu ftellen. Nach langen vergeblichen Bemühungen ift dies gelungen. So wenig die einfache Mifchung von Alkohol, Chlorkalk und Schwefelfäure, in welcher Reihenfolge man fie auch zu einander bringe, unter den hier in Betracht kommenden Verhältniffen (der Concentration u. f. w.) entzündet zu werden vermag, fo leicht und ficher gelingt dies, wenn man auf den mit Alkohol nur befeuchteten (frifchen) Chlorkalk die Schwefelfäure auftröpfelt, oder wenn man den Chlorkalk fo mit dem Alkohol in Berührung bringt, dafs ein Theil des erfteren über die Oberfläche des letzteren herausragt, und nun auf die Grenzlinie zwifchen beiden die Tropfen von Schwefelfäure fallen läfst. Jedes Mal erfolgt die Entzündung mit Sicherheit und bringt den übrigen Alkohol zur Entflammung — ein Verfuch von überrafchender Wirkung auf den Zufchauer.

Da nun im vorliegenden Falle der Chlorkalk zuerft in die alkoholifche Flüffigkeit gefchüttet worden, da überdies ein längeres Schwimmen desfelben auf der Oberfläche fchon durch das nachweisbar mögliche Hineinfallen von Binfentheilen, die unter dem Dache oberhalb des Mannloches aufbewahrt gewefen waren, fehr wahrfcheinlich wurde, fo lagen wirklich die Bedingungen vor, unter welchen eine Entzündung eintritt. Die Glaubwürdigkeit des Arbeiters wurde damit fichergeftellt und die Anklage fofort fallen gelaffen.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Die Bedeutung der geſchilderten Thatſache für Sprietraffinerien ergiebt ſich von ſelbſt; alle ſolche, welche mit Chlorkalk und Schwefelſäure arbeiten, werden die gröſste Vorſicht dabei obwalten laſſen müſſen. Sie werden mit Sicherheit gegen alle Feuersgefahr nur dann arbeiten, wenn ſie die Schwefelſäure zuerſt zufügen, tüchtig umrühren und erſt dann den Chlorkalk einſchütten.

So weit hat die Sache mehr ein forenſiſches und techniſches Intereſſe als ein wiſſenſchaftliches. Der Wunſch aber, die Urſache jener Entzündung kennen zu lernen, führte mich zu einer Reihe von Unterſuchungen, welche mit zahlreichen von anderen Forſchern ausgeführten in ſo naher Beziehung ſtehen, daſs auch jene vielleicht einen weitergehenden Werth und damit die Berechtigung zur Mittheilung an dieſer Stelle beanſpruchen dürfen.

Zuvörderſt galt es den Eintritt der Reaction unter abgeänderten Verhältniſſen zu ſtudiren, wobei jedoch ein für alle Mal vorausgeſchickt werden mag, daſs die eigentliche Ausführung der Verſuche ſtets die nämliche blieb. Dabei ergab ſich die gleiche Wirkung bei Anwendung von gutem friſchbereiteten Chlornatron. Ebenſo erfolgt die Reaction, ſtatt mit dem gewöhnlichen Aethyl-Alkohol, mit Methyl-Butyl- und Amyl-Alkohol, alſo auch gerade mit jenen in den Abläufen vorhandenen Beimiſchungen. Butyl- und Amyl-Alkohol wurden mit Chlorkalk ſchwieriger entzündet als mit Chlornatron und bei Caprylalkohol war dies garnicht zu erreichen.

In der That haben wir es alſo mit einer allgemeinen Reaction der unteren Glieder der Alkohol-Reihe gegen Chlorkalk und Chlornatron (Unterchlorigſaure Salze) zu thun.

Um ſo berechtigter und lebhafter wird deshalb unſere Frage nach der Urſache d. h. nach dem eigentlichen Vorgange. Der direkte Weg zur Beantwortung, nämlich die Unterſuchung der Reactionsproducte, iſt naturgemäſs im vorliegenden Falle ſehr erſchwert und ſind meine diesbezüglichen Arbeiten noch zu keinem mittheilſamen Abſchluſſe gediehen. Es bleibt uns ſomit vorläufig nur der indirekte übrig, die Reihe der möglichen

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Erklärungen einem kritifchen Vergleiche mit den Erfcheinungen unferer Verfuche zu unterwerfen.

