

56. E. Wüst: Antwort auf die Ausführungen der Herren L. Siegert, E. Naumann und E. Picard: „Über das Alter des Thüringer Lösses“. Zentr.-Bl. f. Min. 1910. S. 369 und 407.  
 57. E. Wüst: Literaturbericht der Mitteilungen des Sächs. Thür. Ver. f. Erdkde. Halle 1910.  
 58. E. Wüst: Einige Bemerkungen über Saaleablagerungen bei Halle, insbesondere zwischen Halle und Lettin. Zentr.-Bl. f. Min. 1911. S. 48.  
 59. E. Wüst: Neues über die paläolithischen Fundstellen der Gegend von Weimar. Ztschr. f. Nat.-Wiss. 1909. S. 125.  
 Ferner: Die Blätter der Geologischen Spezialkarte des Gebietes.

## Die Selbstentzündung der Braunkohle.<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. E. Erdmann und Dr. G. Fessel.

(Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für angewandte Chemie in Halle a. S.).

Die Anregung zu der nachfolgenden Arbeit über die Selbstentzündlichkeit der Braunkohle verdanken wir dem Deutschen Braunkohlen-Industrie-Verein. Diese Körperschaft wandte sich auf Veranlassung des Herrn Ministers für Handel und Gewerbe vor jetzt zwei Jahren sowohl an die Zentralstelle für wirtschaftlich-technische Untersuchungen in Neubabelsberg wie auch an den Halleschen Verband mit dem Ersuchen, über die Selbstentzündlichkeit von Braunkohlenbriketts Untersuchungen anzustellen. Da das Neubabelsberger Institut infolge starker anderweitiger Inanspruchnahme und der Erkrankung seines Direktors, des inzwischen verstorbenen Geh. Regierungsrates Professor Dr. Will, sich ablehnend verhielt, haben wir uns nach persönlicher Rücksprache mit Herrn Dr.-Ing. Tille, Beratungsingenieur des Deutschen Braunkohlen-Industrie-Vereins, bereit erklärt, Versuche über die Selbstentzündlichkeit der Braunkohle im Laboratorium für angewandte Chemie vorzunehmen. Der Deutsche Braunkohlen-Industrie-Verein erließ darauf ein Rundschreiben an seine Bezirksvereine, infolgedessen uns im Mai und Juni 1920 eine Überfülle von Material zugeht.

Die übermittelten Proben und ihre Spender sind in nachfolgender Liste zusammengestellt:

| Lfd. Nr. | Name   | Wohnort                  | Braunkohle kg                          |
|----------|--|--------------------------|--|
| 1        | Annahütte, Niederlausitzer Kohlenwerke   | Annahütte (N.-L.)        | 1                                      |
| 2        | Ilse, Bergbau-Aktiengesellschaft   | Grube Ilse (N.-L.)       | 5 Briketts                             |
| 3        | Grube Leopold, Aktiengesellschaft  | bei Edderitz             | 4 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>          |
| 4        | Deutsche Bergbau-G. m. b. H., Gr. Ferd. Wilhelm I.                             | Costebrau (N.-L.)        | 7 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Briketts |
| 5        | Grube Theodor b. Bitterfeld  | Bitterfeld               | 4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>          |
| 6        | Ilse, Bergbau-Akt.-Ges., Grube Marga   | Grube Ilse (N.-L.)       | 4 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> Briketts |
| 7        | Niederlausitzer Kohlenwerke, Betrieb „Unser Fritz“                             | Costebrau                | 5 Briketts                             |
| 8        | Deutsche Grube b. Bitterfeld (Dtsch. Braunk.-Ind.-V.)                          | Bitterfeld               | 4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>          |
| 9        | Gewerkschaft „Viktoria“, Lobstädt  | Lobstädt (Bez. Leipzig)  | 5                                      |
| 10       | Frankfurt-Finkenheerder Braunk.-A.-G. (Deutscher Braunkohlen-Industrie-Verein) | Frankfurt a. d. O.       | 10 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>         |
| 11       | Greppiner Werke  | Wolfen, Kreis Bitterfeld | 5                                      |
| 12       | „Glückauf“   | Eschefeld                | 3                                      |
| 13       | Beutersitzer Kohlenwerke, G. m. b. H.  | Beutersitz (N.-L.)       | 4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>          |
| 14       | Niederl. Kohlenwerke, Betrieb Grube Ferdinand                                  | Post Lauchhammer         | 3                                      |
| 15       | „ „ Viktoria II  | Senftenberg (N.-L.)      | 3 Briketts                             |
| 16       | „ „ Grube Waldmannshall  | Annahütte (N.-L.)        | 4 Briketts                             |
| 17       | Rositzer Braunkohlenwerke A.-G. (Herzogin Adelheid)                            | Haselbach b. Trebsen     | 5 Briketts, kleine                     |

1) Erweiterte Bearbeitung von zwei Vorträgen, die von den Verfassern auf der Jahresversammlung am 12. November 1921 in Halle gehalten worden sind.

| Lfd. Nr. | Name   | Wohnort                       | Braunkohle kg                  |          |
|----------|--|-------------------------------|--------------------------------|----------|
| 18       | Braunkohlengrube „Glück auf“   | Olbersdorf                    | 12                             |          |
| 19       | Braunkohlen Leonihard A.-G.  | Zipsendorf                    | 17 <sup>1/2</sup>              | Briketts |
| 20       | Klettwitz, Bergbau-G. m. b. H., Grube Wilhelmglück                   | Klettwitz (N.-L.)             | 10 <sup>1/2</sup>              | Briketts |
| 21       | Niederlausitzer Kohlenwerke, Betrieb Fürstenberg                     | Fürstenberg a. d. Oder        | 10                             | Briketts |
| 22       | Rositzer Braunkohlenwerke, Grubenverein Neu-Glück                    | Rumsdorf b. Rehmsdorf         | 2 <sup>1/4</sup>               | Briketts |
| 23       | Braunkohlenwerk Stadt Görlitz  | Kohlfurth                     | 14                             | Briketts |
| 24       | Witznitzer Kohlenwerke   | Borna b. Leipzig              | 1 <sup>3/4</sup>               |          |
| 25       | Brikettwerke Dora und Helene, Großzössen, des Kohlenvereins Lobstädt | Lobstädt                      | 2 <sup>1/2</sup>               |          |
| 26       | Braunkohlengewerkschaft Breunsdorf                                   | Breunsdorf (Post Kieteritsch) | 4 <sup>1/2</sup>               | Briketts |
| 27       | Bübendorfer Kohlenwerke  | Frohberg i. Sachsen           | 6 <sup>1/2</sup>               |          |
| 28       | Braunkohlengewerkschaft Breunsdorf                                   | Breunsdorf                    | 4                              |          |
| 29       | Niederlausitzer Kohlenwerke, Betrieb Viktoria I                      | Gr.-Räschen                   | 17                             |          |
| 30       | „ „ „ „ Bertha I   | „                             | 10 <sup>1/2</sup>              |          |
| 31       | Braunkohlenwerk Frisch-Glück (Dtsch. Braunk.-Ind.-V.)                | Brandis                       | 6                              |          |
| 32       | Grube Richard ( „ „ „ „ )  | Sandersdorf b. Bitterfeld     | 1 <sup>1/2</sup>               |          |
| 33       | Ramsdorfer Braunkohlenw. A.-G. ( „ „ „ „ )                           | Ramsdorf b. Lucka             | 3 <sup>1/4</sup>               |          |
| 34       | Niederl. Kohlenwerke Kraft III ( „ „ „ „ )                           | Blumroda (Post Regis, Sa.)    | 2 <sup>1/2</sup>               |          |
| 35       | Robert Scholzes Braunkohlenwerk („ „ „ „ )                           | Reichenau (Sachsen)           | 4                              |          |
| 36       | Braukohlen- und Brikett-Industrie-Akt.-Ges.                          | Mückenberg, Kreis Liebenwerda | 18                             |          |
| 37       | Braunkohlenwerk „Gottes Segen“, Sächs.-Tonw.-Fabr.                   | Brandis                       | 3 <sup>1/2</sup>               |          |
| 38       | Aktiengesellschaft Ramsdorfer Braunkohlenwerke                       | Ramsdorf (Bez. Leipzig)       | 2                              |          |
| 39       | Consol. Braunkohlenwerk (Deutsch. Braunk.-Ind.-V.)                   | Grünberg (Schlesien)          | 1                              |          |
| 40       | Braunkohlenwerk „Belohnung“ ( „ „ „ „ )                              | Borna                         | 10 <sup>1/4</sup>              |          |
| 41       | Bubendorfer Kohlenwerke ( „ „ „ „ )                                  | Frohburg                      | 7 <sup>1/2</sup>               |          |
| 42       | Gewerkschaft Hermannsglück   | Freudenwalde i. Sachsen       | 29                             |          |
| 43       | Niederlausitzer Kohlenwerke, Viktoria III                            | Senftenberg                   | 40                             | Briketts |
| 44       | Gewerkschaft Regiser Kohlenwerke                                     | Regis i. Sachsen              | 5                              | Briketts |
| 45       | Grube Ilse   | Grube Ilse                    | 8                              |          |
| 46       | Groß-Kraftwerk Franken   | Nürnberg                      | 3                              | Briketts |
| 47       | Niederlausitzer Kohlenwerke Grube Anna                               | Zschapkau                     | 2                              | Briketts |
| 48       | „ „ „ „ Alwine   | Costebrau                     | 3                              | Briketts |
| 49       | Grube von der Heydt (Riebeck)  | Ammendorf                     | { 2 Förderkohle<br>30 Briketts |          |
| 50       | Riebeck'sche Montanwerke Oberröblingen a. See                        | Oberröblingen a. See          | { 4 Schwelkohle<br>1 Grudekoks |          |
| 51       | Grube der Farbenfabrik G. F. Habichs Söhne                           | Veckerhagen                   | 3 Proben                       |          |

Wir danken allen Werken, die uns mit diesem reichhaltigen Untersuchungsmaterial versehen haben! Besonderen Dank schulden wir den Herren, die uns ihre auf Erfahrung gestützten Ansichten über die Selbstentzündung der Braunkohle und Fälle aus der Praxis mitgeteilt haben. In dieser Hinsicht gingen uns besonders wertvolle Ausführungen von Herrn Oberingenieur Th. Teumer, Grube Ilse (N.-L.), zu, sowie Mitteilungen von Herrn Bergwerksdirektor Keil, Groß-Kayna, und Betriebsdirektor K. Bube (Riebeck'sche Montanwerke). An geeigneter Stelle wird darauf zurückzukommen sein.

