

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXI. Jahrgang.

Heft 35.

28. August 1908.

### Die Gefahren der Steinkohle<sup>1)</sup>.

(Mitteilung aus dem Chemischen Staatslaboratorium in Hamburg.)

Von M. DENNSTEDT und R. BÜNZ.

(Eingeg. d. 3.6. 1908.)

#### 2. Die Selbstentzündlichkeit.

Nicht weniger zahlreich und groß wie die durch Explosion der in den Steinkohlen enthaltenen oder daraus entwickelten Gase bewirkten sind die durch Selbstentzündung der Kohlen hervorgerufenen Unfälle und Verluste.

Außer den in den Gruben selbst, den Halden, Lagern, Fabriken, Gasanstalten usw. vorkommenden, oft schwer oder gar nicht zu löschen Bränden, sind es hier ebenfalls die nicht selten mit dem Verlust von Ladung und Mannschaft verbundenen Brände auf Seeschiffen, namentlich auf Kohlentransportschiffen, die eine stehende Rubrik in der Statistik der Seefälle bilden.

Natürlich hat es bei der Wichtigkeit des Gegeistes an Untersuchungen und Versuchen über die Ursachen der Selbstentzündung nicht gefehlt, auch nicht an Vorschlägen und Vorschriften, wie man sie ganz vermeiden oder ihre Zahl wenigstens verringern könne. Es liegt darüber eine kaum übersehbare, an Widersprüchen reiche Literatur vor, die nur das eine sicher offenbart, daß man über den eigentlichen Verlauf der Selbsterwärmung und Entzündung in großen Massen aufgehäufter Kohlen noch fast vollständig im Dunkeln tappt, und daß auch über die chemische Zusammensetzung der Steinkohle und über den etwa vorhandenen Zusammenhang mit dem Vorgange der Selbstentzündung nur vage Vermutungen vorliegen. Andererseits muß anerkannt werden, daß zahlreiche Behörden, namentlich die Kriegsmarinen, diese Gefahren von je sorgfältig geprüft und studiert haben, so daß auf Grund dieser Erfahrungen eine Reihe zweckentsprechender Vorschriften für die Behandlung von Steinkohlen in Lagern besonders für den Gebrauch und Transport auf Seeschiffen erlassen werden konnte.

Dem chemischen Staatslaboratorium hat im Laufe der Jahre eine große Zahl von Steinkohlenproben, die Unfälle durch Selbstentzündung veranlaßt hatten, vorgelegen, und wenn es auch manchmal schien, als ob gewisse chemische und physikalische Eigenschaften gerade bei diesen Kohlen immer wieder besonders hervorträten, so konnte doch niemals ein durchaus sicheres und befriedigendes Resultat erreicht werden. Immer von neuem zeigte sich, daß die bisher zur Beurteilung herangezogenen Kriterien in keiner Weise ausreichten, ja es war nicht einmal darüber Gewißheit zu erlangen, ob die ebenfalls vertretene Ansicht zutreffe,

daß jede Steinkohle überhaupt, gleichgültig von welcher Art, unter gewissen günstigen Bedingungen zur Selbstentzündung kommen könne, oder ob eine bestimmte chemische und physikalische Beschaffenheit dazu nötig sei.

Was in dieser Beziehung bis zum Jahre 1899 zur Beurteilung gedient hat, das findet sich in mustergültiger Weise in dem vortrefflichen M u c k - schen Werke und in einem Vortrage F e r d i n a n d F i s c h e r s in dieser Zeitschrift<sup>2)</sup> zusammengestellt.

In diesem Vortrage wird besonders die alte, noch immer nicht endgültig entschiedene Frage, ob der Schwefelkies überhaupt eine und, wenn ja, welche Rolle bei der Selbstentzündung spielt, gründlich erörtert und weiter auch auf Grund älterer Arbeiten gezeigt, daß die beim Lagern der Steinkohlen schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich eintretende Verwitterung auf einem Oxydationsvorgange z. T. unter Abgabe von Wasser und Kohlensäure beruht, auch daß diese mit steigender Temperatur zunehmende Oxydation durch gewisse Umstände gefördert oder verlangsamt werden kann, und daß sie endlich auch von der Zusammensetzung der Steinkohle abhängig ist. F e r d . F i s c h e r macht auch zum ersten Male den Versuch, die Oxydationsfähigkeit einer Kohle auf chemischem Wege zu prüfen, indem er die Sauerstoffaufnahme z. T. auf das Vorhandensein ungesättigter Verbindungen zurückführt und diese mit der Menge des direkten aufnehmbaren Broms in Beziehung setzt.

Wenn auch anzunehmen ist, daß die Selbstentzündlichkeit mit dieser Oxydationsfähigkeit gleichen Schritt halten wird, so ist damit noch nicht gesagt, daß sie die einzige Eigenschaft sei, die, abgesehen von den außerhalb der Kohle liegenden Umständen, eine Kohle selbstentzündlich macht.

Man müßte vor allen Dingen ein zuverlässiges Mittel haben, um Kohlen auf den Grad ihrer Selbstentzündlichkeit zu prüfen und sie gewissermaßen nach dieser Fähigkeit zu klassifizieren, denn ob eine Kohle in Wirklichkeit gebrannt hat oder nicht, gibt noch keinen sicheren Maßstab für den Grad ihrer Gefährlichkeit, da das Entstehen eines Brändes auch von mancherlei äußeren Umständen abhängt. Man ist zudem niemals sicher, ob eine vorliegende Kohleprobe wirklich ein richtiges Durchschnittsmuster der betreffenden Kohle darstellt.

Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen, die näher zu beschreiben keinen Zweck hat, sind wir endlich zu folgendem Verfahren gekommen, das mit denselben Kohlen stets zu demselben Resultate führt und daher durchaus geeignet ist, Kohlen und andere Stoffe auf ihre Selbstentzündlichkeit zu prüfen.

In Wirklichkeit geht jeder Selbstentzündung

<sup>1)</sup> Siehe a. diese Z. 21, 1060 (1908).

<sup>2)</sup> Diese Z. 12, 564 (1899).

eine manchmal durch äußere Wärmezufuhr unterstützte Selbsterwärmung voran, die erfahrungsgemäß um so schneller einsetzt und fortschreitet, je höher die Anfangstemperatur ist; daher der altbewährte, in der Praxis streng zu befolgende Grundsatz, selbstentzündliche Stoffe kühlt zu lagern und vor Wärmezufuhr zu schützen. Die von uns anzuwendende Anfangstemperatur konnte durchaus willkürlich gewählt werden, nur war zu verlangen, daß Unterschiede im Verhalten schwer und leicht entzündlicher Stoffe möglichst kraß zutage traten, und daß die einmal gewählte Temperatur auch strikte innegehalten und niemals überschritten werden konnte.

Da die Selbsterwärmung höchstwahrscheinlich, wenigstens bei Steinkohlen, ausschließlich, auch für die Überwindung der niederen Temperaturen, auf Sauerstoffaufnahme beruht — Wärmebakterien sind wenigstens bis jetzt noch nicht gefunden worden —, so war vorauszusehen, was sich später auch bestätigte, daß man bei Anwendung von Sauerstoff, an Stelle der in Wirklichkeit allein in Betracht kommenden atmosphärischen Luft, schneller und bei niedrigerer Temperatur würde arbeiten und daher größere Differenzen in dem Verhalten verschiedener Stoffe würde feststellen können.

Wir benutzten ein nach Art des V o l h a r d - schen Schießofens konstruiertes kupfernes Heizbad, einen länglichen, etwa 58 cm langen und 14 cm breiten Kessel von ellipsoidem Querschnitt mit etwas eingedrücktem Boden. Der mit Petroleum gefüllte Kessel besaß oben, möglichst weit voneinander entfernt, drei tubulierte Öffnungen; die mittlere diente für das in die Flüssigkeit tauchende Thermometer, die zweite zum Eingießen des Petroleums und die dritte zum Einsetzen eines Kühlers, der sowohl als Rückflußkühler als auch zum Abdestillieren überschüssigen Petroleums bis zu einer bestimmten Temperatur, für die nach zahlreichen Versuchen  $135^{\circ}$  und  $150^{\circ}$  gewählt wurden, diente.

Die Erhitzung geschah durch drei kleine, gleichmäßig unter dem Boden verteilte Bunsenbrenner. Durch die ganze Länge des Ofens ließen zwei auf allen Seiten von der Petroleumfüllung umgebene Heizröhren von 48 mm lichter Weite, in die zwei Messingröhren von etwa 1 mm Wandstärke genau eingepaßt waren, wodurch eine schnelle Wärmeleitung von außen nach innen gewährleistet war. Diese Messingröhren bestehen aus zwei Stücken, das eine, 49 cm lang, ist an beiden Enden mit Messingplatten verschlossen, von denen die eine in der Mitte ein 5,5 cm langes und 0,5 cm weites Messingrohr trägt, durch das der Sauerstoff eintritt; die Messingplatte am entgegengesetzten Ende hat in der Mitte eine Öffnung mit Schraubengewinde, in das ein kurzes, beiderseits offenes Messingrohr von 5 mm Weite hineinpaßt, das durch den Boden eines zweiten, dem erst beschriebenen langen Rohr ähnlichen, aber nur 7,5 cm langen Messingrohrs hindurchgeht und etwa 1,5 cm in dieses Rohr hineinragt. Das zweite Ende des weiteren Rohrs ist vorn offen, so daß man mit einem durchbohrten, nicht luftdicht schließenden Stopfen ein Thermometer setzen kann, daß seine Kugel auf dem kurzen engeren Rohr aufsitzt, d. h. an der Stelle, wo der in dem langen Rohrende auf die gewünschte Temperatur vorgewärmte Sauerstoff in

dies zweite Rohr, das als Kammer für die Aufnahme des auf Entzündungsfähigkeit zu prüfenden Stoffes dient, eintritt.