Einwirkung von Chlor auf Alkohol und feine nächften Homologen.

Wie längft bekannt wirkt Chlor auf Methyl- und Aethylalkohol fo energifch, dafs unter Umftänden ftarke mit Feuererfcheinung verknüpfte Verpuffungen eintreten, und da nun bei der Zerfetzung des Chlorkalks und Chlornatrons durch Schwefelfäure der Hauptfache nach zweifellos eine Entwicklung von Chlor erfolgt, fo würde man geneigt fein können, unfere ganze Wahrnehmung auf diefe Vorgänge zurückzuführen.

Dafs die Verpuffung bei dem Methylalkohol nur im Sonnenlicht, nicht aber im zerftreuten Tageslicht oder im Dunkeln ftatthat, ift überall ausgefprochen[1]) und habe ich durch direkte Verfuche beftätigt gefunden.

Bezüglich des Aethylalkohol's ift aber diefer Punkt bis jetzt noch ftreitig geblieben. LIEBIG, welcher bei feinen vortrefflichen erften Unterfuchungen über das Chloral v. J. 1832, auch zuerft hierüber fpricht, läfst eine Berückfichtigung diefes Umftandes nicht erkennen. Er fagt[2]): »Verfäumt man anfänglich, den Alkohol abzukühlen, fo entfteht mit jeder Blafe Chlorgas in dem Alkohol eine gelbe Flamme, und er wird durch Kohle, die fich abfetzt, gefchwärzt.« Auch die fpäteren Arbeiten über denfelben Gegenftand geben keine ficheren Anhaltspunkte, woraus fich zugleich die wechfelnden Angaben in den Hand- und Wörterbüchern erklären. In neuefter Zeit ift nun diefe Frage abermals zur Sprache gebracht. G. STREIT u. B. FRANZ[3]) beharren auf Grund ihrer Verfuche bei der Annahme, dafs lediglich das (direkte oder gefpiegelte) Sonnenlicht die feurige

---

[1]) GMELIN, Handb. [4] IV. (1848) S. 220 f. u. Suppl. I. (1867) S. 5.

[2]) LIEBIG in Ann. Pharm I. (1832) S. 192.

[3]) G. STREIT und B. FRANZ, im Journ. f. pr. Ch., Bd. 108 (1869) S. 61. Im Ausz. Chem. Centralbl. [3] I. (1870) S. 82.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Zerſetzung des Alkohol's herbeiführe. L. BERLANDT dagegen[1]) beobachtete dieſelbe nicht im Sonnenlicht, ſondern nur im Dunkeln oder im zerſtreuten Lichte und will den Ausfall der vorigen Verſuche durch eine mangelnde Sättigung des Alkohol's mit Chlor erklärt wiſſen.

Dieſen Meinungsverſchiedenheiten gegenüber habe ich die entſprechenden Experimente mit Berückſichtigung aller Factoren (vollkommene Sättigung, ſchwacher oder ſtarker Chlorſtrom u. ſ. w.) wiederholt, indem ich das gutgetrocknete Chlorgas in ganz dem gleichen Apparate in abſoluten Alkohol einleitete, wie ihn LIEBIG in genannter Abhandlung beſchrieben hat. Das Ergebniſs derſelben iſt, daſs es mir ſo bei dem Aethyl- wie bei dem Methyl-Alkohol nicht gelang, die Flammenerſcheinung im Dunkeln hervorzurufen, daſs aber ein einziger guter Sonnenſtrahl dieſelbe ſofort bewirkte. Läſst man Chlorgas auf dieſe Alkohole in offenen Schaalen oder Bechergläſern einwirken, ſo zeigt ſich bei Sonnenlicht ganz daſſelbe, und hat man die Mündung der Gasleitungsröhre dicht an die Oberfläche der Alkohole gebracht, ſo entzünden ſich ſofort die ganzen Maſſen. Ich muſs deshalb der Meinung mich anſchlieſsen, daſs jene feurige Zerſetzung nur im Sonnenlichte, nicht aber im zerſtreuten Lichte etc. erfolgt.

