

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXV. Jahrgang.

Heft 51.

20. Dezember 1912.

### Die Gefahren der Steinkohle.

Mitteilung aus dem Chemischen Staats-Laboratorium  
in Hamburg.

Von M. DENNSTEDT und L. SCHAPER.

Fortsetzung.

(Eingeg. 2./8. 1912.)

#### 3. Die Beurteilung der Selbstentzündlichkeit.

In einer früheren Mitteilung in dieser Z.<sup>1)</sup> ist über die Selbstentzündlichkeit der Steinkohle, und zwar über die Beurteilung der Gefährlichkeit und den etwa bestehenden Zusammenhang zwischen dieser und der chemischen Zusammensetzung der Kohle berichtet worden. Die gewonnenen Resultate bedurften in beiden Punkten noch der Ergänzung und machten daher weitere Versuche nötig.

In der angezogenen Arbeit waren wir zu dem Resultate gekommen, daß man die Steinkohlen nach ihrer Gefährlichkeit in vier Klassen einteilen könne, von denen zwei, nämlich die Klasse der größten Gefährlichkeit und diejenige der größten Sicherheit bei Transport und Lagerung schnell und einfach erkannt werden können. Zwischen diesen beiden Klassen liegen Kohlen von größerer oder geringerer Gefährlichkeit, deren Beurteilung nicht so einfach ist, denn die für diese Beurteilung nötigen Bestimmungen, wobei nur die Selbstentzündlichkeit an sich unter Ausschluß anderer die Gefährlichkeit etwa beeinflussender Umstände maßgebend sein soll, waren nicht so zuverlässig, daß man für die gleichen Kohlen, was unbedingt verlangt werden muß, immer zu demselben Ergebnisse gelangte. Unter anderem war das bei der früher beschriebenen Methode, mehr als erwünscht, von der Art des Vorgehens und der Geschicklichkeit und Übung des Experimentators abhängig.

Will man Kohlen auf ihre Gefährlichkeit bei Lagerung und Transport beurteilen, so muß man die Prüfung zunächst auf die Selbstentzündlichkeit allein, und zwar unter den diese möglichst fördernden Umständen beschränken. Die anderen Eigenschaften, und darunter namentlich die Bröcklichkeit, kommen erst in zweiter Linie in Frage und werden erst beim Schlußurteil berücksichtigt.

Will man also die Kohlen untereinander vergleichen, sie gewissermaßen je nach ihrer Gefährlichkeit in eine fortlaufende Reihe ordnen, so muß man nach unseren früheren Erfahrungen die Kohlen stets in Gestalt feinen, aber gleichen Pulvers anwenden. Da Feuchtigkeit und Nässe ebenfalls eine nicht unwichtige Rolle spielen, so muß jede Probe kurz vor dem Versuche noch einmal gleichmäßig

befeuchtet und erst nach dem Einfüllen in das Versuchsrohr, wie schon früher beschrieben wurde, im Kohlensäurestrom getrocknet werden. Dabei kann der Gasstrom, um nicht unnötig Zeit zu verlieren, lebhafter eingestellt werden, als wir früher angegeben haben, auch kann die Trockentemperatur die später einzustellende Anfangstemperatur übersteigen.

Man hat bei Verwendung wasserbenetzter Steinkohle auch den Vorteil, daß das Einfüllen der Probe in die Entzündungskammer sich viel leichter vollzieht, und daß man nach beendetem Füllen das Thermometer vorziehen kann, ohne daß der von dem Thermometer gebildete Kanal durch Nachstürzen des feinen Kohlenpulvers verschüttet wird, auch nicht nach dem Trocknen, da sich dabei eine fest zusammenhängende, grobporöse Masse bildet.

Die früher angegebenen Anfangstemperaturen von 135 und 150°, und darüber hinaus, waren ziemlich willkürlich gewählt. Da außerdem das Heizbad auf der einmal gewählten Temperatur festzuhalten war, so mußte natürlich, wenn Erwärmung der Steinkohle über diese Temperatur im Innern der Entzündungskammer eintrat, eine unkontrollierbare Menge Wärme an die Heizflüssigkeit abgegeben werden. Soll das vermieden werden, so muß man vielmehr mit dem Heizbade der Innentemperatur der Steinkohle folgen; dann wird der Kohle, sobald sie die Anfangstemperatur überschritten hat, keine Wärme mehr entzogen, ihr auch von außen keine Wärme mehr zugeführt. Die etwa eintretende Temperaturerhöhung beruht also ausschließlich auf der Oxydation der Steinkohle und geht ohne Verlust parallel der Wärmeentwicklung, d. h. der Oxydationsfähigkeit der betreffenden Kohle.