Jetzt sollen nun die ersten Mitteilungen über unsere bisherigen Untersuchungen erfolgen, — etwas spät vielleicht für die Ungeduld der Herren Auftraggeber. Aber gut Ding will Weile haben! Und die Fragen, um die es sich hier handelt, sind keine solchen, die sich übers Knie brechen lassen. Dazu ist das gestellte Problem zu verwickelt, die Erscheinung der Selbstentzündung der Kohlen von zu viel verschiedenen Faktoren abhängig.

Heute wollen wir zunächst vom wissenschaftlichen Standpunkt aus in kurzem, zusammenfassendem Rahmen das wesentliche, das sich über die Selbstentzündung der Braunkohle nach den kritisch zu sichtenden Literaturangaben und nach unseren eigenen bisherigen Laboratoriumsversuchen sagen läßt, darlegen, nämlich:

- I. Die Begleiterscheinungen der freiwilligen Entzündung und ihre Erklärung.
- II. Die von uns benutzten Methoden zur Bestimmung der Entzündlichkeit.
- III. Ihre Abhängigkeit von verschiedenen Bedingungen, schließlich:
- IV. Die sich daraus ergebenden Grundsätze für die Verhinderung der Selbstentzündung.

Vorausschicken möchten wir noch, daß wir uns nicht auf die engbegrenzte Aufgabe, so wie sie der Preussische Herr Minister für Handel und Gewerbe formuliert hat, beschränkt haben. Versuche über die Selbstentzündlichkeit von Braunkohlenbriketts werden nur dann zu sicheren Schlüssen führen können, wenn auch die Rohkohle, aus der die Briketts hergestellt sind, in den Kreis der Untersuchung gezogen wird; ja, wir haben diese letztere zum Vergleich gelegentlich auch ausgedehnt auf Steinkohle und einzelne andere der Kohle nahestehende Stoffe.

### I. Die Begleiterscheinungen der freiwilligen Entzündung und ihre Erklärung.

Die Tatsache, daß Kohlen sich von selbst entzünden können, ist seit lange bekannt und auch schon häufig Gegenstand mehr oder weniger eingehender Untersuchungen gewesen.

In der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts war es die Fähigkeit der Holzkohle, sich unter gewissen Umständen an der atmosphärischen Luft bei gewöhnlicher Temperatur von selbst bis zur Entzündung zu erhitzen, die das lebhafteste Interesse französischer und englischer Industrieller erweckte. Aubert<sup>1)</sup> stellte anlässlich einer freiwilligen Entzündung von Kohle in der Pulverfabrik zu Metz (1828) die näheren Bedingungen dieser Erscheinung fest. Die Selbstentzündung tritt stets nach etwa 26 Stunden ein, wenn eine durch trockene Destillation aus Holz hergestellte Kohle im frischen Zustande feingemahlen und in einer Menge von wenigstens 30 kg in ein Faß gefüllt wird, das unbedeckt bleibt. Die Absorption der Luft durch die Kohle ist, wie Aubert richtig fand, die Ursache der Entzündung. Ähnliche Versuche hat William Hadfield<sup>2)</sup>, ein Fabrikant von Schwarzpulver, in England angestellt und dadurch bestätigt, daß Selbstentzündung am ehesten dann eintritt, wenn gepulverte Holzkohle in großen Haufen von 10 bis 20 Zentnern unter Luftzutritt gelagert wird.

Die Erklärung, die ein anderer Engländer, John Davies, von dieser freiwilligen Entzündung gab, war freilich merkwürdig genug. Er sagt<sup>3)</sup>, da zur Herstellung der Holzkohle kleine Stücke Holz in eisernen Zylindern einer starken Hitze ausgesetzt werden, so wäre dieses Verfahren analog demjenigen, nach welchem Brunner metallisches Kalium aus kohlen-saurem Kalium dargestellt habe<sup>4)</sup>, denn in dem verkohlenden Holz sei Pottasche (kohlen-saures Kalium) enthalten. Dieses werde durch die Kohle zu metallischem Kalium reduziert, welches in den Poren der Kohle eingeschlossen bleibe, bis Luft und Wasserdampf darauf wirken. Die freiwillige Entzündung der Kohle hänge also von der Oxydation des Kaliums ab, das bei der Bereitung der Kohle aus dem Holze in Freiheit gesetzt wurde. Die Schriftleitung der Annalen (Liebig) macht zu diesem Erklärungsversuch ein berechtigtes Fragezeichen.

In den 60er Jahren des 19. Jahrhunderts widmete man zunächst der Verwitterung der im Freien lagernden Kohlen größere Aufmerksamkeit. Man

1) Poggend. Ann. 20 (1830), 451; Ann. chim. phys. 45, (1830), 73.

2) Liebigs Ann. Pharm. 10 (1834), 130 (Auszug aus The London and Edinb. philos. Magaz. and Journ. of Science 3. Ser. Vol. III, 1. Juli 1833.)

3) Dasselbst 10, 134 (1834).

4) Die Möglichkeit, Kaliumkarbonat mittels Kohle zu reduzieren, zeigte schon Curandau (1808), aber Brunner gab zuerst ein zweckmäßiges Ausführungsverfahren an.

fand, daß bei längerem Lagern der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Steinkohlen abnimmt, der Sauerstoffgehalt zunimmt<sup>1)</sup>, und übertriebene Angaben über die durch Verwitterung eintretenden Verluste an Kohlenstoff<sup>2)</sup> hatten namentlich auf Veranlassung der erschreckten Eisenbahnbehörden eine eingehende Prüfung der Frage zur Folge.<sup>3)</sup>

Varrentrapp<sup>4)</sup> ermittelte als erster die wichtige Tatsache, daß sich sowohl aus Braunkohle wie aus Steinkohle beim Überleiten von Luft Kohlensäure bildet, wenig nur bei gewöhnlicher Temperatur, um so mehr aber, je höher die Temperatur der Kohle ist.

Systematische Untersuchungen über das Verhalten der Kohle zum Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen und über die Veränderungen, welche die Steinkohlen beim Lagern an der Luft erleiden, hat dann E. Richters, Chemiker an der Bergschule zu Waldenburg (Schlesien), durchgeführt und in einer Reihe von Abhandlungen veröffentlicht.<sup>5)</sup> Was wir über die Verwitterung der Steinkohlen und die damit zusammenhängenden Erscheinungen ihrer Selbsterwärmung und Selbstentzündung wissen, dafür hat Richters in diesen mustergültigen experimentellen Arbeiten und seinen daraus gezogenen Schlußfolgerungen den Grund gelegt.

Zur Untersuchung diente ihm die schlesische Steinkohle des Waldenburger Reviers. Auch in der Folgezeit war das Versuchsobjekt für das Studium der freiwilligen Entzündung fast ausschließlich die Kohle der Karbonformation. War sie doch wirtschaftlich bei weitem die wichtigste. Und die bei dem steigenden Schiffsverkehr immer häufigeren Brände auf Seeschiffen, namentlich auf Kohlen-transportschiffen, lenkten die Aufmerksamkeit ganz besonders auf die Selbstentzündlichkeit der Steinkohle.

Aus solchem Anlaß hat sich Liebig 1866 über die Frage geäußert und Richtiges und weniger Richtiges darüber bemerkt. Bei der großen Autorität Liebig's ist auch das weniger Richtige auf unsere Zeit gekommen und wird noch von manchen als Dogma betrachtet. Nach Liebig<sup>6)</sup> beruht die Selbstentzündung der Steinkohlen auf ihrem Gehalt an Schwefeleisen und die nächsten Bedingungen der Selbstentzündung seien, wie er sagt, die Gegenwart von Wasser und Luft.<sup>7)</sup> Unbedingt unterschreiben kann man folgenden seiner Sätze: „Kohlen in großen Stücken sind weit weniger gefährlich als Kohlenklein, welches der Luft und dem Wasser mehr Oberfläche darbietet: ebenso sollten Kohlen, die an der Luft von selbst zersplittern und zerfallen, vermieden werden.“

Liebig gab offenbar nur die Ansichten wieder, die einige Jahre zuvor von Grundmann<sup>8)</sup> vertreten waren, aber keineswegs von einem tieferen Verständnis für das Wesen des Prozesses der Selbstentzündung der Kohlen zeugen.

