

aus der Dichtebestimmung des Ozons, wonach sich gleiche Gewichte Ozon und Sauerstoff wie 3 zu 2 verhalten, ihre Differenz also  $\frac{1}{3}$  des Ozongewichts beträgt.

Diese Wägungsmethode gibt eine Kontrolle für andere Bestimmungsmethoden des Ozons, von welchen die sogen. Titrimethoden die wichtigste Rolle spielen. Unter Titration versteht man analytische Methoden, bei denen durch verhältnismäßig wenige Wägungen, hauptsächlich durch Ablesungen von Volumen, das zu bestimmende Gewicht einer Substanz festgestellt werden kann. Man stellt sich durch Wägung eine Lösung her, die von dem anzuwendenden Reagens eine gewisse Menge in 1 cm enthält, und setzt dann aus einer Bürette so lange davon zu, bis die betr. Reaktion zu Ende gegangen ist, was man im allgemeinen durch einen Indicator feststellen kann. Aus dem verbrauchten Volum des Reagens berechnet sich das Gewicht desselben und daraus die Menge des zu bestimmenden Körpers.

Nun war damals behauptet worden, Ozon könne nur durch Einleiten in eine angesäuerte Jodkaliumlösung und Zurücktitrieren des ausgeschiedenen Jods (mittels thioschwefelsauren Natriums) bestimmt werden. Ich aber konnte nachweisen, daß diese Methode falsche Resultate liefert, während man die richtige Menge Ozon erhält, wenn man dasselbe in eine neutrale Lösung von Jodkalium einleitet, dann ansäuert und schließlich das Jod titrimetrisch bestimmt.

Dies ist von Wichtigkeit, da das Ozon nicht nur in der Wissenschaft, sondern auch in der Hygiene und in der Technik eine große Rolle spielt, und die oben mitgeteilte Bestimmungsmethode die Grundlage für alle quantitativen Untersuchungen über Ozon ist.

Hier möchte ich zunächst noch einer einfachen Methode gedenken, direkt reines Ozon darzustellen. Sie rührt von Goldstein her und besteht darin, daß man in ein luftleeres und mit Elektroden versehenes Rohr feinen Sauerstoff von einigen Zentimetern Druck eintreten und dann, unter Kühlung mit flüssiger Luft, elektrische Funken hindurchgehen läßt, wodurch der ganze Sauerstoff in Ozon verwandelt wird. Der Druck sinkt nämlich bis auf  $\frac{1}{10}$  mm Quecksilber<sup>5)</sup>. Man leitet dann wieder Sauerstoff zu, funkt von neuem und erhält, wenn man damit fortfährt, tief dunkelblaue Tropfen von reinem flüssigen Ozon.

Damit sind nun neuerdings sehr interessante Versuche von E. Ladenburg und E. Lehmann ausgeführt worden. Diese ließen das nach Goldstein dargestellte flüssige Ozon verdampfen (wobei übrigens sehr häufig heftige Explosionen entstanden, die den ganzen Apparat zertrümmerten) und untersuchten sein Absorptionsspektrum. Dabei fanden sie außer bereits bekannten Linien des Ozons noch einige andere, die stets erst zuletzt auftraten, wenn die größte Menge des Ozons verflüchtigt war. Der letzte Teil des Verdampfungsprodukts wurde deshalb mög-

lich gesondert aufgefangen und seine Dichtigkeit bestimmt. Diese ergab eine wesentlich höhere Zahl, (etwa 1,76, wenn Sauerstoffdichte gleich 1 gesetzt wird) als für reines Ozon gefunden wird (s. S. 1059), und sie nehmen deshalb an, daß dem nach dieser Methode gewonnenen Ozon noch eine andere Sauerstoffmodifikation mit mehr als drei Atomen im Molekül beigemischt sei.

Warburg und Leithäuser sind der Ansicht, daß die neben den Ozonlinien beobachteten Absorptionstreifen nicht einer neuen Sauerstoffmodifikation angehören, sondern einer Stickstoffsauerstoffverbindung, die schon von Hautefeuille und Chappuis beobachtet worden war.

Zum Schluß muß ich noch auf die Bedeutung des Ozons in hygienischer, chemischer und technischer Hinsicht eingehen.