Auf diese Weise wird die Anfangstemperatur, wenn man die Zeit, innerhalb welcher Entzündung eintritt, festlegt, der Maßstab für die Beurteilung der Selbstentzündlichkeit. Diese Zeit haben wir nach unseren Erfahrungen unter Berücksichtigung der für solche Kohlen, die zweifellos Brände durch Selbstentzündung verursacht hatten, gefundenen Werte auf 60 Minuten festgelegt.

Wir nennen diese Temperatur, bei der eine feingepulverte, feucht eingefüllte, im Kohlensäurestrom getrocknete Steinkohle im Sauerstoffstrom in einer Stunde zum Brennen kommt, wenn man mit der Heizbadtemperatur der Innentemperatur vorsichtig folgt, ihre „Initialtemperatur“. Dann bleibt von den ursprünglichen Klassen nur die Klasse 4 übrig, nämlich die der sozusagen absolut gefahrlosen Kohlen, die unter den noch genau festzustellenden Versuchsbedingungen im Sauerstoffstrom selbst bei 150° Initialtemperatur, die wir als Grenze angenommen haben, keinerlei Temperaturerhöhung zeigen. Man kann als einigermaßen sicher annehmen, daß solche Steinkohlen in Wirk-

<sup>1)</sup> Die Gefahren der Steinkohle von M. D e n n s t e d t und R. B ü n z, diese Z. 21, 1825 (1908).

lichkeit niemals und unter keinen Umständen zur Selbstentzündung gelangen.

An diese ungefährliche Klasse schließt sich dann eine zweite, nämlich Kohlen, die zwar bei 150° Initialtemperatur schwache Erwärmung erleiden, aber niemals innerhalb einer Stunde ins Brennen geraten. Auch sie sind für Transport und Lagerung so ziemlich gefahrlos, selbst wenn die übrigen Eigenschaften und Umstände einer Selbstentzündung förderlich sein sollten. Der Grad ihrer Gefährlichkeit wird natürlich um so größer, je höher die im Entzündungssofen innerhalb einer Stunde erreichte Temperatur ist. Kohlen dieser Art sind verhältnismäßig selten.

Die in unserer früheren Arbeit der 4., also völlig ungefährlichen Klasse zugeteilte Kohle „Nixon Navigation“ — von der früher beschriebenen Kohle „Johanna“ war leider keine Probe mehr vorhanden — erreicht bei 150° Badtemperatur diese Temperatur erst nach einiger Zeit und überschreitet sie nur sehr wenig. Nach der neuen Methode kam sie jedoch von 150° ab in 104–107 Minuten zur Zündung. Es ist dabei jedoch zu berücksichtigen, daß bei dem früheren Verfahren die Kohlensäure aus dem Apparate nicht plötzlich verdrängt und mit der Sauerstoffzufuhr schon früher begonnen wurde.

Aber auch die Kohlen dieser Klasse können nach der neuen Methode innerhalb einer Stunde zum Brennen gebracht werden, wenn die Initialtemperatur etwas, manchmal nur um weniger Grade gesteigert wird. So brannte „Nixon Navigation“ in 60 Minuten, wenn man mit 156° begann. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß sich alle Steinkohlen von einer gegebenen Temperatur in Sauerstoffstrom bis zur Selbstentzündung erhitzen, nur kann diese Initialtemperatur so hoch liegen, daß praktisch eine Gefahr nicht mehr in Frage kommt. Die höchste von uns beobachtete Initialtemperatur war 160°.