1) Fleck, Die Steinkohlen Deutschlands, 1865, Bd. 2, S. 221, stellte die veränderte Zusammensetzung durch vergleichende Untersuchung frischer und 9 Jahre alter sächsischer Steinkohle fest.

2) Grundmann, Zeitschrift f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 9 (1861), 198; 10 (1862), 326; 14 (1866), 52.

3) Reeder, Zeitschrift d. Vereins deutscher Eisenbahnverwaltungen 1866 und Richters (siehe Fußnote 5).

4) Dingler, Polyt. Journ. 175 (1865), 156; 178 (1865), 379.

5) Dingler, Polyt. Journ. 190 (1868), 398; 193 (1869), 51; 195 (1870), 315, 449; 196 (1870), 317.

6) Schreiben an die Vegesacker Seeschiffer-Gesellschaft im Jahre 1866, vgl. Ferd. Fischer, Zeitschr. f. angew. Chem. 12 (1899), 568.

7) Eigene Untersuchungen scheint Liebig über die Frage der Selbstentzündlichkeit der Steinkohlen nicht angestellt zu haben. Wenigstens findet sich weder in seinen wissenschaftlichen Veröffentlichungen noch in der Liebig-Biographie von Volhard (Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1909) darüber eine Andeutung.

8) Grundmann sagt (Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 9 (1861) B, 199): „Die Zersetzung des Schwefelkieses ist die Ursache des Zerfallens der Steinkohlen an der

Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts hielt dann Ferdinand Fischer<sup>1)</sup> einen Vortrag „Über Lagerungsverluste und Selbstentzündung von Steinkohlen“ auf der Königshütter Versammlung des Vereins Deutscher Chemiker. In der lebhaften Diskussion, die dem Fischerschen Vortrage folgte, äußerten sich eine Reihe von Praktikern.

Anfangs 1908 fand der Eine von uns (E), daß Braunkohle, über die man bei Zimmertemperatur einen Sauerstoffstrom mit 2% Ozon leitet, sich stark erwärmt und meistens nach kurzer Zeit entzündet. Einige Versuche, die diese neu festgestellte Tatsache belegen, sind gemeinsam mit Stoltzenberg in der „Braunkohle“ veröffentlicht.<sup>2)</sup> Fernerhin hat sich Dennstedt<sup>3)</sup> mit seinen Mitarbeitern ausführlich mit den „Gefahren der Steinkohle“ beschäftigt und Verfahren vorgeschlagen, um die Selbstentzündlichkeit zu bestimmen. Aus neuerer Zeit rühren ferner Versuche von französischen und englischen Chemikern wie Boudouar<sup>4)</sup>, Wheeler<sup>5)</sup> und seinen Mitarbeitern über den gleichen Gegenstand her. Schließlich hat das Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr eingehende Untersuchungen über die Oxydation der Kohlen, namentlich über die Druckoxydation ausgeführt und dabei auch die Selbstentzündung in Betracht gezogen.<sup>6)</sup>

Dies dürften die bemerkenswertesten Veröffentlichungen sein. Um nicht weitschweifig zu werden, wollen wir nicht anführen, wie jeder einzelne dieser Forscher seine Versuche angestellt hat, und zu welchen Ergebnissen er gelangt ist, vielmehr darzulegen suchen, was nach den vorangegangenen und nach unseren eigenen Arbeiten als feststehend betrachtet werden kann.

Betreffs des Wesens der miteinander zusammenhängenden Erscheinungen: Verwitterung, Erwärmung und Selbstentzündung von Kohlen besteht heutzutage keinerlei Zweifel mehr darüber, daß es sich um einen Oxydationsprozeß der organischen Substanz handelt. Dieser Prozeß beginnt mit einer Adsorption des Sauerstoffes.

Die Sauerstoffaufnahme kann in ihrem ersten Stadium als ein rein physikalischer Vorgang betrachtet werden. Fein verteilte, ausgeglühte Kohle hat die Eigenschaft, die verschiedensten Gase, z. B. Kohlensäure, mit Leichtigkeit unter Wärmeentwicklung zu adsorbieren. Im allgemeinen ist die Adsorptionsfähigkeit der Kohle für Gase um so größer, je niedriger die Temperatur ist.

Luft und der Erhitzung derselben.“ Und gleich darauf: „Wenn durch Luftwechsel keine Abkühlung erfolgt, so kann die Temperatur, besonders bei Kleinkohlen im größeren Haufen, welche aus der Luft und dem Boden Feuchtigkeit anziehen, so hoch werden, daß sich aus dem Bitumen der Kohle Destillationsprodukte entwickeln, die bei Anwesenheit von atmosphärischer Luft im Innern der Haufen sich entzünden.“ Im nächsten Bande derselben Zeitschrift 10 (1862) B, 326 folgen dann die irrtümlichen Berechnungen Grundmanns über Gewichtsverluste, die angeblich bis zum Betrage von 58% durch Verwitterung von Steinkohlen beim Lagern entstehen sollten, Angaben, durch die die Eisenbahnverwaltungen u. d. Kohlenindustriellen in Erregung versetzt wurden. In Wirklichkeit nimmt das Gewicht verwitternder Steinkohlen etwas zu (s. unten). Der Irrtum schreibt sich daher, daß Grundmann den Aschengehalt der Kohlen als unveränderlich ansieht und auf diesen die Kohlen-substanz bezieht.

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 12 (1899), 564, 764, 787, 948.

2) Erdmann und Stoltzenberg, Braunkohle VII (1908), 69.

3) Dennstedt und Haßler, Zeitschr. f. angew. Chem. 21 (1908), 1060; Dennstedt und Bünz, daselbst 21 (1908), 1825; Dennstedt und Schaper, daselbst 25 (1912), 2625; L. Schaper, Chemikerztg. 43 (1919), 401.

4) Compt. rend. 148 (1909), 284.

5) Read und Wheeler, Journ. Chem. Soc. London 103 (1913), 461; R. V. Wheeler, daselbst 113 (1918), 945; Tideswell und Wheeler, daselbst 115/16 (1919), 895 (vgl. Chem. Zentr. 1913 I, 2085; 1919 II, 863; 1920 II, 769).

6) Gesammelte Abhandl. zur Kenntnis der Kohle Bd. IV (1920). Vgl. namentlich Franz Fischer und Hans Schrader, daselbst S. 342 ff., sowie Franz Fischer, daselbst S. 448 ff.

Aber es besteht hier ein bemerkenswerter Unterschied zwischen indifferenten Gasen wie Kohlensäure und andererseits Sauerstoff. Der mit Kohlensäure gesättigten Kohle läßt sich unter der Luftpumpe oder durch Erwärmen das adsorbierte Gas wieder entziehen, nicht aber der mit Sauerstoff behandelten.<sup>1)</sup> Der Sauerstoff wird — wie angenommen werden muß — durch chemische Bindung festgehalten und auch durch Erhitzen nicht ausgetrieben. Im Gegenteil: Eine auf 150° erwärmte Holzkohle nimmt noch viel schneller Sauerstoff auf und vermehrt nach 36stündigem Erhitzen im Luftstrom ihr Gewicht um 1,5 bis 2,5 %.

Bei der Aufnahme des Sauerstoffes sind verschiedene exothermische Prozesse zu unterscheiden. Der zunächst rein mechanische Vorgang der Sauerstoffadsorption ist die erste Quelle der Wärmeentwicklung. Wird ein Gas verdichtet, so erwärmt es sich. Eine frisch ausgeglühte, unfühlbar fein gepulverte Holzkohle, wie die Pulverfabriken sie verwenden, vermag auf ihrer großen Oberfläche an Kohlensäure das 35fache, an Sauerstoff das 9<sup>1</sup>/<sub>4</sub>fache ihres eigenen Volumens zu verdichten<sup>2)</sup>, d. h. 10 g (entspr. 16,67 ccm) Holzkohle adsorbieren — der Luft ausgesetzt — bei gewöhnlicher Temperatur 154 ccm Sauerstoff in einer namentlich anfangs sehr lebhaften Weise. Dieser physikalische Vorgang genügt an sich schon, um die Temperatur der Kohle erheblich zu steigern.<sup>3)</sup> Der Sauerstoff wird aber, wie wir sahen, nach einiger Zeit, besonders bei höherer Temperatur, auch chemisch gebunden. Dabei entstehen zunächst Zwischenprodukte, die noch nicht genau bekannt sind, die aber in der Wärme weiter in die Endprodukte der Verbrennung organischer Körper<sup>4)</sup>, Wasser und Kohlensäure, zerfallen. Bei Retortenkohle beginnt die langsame Verbrennung bei 40°, Kohlensäure entwickelt sich bei dieser Temperatur nur sehr wenig. Auch bei 100° bleibt der größte Teil des Sauerstoffes noch in der Kohle chemisch gebunden. Mit steigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion sowie die Kohlensäurebildung schnell zu und infolgedessen auch die Wärmeentwicklung, durch die sich Holzkohle bis auf ihre Entzündungstemperatur, ca. 500°, erhitzen kann. Dies ist eine empirisch oftmals festgestellte Tatsache.<sup>5)</sup>

In analoger Weise wie Holzkohle, wenn auch mit verschiedener Intensität, nehmen ebenso alle Steinkohlen und Braunkohlen Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur auf. Am lebhaftesten, wenn sie frisch gefördert sind. 10 g erdige Braunkohle adsorbierten beispielsweise in 6 Tagen 4 ccm Sauerstoff, 20 g frisch geförderte schlesische Steinkohle in 12 Tagen 50 ccm, und zwar am 1. Tage 9 ccm, am 12. Tage nur noch 2 ccm Sauerstoff. Das Adsorptionsvermögen wird also immer träger, je länger die Kohle der Luft ausgesetzt war. Im ganzen aber adsorbierte die letzterwähnte Kohle in 12 Tagen mehr wie das 3fache ihres eigenen Volumens an Sauerstoff. Der aufgenommene Sauerstoff beginnt nun chemisch auf die Kohlensubstanz im Sinne einer langsamen Ver-

1) Daß der von Kohle adsorbierte Sauerstoff durch Erwärmen oder Auskochen mit Wasser nicht wieder ausgetrieben werden kann, hat bereits Angus Smith, Liebigs Annalen, Suppl. 2 (1863), 162 festgestellt. Nur beim Befeuchten mit kaltem Wasser entweicht wieder ein Teil des adsorbierten Sauerstoffes (Saussure).