Da das Ozon, selbst in verd. Gemischen, alle organischen Stoffe angreift und niedere Organismen wie Bakterien und Pilze zerstört, so darf man Orte, an denen reichlich Ozon in der Luft angetroffen wird, als gegen Epidemien geschützt ansehen. Dabei muß allerdings hervorgehoben werden, daß die Methoden zur Bestimmung des Ozongehalts der Luft unsicher sind, da in derselben Stoffe vorkommen können und auch tatsächlich sich finden, welche ebenso wie das Ozon aus Jodkalium Jod in Freiheit setzen.

In der Chemie hat das Ozon neuerdings noch dadurch eine Bedeutung erlangt, daß es durch seine stark oxydierende Wirkung viele komplizierte Stoffe in einfachere zerlegt und dadurch in manchen Fällen zur Aufklärung der chemischen Natur jener verwertet worden ist, wofür die Versuche von Harries über das Kautschuk einen schönen Beleg bieten.

Im Großen spielt das Ozon eine Rolle als Bleichmittel, wahrscheinlich schon bei der Rasenbleiche, dann aber zum Entfärben des Elfenbeins und der Straußenfedern. Von großer Wichtigkeit ist ferner seine desinfizierende Wirkung auf Grund- oder Flußwasser, das zum Trinken benutzt werden soll, wovon man schon seit einigen Jahren, namentlich in Holland, Gebrauch macht.

## Die Gefahren der Steinkohle.

### 1. Die Explosionsgefahr.

(Mitteilung aus dem chemischen Staatslaboratorium in Hamburg.)

VON M. DENNSTEDT und F. HASSLER.

(Eingeg. d. 30./3. 1908.)

Der Gehalt der Steinkohlen an brennbaren Gasen (Methan), die mit Luft explosive Gemische bilden können, ist nicht nur für den Abbau der Kohlen in den Bergwerken, sondern auch für solche Verwendungen, wo die Kohlen lange Zeit in großen Mengen in geschlossenen Räumen lagern müssen, von Bedeutung. Das trifft namentlich auf Seeschiffen zu, nicht bloß bei denen, die Steinkohlen als Ladung führen, sondern allgemein bei Dampfschiffen,

<sup>5)</sup> Würde Sauerstoff übrig bleiben, so würde der Druck nicht so weit herabgehen können, da die vorhandene Temperatur etwa dem Siedepunkt des Sauerstoffs unter Atmosphärendruck entspricht.

die namentlich für lange Reisen eines großen Vorrates bedürfen, der obendrein in der Nähe der Kesselfeuerungen liegen muß, so daß die Kohlen einer erhöhten, die Abgabe von Gasen begünstigenden Temperatur ausgesetzt sind.

Durch Gasexplosionen hervorgerufene Unfälle auf Dampfschiffen sind daher durchaus keine Seltenheit. Sie verlaufen gewöhnlich in der Art, daß sich in den geschlossenen oder schlecht ventilierten Kohlenbunkern explosive Gasgemische ansammeln, die dann beim Öffnen der Luken oder der Seitentüren mit offener Flamme (Laterne usw.) in Berührung und damit zur Explosion kommen. Die vorgeschriebenen Sicherheitslampen werden meist nicht benutzt, weil sie schon an sich eine schlechte Beleuchtung erzeugen, die obendrein durch den die Drahtnetze verstopfenden Kohlenstaub und die dadurch beeinträchtigte Luftzufuhr noch mehr verschlechtert wird.

Eine zweite Möglichkeit für die Entstehung von Explosionen liegt in der Selbstentzündung der Kohlen. Die dem Brandherde benachbarten Steinkohlen werden natürlich verkocht, liefern dabei brennbare Gase und Dämpfe, die sich mit der Luft mischen und sich an dem Brandherde selbst entzünden können. Auf Explosionen dieser Art wollen wir zunächst nicht näher eingehen und uns vorläufig auf solche beschränken, die ausschließlich auf Abgabe absorbierten Grubengases usw. zurückzuführen sind.

Eine in den Kohlenbunkern eines im Hamburger Hafen liegenden Dampfers vorgekommene Explosion machte eine schnelle Bestimmung des Gasgehalts der betreffenden Kohlen erforderlich, wobei weiter die Frage zu beantworten war, ob das Schiff mit seinen vollbeladenen Bunkern ohne Gefahr die geplante Reise antreten könne, oder ob die gesamten Kohlen — einige Tausend Tonnen — gelöscht und durch andere, einwandfreie ersetzt werden müßten.