Die Kohlen der früheren Klassen 2 und 3 „Germania“ und „Durham“, von denen die erste nach einer Vorbehandlung bei 135° zur Entzündung kam, die andere, „Durham“, nur dann bei 150° brannte, wenn der Sauerstoffstrom sehr sorgsam der Erwärmung angepaßt wurde, zeigen nach der neuen Methode die Initialtemperaturen 138 und 130°. Diese Temperatur ist also für Kohlen mittlerer Entzündlichkeit bezeichnend, d. h., es sind Kohlen, die gefährlich werden können, wenn andere der Selbsterwärmung und -entzündung günstige Umstände und Eigenschaften hinzutreten. Die ganz gefährlichen Kohlen, von denen wir als Beispiele in unserer ersten Arbeit „Merrys“ und „Schottische Kohle“ angeführt haben, die auch nach der früheren Methode schon im Bade von 135° innerhalb einer Stunde sicher zum Brennen kamen, zeigten nach dem neuen Verfahren die Initialtemperaturen 109 und 100°, d. h., sie brannten genau nach 60 Minuten, wenn man von diesen Temperaturen ab mit dem Bade vorsichtig nachfolgte.

Über die Ausführung des Zündungsversuches ist noch folgendes hinzuzufügen:

Wenn man mit der Badtemperatur der Innentemperatur folgen will, so kann man, da selbst bei derselben Kohle die Erwärmung, besonders beim Trocknen im Kohlensäurestrom nicht immer ganz gleichmäßig verläuft, nicht mehr gleichzeitig zwei Proben nebeneinander untersuchen, da man sonst

die eine künstlich fördern oder die andere zurückhalten würde; man kann immer nur eine Probe in Arbeit nehmen.

Der von uns benutzte und in der früheren Arbeit beschriebene Ofen<sup>2)</sup> hatte zwei Innenröhren. Wir haben auch weiter mit ihm gearbeitet, aber nur immer eine Röhre beschickt. Da man nicht mehr bei konstanter Temperatur arbeitet, ist auch der Rückflußkühler überflüssig; auch in den dadurch frei werdenden Tubus wurde ein Thermometer gesteckt. Als Badflüssigkeit diente entweder ein von den unter 170° siedenden Bestandteilen durch Destillation befreites Petroleum oder besser Paraffinöl.

Wer sich einen neuen Ofen beschafft<sup>3)</sup>, wird sich einen Kessel — 56 cm lang, 9,5 cm hoch und 14 cm breit — mit nur einer in der Mitte befindlichen Heizröhre herstellen lassen. Bedingung ist nur, daß die Heizröhre von allen Seiten, also auch oben, vom Petroleum oder Paraffinöl umspült ist, und daß die Tuben für die Thermometer so angeordnet sind, daß diese bis mitten in die Flüssigkeit tauchen können.

Paraffinöl ist deshalb vorzuziehen, weil Petroleum bei langem Gebrauch unter Abspaltung von Wasser Petrolsäuren bildet, wodurch der Siedepunkt sinkt. Der für diese Oxydation nötige Sauerstoff stammt natürlich aus der Luft.

Die Erwärmung des Bades geschieht mit vier auf einer Schiene laufenden, gleichmäßig verteilten Mikrobrennern, die sich mit Klemmschrauben auf den Gasschläuchen auf das feinste regeln lassen.

Das Einsatzrohr aus Messing von 51 mm lichter Weite ist etwas kürzer als der Kessel, weil sonst durch Leitung und Strahlung Wärmeverlust entsteht. Das Vorwärmrohr ist 46 cm, das Zündungsrohr (Patronenrohr) 8,2 cm lang, beide Zahlen einschließlich der Metallböden, die 3 mm Dicke haben. Der Inhalt der Patronenkammer ist 132 cm, sie faßt, wenn man 1 cm für den Stopfen frei läßt, etwa 70 g Steinkohle in Erbsengröße oder 85 g Steinkohlenpulver, das das 144-Maschensieb durchlaufen hat.

Der 1 cm in das Rohr hineinreichende Korkstopfen schließt fest, aber nicht luftdicht, er hat deshalb seitlich einen Schlitz. Die Durchbohrung für das Thermometer sei genügend weit, damit das Thermometer leicht verschieblich ist; es würde auch sonst beim Einfüllen und Eindringen des Kohlenpulvers, wenn es einmal nicht genau zentral läge, brechen.

Das etwa 2,5 cm lange Quecksilbergäß des Thermometers muß in das innere enge, 1 cm in die Zündungskammer hineinragende Gaszuleitungsrohr hineinpassen, um es beim Einfüllen des Kohlenpulvers zu verschließen.

Das Pulverisieren der lege artis entnommenen Durchschnittsprobe geschieht am besten mit der Hand, und wenn man die Bestimmung der Entzündlichkeit nicht mit der noch zu beschreibenden Bröcklichkeitsbestimmung verbinden will, erst im

<sup>2)</sup> Abgebildet mit den Einsatzröhren in „M. Dennstedt, „Chemie in der Rechtspflege“, Leipzig 1910“, Akademische Verlagsgesellschaft. S. 207–208.