2) Saussure, Gilberts Ann. der Physik 47, 113 (1814).

3) Literatur über die bei der Adsorption von Gasen entwickelte Wärme: Favre, Ann. Chim. Phys. (5) I (1874), 209; Chappuis, Wiedem. Ann. 19 (1883), 27; Dewar, Proc. Roy. Soc. 74 (1904), 109; Carstens, Zeitschr. angew. Chem. 34 (1921), 389.

4) Holzkohle besteht bekanntlich nicht aus reinem Kohlenstoff, sondern enthält auch Wasserstoff und Sauerstoff, so daß eine Retortenkohle, bei einer Endtemperatur von 400° hergestellt, in ihrer Zusammensetzung etwa der Formel C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O oder bei sehr langsamer Erhitzung der Formel C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> entspricht. P. Klason, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Artikel Holzverkohlungs, Bd. 6 (1919), S. 442 und 443.

5) Auch eine Art fossiler Holzkohle, die sog. Faserkohle, die sich sowohl in Steinkohlenflözen wie in der Braunkohle eingelagert vorfindet, neigt ganz besonders zur Selbstentzündung, vgl. Kukuk, Unsere Kohlen, 2. Aufl. 1920, S. 24 (Verlag von Teubner).

brennung zu reagieren. Daher macht sich neben der Sauerstoffaufnahme eine geringe Kohlensäureausscheidung bemerkbar. Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft dieser Verwitterungsprozeß sehr langsam, so daß sich im Laufe eines Jahres Veränderungen in der analytischen Zusammensetzung und im technischen Verhalten der Kohle oft nicht mit Sicherheit feststellen lassen.<sup>1)</sup>

Ganz anders, wenn sich die Kohlen während der Lagerung erwärmen. Mit der steigendem Temperatur wächst die Reaktionsgeschwindigkeit des Oxydationsprozesses in außerordentlichem Maße, und dieser Prozeß der langsamen Verbrennung wird nun zu einer neuen, sehr ergiebigen Quelle der Wärmeentwicklung, wie sie der Verbrennung der Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen eigen ist. Der Verlust an Heizwert, den verwitterte oder künstlich erwärmte Kohlen erleiden, gibt ein Maß ab für die entbundene Wärme. Durch 14 Tage fortgesetztes Erwärmen auf 70°—80° können schlesische Steinkohlen bis zu 3,5 %, z. B. von 8508 Kalorien 290 Kal., an Heizwert verlieren; derselbe Verlust tritt ein, wenn die Kohlen nur 2—3 Tage auf 105° oder wenn sie nur wenige Stunden auf 150° erwärmt werden (Richters). Berechnet man die freigewordene Wärmemenge aus dem verschwundenen Heizwert von 290 Kal., so ergibt sich, daß die Kohle bei einer spezifischen Wärme von 0,25 dadurch theoretisch um 1160°, d. h. weit über ihre Entzündungstemperatur erhitzt werden kann, wenn man von allen Wärmeverlusten durch Leitung, Strahlung und Wasserverdunstung absieht.

Man hat also bei den Erscheinungen der Verwitterung und der Selbstentzündung zwei wärmeliefernde Prozesse zu unterscheiden: 1. die physikalische Adsorption des Sauerstoffes und 2. die chemische Oxydation. Erstere leitet den Prozeß ein, bei steigender Temperatur folgt dann die Oxydation mit stetig zunehmender Gdschwindigkeit. Man kann bei ihr auch wieder zwei zeitlich getrennte Phasen unterscheiden: a) die direkte chemische Bindung des Sauerstoffes und b) die Verbrennung von Kohlenstoff zu Wasser und Kohlensäure.

Saugt man Luft durch grubenfeuchte Braunschweiger Braunkohle, so wird schon bei 15° Sauerstoff aufgenommen und ein wenig Kohlensäure ausgeschieden. Die Kohlensäurebildung ist bei dieser niedrigen Temperatur nur sehr gering (aus 500 g Braunkohle entstehen anfangs 8 mg CO<sub>2</sub> in 24 Stunden, erwärmt man die Braunkohle auf 35—40°, so vermehrt sich die Kohlensäurebildung auf das 8fache, bei 80—85° auf das 25fache, bei 150° auf das ungefähr 800fache (Varrentrapp). Gleichzeitig bildet sich Wasser. Bei Steinkohle verläuft die Steigerung der Oxydation mit der Temperatur im gleichen Sinne, wächst aber in weniger starkem Verhältnis. In jedem Falle überwiegt jedoch die Sauerstoffaufnahme den Verlust an Kohlensäure und Wasser, so daß das Gewicht etwas zunimmt. Neben Kohlensäure tritt auch ein wenig Kohlenoxyd auf, außerdem bilden sich reichliche Mengen von Huminsäuren<sup>2)</sup> (Dennstedt und Bünz; Franz Fischer). Mit steigender Temperatur wird ferner Essigsäure<sup>3)</sup> abgespalten und Schwelgase entwickeln sich.

1) Richters, *Dingl. polyt. Journ.* **196** (1870), 317; Ed. Graefe, Braunkohle 6 (1907/08), 713. Hingegen zeigte Braunkohle starke Veränderung der Zusammensetzung nach 5jähriger Lagerung auf der Halde (F. Bischof, *Zeitschr. f. Paraffin-, Mineralöl und Braunkohlenindustrie* **1877**, 65), Steinkohle nach 9 Jahren (Fleck a. a. O., siehe S. 127, Fußnote 1).

2) Auf die Huminsäurebildung ist wahrscheinlich der vermehrte Aschengehalt zurückzuführen, der bei der Verwitterung von Kohlen häufig festgestellt worden ist (vgl. z. B. F. Bischof, a. a. O.; Grundmann, *Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw.* **10** (1862) B, 331; Graefe, Braunkohle VI (1907/08), 714). Man kann annehmen, daß durch Regenwasser kohlenaurer Kalk aus dem Kohlengebirge bzw. der Kohlenhalde ausgelaugt oder auch durch den Wind in Form von Staub oder Flugasche benachbarter Fabriken der verwitternden Kohle zugeführt wird, die den Kalk nebst anderen Basen als huminsäure Salze bindet.

3) Precht, *Zeitschr. angew. Chemie* **12** (1899), 954; Dennstedt und Bünz, *daselbst* **21** (1908), 1825.

Indessen hat die Sauerstoffaufnahme für bestimmte Temperaturen ihre Grenze. Erhitzt man Steinkohlenpulver unter Luftzutritt auf 180—200°, so nimmt das Gewicht anfangs fortwährend zu. Ein erheblicher Teil des Wasserstoffs und ein Teil des Kohlenstoffs wird oxydiert, Wasser und Kohlensäure werden ausgeschieden. Der dadurch entstehende Gewichtsverlust wird aber durch den in noch größerer Menge aufgenommenen Sauerstoff mehr als ausgeglichen. Nach einiger Zeit hört indessen die Sauerstoffaufnahme und damit die Gewichtsvermehrung auf. Eine geringe Gewichtsabnahme tritt ein, dann bleibt das Gewicht und die chemische Zusammensetzung der Kohle konstant. Die erhitzte Kohle zeigt jetzt die nämlichen Eigenschaften wie eine stark verwitterte Kohle. Die Analyse ergibt eine erhebliche Abnahme des Wasserstoff- und Kohlenstoffgehaltes, starke Zunahme des Sauerstoffgehaltes und entsprechende Verminderung des Heizwertes. Bei der trockenen Destillation liefert auch die an der Luft erhitzte oder stark verwitterte Steinkohle anfangs, analog der Braunkohle, saure, erst später alkalische Dämpfe, sie gibt keinen Teer, ein minderwertiges Leuchtgas und hat ihre Backfähigkeit, d. h. die Eigenschaft, einen zusammenhängenden, porösen Koks zurückzulassen, eingebüßt, — der Koksrückstand ist sandig.