An dem herausragenden Ende des Thermometers ist die geringste etwa auftretende Temperaturerhöhung, und zwar gerade im Zentrum der Probe und dort, wo der zu prüfende Stoff zuerst mit dem Sauerstoff in Berührung kommt, abzulesen. Zur Füllung der Heizkammer genügen etwa 50 g Steinkohlen. Es können mit dem Heizapparat in den beiden parallel liegenden Röhren immer zwei Proben gleichzeitig geprüft werden.

Zur Ausführung eines Versuchs wird zuerst der mit etwa 2 l Petroleum gefüllte Kessel mit den drei Bunsenflammen erhitzt und aus abwärts gerichtetem Kühler das Petroleum bis zur gewünschten Temperatur ( $135^{\circ}$  oder  $150^{\circ}$ ) abdestilliert, dann der Kühler aufgerichtet und das Petroleum in schwachem Sieden erhalten. Das in das Innere des Kessels bis in das Petroleum reichende Thermometer muß dauernd die gewünschte Temperatur anzeigen. Inzwischen ist in die auf das längere Rohr aufgeschraubte Kammer, während das Thermometer die Öffnung des Eintrittsrohrs verschließt, die Probe eingefüllt, schwach festgedrückt und die vordere Öffnung locker mit dem Korke verschlossen worden. Man führt das Rohr in das Kesselrohr ein, zieht das Thermometer so weit heraus, daß seine Quecksilberkugel eben vor der Eintrittsöffnung zu liegen kommt; man kann an der Gradeinteilung vorher bestimmen, um wieviel das Thermometer vorwärts zu ziehen ist, so daß die während des Füllens in das enge Zuleitungsrohr eintauchende Quecksilberkugel genau vor die Öffnung zu liegen kommt.

Trotz der guten Wärmeleitung des Metalls würde es doch sehr lange dauern, bis die ganze Probe, zumal bei der schlechten Wärmeleitung der Steinkohlen, durch und durch die gewünschte Temperatur erreicht hätte, andererseits darf mit der Einleitung des Sauerstoffs nicht zu früh begonnen werden, vor allen Dingen nicht, bevor die Feuchtigkeit vertrieben ist. Solange die Kohle noch einigermaßen feucht ist, steigt die Temperatur nicht über  $100^{\circ}$ , wollte man in dieser, je nach dem Feuchtigkeitsgehalt längeren oder kürzeren Periode schon mit der Oxydation beginnen, so würde dabei auch eine unkontrollierbare Menge der Oxydationswärme für die Verdampfung des Wassers verbraucht werden und für die Erwärmung der Kohle verloren gehen. Man trocknet daher in einem langsamen Kohlensäurestrom und erreicht dadurch gleichzeitig eine schnellere Erwärmung ohne schon beginnende Oxydation.

Sobald das Thermometer in der Kohle auf etwa  $110$ — $115^{\circ}$ , wenn man bei  $135^{\circ}$  prüfen will, oder auf  $130$ — $135^{\circ}$ , wenn bei  $150^{\circ}$  geprüft werden soll, gestiegen ist, ersetzt man den Kohlensäurestrom durch Sauerstoff und liest nun die Temperaturen in bestimmten Zeiträumen, je nach Schnelligkeit der Erwärmung etwa alle 5—10 Minuten ab, Zeit und Temperatur wird notiert. Der Sauerstoffverbrauch ist auf etwa 2—3 l in der Stunde eingestellt. Die Temperaturen steigen mehr oder weniger schnell. Die Geschwindigkeit gibt schon einen Anhalt für die Entzündlichkeit. Man erreicht zunächst meist die Temperatur des Bades, dann aber langsamer oder schneller eine sehr verschiedene Höhe,

wobei die ganz unentzündlichen Kohlen dauernd unter Badtemperatur bleiben. Ist die Temperatur, zumal bei sehr entzündlichen Kohlen, in verhältnismäßig kurzer Zeit über die Temperatur des Bades gestiegen, und sieht man, daß sie stetig wächst, so wird der Sauerstoffstrom allmählich verstärkt. Es tritt dann gewöhnlich eine sehr lebhafte Temperatursteigerung ein, so daß man neben dem Apparat bleiben und mindestens alle fünf Minuten ablesen muß; ist die Temperatur auf etwa 180° gestiegen, dann erfolgt gewöhnlich unter rapidem Steigen des Thermometers nach kurzer Zeit Entzündung; der Sauerstoffstrom ist dann alsbald abzustellen und das Thermometer schnell herauszuziehen.

Nicht selten kommt es dabei zu kleinen Explosionen, wobei ein Teil der Kohle herausgeschleudert wird. Diese Explosionen beruhen offenbar auf denselben Vorgängen und zeigen ein Bild im Kleinen, wie Explosionen bei der Lagerung von Kohlen im geschlossenen Raume, z. B. in Kohlebunkern, zustande kommen können; es bildet sich ein kleiner Brandherd, die umliegende Kohle wird verkocht, die entweichenden brennbaren Gase verteilen sich im Raume, vermischen sich mit der Luft, bis ein explosives Gemisch entsteht, das sich an dem Brandneste entzündet. Diese Explosionen sind mit den früher beschriebenen Methanexplosionen<sup>3)</sup> nicht zu verwechseln.

In übersichtlicher Weise lassen sich die bei den Entzündungsversuchen gewonnenen Resultate graphisch darstellen, indem man die Zeit auf der Abszissen-, die Temperaturen auf der Ordinatenachse eines Koordinatensystems aufträgt (s. Tab. S. 1830).

Verfährt man genau nach der gegebenen Vorschrift, so kommt man für dieselbe Kohle immer zu demselben Bilde, jedoch nur, wenn man die Probe in Gestalt des gleichen feinen Pulvers, das die Maschen eines Siebes bestimmter Weite passiert hat, verwendet. Die Erwärmung verläuft um so schneller, und die Temperatur steigt um so höher, je feiner das Pulver ist, Entzündung wird selbst bei den entzündlichsten Kohlen nur mit feinem Pulver erzielt. Bei grobem, staubfreiem Pulver tritt unter Umständen wohl starke Erwärmung, aber nie Entzündung ein. Das bestätigt auch die in der Praxis gemachte Erfahrung, daß Kohlenbrände gewöhnlich nur an solchen Stellen beginnen, wo sich Kohlenstaub angehäuft hat.

Das von uns benutzte Kohlenpulver hatte immer ein Sieb von 144 Maschen auf das Quadratzentimeter passiert.

Schon nach dem Ergebnis des beschriebenen Versuchs lassen sich die Kohlen alsbald in die folgenden Klassen teilen:

1. Kohlen, die überhaupt nicht, d. h. weder bei 135°, noch bei 150° Temperaturerhöhung erfahren. Diese Kohlen können für Transport und Lagerung als vollkommen sicher gelten, und in der Tat hat sich von den uns zur Verfügung stehenden Kohlen, die Selbstentzündung bewirkt hatten, bei dieser Behandlung keine ganz indifferent gezeigt.

2. Kohlen, die sich zwar denen der Klasse 1 sehr ähnlich verhalten, die aber Temperaturerhöhung zeigen oder gar zur Entzündung kommen, wenn man die bei 135° Badtemperatur zwei Stun-

den mit Sauerstoff behandelte Kohle, ohne die Oxydation zu unterbrechen, auf 150° bringt. Diese Kohlen kommen, wenn man sie von Anfang an bei 150° wie beschrieben behandelt, nicht zur Entzündung, wohl aber übersteigen sie die Badtemperatur gewöhnlich um einige Grade, während die der Klasse 1 dauernd unter Badtemperatur bleiben.

3. Kohlen, die zunächst bei 135° und 150° nur geringe Temperaturerhöhung zeigen, wohl aber bei längerem Einleiten sich erwärmen, wenn man den Sauerstoffstrom mit der sich steigernden Temperatur verstärkt. Wenn man den Strom schließlich sehr lebhaft gehen läßt, so kann es unter Umständen gelingen, sie auch zur Entzündung zu bringen. Kohlen dieser Art müssen immerhin für Transport und Lagerung als gefährlich gelten. Sie werden allerdings in dieser Beziehung noch wesentlich übertroffen von der folgenden Klasse.

4. Kohlen, die schon bei 135° alsbald nach Zutritt des Sauerstoffs wesentliche und schnelle Temperaturerhöhung zeigen und dann meist in der ersten, spätestens aber in zwei Stunden sicher zur Entzündung kommen. Kohlen dieser Art müssen als ganz besonders zur Selbstentzündung neigend und gefährlich angesehen werden und sollten von langer Lagerung und weitem Transport, besonders nach Übersee, überhaupt ausgeschlossen werden.

Aus der großen Zahl von Steinkohlen, die von uns im Laufe der Jahre untersucht worden sind, wollen wir sechs, und zwar je eine der Klassen 1 und 2 und je zwei der Klassen 3 und 4 auswählen und an ihnen zu zeigen versuchen, ob und wiefern sie etwa in ihrer chemischen Zusammensetzung voneinander abweichen, und ob diese Zusammensetzung sich mit der größeren oder geringeren Selbstentzündlichkeit in Beziehung setzen läßt. Endlich soll festzustellen versucht werden, wie diese Kohlen sich unter dem Einfluß der atmosphärischen Luft durch Oxydation bei höherer Temperatur verändern, in der Annahme, daß diese schnell verlaufenden Veränderungen ähnlich und daher vergleichbar sein werden denjenigen, die beim Lagern an der Luft nur allmählich vor sich gehen.

#### Bezeichnung und Herkunft der sechs untersuchten Kohlen.

1. Englische Kohle von der Zeche „Nixon Navigation“ (Cardiff) gilt mit Recht als besonders gute, heizkräftige, für Transport und Lagerung gänzlich ungefährliche Schiffskohle.