Über den Gasgehalt der Steinkohlen und über Methoden, ihn zu bestimmen, findet man in der Literatur nur wenige Angaben, noch weniger ist bekannt, unter welchen Umständen die Kohlen das eingeschlossene oder absorbierte Gas abgeben.

Ernst von Meyer hat 1872 in einer großen Zahl von Kohlen den Gasgehalt nach Art und Menge bestimmt<sup>1)</sup>, indem er aus den zu Nußgröße zerkleinerten Kohlen das Gas mit Wasser auskochte. Er fand für verschiedene Kohlen aus je 1 kg Gasmengen von 136—2380 ccm. In diesen Gasen fand er Grubengas, Stickstoff, in den meisten auch Kohlendioxyd und Sauerstoff, in manchen noch Äthan, die Menge des brennbaren Teils betrug 13—1999 ccm auf 1 kg Kohle.

Später (1876) hat J. W. Thomas<sup>2)</sup> den Gasgehalt einer Reihe von englischen Steinkohlen untersucht, indem er das Gas durch Evakuieren der gepulverten Kohlen (zunächst bei 100°, schließlich bei 200°) austrieb. Er fand bei 100° auf 1 kg Steinkohle Gasmengen von 157—4213 ccm, darin brennbare Gase 4—3598 ccm; die Zusammensetzung der Gase findet er ähnlich wie von Meyer. Bei höherer Temperatur erhielt er auch höhere Kohlenwasserstoffe z. B. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> und noch wasserstoffärmere von C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> usw. bis zu solchen von petroleumartigem Geruch.

Da es in dem angeführten Falle darauf ankam, in kürzester Zeit darüber ein Urteil zu gewinnen, ob die betreffende Kohle überhaupt nennenswerte Gasmengen abgeben kann, zumal unter Bedingungen wie sie in Wirklichkeit vorgelegen hatten, so waren die von von Meyer und Thomas benutzten Methoden für uns nicht brauchbar.

Wir verfahren vielmehr wie folgt:

Eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Kohle wurde in einer luftdicht geschlossenen Kugelmühle zerkleinert. Die Kugelmühle war so eingerichtet, daß man nach dem Zerkleinern die dabei etwa abgegebenen Gase durch Luft verdrängen und in einem Verbrennungsrohr über einen elektrisch zum Glühen erhitzten Platindraht leiten konnte. An das Verbrennungsrohr waren wie bei der vereinfachten Elementaranalyse<sup>3)</sup> Chlorcalciumrohr und Natronkalkapparate angeschlossen, deren Gewichtszunahme die Menge des bei der Verbrennung gebildeten Wassers und der Kohlensäure ergab. Bei der hohen Entzündungstemperatur des Methans genügt, namentlich bei so geringen Spuren wie hier, nicht die Erhitzung der Kontaksubstanz (des Platins) durch einen wenn auch starken Gasbrenner wie bei der üblichen Anordnung<sup>4)</sup>, sondern man muß, wie geschehen, die Gase über einen elektrisch hellglühenden Platindraht leiten.

Zum Vergleich wurden andere Proben derselben Kohlen in der Kugelmühle zerkleinert und dann darüber unter Erwärmen auf 50—55° Luft geleitet und diese über den glühenden Platindraht und durch die Absorptionsapparate geschickt. Ebenso wurden noch einige andere Kohlen bekannter Herkunft behandelt. Die gefundenen Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff standen in allen Fällen fast genau im Verhältnis von 3 : 1, so daß unter diesen Umständen also nur Methan und kein Kohlenoxyd oder wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe abgegeben worden sind.

Gefunden wurden in Kubikzentimetern bei gewöhnlicher Temperatur im Durchschnitt aus mehreren nicht weit voneinander abweichenden Versuchen:

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
	engl. Cardiff-Kohle Nixon-Navigation	engl. Cardiff-Kohle Aitken-Navigation	Staveley	engl. Merrys-Kohle	Westfälische Kohle
im Vakuum:	22 ccm	26 ccm	0,5 ccm	3 ccm	28 ccm
bei 50—55°:	123 „	118 „	21 „	16 „	84 „

Ogleich diese Befunde mit dem Tatbestande sehr wohl im Einklang standen, denn die Proben 3, 4 und 5 waren beliebige, aus dem Handel ent-

nommene, lang gelagerte Kohlen, die Probe 1 da-

<sup>2)</sup> J. Chem. Soc. 30, 144.