<sup>3)</sup> Von Emil Dittmar und Vierth, Hamburg 15, Spaldingstraße 148.

Eisen-, dann im Porzellanmörser, indem man von Zeit zu Zeit durch das 144-Maschensieb absiebt und den Rückstand weiter pulvert.

Zum Einfüllen der Kohlenprobe werden Heiz- und Zündungskammer fest aneinander geschraubt, so daß sich ihre Böden unmittelbar berühren. Man stellt das Rohr aufrecht, Zündungskammer nach oben, setzt das Thermometer in das kleine Zuleitungsrohr fest ein, bis es getragen wird, und liest an der Skala über den oberen Rand visierend ab. Man zieht nun das Thermometer so weit heraus, daß es auf den oberen Rand des engen Zuleitungsrohres zu stehen kommt, visiert wieder und liest an der Skala ab; auf diese Weise erfährt man, um wie viel das Thermometer in das kleine Rohr hineinragt und später nach der Füllung herausgezogen werden muß, um mit der Mündung abzuschließen.

Während das Thermometer noch das Zuleitungsrohr verschließt, wird das mit heißem Wasser durchfeuchtete und mit der Wasserstrahlpumpe abgenutzte Kohlepulver bis 1 cm vom Rande eingefüllt, indem man es mit Zeige- und Mittelfinger jeder Hand gleichzeitig festdrückt. Die anderen Finger dienen dazu, das aufrecht stehende Rohr festzuhalten. Man setzt nun, indem das Thermometer durch die Durchbohrung gleitet, den 2 cm hohen Kork fest auf, so daß er die obere Schicht des Kohlepulvers überall berührt, und liest dann über den oberen Rand des Korkes die Thermometerskala ab. Das Rohr wird nunmehr in den entsprechend vorgeheizten Kessel eingeschoben, so daß der obere Rand des Stopfens mit dem Kesselrande abschließt. Man zieht das Thermometer jetzt um so viel vor — aus den früheren Ablesungen ist das bekannt — daß das Ende des Quecksilbergefaßes noch 1 cm vor dem Rande des kleinen Gaseintrittsrohres zu liegen kommt. Es bleibt dann ein 1 cm langer, in der Weite dem Quecksilbergefaß entsprechender Kanal bestehen, der seine Form auch nach dem Trocknen behält.

In diesem Raume beginnt der eintretende Sauerstoff, der sich von hier aus nach allen Richtungen verbreiten kann, seine chemische Wirkung. Bei grobem Pulver von Linsen- bis Erbsengröße darf das Thermometer nur bis an den Rand des Gaseintrittsrohres vorgezogen werden, weil der Kanal, der überdies hier überflüssig ist, einstürzen würde. Das herausragende Thermometer wird, etwas nach oben geneigt, auf einen Stativring gelegt, so daß man bequem die Skala ablesen kann.

Die hintere Öffnung der Vorwärmkammer wird ebenfalls, und zwar luftdicht, mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen. In der Durchbohrung steckt ein Glasrohr, worauf der von der Trockenflasche kommende Schlauch aufgezogen wird. Die ziemlich hohe, aber schmale und daher wenig Gas fassende Trockenflasche, die auch einem lebhaften Gasstrom gewachsen sein muß, ist mit Schwefelsäure beschickt und wird zunächst mit der Kohlensäurebombe verbunden.

Als bald beginnt der Kohlensäurestrom, der langsam und vorsichtig eingestellt und ebenso vorsichtig verstärkt wird; ein schroffes Öffnen des Apparates kann Herausspritzen des Kohlepulvers bewirken.

Das Heizbad ist auf 150–165° erwärmt je nach der beabsichtigten Initialtemperatur von 90 bis 150°.

Soll bei 90–105° begonnen werden, so werden die Heizflammen ausgelöscht, sobald auch bei verstärktem Kohlensäurestrom kein Wasserdampf mehr entweicht, was der Fall ist, wenn die Innentemperatur wenigstens 100° erreicht hat, muß man bei 90° trocknen, so dauert es entsprechend länger. Soll bei höherer Temperatur begonnen werden, so löscht man die Flamme aus, sobald die gewünschte Innentemperatur erreicht ist. Erst wenn die Badtemperatur unter die beabsichtigte Initialtemperatur zu sinken droht, werden die Flammen wieder angezündet und entsprechend der beabsichtigten Anfangstemperatur gehalten.