Nach den gegebenen Darlegungen beruht die Verwitterung der Kohlen auf der Aufnahme von Sauerstoff, der einen Teil des Kohlenstoffes und Wasserstoffes der Kohle zu Kohlensäure und Wasser oxydiert, andererseits unter Bildung von Huminsäuren direkt in die Zusammensetzung der Kohle eintritt. Dieser Oxydationsprozeß kann in seinem weiteren Verlauf unter günstigen Verhältnissen zur Selbstentzündung der Kohlen führen. Die mechanische Adsorption des Sauerstoffes verursacht die erste Wärmeentbindung; sie ist besonders stark bei frisch hergestelltem, trockenem Holzkohlenpulver mit seinem hohen Adsorptionsvermögen für Gase und erklärt die außerordentlich leichte Selbstentzündlichkeit dieser Kohle, zumal ihr bei fehlendem Gehalt an Wasser durch Verdunstungskälte keine Wärme entzogen wird.

Bei Steinkohlenpulver liegen die Verhältnisse für die Selbstentzündung nicht so günstig, da die Steinkohle den Sauerstoff langsamer und in 12 Tagen nur etwa den sechsten Teil des von der Holzkohle schnell aufgenommenen Sauerstoffes zu adsorbieren vermag. Auch kommt hier der Feuchtigkeitsgehalt der fossilen Kohlen und der endotherme Prozeß der Entgasung beim beginnenden Schwelen in Betracht. Jedenfalls kann aber die Adsorptionswärme, wenn sie nicht abgeleitet wird, auch bei fossiler Kohle die Temperatur erheblich steigern. Die Wärme ist dann das stärkste Beförderungsmittel des Oxydationsprozesses. Sobald die Temperatur bis auf einen gewissen Grad gestiegen ist, so tritt eine lebhaft chemische Reaktion des Sauerstoffes auf die am leichtesten verbrennbare Substanz der Kohle ein. Eine langsame Verbrennung findet also schon statt, lange bevor die Kohle ins Glühen kommt. Diese in hohem Grade exotherme Reaktion der langsamen Verbrennung erhöht weiter die Temperatur der Kohle und beschleunigt dadurch wieder die Absorption des Sauerstoffes und infolgedessen den Oxydationsprozeß. Rechnerisch wurde oben (S. 130) nachgewiesen, daß schon bei einer Anfangstemperatur von 70 bis 80° weit mehr Wärme entbunden wird, als zur Erhitzung auf die Entzündungstemperatur der Kohle erforderlich ist, so daß auch für die wärmebindenden Prozesse der Wasserverdunstung und des Schwelens noch Wärme übrig ist.

Theoretisch ist es sehr verständlich, wenn der geschilderte, in der Akkumulation der Wärme sich selbst fortdauernd steigernde Vorgang unter günstigen äußeren Bedingungen zur Selbstentzündung führt; er müßte, dauernd fortgesetzt, immer damit endigen, wenn die Wärme nicht abgeführt wird.



Praktisch zeigt sich aber, daß die fossilen Kohlen verschiedene Grade der Selbstentzündlichkeit besitzen. Wir hätten daher nun von den Methoden zu sprechen, die zur Bestimmung dieser Eigenschaft benutzt werden können.

## II. Methoden zur Bestimmung der Selbstentzündlichkeit.

Es handelt sich darum, den Prozeß so zu beschleunigen, daß er in kurzer Zeit ausführbar ist und eine Klassifizierung der Kohlen nach dem Grade ihrer Selbstentzündlichkeit gestattet. Begünstigen läßt sich die Oxydation auf verschiedene Weise, z. B. durch Erteilung einer großen Oberfläche, durch Anwendung konzentrierteren Sauerstoffes, als es der Luftsauerstoff ist, und, wie aus dem ersten Teil dieser Abhandlung hervorgeht, in ganz besonders hohem Grade durch gleichzeitige Zufuhr künstlicher Wärme. Da indessen durch künstliche Erwärmung immerhin andere Anfangszustände geschaffen werden, als sie bei den natürlichen Selbstentzündungen gewöhnlich vorliegen, so hätten wir von diesem Mittel, wenn möglich, gerne abgesehen.

Von besonderem Interesse erschien uns daher die bereits erwähnte Beobachtung, daß viele Braunkohlen und Brikettkohlen schnell zur Entzündung gebracht werden, wenn man einen ozonhaltigen Sauerstoffstrom darüber leitet.

In diesem Falle kann man also von der gewöhnlichen Lufttemperatur ausgehen. Auch schien es nicht ausgeschlossen, daß tatsächlich bei Selbstentzündungen von Kohle in den Bunkern der Schiffe oder den von Gewitterregen getroffenen Kohlenhalden der Ozongehalt der Luft, wenn er auch sehr minimal ist, eine gewisse Bedeutung hätte. Der etwas höhere Ozongehalt der Seeluft, in Verbindung mit der Häufigkeit von Bränden bei Kohlenschiffen, die Bildung von Ozon beim Verdunsten von Wasser in Verbindung mit der in der Literatur häufig zu findenden Behauptung, daß die Entzündlichkeit von Kohlenhaufen durch Befeuchten gesteigert werde, schien hierauf hinzudeuten.

Aber von diesem Gedanken haben wir Abstand nehmen müssen, als wir erkannten, in wie hohem Maße die Wirkung auf Braunkohle von der Konzentration des Ozons abhängig ist.

Die meisten Braunkohlensorten kommen in kürzerer oder längerer Zeit zur Entzündung, wenn man einen Sauerstoffstrom mit 2 % Ozon bei gewöhnlicher Temperatur darüber leitet. Aber ein Gehalt von nur 0,1 % bringt weder bei Zimmertemperatur eine meßbare Temperaturerhöhung hervor — auch wenn man Wärmeverluste im Versuchsrohr durch einen Vakuummantel möglichst ausschaltet —, noch erniedrigt ein solcher geringer Ozongehalt bei künstlicher Erwärmung die Initialzündungstemperatur der Braunkohle — ein Begriff, der gleich näher erläutert werden soll. Da der Maximalgehalt der Luft an Ozon ein außerordentlich viel geringerer ist als 0,1 %, so mußte der Gedanke an eine in Betracht kommende Mitwirkung des Ozons bei den natürlichen Selbstentzündungen von Kohle aufgegeben werden.

Immerhin hat uns das Ozonverfahren bei Vergleichsversuchen, indem wir die Zeit maßen, nach welcher bei genau bestimmtem Ozongehalt Entzündung eintrat, recht gute Dienste geleistet. Die Ausführung sei daher kurz beschrieben.

Zur Darstellung des ozonhaltigen Sauerstoffes diente der von Harries<sup>1)</sup> angegebene, aus einem System von 10 Berthelotröhren bestehende Ozonapparat. Zur Wechselstromerzeugung wurde ein Induktionsapparat von 20 cm Funkenlänge benutzt, welcher durch einen primären Strom von 14 Volt und 6 bis 7 Ampère betrieben wurde. Der Hammer-Unterbrecher war aber kurz geschlossen und durch einen Wehnelt-Unterbrecher ersetzt. Durch diese einfache Vorrichtung

1) Liebigs Ann. 343 (1905), 311; Ber. 39 (1906), 3667.

gelang es leicht, aus technischem, vorher getrocknetem Sauerstoff beliebige Mengen ozonhaltigen Sauerstoffs mit 6—8% Ozon zu erzeugen. Das Gas wurde in einem Glasgasometer gesammelt und hier mit Sauerstoff bis zu dem gewünschten Gehalt verdünnt. Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch Titrieren mit Jodkalium und Natriumthiosulfat vor und nach den Vergleichsversuchen, die mit demselben Ozon jedesmal innerhalb 1—2 Stunden durchgeführt wurden, so daß der Ozongehalt sich während der Versuchszeit nicht wesentlich änderte.

An dem Versuchsapparat, seiner Gaszuleitung und -ableitung müssen Kautschukverbindungen natürlich vermieden werden, da sie von Ozon sehr stark angegriffen werden. Man hilft sich, wo es notwendig ist, mit Glasschliffen und Quecksilberschlüssen.

Das horizontal liegende Versuchsröhrchen hatte bei unseren Versuchen, wenn die steigende Temperatur gemessen werden sollte, die in Abb. 40 skizzierte Form.

Das Glasröhrchen ist von  $r$  bis  $r'$  9 cm lang bei einem Durchmesser von 2 cm. Bei  $r'$  verjüngt es sich zu dem Schliff  $d$ , der die Verbindung mit dem Gasableitungsrohr herstellt. Die Rohransätze  $a$  und  $a'$  dienen für die Einführung der Drähte des Thermoelementes.

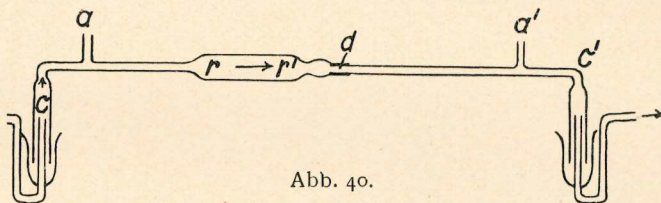


Abb. 40.

Die rechtwinklig umgebogenen, erweiterten Enden  $c$  und  $c'$  des Gasleitungsrohres tauchen in Quecksilberschlüssen.