2. Westfälische Kohle der Zeche „Germania“, ebenfalls eine sehr geschätzte, heizkräftige Schiffskohle, der Kohle 1 im allgemeinen ähnlich.

3. „Durham“, englischen Ursprungs, entstammt einer von der Feuerwehr eingelieferten Probe. Die Kohle soll sich nach etwa einjährigem Lagern auf einem hiesigen Werke von selbst entzündet haben.

4. „Johanna“, Kohle westfälischen Ursprungs, die sich im Bunker eines im Hafen liegenden Dampfers nach 14tägigem Lagern angeblich von selbst entzündet hat.

5. „Merrys“, aus dem Lancashire-Distrikt. Die für Kesselfeuерungs- und Haushaltungszwecke dienende Kohle wird seit 20 Jahren in großen Mengen in gewaschenem Zustande von einer hiesigen Firma gelagert, ohne daß je Selbsterwärmung, geschweige denn Selbstentzündung beobachtet worden

<sup>3)</sup> Siehe a. diese Z. 21, 1060 (1908).

|   | 1.<br>Nixon<br>Navigation<br>original<br>oxydiert | 2.<br>Germania<br>original<br>oxydiert | 3.<br>Durham<br>original<br>oxydiert | 4.<br>Bunkerkohle<br>original<br>oxydiert | 5.<br>Merrys<br>original<br>oxydiert | 6.<br>Schottische<br>original<br>oxydiert |
|---|---|--|--------------------------------------|---|--------------------------------------|---|
| 1. Feuchtigkeit im Wasserstoffstrom bei 105°  | 1,01  | —                                      | 1,13                                 | —   | 3,17                                 | —   |
| 2. Analyse der trocknen Kohlen:   |   |  |                                      |   | 2,45                                 | —   |
| a) Pyrit  | 0,18  | 0,07                                   | 0,29                                 | 0,19                                      | 1,70                                 | 0,95                                      |
| b) Sulfatschwefelsäure  | 0,12  | 0,10                                   | 0,07                                 | 0,15                                      | 0,70                                 | 1,50                                      |
| c) Andere Minerale  | 0,16  | 0,43                                   | 0,43                                 | 2,91                                      | 9,84                                 | 0,28                                      |
| d) Gesamtmineralstoffe  | 8,45  | 4,60                                   | 4,70                                 | 2,95                                      | 12,24                                | 11,88                                     |
| Elementaranalyse:   |   |  |                                      |   |                                      |   |
| Wasserstoff   | 4,59  | 3,54                                   | 4,36                                 | 8,57                                      | 4,65                                 | 5,25                                      |
| Kohlenstoff   | 86,19   | 81,81                                  | 85,76                                | 77,83                                     | 74,18                                | 63,88                                     |
| e) Organ. geb. Schwefel   | 0,90  | 1,01                                   | 1,16                                 | 1,12                                      | 2,98                                 | 0,69                                      |
| Stickstoff  | 0,85  | 0,84                                   | 1,42                                 | 1,19                                      | 1,41                                 | 1,65                                      |
| Sauerstoff  | 4,02  | 5,20                                   | 2,61                                 | 18,54                                     | 4,56                                 | 18,99                                     |
| f) Organische Stoffe  | 96,55   | 85,40                                  | 97,05                                | 87,76                                     | 88,17                                | 95,63                                     |
|   |   |  |                                      |   | 95,62                                | 98,80                                     |
|   |   |  |                                      |   | 92,78                                | 92,21                                     |
|   |   |  |                                      |   | 8,88                                 | 94,22                                     |
| Summe   | 100,00  | 100,00                                 | 100,00                               | 100,00                                    | 100,00                               | 100,00                                    |
| 3. Gewichtsverhältnis der trocknen Originalkohle zur oxydierten Teile der ursprünglichen Kohle auf 100 T. org. Stoffe | 100,00 : 100,00                                   | 100,00 : 106,04                        | 100,00 : 108,01                      | 100,00 : 107,54                           | 100,00 : 105,53                      | 100,00 : 107,12                           |
| 4. Organ. Teil der oxydierten Kohle auf 100 T. org. Stoffe  | 100,00 : 104,00                                   | 100,00 : 108,80                        | 100,00 : 108,10                      | 100,00 : 107,90                           | 100,00 : 105,90                      | 100,00 : 107,70                           |
| 5. Elementaranalyse des org. Teils:   |   |  |                                      |   |                                      |   |
| Wasserstoff   | 4,76  | 3,86                                   | 4,58                                 | 4,00                                      | 5,47                                 | 8,90                                      |
| Kohlenstoff   | 89,27   | 88,19                                  | 89,98                                | 87,08                                     | 84,58                                | 79,04                                     |
| Schwefel  | 1,01  | 1,08                                   | 1,22                                 | 1,32                                      | 1,46                                 | 1,80                                      |
| Stickstoff  | 0,88  | 0,90                                   | 1,00                                 | 1,28                                      | 1,81                                 | 1,12                                      |
| Sauerstoff  | 4,08  | 8,97                                   | 2,62                                 | 15,17                                     | 5,19                                 | 23,51                                     |
|   |   |  |                                      |   | 6,62                                 | 21,54                                     |
|   |   |  |                                      |   | 11,89                                | 24,29                                     |
| Summe   | 100,00  | 104,00                                 | 100,00                               | 108,80                                    | 100,00                               | 107,90                                    |
| 6. Veränderungen bei der Oxydation:   |   |  |                                      |   |                                      |   |
| Abnahme von —   |   |  |                                      |   |                                      |   |
| Wasserstoff   | 0,90  | 0,58                                   | 1,68                                 | 1,57                                      | 0,95                                 | 1,24                                      |
| Kohlenstoff   | 0,98  | 2,95                                   | 5,49                                 | 4,97                                      | 4,83                                 | 6,23                                      |
| Zunahme von + Sauerstoff  | 4,59  | 12,66                                  | 18,52                                | 14,92                                     | 12,40                                | 14,90                                     |
| 7. Heizwert, kalorimetrisch bestimmt  |   |  |                                      |   |                                      |   |
| " nach Dulon berechnet (einschl. Pyrit)   | 7889  | 7216                                   | 7775                                 | 6706                                      | 6839                                 | 6833                                      |
| " des Pyrits  | 8082  | 7360                                   | 8029                                 | 5   | 6845                                 | 5804                                      |
|   | 5   | 2                                      | 5                                    | 45  | 28                                   | 3   |
| 8. Feuchtigkeit im H-Strom bei 105°   | 1,01%   | —                                      | 1,13%                                | —   | 3,77%                                | —   |
| " " " Trockenbehältnis 2 Std. bei 10°   | 0,67%   | —                                      | 0,80%                                | —   | 2,49%                                | —   |
| 9. " " " Feuchtigkeitsdifferenz im H-Strom bei 105°   | 0,34%   | —                                      | 0,33%                                | —   | 0,68%                                | —   |
| 10. Differenz der Feuchtigkeitsbestimmungen   |   |  |                                      |   | 0,57%                                | —   |
| 11. Disponibler Wasserstoff berechnet aus 5   | 4,25%   | 2,74%                                  | 4,25%                                | 2,10%                                     | 4,65%                                | 0,68%                                     |
| 12. Koksausbeute  | 86,95%  | 86,08%                                 | 76,95%                               | 76,76%                                    | 66,95%                               | 65,88%                                    |
| 13. Feinkoks  | 88,46%  | 81,41%                                 | 72,16%                               | 78,71%                                    | 56,40%                               | 53,05%                                    |
| 14. Flüchtige Bestandteile außer Wasser   | 12,93%  | 18,92%                                 | 21,92%                               | 28,98%                                    | 38,02%                               | 35,95%                                    |
| 15. Flächenabsorption der getrockneten Kohlen   | 1,08%   | 1,71%                                  | 1,00%                                | 2,08%                                     | 2,04%                                | 4,97%                                     |
| 16. Im Wasser lösliche Minerale   |   |  |                                      |   | 2,06%                                | 3,93%                                     |
| 17. Ferrosilizat, berechnet aus dem wasserlöslichen Eisen   | 0,15  | 0,18                                   | 0,20%                                | 0,98%                                     | 2,25%                                | 0,32%                                     |
| 18. Jodzahl nach Hüb  |   |  |                                      |   | 0,21                                 | 0,82                                      |
| 19. M. a. m. e. n. e. Z. der lufttrocknen Kohle   |   |  |                                      |   | 0,82                                 | 0,87                                      |
| 20. Humusz. " " im H-Strom getrockn. Kohle  |   |  |                                      |   | 0,88                                 | 1,34                                      |
| 21. Pyridinextrakt  |   |  |                                      |   | 5,06%                                | 4,82%                                     |
| 22. Bröcklichkeit   |   |  |                                      |   | 0,54                                 | 0,89                                      |
|   |   |  |                                      |   |                                      |   |
| Summe   | 15,08   | 5,61                                   | Spur                                 | 0,05%                                     | Spur                                 | 0,13%                                     |
|   | 14,90   | 10,57                                  | 20,56                                | 35,06                                     | 18,07                                | 24,49                                     |
|   | —   | 15                                     | —                                    | 16  | —                                    | 14,96                                     |
|   | 0,3   | 14                                     | —                                    | 16  | —                                    | 270                                       |
|   | 0,36%   | 8,85%                                  | 48%                                  | 5,98%                                     | 11                                   | —   |
|   |   |  |                                      |   | 21                                   | 210                                       |
|   |   |  |                                      |   | 80                                   | —   |
|   |   |  |                                      |   | 38                                   | —   |
|   |   |  |                                      |   | 14,85%                               | 14,85%                                    |
|   |   |  |                                      |   | —                                    | 5,28%                                     |
|   |   |  |                                      |   |                                      |   |

wäre. Im September v. J. kam sie unerwartet zum Brennen.