Und in der That findet dieſer Entſcheid ja auch einen ſprechenden Beleg in der ſeit 1869 ſo umfangreich ausgeführten Chloral-Fabrikation; denn wäre das Gegentheil der Fall, ſo bliebe ganz unerklärlich, warum nicht die Kunde von zahlreichen Unfällen bei dieſer Darſtellung an die Oeffentlichkeit gedrungen iſt.

Ueber die mit der Flammenerſcheinung verknüpfte ſehr ſtark ſichtbare Abſcheidung von Kohle oder kohligen Materien ſind ſich Alle einig und habe ich ſolche bei meinen Verſuchen auch ausnahmslos beobachtet.

---

[1]) L BERLANDT im Arch. Pharm. [2] Bd. 144 (1870) S. 112. Im Ausz. Chem. Centralbl. [3] I. (1870) S. 786.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Der Amylalkohol wird durch Einleiten von Chlorgas bei aufserordentlich grofser Abforption deffelben zwar ftark erhitzt und mannichfach zerfetzt, aber er bietet keinerlei Feuererfcheinung, auch nicht im beften Sonnenlicht. Die Angaben in der chemifchen Literatur[1]) ftimmen ganz mit meinen Beobachtungen überein.

Nach Feftftellung diefer thatfächlichen Verhältniffe wird man nun kaum mehr im Zweifel darüber fein können, dafs in der Wechfelwirkung des Chlors auf die Alkohole nicht der Grund für die hier zur Sprache ftehende Beobachtung liegt. Die Entflammung derfelben mit Chlorkalk oder Chlornatron und Schwefelfäure tritt nicht nur im Dunkeln ebenfo ficher wie im Lichte ein, fondern fie zeigt auch keinerlei begleitende Abfcheidung von Kohle und fie erfolgt endlich auch mit Amylalkohol, gegen welchen das Chlor gar nicht in beregtem Sinne reagirte. Freilich könnte hier der Einwand erftehen, dafs das Chlor in statu nascendi hervorrufe, was das freie Gas nicht vermöchte. Ich habe deshalb andere Chlor entwickelnde Mifchungen in derfelben Weife und mit allen Modifikationen auf die Alkohole wirken laffen. Es wurden Chlorkalk, Chlornatron, Braunftein, Chlorfaures Kali mit der ftärkften Salzfäure (1,20) beträufelt, — eine feurige Explofion und Entflammung hatte niemals Statt. Worauf L. BERLANDT's (a. a. O.) abweichende Beobachtung hinfichtlich des Chlors. Kali zurückzuführen fei, vermag ich nicht zu fagen; jedenfalls dürften die dabei vorhandenen verwickelten Verhältniffe eine weitere Nichtberückfichtigung an diefer Stelle rechtfertigen.

Somit zeigt auch das Chlor in statu nascendi keine andere Wirkung als das gewöhnliche, und wir müffen uns behufs einer Erklärung für unfere Fundamentalbeobachtung zu anderen Möglichkeiten wenden.

---

[1]) Vgl. z. B. GMELIN, Handb. [4] IV (1852), S. 547 und Suppl. II (1868), S. 1042.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Wechſelwirkung der vorhandenen Agentien mit ſecundären Zerſetzungsproducten der Alkohole.

Immerhin wäre es zu berückſichtigen, ob nicht die drei theils in Anwendung kommenden theils ſofort gebildeten kräftigen Agentien (Chlorkalk oder Chlornatron, Schwefelſäure und Chlor) dergeſtalt auf ſecundäre, einerſeits durch das Chlor andererſeits durch die Schwefelſäure erzeugte Zerſetzungsproducte der Alkohole (Chloroform, Aldehyd, Chloraethyl, Chloral, Aether, Aethylen u. ſ. w. u. ſ. w.) und deren Subſtitutionsderivate einwirken könnten, daſs eine Exploſion wie in unſerm Verſuche vor ſich gehe. Von den maſſenhaften hier diskutirbaren Möglichkeiten, deren Gleichgültigkeit für unſern Zweck ich auch zum Theil experimentell erprobt habe, will ich weiter nicht reden. Nur die wiederum nächſtliegende, nämlich die