Bei Verzicht auf Temperaturbestimmungen haben wir dem Versuchsröhrchen die Form der Abb. 41 gegeben. Hier ist  $rr'$  als inneres Einsatzrohr (12 cm lang, 1 cm im Lichten) mit dem Schliff  $s$  versehen,  $mm'$  ein Mantelrohr, das bei  $m'$  durch Glasschliff mit der Ableitung  $c_1$  des Gases verbunden wird. Das innere Versuchsröhrchen kann also aus dem Mantelrohr nach Lösen des Schliffes bei  $m'$  herausgenommen, mit Kohle beschickt und dann mittels des Schliffes  $s$  gasdicht wieder in das Innere des Mantelrohres eingesetzt werden.

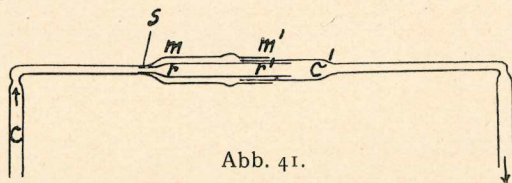


Abb. 41.

Die zu untersuchende Kohle wurde zweckentsprechend vorbereitet, d. h. durch Zerkleinern und Sieben auf ein bestimmtes Korn gebracht und gegebenenfalls im Kohlensäurestrom bei 105° getrocknet. Dann wurde das vertikal gestellte Versuchsröhrchen gewöhnlich mit 2 g (für einzelne Versuchsreihen auch mit 4 g) Kohle in der Weise beschickt, daß zu unterst ein feines Kupferdrahtnetz (180 Maschen je qcm) eingelegt wurde. Die Kohle wurde lose eingeschüttet und oben mit einem Pfropfen aus Glaswolle abgeschlossen. Zum Messen der Temperatur im Versuchsröhr der Abb. 40 wurde das Thermoelement so angebracht, daß seine Lötstelle in der Kohle lag, und zwar 5 mm von der Eintrittsstelle des ozonhaltigen Sauerstoffes entfernt. Dieser tritt unter dem Wasserdruck des Gasometers in feuchtem Zustande ein. Er passiert die Kohle in der Richtung  $cc'$  und gelangt ins Freie durch ein Kapillarrohr, welches in Verbindung mit einem Manometer die Strömungsgeschwindigkeit am Austritt nach Riesenfeld<sup>1)</sup> zu bestimmen gestattet.

Die Ergebnisse der Vergleichsversuche werden im folgenden Abschnitt dargelegt.

1) Chemikerztg. 42 (1918), 510.

Wie bereits angedeutet, ist das Ozonverfahren als allgemeine Methode zur Bestimmung der Entzündlichkeit nicht wohl brauchbar, soviel Mühe wir uns auch gegeben haben, es hierfür auszubilden. Abgesehen davon, daß es bei der Veränderlichkeit des Ozons recht mühsam und schwierig ist, ozonhaltigen Sauerstoff von einem bestimmten, längere Zeit gleichbleibenden Ozongehalt herzustellen und aufzubewahren, besteht das Haupthindernis darin, daß die Wirkung des Ozons derjenigen des Luftsauerstoffes nicht parallel läuft. Auf gewisse Kohlensubstanzen, wie Braunkohlen, wirkt Ozon bei gewöhnlicher Temperatur meist sehr heftig, auf andere, wie Steinkohlen, nur sehr wenig ein, so daß sie überhaupt nicht zur Entzündung kommen.

Wir haben daher für einen großen Teil der Versuche eine andere Methode zur Prüfung auf Entzündlichkeit benutzt, die auf der Bestimmung der Initialzündungstemperatur in reinem (nicht ozonhaltigem) Sauerstoff beruht. Das Prinzip ist durch Dennstedt angegeben, der in einem großen Kupferofen<sup>1)</sup> arbeitet und jedesmal 85 g Kohle anwendet. Wir haben den Apparat sehr vereinfacht und arbeiten in unserem kleinen Glasapparat<sup>2)</sup> mit einer Kohlenprobe von nur 2–4 g.

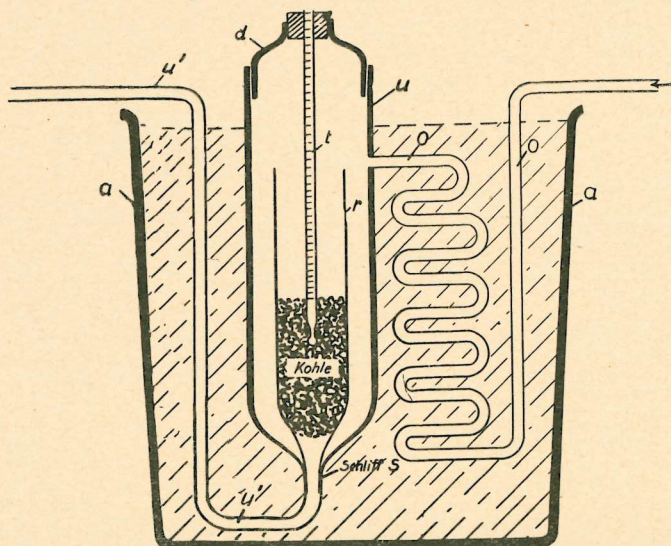


Abb. 42.

Abb. 42 zeigt eine Skizze dieses Apparates. In einem mit Paraffinöl beschickten Ölbade *a*, das zur Erhitzung der Kohlenprobe und des ihr zugeführten Sauerstoffes auf die Versuchstemperatur und zugleichmäßiger Erhaltung dieser Temperatur auf bestimmter Höhe dient, hängt ein U-förmiges Glasrohr *uu'*, dessen einer Schenkel (*u*) erweitert ist. In diesem Schenkel befindet sich das zur Aufnahme der Kohle dienende Rohr *r*, welches durch Schliff *s* mit dem engeren Teil des U-Rohres (*u'*) verbunden ist. Die Länge dieses inneren Einsatz-

rohres reicht bis zur Mündung der vorgewärmten Sauerstoffzuführenden Schlange *oo*. Oben ist das Rohr *u* durch einen mit Schliff versehenen Deckel *d* verschlossen, der in einen Tubus endigt. Durch letzteren ist mittels Korkstopfen das Thermometer *t* eingesetzt, dessen Quecksilberkugel bis in das erste Drittel der Kohle reicht. Im Ölbade befindet sich ebenfalls ein Thermometer und ein Rührer zur gleichmäßigen Verteilung der Wärme im Bad.

Abgesehen von der künstlichen Wärmezufuhr ist Anordnung und Ausführung des Versuchs die nämliche wie bei den Versuchen mit ozonhaltigem Sauerstoff. Die Kohle wird in das innere Versuchsrohr *r* nach Einlegung eines Stückchens feinen Kupferdrahtnetzes eingefüllt und im Kohlendioxidstrom bei 105° getrocknet.

1) Dennstedt und Bünz, Zeitschr. angew. Chemie 21 (1908), 1825; Dennstedt und Schaper, daselbst 25 (1912), 2625; Schaper, Chemikerztg. 43 (1919), 401.

2) Der Glasapparat ist nach unseren Angaben hergestellt von Goetze, Leipziger Glasinstrumentenfabrik, Filiale Halle, Bergstr. 6.

Dies kann im Trockenschrank geschehen oder auch im Apparat selbst. Nach vorherigem Anheizen des Ölbadetes auf die Versuchstemperatur wird das noch warme Versuchsrohr in den weiten Schenkel des U-Rohres eingesetzt, der Deckel mit dem Thermometer aufgesetzt und der Sauerstoff- oder Luftstrom angestellt. Die Geschwindigkeit des Gasstromes wird auch hier an seinem Austritt durch einen Riesenfeldschen Strömungsmesser bestimmt und kann durch einen nahe am Gasbehälter in der Leitung angebrachten Gashahn mit langem Hebel genau geregelt werden.

Ist die Initialzündungstemperatur der Versuchsprobe noch ganz unbekannt, so geht man mit der Temperatur des Ölbadetes langsam in die Höhe, bis die Temperatur in der Kohle höher zu steigen beginnt, als die äußere Badetemperatur. Man macht dann verschiedene Versuche von  $5^{\circ}$  zu  $5^{\circ}$ . Wir verstehen unter Initialzündungstemperatur diejenige konstant zu haltende Temperatur, auf welche die Kohlenprobe erwärmt werden muß, um beim Durchleiten eines Sauerstoff- bzw. Luftstromes sich bis zur Entzündung zu erhitzen.

Diese Prüfung ist verschieden von derjenigen, die Dennstedt und Schaper<sup>1)</sup> vorschreiben. Nach diesem letzteren Verfahren soll man mit der Heizbadetemperatur der Innentemperatur der Kohle folgen, sobald letztere höher wird. Die Verfasser nennen die Temperatur, bei der die feingepulverte, im Kohlen-säurestrom getrocknete Kohle im Sauerstoffstrom binnen einer Stunde zum Brennen kommt, wenn man mit dem Heizbad der Innentemperatur vorsichtig folgt, ihre Initialtemperatur. Die auf diese Weise ermittelten Initialtemperaturen sind natürlich viel niedriger, als die nach unserem Vorschlag, der sich dem ursprünglichen Dennstedtschen Verfahren<sup>2)</sup> anschließt, gefundenen. Jene liegen nach Schaper für Steinkohlen zwischen  $100$  und  $160^{\circ}$ , für Braunkohlen (Union-Briketts) bei  $90^{\circ}$ . Es wird aber viel auf die Schnelligkeit ankommen, mit der man der Innentemperatur folgt; auch ist die einstündige Dauer des Versuchs eine recht willkürliche Vorschrift. Wir glauben, daß die Konstanthaltung des äußeren Heizbadetes bessere Vergleichszahlen ergibt. Mehr als Vergleichszahlen darf man von der Methode überhaupt nicht verlangen; die Werte, die man findet, werden immer abhängig bleiben von der Einrichtung und den Dimensionen des verwendeten Apparates, von der absoluten Menge der angewendeten Kohlenprobe und anderen Faktoren, deren Einfluß nur für einen und denselben Apparat einigermaßen sicher ausgeschaltet werden kann. In diesem Sinne sind die nachfolgend mitgeteilten Zahlen zu beurteilen. Sie geben keine absoluten Werte, sondern Vergleichswerte an. In dieser Hinsicht halten wir sie für zuverlässig. Denn wir haben bei häufiger Wiederholung für gleiche Proben auch gleiche Ergebnisse erhalten.