6. Schottische Kohle, die einen Brand in einem hiesigen Speicher veranlaßte. Sie war über 10 m hoch aufgeschichtet und hatte sich nach zwei Monaten im Sommer von selbst entzündet.

Die umstehenden Diagramme geben ein Bild über das Verhalten dieser sechs Kohlen im Sauerstoffstrom bei 135 und 150°; nach diesem Verhalten sind sie geordnet.

Kohle 1 erreicht nach drei Stunden weder bei 135°, noch bei 150° Badtemperatur, gehört demnach der Klasse 1 an.

Kohle 2 bleibt bei 135° ebenfalls unter Badtemperatur, bei 150° steigt sie wenige Grade darüber. Da sie jedoch nach zweistündiger Vorbehandlung bei 135° mit Sauerstoff bei 150° zum Brennen gebracht wird, gehört sie der Klasse 2 an.

Kohle 3 und 4 zeigen sowohl bei 135° wie bei 150° geringe Temperatursteigerung, die aber in den ersten beiden Stunden gewöhnlich nicht zur Entzündung führt. Setzt man das Einleiten von Sauerstoff jedoch länger fort, oder verstärkt man den Strom sehr sorgsam im Verhältnis mit der steigenden Temperatur und läßt ihn schließlich sehr heftig gehen, dann gelingt es zuweilen, sie zur Entzündung zu bringen. Die Probe 4 scheint bei dieser Behandlung leichter beim Erwärmen auf 135°, als bei 150° zu brennen, Kohle 3 dagegen konnte wohl bei 150°, nicht aber bei 135° zur Entzündung gebracht werden.

Kohle 5 und 6 zeigen sowohl bei 135° wie bei 150° schnelle Temperaturerhöhung, sie kommen immer, wenn man den Sauerstoffstrom entsprechend verstärkt, schnell und sicher innerhalb 1 Stunde zur Entzündung; sie gehören demnach zur Klasse 4.

Es ist eine alte, oft gemachte Erfahrung, daß feucht ins Lager gebrachte oder z. B. durch un dichte Stellen im Dach von Lagerschuppen u. dgl. an einzelnen Punkten feucht gewordene Kohlen gerade hier leicht zur Entzündung kommen. Das steht mit der Ansicht im Einklange, daß die erste Erwärmung, die dann die weitere Sauerstoffaufnahme fördert, durch Gasadsorption entsteht und gefördert wird, denn, indem die Kohle beim Befeuften oder dem darauffolgenden Trocknen — in großen Haufen werden die nassen Stellen ihre Feuchtigkeit leicht an die weniger feuchte Umgebung abgeben — das adsorbierte Gas verliert<sup>4)</sup>, wird sie, einigermaßen getrocknet, erst recht befähigt sein, neues Gas (Sauerstoff) aufzunehmen. Durch die damit verbundene Erwärmung wird die Sauerstoffaufnahme und damit wieder die Erwärmung gefördert, bis schließlich die nötige Temperatur für die Entzündung erreicht ist.

Daß die Entzündlichkeit der Kohlen durch Befeuften gesteigert wird, haben wir auch in unserem Apparat feststellen können. Die fein gepulverten Proben wurden mit Wasser verrührt, bis sie vollkommen benetzt waren, dann wurde an der Saugpumpe das überschüssige Wasser abgesaugt und die gleichmäßig nasse Kohle, wie früher beschrieben, in den Apparat eingefüllt. Die feuchte Kohle läßt sich leichter einfüllen, weil sie etwas zu-

sammenbackt, man kann auch das Thermometer hin und her schieben, ohne daß die Kohle nachfällt. Es wird dann weiter bei 135° Badtemperatur im Kohlensäurestrom getrocknet und, wenn die Temperatur auf etwa 120° gestiegen ist, die Kohlensäure durch Sauerstoff ersetzt.

Die Kohle 1 (Nixon Navigation) zeigte bei 135° und bei 150°, feucht und trocken, keinen Unterschied, die Badtemperatur wurde nie überschritten, auch nicht, als man die einige Stunden bei 135° und 150° mit Sauerstoff behandelten Proben herausnahm und von neuem befeuchtete.

Die Kohle 2 (Germania) erhob sich bei 135° trocken gar nicht, feucht ganz wenig über Badtemperatur, wurden jedoch beide Proben nach zwei Stunden bei 135° ohne Unterbrechung auf 150° erwärmt, so brannten nach dieser Vorbehandlung beide Kohlen zu gleicher Zeit innerhalb der ersten Stunde. Zwei neue Proben, wieder feucht und trocken, wurden jetzt ohne Vorbehandlung sofort auf 150° gebracht, die trockne Probe stieg kaum über Badtemperatur, die feuchte kam, nachdem sie Badtemperatur erreicht hatte, in etwa 40 Minuten zur Entzündung.

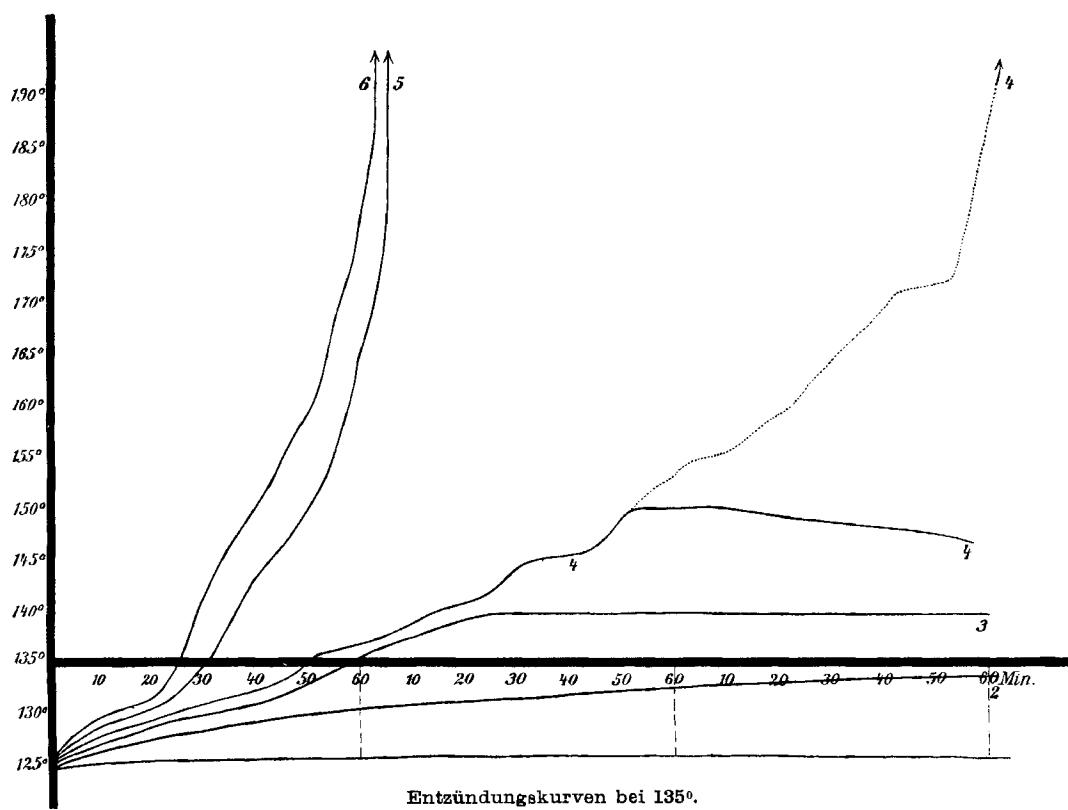
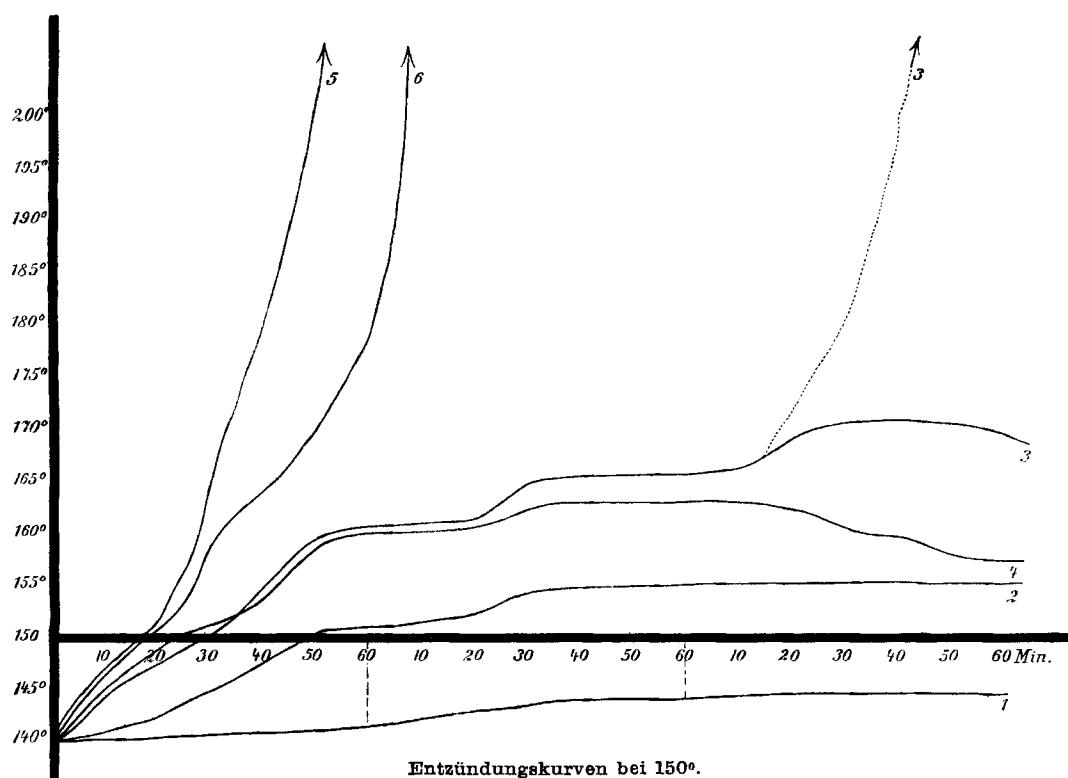
Kohle 3 (Durham). Bei 135° bleibt die trockne Kohle unter Badtemperatur, die angefeuchtete steigt in drei Stunden in maximo 17° darüber. Die so vorbehandelten Kohlen, ohne zu unterbrechen, auf 150° gebracht, brannten beide nach kurzer Zeit. Wurde die ursprüngliche Kohle, trocken und feucht, sofort, d. h. ohne Vorbehandlung auf 150° gebracht, so brannte die feuchte Probe leicht und schnell nach 10 Minuten, die trockne gar nicht oder erst nach mehr als einer Stunde und nur, wenn der Sauerstoffstrom sehr sorgfältig der Erwärmung angepaßt und schließlich sehr verstärkt wurde.