<sup>3)</sup> Anleitung z. vereinf. Elementaranal., Hamburg 1906, Otto Meißners Verlag.

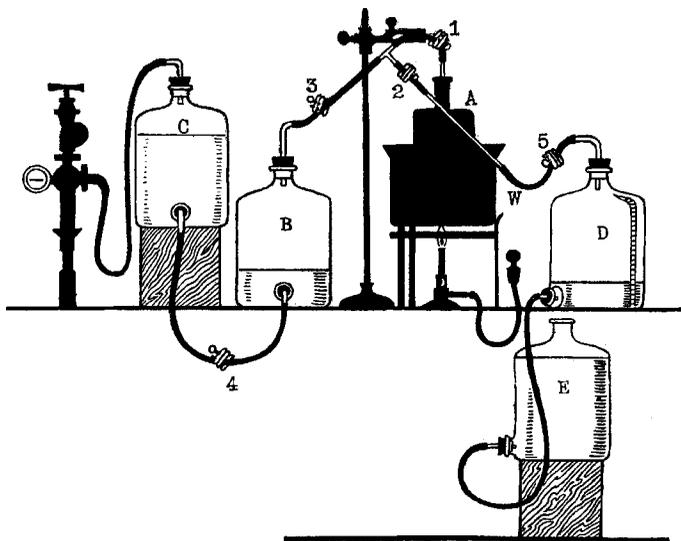
<sup>4)</sup> Gasbel. u. Wasserversorg. 1906, 45.

<sup>1)</sup> Z. prakt. Chem. 5, 144 u. 407.

gegen die Kohle, die den Unfall veranlaßt hatte, Probe 2 eine Kohle ähnlicher Herkunft und Beschaffenheit, beide frisch gefördert, so waren wir doch der Meinung, daß die von uns willkürlich gewählte Versuchsdauer (2 Stunden) und Temperatur (50—55°) nur durch die in diesem Falle nötige Eile gerechtfertigt war.

Wollte man ganz einwandfreie Resultate erhalten, so mußte man außer den bei gewöhnlicher Temperatur und während des Zerkleinerns entweichenden Gasen, auch die Gesamtmenge, d. h. die überhaupt in einer Kohle enthaltenen Gase bestimmen, und weiter war festzustellen, ob und unter welchen in der Wirklichkeit möglichen Bedingungen Kohlen die ganze in ihnen enthaltene Gasmenge abgeben.

Für die Bestimmung der Gesamtmenge des eingeschlossenen Gases ist die Methode von von Meyer nicht geeignet, weil man aus groben Stücken das Gas nicht vollständig austreiben kann,



wie aus unseren später auszuführenden Versuchen hervorgeht. Thomas wendet ziemlich hohe Temperaturen an, die wir vermeiden mußten, um die Bildung von Gasen durch Zersetzung der Steinkohle sicher auszuschließen.

Wir konstruierten uns daher den aus obestehender Zeichnung leicht verständlichen Apparat.

In die aus starkem Messingblech gefertigte, 1 Dutzend Porzellanugeln enthaltende Kugelmühle A wurde von der zu Nußgröße schnell zerkleinerten Kohle sofort nach dem Zerkleinern 1 kg eingefüllt, das Gefäß schnell mit Gummistopfen, der ein knieförmig gebogenes Glasrohr mit Schlauchstück und Quetschhahn (1) trägt, luftdicht geschlossen und alsbald in das vorläufig noch kalte Wasserbad W gesetzt. An den Gummischlauch wird ein T-Stück angefügt, das einerseits durch einen kurzen Gummischlauch und Quetschhahn (2) mit einem Stück Glasrohr verbunden ist, andererseits ist an das T-Stück mit einem Gummischlauch und Quetschhahn (3) ein knieförmig gebogenes Glasrohr mit Gummistopfen angefügt, das den Hals einer am Boden mit Tubus versehenen Flasche B luftdicht verschließt, die ihrerseits wieder mit einer gleichen

Flasche C durch einen Gummischlauch mit Quetschhahn (4) verbunden ist, der Hals der Flasche C steht durch Stopfen und Knierohr mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung. Die Flasche B ist anfangs mit Wasser gefüllt, der Quetschhahn 4 geschlossen.