### III. Abhängigkeit der Selbstentzündlichkeit von verschiedenen Bedingungen.

Die Selbsterwärmung der Kohlen bis zu ihrer Entzündung wird durch eine Anzahl physikalischer und chemischer Bedingungen mehr oder weniger stark beeinflusst, von denen wir zunächst die folgenden fünf einer vergleichenden experimentellen Untersuchung unterzogen haben:

1. die Konzentration des oxydierenden Gases (des Ozons oder Sauerstoffes),
  2. die Oberfläche
  3. den Wassergehalt
  4. die Verwitterung
  5. die Substanz
- } der Kohle.

1) Zeitschr. angew. Chemie **25** (1912), 2625; Schaper, Chemikerzeitung **43** (1819), 401.  
2) Dennstedt und Bünz, Zeitschr. angew. Chemie **21** (1908), 1825.

Damit sind freilich noch nicht alle Ursachen erschöpft, die auf die Selbstentzündlichkeit einen gewissen, möglicherweise auch erheblichen Einfluß haben können. Hierzu sind beispielsweise Druck und Reibung, spezifische Wärme, verschiedenes Wärmeleitungsvermögen der Kohlen, Vermischung mit anderen Substanzen, wie Sand<sup>1)</sup> oder Faserstoffen, zu rechnen. Die Bedeutung dieser Einflüsse wäre noch besonders zu untersuchen.

Eine Frage nur, die nicht die Kohle selbst, sondern eine in kleiner Menge stets vorhandene Beimengung betrifft, wollen wir hier kurz behandeln und gleich vorwegnehmen. Nämlich die schon eingangs (S. 127) berührte Frage:

Hat der Schwefelkies einen Einfluß auf die Selbstentzündung der Kohlen?

Dem Schwefelkies, der in der Braunkohle hauptsächlich als grünlichgelber Markasit auftritt, ist in früherer Zeit von vielen eine maßgebende Bedeutung für die Selbstentzündung der Kohle beigemessen worden. Regnault, Liebig, Grundmann sprachen sich um die Mitte des vorigen Jahrhunderts in diesem Sinne aus, — aber schon damals erhob sich Widerspruch gegen diese Meinung. Denn ein so scharfer Beobachter und tüchtiger Experimentator wie Richters<sup>2)</sup> erkannte dem Schwefelkies nur einen untergeordneten Einfluß auf die freiwillige Entzündung der Kohle zu. Einmal ergab ihm die Beobachtung, daß die schwefelreichsten Kohlen keineswegs immer die entzündlichsten waren, andererseits die Rechnung, daß bei dem durchschnittlich nur geringen Kiesgehalt der Kohlen die theoretisch mögliche Oxydationswärme des Zweifachschwefeleisens zu gering ist, um für die Erwärmung der Kohle sehr erheblich ins Gewicht zu fallen.

In der Tat haben die neueren Laboratoriumsversuche den früheren Glauben an die Schädlichkeit des Schwefelkieses nicht bestätigt. Gepulverter Markasit, der Kohle zu 10 % zugesetzt, erhöht die Entzündlichkeit nicht<sup>3)</sup>, und es gibt außergewöhnlich leicht selbstentzündliche Kohlen, die gleichwohl nur minimalen Pyritgehalt aufweisen.<sup>4)</sup> Ferner findet die Oxydation des Schwefelkieses nur bei Gegenwart von Wasser statt, während die Kohle gerade im ausgetrockneten Zustande am meisten zur Selbstentzündung neigt und zu ihrer Antoxydation des Wassers nicht bedarf. Diese Tatsachen haben heute die meisten Fachleute zu der Ansicht geführt, daß dem Zweifach-Schwefeleisen kein direkt fördernder Einfluß auf die Selbstentzündung der Kohlen zuerkannt werden könne. Hingegen wird die Möglichkeit eines indirekten Einflusses nicht bestritten, der darin besteht, daß bei nasser Kohle der Schwefelkies durch Oxydation sein Volumen vergrößert, die ihn bergenden Kohlenstücke zersprengen und zur Bildung grusiger Kohle mit großer Absorptionsfläche beitragen kann.

Während die deutschen Anleitungen über die Behandlung von Steinkohlen an Bord von Kriegsschiffen und Kauffahrteischiffen noch vor einem hohen Schwefelkiesgehalt der Kohlen warnen, enthalten die englischen Leitsätze für Kohlenbehandlung auf Seeschiffen nichts mehr dergleichen.

Das letzte Wort über die Rolle des Markasits scheint uns indessen damit noch nicht gesprochen. Wir teilen zwar die Meinung, daß ausschließlich die

1) Beispielsweise hat Steinkohle für Wärme die absolute Leitfähigkeit 0,03, Quarzsand nur 0,013; wenn also Kohle mit Quarzsand gemischt ist, wird die Leitfähigkeit viel geringer. Man kann a priori annehmen, daß sich die Neigung zur Selbstentzündung dadurch erhöht. Dies wird durch Beobachtungen aus der Praxis, deren Mitteilung wir Herrn Oberingenieur Teumer verdanken, bestätigt. Im kleinen Laboratoriumsmaßstab ließ sich allerdings ein Einfluß auf die Initialzündungstemperatur beim Mischen mit Sand nicht feststellen. Zum sicheren Nachweis würden Vergleichsversuche mit Kohlenhaufen von mehreren Zentnern nötig sein.

2) Dingl. Journ. 195 (1870), 450.

3) Erdmann und Stoltzenberg, Braunkohle VII (1908), 71.

4) Dennstedt und Bünz, Zeitschr. angew. Chemie 21 (1908), 1834.

organische Substanz infolge ihrer chemischen und physikalischen Beschaffenheit die Selbstentzündlichkeit der Kohlen bewirkt, halten aber die oben dargelegte, zurzeit vorherrschende Anschauung über die Schwefelkiesfrage nicht für erschöpfend. Denn es steht fest, daß auch der Schwefelkies unter günstigen Umständen der Selbstentzündung fähig ist.

Durch einen Spruch des Seeamtes Hamburg vom 19. Januar 1907 sind einige Fälle bekannt geworden, in denen Schwefelkiesladungen auf Seedampfern von selbst in Brand gerieten. Schon im Jahre 1897 wurden fünf Fälle gleichartiger Entzündung portugiesischen Schwefelkieses, der aus der Tarsis-Mine stammt, beobachtet. Dann nach längerer Pause wieder mehrere Fälle im Jahre 1906 mit Schwefelkies aus der Mine Domingo. Namentlich war es der Dampfer Soneck der Deutschen Dampfschiffahrtsgesellschaft Hansa in Bremen, der, mit 1000 t Schwefelkies aus Pomarão (Portugal) beladen, am 18. August 1906 in Hamburg mit brennender Ladung einlief. Das lose Erz war in einen durch zwei Ventilatoren ventilierten Unterraum des Schiffes eingeschüttet. Die Erzladung wurde nach Löschen des Brandes von dem chemischen Staatslaboratorium in Hamburg untersucht und in sämtlichen Proben Kohlenstoff gefunden. Dieser Fall ist vergleichbar der öfters eintretenden Selbstentzündung kohlenstoffhaltiger Pyrite in den Waschbergen von Steinkohlengruben. Offenbar ist es in diesen Fällen die Kohle, die den Schwefelkies entzündet hat und nicht umgekehrt. Eine katalytische, sauerstoffübertragende Wirkung der Kohle ist sehr wohl annehmbar, und entspricht ihrem sonstigen Verhalten.<sup>1)</sup> Uns scheint durch die erwähnten Tatsachen bewiesen, daß ein geringer Kohlenstoffgehalt unter sonst günstigen Bedingungen die Selbstentzündung von Schwefelkies herbeiführen kann, und man wird zwei verschiedene Fälle auseinanderzuhalten haben: Kohle mit wenig Schwefelkies und Schwefelkies mit wenig Kohle. In Gruben, wo fast reiner Markasit in größerer Menge ansteht, kann dieser Umstand, wenn Feuchtigkeit und Luft hinzutritt, sehr wohl zu Grubenbränden Anlaß geben. Es ist kein Grund ersichtlich, weshalb es hier nicht in gleicher Weise zur Selbstentzündung des Schwefelkieses sollte kommen können wie bei den Schiffsladungen und den Waschbergen der Steinkohlengruben.