Die Probe 4 (Johanna) verhielt sich im allgemeinen ähnlich wie 3, doch reichte das Material nicht mehr aus, die Versuche öfter zu wiederholen.

Die schon trocken leicht bei 135° und 150° zur Entzündung zu bringenden Proben 5 und 6 zeigen nach dem Befeuften erhöhte Entzündlichkeit auch in der Beziehung, daß nicht nur feines Pulver, sondern auch staubfreie Stücke von Linsen- bis Erbsengröße, die nicht befeuchtet bei 150° wohl einige Temperaturerhöhung, aber nie Entzündung gezeigt hatten, vorher befeuchtet zum Brennen kamen.

Soll eine Kohle in dem beschriebenen Apparat auf ihre Entzündlichkeit geprüft werden, so wird man zuerst zwei Proben bei 135°, die eine trocken, die andere feucht, mit Sauerstoff behandeln: brennen beide Proben leicht und schnell, so gehört die Kohle der Klasse 4 an. Zeigt keine der beiden Proben bei 135° wesentliche Temperaturerhöhung, so steigert man nach zwei Stunden die Temperatur ohne weiterzufeuern auf 150°, tritt auch jetzt keine Temperaturerhöhung ein: Klasse 1. Brennen jedoch beide Proben, so werden die Röhren entleert und zwei neue Proben eingefüllt, die eine trocken, die andere angefeuchtet und dann in das schon auf 150° erwärmte Bad geschoben. Nachdem das Wasser im Kohlensäurestrom verjagt ist, wird die Kohlensäure durch Sauerstoff ersetzt; steigt dann die trockne Probe auch jetzt kaum über Badtemperatur, während man die angefeuchtete zum Brennen bringt, so gehört die Kohle der Klasse 2 an. Ist

<sup>4)</sup> Siehe darüber auch Mitteilg. 1, diese Z. 21, 1063 (1908).



jedoch auch die trockne Kohle bei dem letzten Versuche, wenn auch nur schwierig und nach langer Zeit und durch sorgfältiges Abstimmen des Sauerstoffstroms entzündet werden, oder hat die Probe wenigstens eine deutliche Erhöhung über Badtemperatur erreicht, so gehört die Kohle zur Klasse 3.

Schreiten wir nun, nachdem wir auf dieser Grundlage unsere sechs Kohlen in bezug auf ihre Entzündlichkeit, wie schon angegeben, klassifiziert haben — sie sind danach geordnet (s. Tab.) —, zur Beantwortung der Frage, ob die chemische Zusammensetzung mit der größeren oder geringeren Entzündlichkeit in Beziehung gesetzt werden kann. Hierbei muß nicht nur der organische Teil, sondern auch der mineralische Teil ins Auge gefaßt werden, im besonderen der Pyrit, da ihm noch immer von mancher Seite die Schuld für die Selbstentzündlichkeit zugeschoben wird. Man darf aber den anorganischen Teil der Steinkohle nicht ohne weiteres, wie das bisher ausschließlich geschehen ist, mit den Aschebestandteilen identifizieren, denn bei der Veraschung treten wesentliche Veränderungen ein. Nur diejenigen anorganischen Bestandteile können für eine Mitwirkung bei der Selbstentzündung verantwortlich gemacht werden, die in der ursprünglichen Kohle vorhanden waren, nicht aber die, die sich erst beim Veraschen bilden. So verbrennt der vorhandene Pyrit zu Eisenoxyd, das wechselnde Mengen von Schwefelsäure zurückhält, kohlen-saurer Kalk kann in Ätzkalk oder in Sulfat übergehen, die dazu nötige Schwefelsäure kann aus Schwefel ursprünglich organischer Bindung oder auch aus dem Pyrit herrühren u. a. m.

Von den anorganischen Bestandteilen haben für uns Bedeutung 1. die Feuchtigkeit, 2. der Pyrit, 3. die in Salzsäure lösliche, in Form von Sulfaten des Eisens, Kalks usw. schon in der Kohle vorhandene „Sulfatschwefelsäure“ und 4. der aus „anderen Mineralstoffen“ (Eisenoxyd, Tonerde, Kalk, Magnesia, Kiesel-säure usw.) bestehende, uns im einzelnen aber nicht weiter interessierende Rest.

Der Feuchtigkeitsgehalt, <sup>14a)</sup> der Kohle wird am besten durch Trocknen im Wasserstoffstrom bei 100° bestimmt, Gewichtsverlust der Kohle und Gewichtszunahme eines vorgelegten Chlorcalcium-rohrs stimmen genau überein. Denselben Wert erhält man auch durch Trocknen im Exsiccator über Phosphorperoxyd, es sind aber 5—6 Tage erforderlich, um zu konstantem Gewicht zu gelangen. Ganz unzulässig ist das in der technischen Analyse vorgeschriebene Trocknen im Trockenschrank bei 105—110°, weil unter diesen Umständen die durch Gewichtsvermehrung sich äußernde Oxydation schon sehr merklich wird. Auch im Kohlensäurestrom kann das Trocknen nicht vorgenommen werden, da die Kohle Kohlensäure zurückhält; diese Kohlensäure wird bei Behandlung der Kohle im Wasserstoffstrom bei 100° wieder abgegeben.

Um den Pyrit, 2a, zu bestimmen, wird von dem in der Asche gefundenen Gesamteisen das in der ursprünglichen Kohle in Salzsäure löslich gewesene Eisen abgezogen, man erhält so, da Pyrit in Salzsäure unlöslich ist, alle sonst aber etwa in

<sup>4a)</sup> Diese wie die folgenden Zahlen im Text beziehen sich auf die Tabelle (s. d.).

der Kohle vorhandenen Eisenverbindungen löslich sind, das „Pyriteisen“, aus dem sich dann der Pyrit berechnet.

Die „Sulfatschwefelsäure“, 2b, ist nötig, um den in der Kohle in organischer Bindung vorhandenen „organischen Schwefel“, 2e, zu berechnen, denn man erhält seine Menge aus dem Gesamtschwefel, von dem man den aus der „Sulfatschwefelsäure“ berechneten „Sulfatschwefel“ und den aus dem Pyrit berechneten „Pyritschwefel“ abzieht. Die anderen Mineralstoffe, 2c, erhält man, wenn man von der Asche die in ihr enthaltene Schwefelsäure als SO<sub>3</sub> und das Pyriteisen als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abzieht.

Die Summe von 2a, b u. c gibt uns 2d den gesamten anorganischen und die Differenz von 100, 2f, den organischen Teil der Kohle, der aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff besteht.

Wasserstoff, Kohlenstoff, Gesamtschwefel und Asche wird nach der Methode der vereinfachten Elementaranalyse<sup>5)</sup> gefunden, der Stickstoff nach Kjeldahl, der Sauerstoff durch Differenz. Der Schwefel findet sich zum Teil in dem vorgelegten Bleisuperoxyd, zum Teil in der Asche als Sulfat. Hier, wie man wohl früher tat, einen flüchtigen und einen nichtflüchtigen Schwefel zu unterscheiden, hat keinen Wert, da es, wie schon erwähnt, von äußeren Umständen abhängt, wieviel Schwefel in der Asche als Sulfat zurückbleibt. Unter Umständen kann sich sogar in der Asche weniger Sulfat vorfinden, als in der ursprünglichen Kohle, nämlich dann, wenn das schon in der Kohle vorhanden gewesene basische Ferrisulfat beim Glühen Schwefelsäure verliert.

Um zu erfahren, ob und welche durch die Analyse feststellbaren Veränderungen bei der Oxydation eintreten, mußten der Zusammensetzung unserer 6 Kohlen in ursprünglicher Beschaffenheit die Zusammensetzung aus ihnen erhalten oxydierter Kohle gegenüber gestellt werden.

Die Oxydation der Steinkohle, die in einer Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlenstoff und Wasserstoff in Gestalt von Kohlensäure und Wasser besteht, verläuft, wie schon Richter<sup>6)</sup> gezeigt hat, bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, schneller schon bei 100—105°, wie sich auch aus dem Gewichtsunterschiede, 10, der im Wasserstoffstrom und an der Luft getrockneten Kohle ergibt.

Mit steigender Erwärmung wird nicht nur die Geschwindigkeit gesteigert, es werden auch andere organische Verbindungen, z. B. solche, die die Jodoformreaktion geben, auch Essigsäure abgespalten, es ließ sich auch die Bildung schwefelhaltiger, flüchtiger Verbindungen nachweisen, dagegen konnte weder Kohlenoxyd, noch Methan oder ähnliche Kohlenwasserstoffe gefunden werden.

Wir haben diese Oxydationsvorgänge in den verschiedensten Kohlen bei verschiedenen Temperaturen verfolgt, wollen aber davon absehen, die gewonnenen und in Tabellenform zusammen-

<sup>5)</sup> Siehe M. Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, Otto Meißners Verlag, Hamburg 1906.