Ist das Trocknen beendet, so stellt man Innen- und Außentemperatur genau auf Initialtemperatur ein, wobei manchmal die Innentemperatur noch ein wenig vom Rande aus steigt, um dann konstant zu fallen.

Man ersetzt den Kohlensäure- durch den Sauerstoffstrom in dem Augenblick, wo Bad- und Kohlentemperatur gleich hoch sind. Das Verdrängen der Kohlensäure muß schnell und mit starkem Strome geschehen, doch beginnt man aus denselben Gründen wie bei der Kohlensäure nicht schroff, sondern langsam und bringt erst allmählich auf so große Geschwindigkeit, daß die Kohlensäure in 1–1,5 Minuten mit reichlich 1 l Sauerstoff verdrängt wird, erst dann geht man allmählich aber innerhalb weniger Sekunden auf die zur Oxydation nötige Stärke mit Hilfe der Klemmschrauben zurück.

Der Sauerstoff befindet sich in dem von der vereinfachten Elementaranalyse her bekannten Flaschenpaar<sup>4)</sup>. Die mit Sauerstoff gefüllte Flasche ist mit einem senkrecht aufgeklebten Papierstreifen versehen, auf dem der Inhalt von 100 zu 100 ccm markiert ist.

Man notiert den Sauerstoffstand in der Flasche.

Die anfangs vielleicht ganz wenig sinkende Innentemperatur hebt sich meist schnell wieder. Man sucht den lieber etwas zu starken, als zu schwachen Sauerstoffstrom auf das Optimum einzustellen, nur kurz vor der Zündung ist noch einmal bedeutend zu verstärken. Für jeden Versuch werden 3–6 l Sauerstoff gebraucht; bei leicht entzündlichen Kohlen weniger. Bei den wenig gefährlichen Kohlen findet nämlich die Erwärmung mehr durch die ganze Masse statt, während bei den gefährlichen Kohlen die Erwärmung hauptsächlich an der Gaseintrittsstelle vor sich geht. Eine ganz bestimmte Zahl für den Sauerstoffverbrauch läßt sich nicht angeben, man soll jedoch, besonders im Anfange, nicht sparen. Ist man bei einem Versuch im Zweifel, ob man das Optimum des Sauerstoffverbrauches getroffen hat, so muß man einen zweiten Versuch mit stärkerem oder schwächerem Strom anstellen.

Das vorsichtige Folgen mit der Badtemperatur macht dem Anfänger manchmal Schwierigkeit; man liest von Zeit zu Zeit ab und stellt alle 10 Minuten ein. Bei schnellem Verlaufe des Versuches kann man mit dem Heizbade um einige Grade zurückbleiben, niemals darf man jedoch vorangehen.

<sup>4)</sup> S. M. Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse. 3. Auflage 1910, Hamburg, Otto Meißners Verlag. S. 14.

Durch das Anfeuchten und darauf folgende Trocknen bildet sich in der Zündungskammer ein **fechter poröser Kuchen**. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß auch in großen, zeitweilig der Benetzung ausgesetzten Kohlenhaufen etwas ähnliches vor sich geht, indem das Wasser das bei bröckeligen Kohlen nie fehlende feine Pulver an günstigen Stellen zusammenwäscht, wo nach dem Trocknen Selbsterwärmung und -entzündung vor sich geht.

Ist die Temperatur in der Entzündungskammer erst auf 200° gestiegen, so wird die Erwärmung immer floter, über 200° wird sie gewöhnlich so rapide, daß man mit der Außentemperatur kaum folgen kann. Gegen 250° beginnt Rauchentwicklung, und es entsteht ein unangenehm süßlicher, die Atmungsorgane stark angreifender Geruch. Man verstärkt dann den Sauerstoffstrom, zieht, sobald Entzündung bevorzustehen scheint, das Thermometer schnell heraus, um es vor dem Zerspringen zu retten und stellt nach erfolgter Zündung den Sauerstoff ab.