Man setzt die Wasserstrahlpumpe in Tätigkeit und saugt, indem man die Hähne 4, 3 und 1 öffnet, das Wasser von B nach C. Ist das geschehen, so wird an das freie Ende des T-Rohres ein dem Flaschenpaar BC ähnliches Flaschenpaar DE angefügt, der Quetschhahn 5 ist geschlossen, die Flasche E leer, die Flasche D bis zum Quetschhahn 5 mit Wasser gefüllt. Man löst die Verbindung zur Vakuumpumpe, schließt Quetschhahn 1 und öffnet 2, 3, 4 und 5. Durch Heben der Flasche C und Senken von E wird das Wasser von C nach B, das Gas von B nach D gedrückt. Man schließt Hahn 2, öffnet 1 und saugt mit der Luftpumpe von neuem das Wasser von B nach C, schließt 1, öffnet 3 und drückt in gleicher Weise wie vorher das Gas nach D. Das Gleiche wiederholt man noch ein- bis zweimal.

Da der innere Raum der Kugelmühle nur etwa  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$  so groß ist als der von B, so erhält man auf diese Weise bei einer gut wirkenden Pumpe so gut wie vollständig die in der Kugelmühle enthaltene Luft und die auf der Oberfläche der Kohlenstücke etwa adsorbierten Gase in die Flasche D. Aus dieser kann man sie durch einen mit Chlorcalcium und Natronkalk gefüllten Trockenturm und wie schon beschrieben über einen elektrisch glühenden Platindraht leiten. Das durch die Verbrennung entstehende Wasser und die Kohlensäure wurde wieder in den üblichen Apparaten aufgefangen und gewogen, wobei sich herausstellte, daß das abgegebene Gas nur etwa 2% der Gesamtmenge ausmachte.

Nachdem Quetschhahn 1 geschlossen war, legten wir das nahezu luftleere Gefäß A zwischen die sich drehenden Walzen der Mühle, um nunmehr die Kohle zu zerkleinern. Da das im luftverdünnten Raume geschieht, ist man vor Gasverlust gesichert. Nach beendetem Zerkleinern wird das Gefäß A von neuem in das Wasserbad gesetzt, mit dem T-Rohr verbunden und wiederum zweimal, wie schon beschrieben, evakuiert und das entwickelte Gas bei geschlossenem Hahn 1 nach D gedrückt.

Man schließt Quetschhahn 3, 2 und 5, entfernt die Flasche D, taucht das am T-Rohr befindliche Glasrohr unter Wasser und läßt nach Öffnen der Quetschhähne 2 und 1 etwa 1 l Wasser nach A eintreten.

Man schließt dann 2, öffnet, nachdem man vorher die Luftpumpe in Gang gesetzt hat, Hahn 3 und 4 und erhitzt das Wasserbad so weit, daß das Wasser aus A lebhaft nach B überdestilliert. Indem sich das Gefäß dabei auf etwa 50° erwärmt, wird das in dem Kohlenpulver enthaltene Gas mit dem Wasser nach B gefüllt. Das nach etwa 12stündigem

Destillieren in B angesammelte Gas wird nach dem Erkalten ebenfalls wie schon beschrieben in die Flasche D hinübergedrückt. Man läßt zu dem Gase in D noch etwas Sauerstoff hinzutreten, verbrennt davon einen aliquoten Teil über dem glühenden Platindraht und rechnet auf die Gesamtmenge um.

Man saugt von neuem in das Gefäß A etwas Wasser ein und destilliert zum zweiten Male etwa 5 Stunden. Das so erhaltene Gas wurde für sich verbrannt, um festzustellen, ob man nunmehr die Kohle als gasfrei ansehen könne.

Die Kohle besteht nach dem Zerkleinern in der Kugelmühle zum größten Teile aus mehlfeinem Pulver, daneben finden sich jedoch fast stets noch kleine Mengen hasel- bis walnußgroße Stücke, die für sich gewogen und von der Gesamtmenge abgezogen wurden. Das brennbare Gas wurde also nur auf die staubfeine Kohle bezogen. Das mußte geschehen, weil, wie besondere Versuche zeigten, Kohle in groben Stücken auch bei der Destillation mit Wasser im Vakuum nur ganz geringe Mengen Gas, etwa 5% der Gesamtmenge, abgibt.