<sup>6)</sup> Dinglers Polytechn. Journ. 1870, 315 ff.

gestellten Resultate hier zu veröffentlichen, weil sie zuviel Raum beanspruchen und in mancher Beziehung noch der Erweiterung bedürfen. Für jetzt genügt es anzuführen, daß man es bei der Oxydation höchst wahrscheinlich mit mindestens zwei unabhängig nebeneinander verlaufenden Vorgängen zu tun hat, nämlich einer unmittelbaren Sauerstoffaufnahme und einer Abspaltung von Kohlenstoff und Wasserstoff als Kohlensäure und Wasser. Der erste Vorgang bedingt eine Gewichtszunahme der Kohle, die anderen beiden eine Gewichtsabnahme, die Differenz beider gibt, da die Sauerstoffaufnahme überwiegt, die wirkliche Gewichtszunahme. Die eigentliche Sauerstoffaufnahme ist im Anfang am größten z. B. bei einer englischen Kohle bei  $100^{\circ}$  in 24 Stunden in den ersten Tagen zwischen 3—4%, sinkt dann nach 4 Tagen auf 1—2% und beträgt dann nach 14 Tagen täglich nur noch etwa 0,5%. Ähnlich steht es mit der Wasserstoffabspaltung, während die Kohlenstoffabspaltung, wenigstens solange unsere Versuche fortgesetzt wurden (14 Tage), nicht merklich abnahm.

Was das Gewicht der Kohle selbst betrifft, so zeigt sich zuerst starke, allmählich schwächer werdende Gewichtszunahme, bis ein Höhepunkt erreicht ist, und dann tritt sehr langsame Gewichtsabnahme ein. Die organische Substanz strebt dabei einer gewissen, bei allen Kohlen gleichen oder ähnlichen Zusammensetzung zu, während sich in großer Menge Humussäuren bilden. Um festzustellen, ob die Geschwindigkeit und Energie und Art des Oxydationsvorganges im Zusammenhange mit der Entzündlichkeit steht, mußten wir unsere Kohlen einer gleichmäßigen Oxydation unterwerfen, die bis zu einer deutlichen Änderung der Kohlensubstanz fortzusetzen war. Wir wählten dazu eine Oxydation der feinen Kohlepulver in offenen Gefäßen bei möglichst starker Erwärmung, aber so, daß noch keine Entzündung zu befürchten war, indem wir die Temperatur in den ersten Tagen auf etwa  $130^{\circ}$  hielten und dann erst allmählich auf  $140$ — $150^{\circ}$  steigerten. Die Oxydation wurde 10 Tage fortgesetzt und dann die oxydierten Kohlen in gleicher Art analysiert wie die ursprünglichen.

In unserer Tabelle finden wir unter 3, wieviel Gramm oxydierte Kohle aus 100 g der ursprünglichen, und in Reihe 4. berechnet, wieviel aus 100 T. reiner Kohlensubstanz oxydierte Kohlensubstanz entstanden ist, unter der Annahme, mit der man einen merklichen Fehler kaum begehen wird, daß die Gewichtszunahme ausschließlich durch Veränderung des organischen Teils bedingt wird. Unter 5. finden wir, nach der Elementaranalyse berechnet, wie diese ursprüngliche Kohlensubstanz in 100 T. und die oxydierte in der gefundenen erhöhten Gewichtsmenge zusammengesetzt ist, so daß die Differenzen in der Menge der einzelnen Elemente, siehe 6., über die Größe der stattgefundenen Veränderungen Aufschluß geben.

Bei langem Lagern der Steinkohlen an der Luft treten bekanntlich ebenfalls Veränderungen ein, die sich weniger auf das Gewicht, als auf die Zusammensetzung beziehen, indem die Heizkraft der Kohle zurückgeht. Wir werden kaum fehl gehen, wenn wir annehmen, daß sich hierbei mit dem Sauerstoff der Luft ähnliche Oxydationsvorgänge, wenn auch viel langsamer, abspielen, wie wir sie bei höherer Tem-

peratur beobachtet haben. Es schien uns daher angezeigt, auch den Heizwert der ursprünglichen und oxydierten Kohlen zu bestimmen und in unsere Tabelle 7. aufzunehmen. Den gefundenen sind die aus der Elementaranalyse berechneten Werte beigefügt.

In der folgenden Reihe 8. führen wir noch einmal den Feuchtigkeitsgehalt der ursprünglichen Kohle, gefunden durch Trocknen im Wasserstoffstrom, an, darunter 9. die Zahlen, die man nach der alten Methode, Trocknen bei  $110^{\circ}$  im Trockenschrank, erhalten hat; die Unterschiede 10. zeigen, wie groß die Veränderung durch Sauerstoffaufnahme und Kohlenstoff- und Wasserstoffabgabe schon im Laufe von zwei Stunden ist. Über quantitative Versuche dieser und ähnlicher Art soll an anderer Stelle später berichtet werden.

In der nächsten Reihe 11. folgt der sogen. „disponible“ Wasserstoff, d. h. der Wasserstoff, der überbleibt, wenn man den vorhandenen Sauerstoff ausschließlich als zur Oxydation von Wasserstoff verbraucht ansieht, es folgen Koks ausbeuten 12., Reinkoks 13., und daraus berechnet die bei der Verkokung flüchtigen Bestandteile ohne Wasser 14. Die nächste Reihe 15. gibt die „Flächenabsorption“, d. i. die fast ausschließlich auf Hygroskopizität beruhende Gewichtszunahme bei langem Stehen an der Luft. Um festzustellen, ob diese Flächenabsorption auf die organischen Bestandteile oder auf etwa vorhandene hygroskopische Mineralbestandteile zurückzuführen ist, wurde die Menge der mit heißem Wasser aussiezbaren Mineralstoffe 16. bestimmt. Da einige dieser Auszüge stark eisenhaltig waren, wurde auch das Eisen ausgefällt, als Eisenoxyd gewogen, aber auf Ferrosulfat berechnet 17., weil es offenbar in dieser Form vorhanden ist.

Schon früher z. B. von Ferdinand Fischer ist die Meinung ausgesprochen worden, daß die Sauerstoffaufnahme der Steinkohle, ähnlich wie bei den trocknenden Ölen, auf ungesättigte Verbindungen zurückzuführen sei. Tatsächlich ist von ihm auf Grund dieser Annahme die schon erwähnte Bromaufnahme durch feingepulverte Steinkohle aus wässriger Bromlösung als Maßstab für die Selbstentzündlichkeit vorgeschlagen worden. Der Gedanke lag nahe, die bei der Fettanalyse zur Bestimmung ungesättigter Verbindungen üblichen Methoden auf die Steinkohle zu übertragen. Die Jodaufnahme nach Hübtl läßt sich, wie schon Julius Hartsch<sup>7)</sup> gezeigt hat, mit fein gepulverter Steinkohle sehr wohl bestimmen.

Wir sind dabei einfacher wie folgt verfahren: 1 g fein gepulverte Kohle wird mit 25—50 ccm der vorgeschriebenen alkoholischen Jod- und Quecksilberchloridlösung übergossen und nach 24 Stunden, nachdem man mit 10%iger Jodkaliumlösung auf 100 aufgefüllt hat, in 50 ccm, die von der klar abgesetzten Flüssigkeit abpipettiert werden, das Jod zurücktitriert. Ein Chloroformzusatz ist überflüssig. Die „Jodzahl“ ist von der Feinheit des Kohlenpulvers abhängig, es muß daher stets Pulver gleichen Feinheitsgrades benutzt werden, man kommt dann für dieselben Kohlen immer zu anähernd denselben Werten, so daß sie für die ver-

schiedenen Kohlen sehr wohl vergleichbar sind, 18. Mit Chloroformzusatz fallen die Zahlen etwas höher aus, wir haben ohne Chloroform gearbeitet.

Die *Mauméne* sche Zahl, d. h. die Temperaturerhöhung durch konz. Schwefelsäure wurde in üblicher Weise mit 3 g der ursprünglichen und ebenso mit 3 g im Wasserstoffstrom getrockneter Kohle und 10 ccm konz. Schwefelsäure ausgeführt, 19. —

Die schon beschriebene Bildung von Humussäuren bei der Oxydation steht ebenfalls mit der Entzündlichkeit im Zusammenhang. Um einen Maßstab für die Menge der in einer bestimmten Zeit gebildeten Humussäuren zu haben, wurde immer die gleiche Menge oxydierter Kohle (0,5 g) mit der gleichen Menge, nämlich 5 ccm 20%iger Kalilauge übergossen, einmal aufgekocht und dann auf 20 ccm aufgefüllt. Die dunkel, meist schwarzbraun gefärbte Flüssigkeit mit einer aus Kasseler Braun hergestellten Standardlösung derart verglichen, daß man, wenn das Extrakt heller war, zu 10 ccm Wasser von der Standardlösung und, wenn das Extrakt dunkler war, zu 10 ccm Extrakt umgekehrt Wasser bis zur gleichen Färbung hinzugab; wir nennen dann „Humuszahl“, 20., diejenige Zahl, die uns angibt, wieviel ccm der Standardlösung im Humusgehalte gleich ist 10 ccm des Extrakts. Wenn also z. B. zu 10 ccm Wasser 3,2 ccm Standardlösung hinzugefügt werden mußten, um gleiche Färbung mit dem Extrakte der „Germania“-Kohle zu bekommen, so entsprechen die 13,2 ccm der erhaltenen Lösung 3,2 ccm Extrakt, folglich 10 ccm 2,4 ccm. 2,4 ist die „Humuszahl“. Müssen umgekehrt wie bei der schottischen Kohle zu 10 ccm Extrakt 26 ccm Wasser gegeben werden, so sind die erhaltenen 36 ccm im Humusgehalte gleich 10 ccm Extrakt, und die „Humuszahl“ ist 36.