Was die bei der Selbsterwärmung der Steinkohle bis zur Entzündung überhaupt vor sich gehenden chemischen Prozesse anbetrifft, so dürfte es sich anfangs bei gewöhnlicher Temperatur fast ausschließlich um einfache Sauerstoffaufnahme zum Teil unter Lösung doppelter Bindungen handeln. Es kann daher eine hohe Jodzahl solche Kohlen kennzeichnen, die leicht die Erwärmung über die gewöhnliche Temperatur etwa bis 100° überwinden. Das ist jedoch nichts Zuverlässiges, denn von den in unseren Tabellen aufgeführten Kohlen hat z. B. die leichter entzündliche Fishirekohle die Jodzahl 42,35, die sicher weniger leicht entzündliche Merryskohle 51,73. Obendrein läßt der höhere Sauerstoffgehalt, Fishire 14,50 und Merrys 13,74, im allgemeinen weniger doppelte Bindungen vermuten. Auch das kann allein aber auch nicht ausschlaggebend sein, hat doch z. B. auch der gefährlichere, sauerstoffreichere Firnis ebenfalls eine kleinere Jodzahl als das sauerstoffärmere, weniger gefährliche Leinöl.

Über 100° vermehrt sich, natürlich unter Sauerstoffaufnahme, die Wasser- und Kohlensäureabspaltung sehr erheblich, ohne daß sich jedoch Humussäuren in bemerkbarer Menge bilden. Der Heizwert der Kohle nimmt dabei ab.

Die Abgabe von Wasser und Kohlensäure gestattet die bei dieser Oxydation entwickelte Wärmemenge annähernd festzustellen, indem man in einer kleinen besonderen, gewogenen Probe im Verbrennungsrohr die Oxydation bei erhöhter Temperatur, nämlich annähernd der des Hauptversuches, vornimmt und unter Berücksichtigung der Gewichtsveränderung die abgespaltene Kohlensäure und das gebildete Wasser mit den Absorptionsapparaten der vereinfachten Elementaranalyse, d. h., durch Zurückwägen der schon mit Sauerstoff gefüllt gewesenen Apparate vor und nach der Oxydation bestimmt. Die in der Kohle vorhandene Feuchtigkeit muß in einer besonderen Probe durch Trocknen im Wasserstoffstrom oder im luftleeren Exsiccator über Phosphorpentoxyd bestimmt werden. Man hat auch einen Anhalt in den Heizwerten der Kohle vor und nach der Oxydation, wobei man ebensogut die aus der Elementaranalyse errechneten oder die direkt calorimetrisch bestimmten Heizwerte benutzen kann. Man kommt dabei zu denselben Re-

sultaten, doch darf man natürlich nicht einen analytischen Heizwert mit einem calorimetrischen vergleichen wollen.

Aus alledem kann jedoch nicht etwa der Schluß gezogen werden, daß eine Kohle von niedrigem Heizwert weniger gefährlich sei, dem widerspricht ja schon, daß Braunkohlen im allgemeinen viel selbstentzündlicher sind als Steinkohlen.

Als zweites, besonders wichtiges Moment für die Beurteilung einer Kohle auf Selbstentzündlichkeit ist aus den schon früher erörterten Gründen die Bröcklichkeit anzusehen.

Namentlich beim Laden der Bunker in Dampfschiffen wird die Kohle oft aus großer Höhe geworfen, so daß auch verhältnismäßig harte Kohlen viel feines Pulver liefern und so gefährlich werden. Außer der bereits früher beschriebenen Methode zur Bestimmung der Bröcklichkeit in der Kugelmühle, wobei 1 kg Kohle in Arbeit kommt, benutzen wir, da diese Menge z. B. nach stattgehabten Bränden nicht immer zur Verfügung steht, eine kleinere Mühle — Porzellangefäß etwa 1 l Inhalt, 13 cm Durchmesser, 10,5 cm Höhe mit 10 Porzellan-kugeln von zusammen 355 g Gewicht, 42—43 Umdrehungen in der Minute — dazu 200 g Kohle in wallnußgroßen Stücken, 20 Stücke von je etwa 10 g. Dauer des Versuches: 1 Stunde.

Die Methode gibt natürlich andere Resultate als die früher beschriebene, die Kohlen ordnen sich aber in dieselbe Reihenfolge ein mit relativ ähnlichen Zahlen.

Noch einfacher und sauberer ist eine dritte Methode mit derselben Mühle, aber ohne Porzellan-kugeln; man kommt auch mit diesem Verfahren zu den gleichen relativen Werten.