Das zuerst übergegangene brennbare Gas be-

	Probe 1 engl. Cardiff-Kohle Nixon-Navigation	Probe 2 engl. Cardiff-Kohle Aitken-Navigation
CH <sub>4</sub> . . . . .	1386 ccm	1215 ccm
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	Spuren	Spuren
Höhere Kohlenwasserstoffe .	—	—

stand bei den meisten Proben aus reinem Methan, doch änderte sich das Verhältnis von Kohlenstoff und Wasserstoff bei den späteren Fraktionen etwas zugunsten des Kohlenstoffs.

Andere Kohlenproben gaben neben Methan gleich kohlenstoffreichere Gase, vielleicht Äthan ab, bei einer Probe stimmte das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff sofort auf Äthan.

Der Überschuß von Kohlenstoff kann nicht durch die Anwesenheit von Kohlenoxyd bedingt werden, da das Gas bei wiederholten Versuchen weder durch Absorption mit Kupferchlorür, noch mit Palladiumchlorürlösung nachzuweisen war. Wenn der Kohlenstoffüberschuß von Kohlenoxyd herrührte, so mußte seine Menge aber so groß sein, daß es nicht zu übersehen war, denn man bekommt mit 50 ccm eines Gases, das nur 0,2% Kohlenoxyd enthält, noch deutliche Schwärzung des Palladiumchlorürs, besonders wenn man dafür sorgt, daß im unteren Ende des Glasröhrchens, aus dem das Gas das mit Palladiumchlorürlösung beschickte Fläschchen verläßt, ein Tropfen Lösung hängen bleibt<sup>5)</sup>.

Als Beispiel geben wir folgende Resultate an:

Probe 3	Probe 4	Probe 5
Staveley	engl. Yorkshire-Kohle	Westfälische Kohle
469 ccm	—	517 ccm
649 „	1680 ccm	—
—	Spuren	—

Das als Äthan angenommene Gas kann natürlich auch aus einem Gemisch von Methan und höheren Kohlenwasserstoffen bestanden haben.

Es war noch zu prüfen, wieviel Grubengas usw. aus gepulverter Kohle beim Evakuieren im trocken und danach im befeuchteten Zustande bei gewöhnlicher Temperatur abgegeben wird.

Wir zerkleinerten die Kohle wieder in luftdicht verschlossener Kugelmühle und bestimmten das bei wiederholtem Evakuieren abgegebene Methan usw. zu etwa 6% der ganzen in der Kohle enthaltenen Menge.

Dann wurde Wasser in die Kugelmühle gelassen und die mit Wasser bedeckte Kohle wieder bei gewöhnlicher Temperatur weiter evakuiert. Dadurch konnten noch etwa 25% der gesamten Gasmenge erhalten werden.

Die ganze eingeschlossene Gasmenge wurde jedoch erst ausgetrieben, als man das die Kohle bedeckende Wasser im Vakuum bei 40—50° während ca. 10 Stunden unter wiederholtem Nachfüllen von Wasser wie früher abdestillierte.

Zum Vergleich wurde noch die Gasmenge bestimmt, die durch Evakuieren bei gewöhnlicher Temperatur aus der zu Nußgröße zerkleinerten Kohle zu erhalten war. Gefunden wurden nur 2% der Gasmenge. Erst als man die grobzerkleinerte Kohle mit Wasser bedeckt im Vakuum bei 40—50° tagelang erwärmte, konnten im ganzen etwa 15% der Gesamtmenge erhalten werden.

Es kommt demnach für etwa vorkommende Explosionen nur die pulverförmige Kohle in Betracht, da sich selbst bei dem niedrigsten möglichen Atmosphärendruck aus groben Stücken immer nur gar nicht in Betracht kommende Mengen Grubengas

entwickeln können. Anders bei staubfein zerkleinerter Kohle. Z. B. aus staubfeiner Kohle der Probe Nr. 1 ließen sich beim Durchleiten von Luft bei 50° 123 ccm, durch wiederholtes Evakuieren bei gewöhnlicher Temperatur ca. 80 ccm Grubengas erhalten, während dieselbe Kohle aus nußgroßen Stücken im Vakuum nur 25 ccm Methan lieferte.