Diese Zahl hat natürlich nur relativen Wert, da sie von dem Gehalte des verwendeten Kasseler Brauns an Humussäuren abhängig ist; zu wirklich genauen, allgemein vergleichbaren Zahlen kann man jedoch kommen, wenn man als Standardlösung eine Lösung reiner Steinkohlenhumussäure von bekannter Konzentration verwendet. Unsere Standardlösung hatte die gleiche Färbung, wie eine Lösung, die im Liter 0,4 g reine Humussäure enthält. Über Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Humussäuren soll später berichtet werden.

Wir haben schon vor einer Reihe von Jahren die Beobachtung gemacht, daß gewisse organische Lösungsmittel aus Steinkohlen, je nach deren Beschaffenheit, wechselnde Mengen organischer Stoffe auflösen, verd. Lösungen zeigen meist starke grünlich-gelbe Fluorescenz, konzentrierte sind dunkelbraun bis schwarz gefärbt. Als Lösungsmittel haben wir verwendet: Benzol, Toluol, Xylol, Anilin, Chloroform, Äther u. a. Das Herauslösen geht nur sehr langsam von statthen, am besten noch im Wasserbade in Druckflaschen oder bei den höher siedenden Flüssigkeiten durch Kochen am Rückflußkühler; die Kohlen sind vorher im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom zu trocknen. Je mehr extrahiert ist, desto spröder wird die Kohle, so daß sie sich immer leichter pulverisieren läßt und für das Lösungsmittel zugänglicher wird. Man kann schließlich im Soxhlet zu Ende extrahieren. Anfangs geht das

nicht, weil die Kohle sich aufbläht und dem Lösungsmittel das Eindringen nur unvollkommen gestattet. Eine vollständige Extraktion nimmt sehr lange Zeit in Anspruch.

Die Menge der mit diesen organischen Lösungsmitteln ausziehbaren Bestandteile scheint ebenfalls mit der Selbstentzündlichkeit in Beziehung zu stehen.

In jüngster Zeit ist von verschiedenen Seiten darauf aufmerksam gemacht worden, daß Pyridin sehr erhebliche Mengen organischer Stoffe aus Steinkohlen zu extrahieren vermag; tatsächlich löst das Pyridin mehr und leichter heraus, als die andern genannten Stoffe, vielleicht mit Ausnahme des Anilins. Sollen die Extrakte weiter untersucht werden, so eignet sich das Pyridin dazu weniger, weil es sich, auch wenn man das gewonnene Extrakt durch andere Lösungsmittel noch weiter in Fraktionen zu zerlegen versucht, nur auf umständliche Weise wieder vollständig entfernen läßt. Für die Extraktion ist offenbar die basische Eigenschaft des Pyridins und Anilins von Bedeutung, das wird auch dadurch bestätigt, daß ebenso wie diese auch verd. alkoholisches Alkali sich als ausgezeichnetes Lösungsmittel bewährt hat. Über die Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Extrakte soll an anderer Stelle berichtet werden, hier sei nur angeführt, daß sie außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch Schwefel und Stickstoff enthalten.

Das Pyridin ist jedoch sehr bequem, wenn man die Menge des Löslichen in verschiedenen Kohlen zum Vergleich bestimmen will. Zu dem Ende haben wir immer je 5 g fein gepulverte Kohle, die ein Sieb von 144 Maschen auf 1 qcm passiert hatte, mit 50 ccm Pyridin am Steigrohr einige Minuten aufgekocht, nach dem Erkalten filtriert, von dem Filterte 10 ccm entsprechend 1 g Kohle in ein flaches Wägegläschchen nach Bunte gebracht und eine Anzahl dieser in den bekannten Vakuumdestillationsapparat aus Porzellan mit aufgeschliffener Glasglocke gestellt. Das Pyridin wird im Vakuum abdestilliert. Um sich von der Flüchtigkeit der verwendeten Pyridins zu überzeugen, wurde auch gleichzeitig ein blinder Versuch mit derselben Menge durchgeführt. Nach Beendigung der Destillation stellt man die offenen Wägegläschchen noch einige Zeit über Schwefelsäure in den Exsiccator, wägt dann zurück. Das Pyridinextrakt nach Abzug des im blinden Versuch gefundenen ist in unserer Tabelle in Prozenten des organischen Teils der Kohlen aufgeführt, 21.

Aus unseren Versuchen über die Entzündlichkeit geht hervor, daß außer der chemischen Beschaffenheit der Kohle und der Feuchtigkeit noch ein dritter Faktor von großer Bedeutung ist. Eine Kohle gerät bei der Oxydation um so leichter auf höhere Temperatur und schließlich zur Entzündung, je feiner sie gepulvert ist. Eine Kohle wird daher in Wirklichkeit um so mehr zur Selbstentzündung neigen, je spröder und zerbrechlicher sie ist, je leichter sie durch Stoß, Schlag oder Wurf zu Pulver zerfällt. Schon beim Zerkleinern der Kohlenproben für die Entzündungsversuche merkt man, daß die Festigkeit in sehr weiten Grenzen schwankt; es gibt Kohlen, die dem Zerkleinern einen großen Widerstand entgegensetzen, und andere, die bei dem geringsten Stoß oder Schlag zerfallen. Das ist

natürlich von der größten Bedeutung, denn eine harte Kohle der Klasse 4, wie z. B. die Kohle 5 „Merrys“, wird in Wirklichkeit, sofern sie sachgemäß behandelt wird, bei Lagerung und Transport weniger Gefahr bieten, als eine sehr bröcklige der Klasse 3.

Um über die Festigkeit einen Maßstab zu gewinnen, haben wir je 1 kg Kohle in abgesiebten Stücken etwa von Walnußgröße in eine Porzellankugelnöhle, Höhe des Gefäßes 170 mm, Durchmesser 180 mm, mit 60 Porzellankugeln von etwa 30 mm Durchmesser, Gewicht etwa 40 g, zwei Stunden gemahlen, die Zahl der Umdrehungen in der Minute betrug etwa 25.

Danach wurde der gesamte Inhalt durch ein Sieb von 144 Maschen auf den qcm abgesiebt und das Pulver gewogen. Die Zahl in Prozenten ausgedrückt, gibt ein Maß für die Bröcklichkeit einer Kohle, 22. Wir hatten nicht mehr genügend Material zur Verfügung, um von allen unseren Kohlen die Bröcklichkeit zu bestimmen.

Die tabellarische Übersicht des in der beschriebenen Weise gewonnenen Analysenmaterials läßt manchen Schluß über die Beziehungen von Zusammensetzung und Selbstentzündlichkeit der Kohlen zu, gibt auch Ausblicke in verschiedenen Richtungen, die zu neuen Untersuchungen anregen. Wir wollen hier nur das herausgreifen, was uns bis jetzt das Wichtigste und Sicherste zu sein scheint.

Wir sehen die Feuchtigkeit der lufttrocknen Kohle ungefähr mit dem Grade der Selbstentzündlichkeit wachsen, es handelt sich dabei nicht um mechanisch anhaftendes Wasser, denn sämtliche Kohlen machten einen durchaus trocknen Eindruck; das Wasser scheint vielmehr eine Art Konstitutionswasser zu sein. Damit steht im Einklang die ungefähr in demselben Verhältnis zunehmende Flächenabsorption; das verlorene gegangene „Konstitutionswasser“ wird aus der Luft wieder aufzunehmen gesucht. Jedenfalls handelt es sich dabei nicht um eine Hygroskopizität etwa vorhandener hygroskopischer anorganischer Salze, denn in Wasser lösliche Mineralstoffe sind in sämtlichen Kohlen nur in ganz geringen Mengen, die nicht einmal mit der Flächenabsorption zunehmen, vorhanden. Die Feuchtigkeit und ihre Neuaufnahme steht demnach mit einem bestimmten Teil der organischen Substanz in Zusammenhang.

Es sei hier nebenbei bemerkt, daß die aus den Steinkohlen gewonnenen Humussäuren außerordentlich hygroskopisch sind. Diese selbst können aber in den ursprünglichen Kohlen die Flächenabsorption nicht verursachen, da darin keine fertig gebildeten Humussäuren vorhanden sind, dagegen wird die erhöhte Flächenabsorption der oxydierten Kohlen unzweifelhaft durch die Humussäuren bedingt. Mit dem „Konstitutionswasser“ steht auch die mit der Selbstentzündlichkeit wachsende *M a u - m e n é* sche Zahl im Einklang, aber auch hier sieht man, daß die organische Substanz mitwirkt, denn die *M a u - m e n é* sche Zahl wächst in gleichem Sinne auch bei den im Wasserstoffstrom getrockneten Kohlen. Sehr merkwürdig ist, daß diese getrockneten Kohlen schon beim Zusammenführen mit kaltem Wasser eine merkliche Temperaturerhöhung zeigen, auch hier wachsend mit der Selbstentzündlichkeit. Die *M a u - m e n é* sche Zahl kann

daher sehr wohl mit als Maßstab zur Beurteilung einer Kohle auf Selbstentzündlichkeit dienen.