Hierbei passieren die groben Stücke erst ein Sieb von 16 Maschen auf den Quadratdezimeter und werden dann mit einem Siebe von 1 Masche auf den Quadratzentimeter von den feinsten Stücken befreit. Nach dem Mahlen wird, wie bei dem anderen Verfahren durch das 144-Maschensieb abgesiebt, und das durchgefallene feine Pulver gewogen.

Steht ein Entzündungssofen nicht zur Verfügung, so hat man einen einigermaßen sicheren Anhalt für die Selbstentzündlichkeit außer in der wenig vertrauenerweckenden Jodzahl, die, wie gesagt, nur für die Selbsterwärmung bei niederen Temperaturen in Frage kommen dürfte, an dem Wasser-gehalte der lufttrockenen Kohle, bestimmt durch Trocknen im Wasserstoffstrom bei 100°, wie früher beschrieben, und in der Flächenadsorption, d. h. der Wasseraufnahme dieser so getrockneten Probe in einer mit Wasserdampf annähernd gesättigten Atmosphäre, z. B. in einem Exsiccator, der mit angefeuchtem Fließpapier beschickt ist. Die beiden Zahlenreihen gehen annähernd unter sich und mit der Initialtemperatur im Sauerstoffstrom parallel, wie aus der folgenden Tabelle unserer fünf als Beispiel gewählten Kohlen hervorgeht. Ähnlich steht es mit dem durch die Elementaranalyse festzustellenden Sauerstoffgehalt. Die auffallende Tatsache, daß gerade die sauerstoffreichen Steinkohlen zur Selbstentzündung neigen, kann vielleicht darin eine Erklärung finden, daß die Autoxydation organischer Stoffe allgemein durch hohen Sauerstoffgehalt gefördert wird (B o d l a n d e r), wie ja auch Sauer-

stoff in organische Molekeln leichter dort eintritt, wo schon Sauerstoff vorhanden ist.

Bezeichnung der Kohle	% Feuchtigkeit bezogen auf die ursprüngliche Kohle	% Flächenadsorption bezogen auf die getrocknete Kohle	Initialtemperatur	% Sauerstoff
Fifshire . . . . .	15,09	17,31	100°	14,50
Merrys . . . . .	8,08	11,16	109°	13,74
Durham . . . . .	3,52	5,79	130°	6,56
Germania . . . . .	1,58	2,74	138°	4,11
Nixon- Navigation	1,41	2,16	156°	4,92

Den sichersten Anhalt zur Beurteilung wird man aber immer erst aus der Initialentzündungstemperatur unter Berücksichtigung der in besonderen Versuchen festzustellenden Bröcklichkeit gewinnen.

Es ist daher zu wünschen, daß auch von anderer Seite möglichst viele Kohlen, namentlich solche, die in Wirklichkeit durch Selbstentzündung Brände verursacht haben, darauf geprüft werden, maßen das beschriebene Verfahren bei einiger Übung und Geschicklichkeit für dieselbe Kohle immer sehr gut übereinstimmende Resultate gibt, und der dazu nötige Apparat keine besonders hohe Ausgabe erfordert.

Wir wollen zum Schluß noch hervorheben, daß für die Feuchtigkeitsbestimmung und Flächenadsorption, für die Elementaranalyse usw. immer dasselbe Pulver derselben Herstellung wie für die Initialentzündungstemperatur benutzt wird, d. h. ein Pulver, das ein 144-Maschensieb durchlaufen hat.

Auf die am Schlusse unserer letzten Mitteilung aufgeworfenen Frage, ob es nicht möglich sei, durch gewisse Behandlung, durch Zusätze usw. den leicht selbstentzündlichen Kohlen ihre Selbstentzündlichkeit zu nehmen oder wenigstens zu schmälern, haben wir weiter verfolgt.

Offenbar werden nur solche Mittel Erfolg versprechen, die den Sauerstoffzutritt verhindern oder erschweren.

Liebig hatte bekanntlich für diesen Zweck dünnen Steinkohlenteer vorgeschlagen, ein Mittel, das jetzt schon wegen seines hohen Preises unanwendbar wäre, selbst wenn es seinen Zweck erfüllte.