Beim Beladen der Schiffe wird immer, besonders bei brüchigen Kohlen durch das unvermeidliche Werfen aus oft beträchtlicher Höhe, eine nicht unbedeutende Menge Staub erzeugt. Gerade die Kohle Nr. 1 läßt sich ganz besonders leicht bis zu Staubfeinheit zerkleinern. Es ist so die Möglichkeit gegeben, daß beim Beladen des Schiffes große Mengen Kohlenstaub entstehen, aus dem entsprechende Mengen Methan entweichen können. Die abgegebene Gasmenge wird noch vergrößert und die Abgabe beschleunigt, wenn durch irgendwelche Umstände der Kohlenstaub mit Wasser befeuchtet wird, z. B. durch Regen bei offener Luke, also gerade dort befeuchtend, wo der Staub sich anzuheften pflegt.

Suchen wir annähernd zu berechnen, wieviel Methan nötig ist, um in einem ganz mit Kohlen gefüllten Raum ein explosives Gasgemisch zu erzeugen. Ein solcher Raum enthält in den Zwischenräumen der Kohlenstücke etwa 700 ccm Luft auf 1 kg Kohle. Die untere Explosionsgrenze eines Methan-Luftgemisches liegt bei etwa 7% Methan. Um daher den ganzen Schiffsraum mit einem explosiven Gasgemisch zu füllen, müßten auf je 1 kg Kohle rund 50 ccm Methan gebildet werden.

<sup>5)</sup> S. Anleitg. z. vereinf. Elementaranal., Hamburg 1906, Otto Meißners Verlag, S. 26.

Wie wir gezeigt haben, ist die aus der Stückkohle gebildete Grubengasmenge ganz unbedeutend, es kann nur das aus Kohlenstaub entweichende Gas in Frage kommen. Wenn man die aus der gasreichen Probe Nr. 1 in 2 Stunden erhaltene Gasmenge, nämlich 123 ccm, der Rechnung zugrunde legt, dann sind für die Bildung von 50 ccm Methan 400 g Kohlenstaub nötig. Für die Bildung eines explosiven Gemisches müßten demnach beim Beladen auf 1 kg Kohle 400 g, d. i. 40% Kohlenstaub gebildet werden. Natürlich ist die Bildung einer solchen Menge Staub vollkommen ausgeschlossen.

Es ist für das Eintreten einer Explosion aber nicht nötig, daß der ganze Kohlenraum mit einem explosiven Gemisch angefüllt ist. Das aus dem Kohlenstaub entwickelte leichte Methan wird aufsteigen, und es ist sehr wohl denkbar, daß sich unter dem Deck über der Kohlenladung ein explosives Gemisch befindet, während der untere Raum noch fast frei von Methan ist. Dann ist für das Zustandekommen einer Explosion natürlich eine viel kleinere Menge Methan nötig, als oben berechnet worden ist, und es kann dann die beim Laden gebildete Staubmenge für die Entwicklung einer entsprechenden Grubengasmenge sehr wohl ausreichen.

Die bei der eingangs erwähnten Explosion beobachteten Erscheinungen sprechen sogar dafür, daß es sich hier um die Explosion in einem begrenzten Luftraum unter der Luke handelte. Die Luke wurde mit großer Gewalt bis hoch über das Deck geschleudert, während der Schiffskörper selbst nicht den geringsten Schaden erlitt. Hätte das explosive Gemisch den ganzen Raum gefüllt, dann wäre zweifellos das ganze Schiff schwer zu Schaden gekommen.

Es rechtfertigt sich hieraus die tatsächlich schon vorhandene Vorschrift, durch gute Oberflächenventilation das brennbare Gas aus dem Kohlenraum zu entfernen, vor allem in den ersten Tagen nach dem Laden, wo die Gasentwicklung aus dem frisch gebildeten Kohlenstaub ganz besonders groß ist. Da die Ventilation gewöhnlich schlecht funktioniert, so lange das Schiff im Hafen liegt, und daher gerade in der kritischsten Zeit das Grubengas nur schwer entfernt wird, so sollte weiter mit größerer Sorgfalt als bisher darauf geachtet werden, Kohlenräume nicht mit offenem Licht und nur mit auf ihre Zuverlässigkeit geprüften Sicherheitslampen zu betreten.