Weder Menge, noch Art der in den Kohlen enthaltenen Mineralbestandteile kann, wie man mit Sicherheit aus den analytischen Daten schließen kann, bei der Selbstentzündlichkeit irgend eine Rolle spielen, auch nicht der Pyrit. Einmal ist der Pyritgehalt an sich außerordentlich gering, und dann sind die pyritreichsten noch nicht einmal die entzündlichsten. Man könnte nun noch an eine Art katalytischer Wirkung denken, zumal wir mehrfach die Beobachtung gemacht haben, daß Kohlen, die tatsächlich Brände veranlaßt hatten, den an sich nur in kleiner Menge vorhandenen Pyrit in besonders feiner Verteilung enthielten; er fand sich in den schieferig brechenden Kohlen auf den frischen Bruchflächen in Gestalt eines sehr feinen schwefelgelben Hauches. Aber der Umstand, daß gerade außergewöhnlich leicht selbstentzündliche Kohlen wie z. B. die schottische Mischkohle Nr. 6, nur minimalen Pyritgehalt aufweisen, lenkt von diesem Gedanken wieder ab. Das Gleiche gilt von dem in Salzsäure löslichen Teile des Eisens in der ursprünglichen Kohle, das man vielleicht auf katalytische Wirkung ansprechen könnte, aber auch hier ist die Menge so gering und wächst auch nicht mit der Selbstentzündlichkeit, daß wir es nicht einmal für nötig befunden haben, die analytischen Zahlen in unsere Tabelle aufzunehmen, eher könnte man das in Wasser lösliche Eisen der oxydierten Kohlen in diesem Sinne ansprechen. Manchmal findet man an lange gelagerten, vielleicht auch naß gewordenen, pyritreichen Kohlen Auswitterungen von basischem Eisensulfat; wir haben an solchen Kohlen keine erhöhte Entzündlichkeit wahrnehmen können.

Es erscheint aus alledem ganz unzweifelhaft, daß ausschließlich die organische Substanz die Selbstentzündlichkeit der Kohlen bewirkt, und zwar natürlich nicht nach der Menge, sondern nach Art und Zusammensetzung. Das folgt schon unmittelbar aus den Elementaranalysen. Natürlich hat organisch gebundener Schwefel und Stickstoff keinerlei Einfluß, der Menge nach sicher nicht, denn wir sehen, daß beide in den entzündlichsten Kohlen nicht stärker vertreten sind, als in den weniger entzündlichen. Beim Schwefel könnte man an die Bildung leicht entzündlicher Verbindungen denken, z. B. Schwefelkohlenstoff oder Kohlenoxysulfid. Schwefelkohlenstoff haben wir bei der Oxydation niemals, auch nicht in Spuren nachweisen können, bei Kohlenoxysulfid halten wir die Versuche noch nicht für beendet, wir wollen auf diesen Punkt noch einmal später zurückkommen.

Sehr auffallend ist dagegen in der elementaren Zusammensetzung die verhältnismäßig geringe Menge Wasserstoff in den entzündlicheren Kohlen, namentlich aber die größere Menge Sauerstoff, was besonders in der auffallend kleinen Menge des disponiblen Wasserstoffs zutage tritt.

Wenn die Selbstwärmung und Entzündung mit der Oxydation der Kohlen zusammenhängt, was wir als erwiesen ansehen, so erscheint es auf den ersten Blick als Widerspruch, daß die an sich schon an Sauerstoff reicher Kohlen die oxydablen sein sollen. Wenn man aber bedenkt, daß schließlich alle Kohlen einem Zustand gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung zustreben, so kann man sich sehr

wohl vorstellen, daß ein Zwischenstadium ganz besonderer Entzündlichkeit existiert, das die entzündlicheren Kohlen bereits erreicht haben. Das trifft zusammen mit der merkwürdigen Eigenschaft der Kohlen der Klasse 2, durch Vorbehandlung mit Sauerstoff bei 135° selbstentzündlicher zu werden. Dieser Punkt erschien uns wichtig genug, um ihn noch durch besondere quantitativ verfolgte Oxydationsversuche zu bestätigen. Tatsächlich tritt bei Kohle 2 (Germania) durch Sauerstoffbehandlung bei 135° eine merkliche Veränderung ein, die sich durch Gewichtzunahme unter reichlicher Abspaltung von Kohlensäure und Wasser dokumentiert und unsere Annahme bestätigt. Hierbei ist natürlich nicht nötig, daß dabei die Umwandlung in eine entzündlichere Kohle durch die ganze Masse erfolge, es genügt, wenn das hauptsächlich nur an einzelnen Stellen und vielleicht nur an der Oberfläche der einzelnen Kohlekörnchen geschieht. Daß im übrigen die Gewichtzunahme, die durch die bei der Oxydation stattfindende Sauerstoffaufnahme bedingt wird, auch bei den weniger entzündlichen Kohlen, mit Ausnahme der ganz unentzündlichen Nixon Navigation, nicht wesentlich kleiner ist, beruht offenbar auf ähnlicher Ursache, das gleiche gilt von der unter 6. aus der Elementaranalyse der oxydierten Kohlen hergeleiteten Sauerstoffaufnahme, dem Wasserstoff- und Kohlenstoffverlust. Ganz aus der Reihe fällt auch in diesen Beziehungen die ganz unentzündliche Kohle 1, Nixon Navigation, die sich nur mit besonderer Langsamkeit oxydiert.

Das Endprodukt der Oxydation sind offenbar die Humussäuren, und da sieht man an der Humuszahl ganz eklatant, wie die leicht entzündlichen oxydablen Kohlen die andern überflügeln.

Weniger leicht zu deuten ist der schwankende Verlauf der Pyridinextraktbefunde, namentlich, wenn man dabei den Gehalt der ursprünglichen und oxydierten Kohlen betrachtet. Sicher ist, daß der Extraktgehalt im allgemeinen mit der Entzündlichkeit wächst und durch die Oxydation verringert wird. Die eine Ausnahme der Kohle 2 ist vielleicht der nicht ganz einwandfreien Methode zuzuschreiben.

Mit voller Sicherheit geht aus unseren Versuchen hervor, daß der organische Teil der Steinkohlen zwei verschiedene Bestandteile enthält, die wenig miteinander zu tun haben. Der in den organischen Lösungsmitteln lösliche Teil scheint von ähnlicher Beschaffenheit und Zusammensetzung zu sein und ist vielleicht auch ähnlichen Ursprungs, wie die löslichen Bestandteile der Braunkohle z. B. das sogen. Montanwachs; nur enthält das Steinkohlenextrakt mehr Sauerstoff, ist also vielleicht aus ähnlichen Stoffen durch Oxydation entstanden.

Den in den organischen Lösungsmitteln unlöslichen Bestandteil der Steinkohle sehen wir als die eigentliche, wahrscheinlich aus der Cellulose des ursprünglichen Holzes entstandene Kohlensubstanz an; sie ist es, die durch weitere Oxydation die Humussäuren liefert, und die, wenn auch nicht ausschließlich, so doch hauptsächlich die Selbstentzündlichkeit bewirkt. Sie enthält auch vornehmlich die ungesättigten Verbindungen, auf denen die Jodaufnahme beruht, die in den Jodzahlen ihren quantitativen Ausdruck findet, sie laufen an nähernd parallel mit der Oxydationsfähigkeit; die

merkwürdigen Schwankungen der Jodzahlen in den ursprünglichen und oxydierten Kohlen lassen wir vorläufig absichtlich unerörtert.

Da die Jodzahl aber leicht und bequem zu bestimmen ist, so hat man, wenn der von uns beschriebene Entzündungsapparat nicht zur Verfügung steht, in ihr vielleicht neben der M a u m e n e s c h e n Zahl ein einigermaßen brauchbares Mittel zur Beurteilung der Feuergefährlichkeit einer Steinkohle.

Zum Schluß wird, zumal der praktische Chemiker die Frage aufwerfen, ob es nicht möglich sei, durch gewisse Behandlung, durch Zusätze usw. den leicht selbstentzündlichen Kohlen ihre Selbstentzündlichkeit zu nehmen; auch dieser Frage sind wir näher getreten. Wir hoffen, auch über dahinzielende Versuche in nicht allzu ferner Zeit berichten zu können, wie wir denn überhaupt die beschriebenen Untersuchungen selbst nur als den Anfang zu einem Versuche, der Chemie der Steinkohlen näher zu kommen, betrachten und auch von anderen betrachtet wissen wollen.

## Das Metallhüttenwesen im Jahre 1907.

Von Prof. Dr. B. NEUMANN, Darmstadt.

(Eingeg. d. 5./6. 1908.)

Schluß von S. 1798.

### Silber.

Die Zahlen zur Aufstellung einer Weltproduktionsübersicht werden bei Silber immer außerordentlich langsam bekannt; es ist jetzt noch nicht einmal möglich, für 1906 genaue Zahlen zu geben. Die nach Schätzungen des amerikanischen Minzdirektors sich ergebende Produktionssumme, berechnet aus der Bergwerksproduktion, beträgt 1906 5155,4 t Silber; die, jedenfalls zuverlässigere Schätzung auf Grund der Hüttenproduktion, ist für 1906 zwar auch noch nicht vollständig, ergibt aber rund eine Summe von 5600 t.

Die Bergwerksproduktion an Silber lieferten in der Hauptsache folgende Länder:

|                                 | Tonnen       |
|---------------------------------|--------------|
| Deutschland . . . . .           | 177,2        |
| Spanien und Portugal . . . . .  | 126,4        |
| Anderes Europa . . . . .        | 147,7        |
| Mexiko . . . . .                | 1717,7       |
| Vereinigte Staaten . . . . .    | 1757,9       |
| Zentral- und Südamerika . . . . | 415,5        |
| Kanada . . . . .                | 266,5        |
| Asien und Afrika . . . . .      | 103,7        |
| Australien . . . . .            | 442,8        |
|                                 | <hr/> 5155,4 |

Die Hüttenproduktion zeigt ein ganz anderes Bild. Danach werden von den Vereinigten Staaten 3089,6 t von Europa, 1286,7 t Silber erschmolzen. Deutschland allein brachte 393,4 t Silber aus, eine Menge, die mit Ausnahme von 1904 die niedrigste in den letzten 10 Jahren war; England erzeugte 486,4 t Silber.

Die Verhältnisse auf dem Silbermarkte waren 1906 so günstig, daß der Durchschnittspreis höher war wie einer der letzten 13 Jahre, nämlich 30,87 d. für die Unze Standardsilber bzw. 91,85 M für das