Wirkung des Chlors auf die Aether

ſei kurz beſprochen. Die heftige mit ſtarker Detonation und Flammenbildung verbundene, auch im Dunkeln eintretende Einwirkung des Chlor's auf Methyl- und Aethyl-Aether iſt lange bekannt (u. A. auch ſeit LIEBIG a. a. O. S. 220). Demnach könnte die Schwefelſäure neben ihrer Entwicklung von Chlor auch die Aether aus den Alkoholen bilden und nun in einer zweiten Phaſe aus deren Wechſelwirkung die Entflammung hervorgehen. Verführeriſch genug iſt dieſe Erklärung; allein auch ſie iſt meines Erachtens nicht mit den thatſächlichen Beobachtungen in Einklang zu bringen. Auch hier nämlich iſt jeder Zeit eine Abſcheidung von Kohle wahrgenommen, auch hier macht z. B. ſchon der Amylaether wieder eine Ausnahme; beides Dinge, die mit dem Sachverhalt bei unſeren Verſuchen in Widerſpruch ſtehen. Ueberdies aber wäre man doch berechtigt, bei einer Wechſelwirkung von Chlorkalk oder Chlornatron und Schwefelſäure mit dem fertigen Aether zum mindeſten eine gleiche, eigentlich eine gröſsere Stärke der Reaction anzutreffen, als mit dem entſprechenden Alkohol. Die von mir mit Aethylaether angeſtellten Verſuche

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

zeigten hingegen einen ſchwächeren Grad derſelben, dergeſtalt daſs zwar kleine Flämmchen unmittelbar am Schwefelſäuretropfen erſchienen, die jedoch nicht einmal den ſo leicht entzündlichen Aether entflammten, daſs aber um dies zu erreichen ein gröſserer Zuſatz von Schwefelſäure erforderlich war.

Es bleibt demnach die vorſtehende Deutung mit zu erheblichen Einwänden behaftet, um nicht eine weitere Umſchau nach anderen beſſeren zu rechtfertigen. Dieſelbe führte mich unter vielen ſonſtigen auch auf den

Einfluſs des Salpeterſäure-Gehaltes der Schwefelſäure,

weil ein ſolcher zweifelsohne unter den gegebenen Verhältniſſen zur Bildung von Salpeterſäure-Eſtern, Chlorpikrin und derartigen Stoffen veranlaſſen kann. Dieſe aber ſind, theils durch die mit unſerer Zerſetzung (Calcium- und Natriumsulfat-Bildung) verknüpfte erhebliche Wärmeentwickelung, theils durch Wärme im Verein mit der überſchüſsigen Schwefelſäure unter Flammenerzeugung zu explodiren befähigt. Da ich jedoch bei Wiederholung meiner Verſuche mit einer Schwefelſäure, welche durch Kochen mit Schwefel auch von den letzten Spuren von Salpeterſäure etc. befreit war, ganz die gleichen Ergebniſſe erhielt, ſo kann auch ein derartiger Einfluſs hier keine Rolle geſpielt haben.

Die exploſive Selbſtzerſetzung des Unterchlorige-Säure-Gaſes,

welches möglicher Weiſe bei der tropfenweiſen Einwirkung concentrirter Schwefelſäure auf Chlorkalk und Chlornatron[1]) entſtehen könnte, durch die bei unſeren Verſuchen ja thatſächlich beſtehende hohe Temperatur wäre ferner gleichfalls ein Moment, das zu ihrer Erklärung herangezogen zu werden vermöchte.

---

[1]) Es wäre hierbei auch an die mögliche Bildung von Chlorſäure zu denken, da ja dieſe Salze aus den Unterchlorigſäuren leicht entſtehen und ſo z. B. im alten Chlorkalk factiſch Chlorſaurer Kalk vorhanden iſt. Siehe darüber weiter unten.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Es würde dann alſo die Entflammung der Alkohole ein wirklich ganz ſecundärer Vorgang ſein, der in dieſem Falle durch die Flamme des ſich zerſetzenden Gaſes wie ſonſt durch diejenige eines Zündholzes veranlaſst wäre. Die Gegenprobe auf die Richtigkeit dieſer Annahme läſst ſich leicht machen: es muſs dann beim Betropfen des Chlorkalks oder Chlornatrons für ſich allein mit Schwefelſäure eine feurige Exploſion wahrnehmbar und ebenſo eine Entflammung aller beliebigen leicht brennbaren Flüſſigkeiten ſtatt nur der Alkohole (und Aether) die Folge ſein. Weder das Erſtere noch das Letztere habe ich bei meinen Verſuchen bewirken können; die genannten Miſchungen entzünden bei gleicher Art der Arbeit weder Petroleum, noch Benzol, Terpentinöl u. ſ. w. Man darf deshalb wohl auch dieſen Gedanken als unberechtigt wieder fallen laſſen.