Das von uns beschriebene Verfahren würde sich auch sehr gut dazu eignen, den Gasgehalt frischgeförderter Kohlen und den Gasverlust, den sie beim Lagern erleiden, zu verfolgen, um festzustellen, nach welcher Lagerzeit etwa man eine Kohle als gasfrei oder doch als ungefährlich ansehen kann. Nicht minder wichtig und interessant möchte es sein, Kohlen aus solchen Gruben, die durch ihren Gasreichtum bekannt sind und schon schlagende Wetter veranlaßt haben, auf ihren Gasgehalt dauernd zu kontrollieren.

Ist der beschriebene Apparat einmal zusammengestellt, so läßt sich ohne besonderen Arbeitsaufwand eine Analyse leicht in drei Tagen durchführen.

## Die Fabrikation chemisch reiner Lävulose <sup>1)</sup>.

Von

SIGMUND STEIN, Zuckerexperte in Liverpool

(Eingeg. d. 8./4. 1908).

Lävulose (Fructose oder Fruchtzucker) wird gegenwärtig nach dem alten *D u b r u n f a u t s c h e n* Verfahren oder dem neuen *E. S c h e r i n g s c h e n* Verfahren aus Invertzucker oder Melassen erzeugt.

Die bestehenden Verfahren sind zu teuer, so daß die Lävulose zu 5 Shilling (Mark) per Pfund verkauft wird. Aus diesem Grunde ist bis heute noch die Lävulose nicht populär, sehr wenig bekannt, sehr wenig verwendet und fast ausschließlich von Apothekern geführt.

Es ist auch schwer, nach der bekannten *D u b r u n f a u t s c h e n* Methode chemisch reine Lävulose herzustellen, da die Trennung der Dextrose von der Lävulose durch Kalk aus der Invertzuckerlösung nicht quantitativ erfolgt.

Ich selbst habe viele Versuche gemacht und habe nie nach dem *D u b r u n f a u t s c h e n* Verfahren vollständig chemisch reine Lävulose erhalten können.

Das einzige Verfahren, um chemisch reine Lävulose fabrikmäßig zu erzeugen, beruht auf der Verwendung von Inulin.

### Inulin

findet sich von 10—12% in den Dahlien, von 6—11% in den Cichorienwurzeln (*Cichorium Intybus*), in der Jerusalem-Artischoke (*Helianthus tuberosus*) in gelöstem Zustande.

Das Inulin bildet ein weißes, stärkeähnliches, geschmackloses Pulver von sphärokrystallinischer Natur. Es ist in warmem Wasser löslich, jedoch fast unlöslich in Alkohol. Alkohol von 95% löst bei 16° 0,024% an Inulin. Es ist sehr hygroskopisch. Eine heißgesättigte Lösung von Inulin erkalten gelassen, gibt nur einen Teil des Inulins als Absatz, ein anderer Teil setzt sich nach und nach später ab. Inulin schmilzt bei 160°, spez. Gew. beträgt 1,465. Inulin ist linksdrehend. Es wird von Jod nicht gebläut. Es reduziert nicht *F e h l i n g s c h e* Lösung, doch eine Ammoniaksilberlösung wird reduziert. Mit Barythydrat gibt es einen Niederschlag, der jedoch von CO<sub>2</sub> nicht zersetzt wird. Inulin wird durch Bleessig und durch Salze von Cu, Hg, Fe, Ag und Au nicht gefällt. Die wässrige Lösung bildet keinen Kleister wie die Stärke. Wenn gebrannt, hat es einen Geruch wie Caramel. Es ist nicht gärungsfähig. Durch verd. Säuren oder mit Wasser unter Druck gibt es Lävulose. Inulin ist löslich in kalter Kalilauge, aus welcher es mit Säuren ausgefällt werden kann.

Die quantitative Bestimmung des Inulins geschieht durch dessen Inversion zu Lävulose und Bestimmung der Lävulose mit *F e h l i n g s c h e r* Lösung.

Die fabrikmäßige Erzeugung von chemisch reiner Lävulose besteht demnach:

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten auf dem 2. Internationalen Kongreß für die Zucker-Industrie Paris am 7. April 1908.