Eher möchte man an Emulsionen weicher Steinkohlenpeche, Mineralölrückstände oder von den bei der Wassergasbereitung abfallenden, sonst unbrauchbaren Kohlenwasserstoffen denken, zumal diese Mittel, ebenso wie die Lagerung unter Wasser, eine Konservierung der Kohle, d. h. Erhaltung des Heizwertes bewirken müßten. Aber es scheint nach unseren im Kleinen ausgeführten Versuchen, als ob zu einer vollkommenen Verhinderung der Selbsterwärmung recht hochprozentige Emulsionen nötig wären, z. B. 20%ige pechhaltige Teeröl- oder Mineralölemulsionen verschiedenster Herkunft. Die Versuche wurden mit der leichtentzündlichen Fifshirekohle von Linsen- bis Erbsengröße gemacht.

Als ganz unwirksam haben sich herausgestellt wässrige Lösungen von Leim, Glycerin, Eiweiß, Seifen und von den verschiedensten, in Sonderheit hygroskopischen Salzen. Mit Soda- und Pottaschelösungen wurde die Selbsterwärmung und Zündung im Zündungssofen sogar gefördert.

Teer allein, wie Liebig vorgeschlagen hat, scheint ebenfalls unwirksam zu sein, was damit im Einklange steht, daß auch mit Teer imprägnierte Steinkohlenbriketts den betreffenden Steinkohlen gegenüber keine Verminderung der Entzündung und Erwärmung in unserem Ofen zeigten. So zündeten auch drei verschiedene Sorten aus dem Handel bezogener Steinkohlenbriketts bei 150° Anfangstemperatur glatt in 21, 21,75 und 55 Minuten. Eine vierte Probe, aber gerade eine, die in Wirklichkeit einen Brand hervorgerufen haben sollte, gab dagegen nur starke Erwärmung, ohne in Brand zu geraten.

Immerhin sollten die von uns als einigermaßen wirksam erkannten, emulgierten pechhaltigen Teere, zumal diese Abfallprodukte im Handel keinen über großen Wert haben, auf ihre Wirksamkeit im Großen einer Prüfung unterzogen werden. Als selbstentzündlich bekannte und daher billige Kohlen wurden dann für gewisse Zwecke, für die sie jetzt ausgeschlossen sind, z. für die Verwendung auf Kriegs- und Handelsschiffen von weiter Fahrt, vielleicht brauchbar werden.

Über Zündungsversuche mit den verschiedensten Fetten und Ölen, die auf porösen Stoffen fein verteilt wurden, soll später berichtet werden, sie haben insofern zu überraschenden Resultaten geführt, als auch Stoffe, bei denen man es nicht vermuten sollte, außer den verschiedensten Pflanzenölen auch Butter, Margarine, Schweineschmalz und ähnliches sich unter den gegebenen Bedingungen verhältnismäßig leicht, und zwar meist noch leichter als Steinkohlen erwärmen und entzünden. Diese Stoffe sind in Wirklichkeit nur deshalb weniger gefährlich, weil die für Selbsterwärmung und Entzündung nötige feinste Verteilung in poröser Unterlage nur äußerst selten vorkommt.

Auch die Versuche über die chemische Veränderung der Steinkohlen beim Erwärmen an der Luft und über die dabei entstehenden Humussäuren und andere Stoffe haben wir, in Gemeinschaft mit R. Büinz, fortgesetzt. Sie haben zu bemerkenswerten Ergebnissen geführt, deren Veröffentlichung wir einer späteren Zeit vorbehalten. [A. 165.]

## Patentschutz für pharmazeutische Produkte<sup>1)</sup>.

von Patentanwalt Dr. JULIUS EPHRAIM, Berlin.

(Eingeg. 27.8. 1912)

Die Erfindungen, welche sich auf pharmazeutische Produkte beziehen, werden in den einzelnen Patentgesetzen verschieden behandelt.

1. Einige Patentgesetze, wie diejenigen der Vereinigten Staaten von Nordamerika, Großbritannien, die Gesetze der Länder englischen Rechtes, Chile, Guatemala, erwähnen die pharmazeutischen Erfindungen überhaupt nicht (Auch das Patentgesetz der Niederlande erwähnt die Heilmittel nicht. Da aber nach dem holländischen Gesetze „Stoffe“ ausdrücklich vom Patentschutze ausge-

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten in der Gruppe für gewerblichen Rechtsschutz auf der Hauptversammlung zu Freiburg i. B., Freitag, 31./5. 1912.