Vielleicht aber würde man hiebei an die ſo merkwürdige

freiwillige Zerſetzung des Chlorkalks

denken, welche u. A. von A. W. Hofmann[1]) beſchrieben iſt und allerdings nach Aller Urtheil von einer ziemlich heftigen Exploſion begleitet wird. Allein ob bei dieſem etwas myſtiſchen Vorgange eine intenſive Licht- und Wärme-Entwicklung erfolgt, ob man es alſo mit einer wirklich momentanen Zerſetzung zu thun hat, konnte bis jetzt noch von keinem der Beobachter feſtgeſtellt werden. Es wird daher auch von ihnen nur eine allmählig fortſchreitende Ausſcheidung von Gas (Sauerſtoff oder Chlor), deſſen wachſende Spannung ſchlieſslich das Gefäſs mit Knall zertrümmern muſs, als Urſache angenommen. Trifft dies zu, ſo iſt von Vornherein die Ausnutzung der Erſcheinung zur Erklärung unſerer Verſuche hinfällig; eine Schluſsfolgerung,

---

[1]) A. W. Hofmann in Ann. Chem. Pharm. Bd. 115 (1860) S. 292. Schon vor Hofmann iſt die Erſcheinung von X. Landerer und L. Bley in Arch. Pharm. [2] Bd. 84 (1855) S. 283, ſpäter von G. Gräfe Arch. Pharm [2] Bd. 108 (1861) S. 278 und Kunheim Dingl. Journ. Bd. 162 (1861) S. 158 beobachtet worden. Neuerdings von Wright und Kingzett S. Berichte D. Chem. Geſ. Berlin XII (1879) S. 846 beſprochen und durch einen Mangangehalt des Chlorkalks erklärt.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

zu welcher man übrigens ſchon durch die andere Thatſache hingeleitet wird, daſs von dem Chlornatron, welches doch für uns mindeſtens gleichwerthig mit dem Chlorkalk erſcheint, keine ſolche Selbſtzerſetzungen bekannt geworden ſind.

Nach allen dieſen Erwägungen ſcheint mir nur noch eine Urſache als mögliche übrig zu bleiben, nämlich die

Wechſelwirkung der Unterchlorigen Säure und anderer Chlor-Säuren auf die Alkohole.

Es würde dieſelbe nach zwei Richtungen verlaufen können: 1) Directe mit feuriger Exploſion verbundene Einwirkung der betreffenden Säure auf die Alkohole, 2) Bildung der entſprechenden Eſter und deren ähnlich heftige durch die hohe Reactionstemperatur und die Gegenwart der Schwefelſäure herbeigeführte Zerſetzung. Nun wiſſen wir leider von der Unterchlorigen Säure weder in der einen noch anderen Beziehung etwas Genaueres. Die ſchönen Unterſuchungen von L. CARIUS und ſeiner Nachfolger mit Unterchloriger Säure haben nur andere Körper nicht unſere Alkohole ins Auge gefaſst[1]) und betreffs der Unterchlorigſauren Eſter iſt mir nur die eine Mittheilung von R. L. MALY[2]) über den Aethylester bekannt, aus welcher lediglich der ſehr leichte Zerfall deſſelben in Aethylchlorid und Sauerſtoff ohne exploſive Erſcheinungen hervorgeht. Dagegen liegen von den übrigen Chlor-Säuren Beobachtungen vor, die mindeſtens Analogieen darbieten. So iſt ſeit Langem bekannt, daſs Chlorſäure den Alkohol unter exploſiver Entflammung angreift[3]), daſs ein Gemenge von Alkohol mit Chlorſaurem Kali auf Zuſatz von Schwefelſäure ſich entzündet (Accum,)

---

[1]) Bei dem Allyl-Alkohol iſt die Einwirkung von Unterchloriger Säure »ziemlich intenſiv.« L. Henry in Compt. rend. T. 70 (1870) S. 864 und Ann. Chem. Pharm. Bd. 155 (1870) S. 322

[2]) R. L. MALY in Chem. Centralbl. [2] Bd. 14 (1869) S. 576 (Ausz.)

[3]) LANGLOIS, SERULLAS, ACCUM u. A. in GMELIN, Handb. [4] IV (1848) S. 567.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

ſowie ferner daſs der Ueberchlorſäure-Aethyläther eine der heftigſt und leichteſt explodirenden Verbindungen iſt, während die freie Ueberchlorſäure nur gelinde auf Alkohol einwirkt.[1]) Es drängt ſich hiebei ſogar eine weitergehende Vermuthung auf, ob vielleicht der Gehalt des Chlorkalks (und Chlornatrons?) an Chlorſaurem Kalke in unſeren Verſuchen eine Rolle ſpielt. Ohne jetzt und an dieſer Stelle darauf näher einzugehen, mag nur die Unwahrſcheinlichkeit dieſes Zuſammenhangs durch den Hinweis bekräftigt werden, daſs alter Chlorkalk, der zweifelsohne reicher an Chlorſaurem Salze iſt, viel ſchlechter im Sinne unſrer Reaction wirkt, als der friſche.

Meines Erachtens iſt vielmehr die wirkliche Erklärung in der Unterchlorigen Säure, ihren Eſtern oder ihrer unmittelbaren Zerſetzung mit den Alkoholen, zu ſuchen. Und wenngleich ich auch nach dieſer Richtung meine Unterſuchungen bereits ausgedehnt habe, ſo muſs ich doch auf deren Mittheilung hier verzichten, weil ſie noch allzu lückenhaft ſind. Es mag genügen, in den vorſtehenden Erörterungen jedenfalls den Beweis erbracht zu haben, daſs von denjenigen Deutungen, welche zum Theil als ſehr einfache und naheliegende erſcheinen, keine einzige auf unſern Fall anwendbar iſt. Das Geſammtergebniſs derſelben kann in folgenden Sätzen zuſammengefaſst werden:

1. Methyl-, Aethyl-, Butyl- und Amylalkohol werden bei Berührung mit Chlorkalk oder Chlornatron und reiner Salpeterſäure-freier) concentrirter Schwefelſäure unter gewiſſen Verſuchsbedingungen freiwillig und auch im Dunkeln entzündet, wobei eine ſtarke Erhitzung, aber keine Abſcheidung von Kohle bemerkbar iſt.
2. Capryl-Alkohol wird unter denſelben Verhältniſſen nicht entflammt.
3. Daher iſt die Anwendung jener Agentien in Sprietraffinerien mit erheblicher Feuersgefahr verknüpft.

---

[1]) Clark Hare u. M. Boyle (1841), Weppen 1839), Roscoe (1862) in Gmelin Handb. [4] IV S. 568, 759 und Suppl. 1 (1867) S. 248. S. auch Ann. Chem. Pharm Bl. 29 S 317, Bl. 40 S 315, Bd. 124 S. 124.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

4. Chlorgas wirkt auf Methyl- und Aethyl-Alkohol unter Feuererſcheinung und Abſcheidung von Kohle nur ein bei Sonnenlicht; auf Amylalkohol dagegen ohne jede äuſserlich ſichtbare Aenderung.
5. Concentrirte Salzſäure, ſtatt der Schwefelſäure bei den Verſuchen in 1. angewendet, ruft keine Entflammung hervor.
6. Aether wird durch die in 1. benutzten Agentien ſchwieriger als Alkohol.
7. Andere leicht brennbare Stoffe, wie Petroleum, Benzol, Terpentinöl etc. werden gar nicht entzündet.
8. Als die wahrſcheinliche Urſache der eintretenden Entflammungen bei 1. und 6. ergiebt ſich die directe Einwirkung freigewordener Unterchloriger Säure auf die Alkohole und Aether oder die Entſtehung exploſiver Unterchlorigſaurer Eſter.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Verhandlungen des Naturwissenschaftlichen Vereins in Hamburg

Jahr/Year: 1879

Band/Volume: NF_3

Autor(en)/Author(s): Wibel Ferdinand

Artikel/Article: Die Selbstentzündung des Aethyl-Alkohol's und seiner nächsten Homologen bei Berührung mit Chlorkalk oder Chlornatron und Schwefelsäure 148-159