---

Der Einfluß der oben genannten fünf Faktoren (Konzentration des Sauerstoffes oder Ozons, Oberfläche, Wassergehalt, Verwitterung und Substanz der Kohle) zeigt sich bei den Ozonversuchen (ohne künstliche Wärmezufuhr) in der längeren oder kürzeren Zeit, die von Beginn des Versuches bis zur Zündung erfolgt, kurz gesagt in der Zündungszeit. Hingegen wird er bei den durch Überleiten von Sauerstoff ausgeführten Versuchen (mit künstlicher Wärmezufuhr) durch die höhere oder niedrigere Initialzündungstemperatur kenntlich.

Um vergleichbare Zahlen zu gewinnen, durfte natürlich nur immer ein einzelner Faktor, der die Entzündlichkeit beeinflusst, geändert werden, alle anderen Bedingungen mußten gleich sein. Wenn es sich z. B. darum handelt, verschiedene Braunkohlensorten zu vergleichen, müssen Konzentration und Stärke des Sauerstoffstromes, Wassergehalt und Oberfläche der Kohlen tunlichst dieselben sein. Die Oberfläche ist hauptsächlich abhängig von der Körnung. Es sei vorausgeschickt, daß bei den folgenden Versuchen fünf Korngrößen von uns unterschieden werden. *O* ist die feinste, es folgen *A*, *B*, *C*, *D*, die letztgenannte hat Erbsengröße (vgl. Seite 140).

---

<sup>1)</sup> Vgl. Dennstedt und Haßler D.R.P. 203 848 vom 4. November 1908, Chem. Zentr. 1908, II, 1750; Engelhardt, Zeitschr. angew. Chem. 34 (1921), 293.

### 1. Die Konzentration des Oxydationsmittels.

#### a) Ozonversuche ohne künstliche Wärmezufuhr.

Die Abhängigkeit der Zündungszeit vom Ozongehalt des über die Kohlenprobe geleiteten Sauerstoffes geht klar hervor aus den Abb. 43 und 44 sowie der Tabelle I. Die Kurvenbilder beziehen sich auf die Förderkohle der Grube Viktoria III der Niederlausitzer Kohlenwerke. Auf der Abszisse ist die Zeit in Minuten bzw. Sekunden, auf der Ordinate die Temperatur in Graden Celsius aufgetragen. Zu den Versuchen der Abb. 43 wurde ungekörnte Stückkohle verwendet, daher ist die Zündungszeit viel länger als bei den Versuchen der Abb. 44

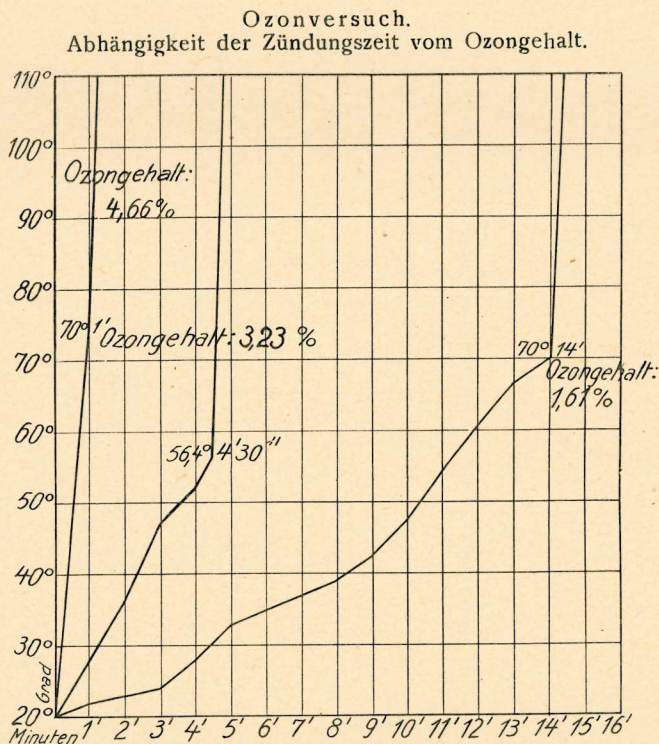


Abb. 43. Förderkohle Grube Viktoria III, Niederlausitzer Kohlenwerke, nicht gekörnt. Die grubenfeuchte Rohkohle war im  $\text{CO}_2$ -strom bei  $705^\circ$  getrocknet. Wassergehalt 0,75 %. Gasstrom 260 ccm in der Minute.

mit gekörnter Kohle. Die Entzündungskurven der letzteren entsprechen fünf Versuchen, von den Kurven fallen drei (Ozongehalt 2,04 %) fast zusammen, während die beiden anderen (Ozongehalt 1,75 %) sich in weiterem Abstand befinden. Die Steigerung der Temperatur erfolgt zuerst allmählich, dann mit zunehmender Geschwindigkeit, zuletzt rapide, nachdem die Kohle sich auf  $60-70^\circ$  erwärmt hat.

Die Versuche der Tabelle I sind mit Proben von je 2 g bei gleichem Gasstrom durchgeführt. Die Körnung war bei Versuch 1—4 die gleiche (A), bei 5—7 eine gröbere (B). Die Versuche 8—10 sind wieder mit der Körnung A, aber mit einer anderen Kohle von höherem Wassergehalt angestellt.

Man sieht durchgängig die Schnelligkeit der Entflammung mit dem Ozongehalt steigen, bei größerem Korn wird die Zündungszeit länger, ebenso bei größerem Wassergehalt der Kohle.

Ozonversuch.  
Abhängigkeit der Zündungszeit vom Ozongehalt.

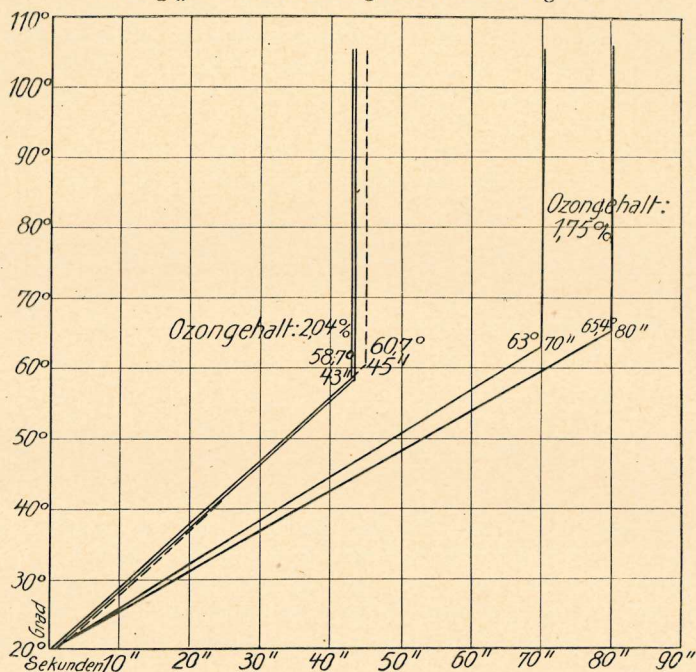


Abb. 44. Förderkohle Grube Viktoria III, Niederlausitzer Kohlenwerke. Die grubenfeuchte Kohle wurde im  $\text{CO}_2$ -strom bei  $705^\circ$  getrocknet. Wassergehalt 2,3%. Gasstrom 600 ccm in der Minute. Körnung C.

Tabelle I.

Abhängigkeit der Zündungszeit im ozonhaltigen Sauerstoffstrom vom Ozongehalt.

| Vers.-Nr. | Art der Substanz                | Wassergehalt<br>% | Ozongehalt<br>% | Körnung | Zeitdauer bis zur Zündung<br>in Sekunden |
|-----------|---------------------------------|-------------------|-----------------|---------|--|
| 1         | Brikettkohle Viktoria III N.-L. | 13,1              | 3,3             | A       | 27                                       |
| 2         | " " "                           | "                 | 2,5             | "       | 34                                       |
| 3         | " " "                           | "                 | 2,4             | "       | 47                                       |
| 4         | " " "                           | "                 | 2,0             | "       | 68                                       |
| 5         | " " "                           | "                 | 3,3             | B       | 32                                       |
| 6         | " " "                           | "                 | 2,5             | "       | 53                                       |
| 7         | " " "                           | "                 | 2,4             | "       | 57                                       |
| 8         | Brikett: Groß-Kraftwerk Franken | 18,1              | 2,5             | A       | 63                                       |
| 9         | " " "                           | "                 | 2,4             | "       | 71                                       |
| 10        | " " "                           | "                 | 2,0             | "       | 100                                      |

Der Gasstrom hatte beim Austritt einen Druck von 120 mm Wassersäule.

b) Versuche im Sauerstoff unter künstlicher Wärmezufuhr.

In entsprechender Weise ändert sich die Initialzündungstemperatur mit der Konzentration des Sauerstoffes. Daher ist unter sonst gleichen Verhältnissen die Initialzündungstemperatur einer Braunkohle im reinen Sauerstoffstrom um 20 bis  $25^\circ$  niedriger als im Luftstrom (siehe Tabelle V und VIII).

Man kann hieraus ohne weiteres folgern, daß die Entzündlichkeit sich immer mehr verringern muß, je mehr die Luft mit einem indifferenten Gas, z. B. Kohlensäure, verdünnt ist.



## 2. Die Oberfläche.

Da die Hauptursache der Selbsterwärmung der Kohlen in der Berührung mit Luft besteht, so muß die Größe dieser Berührungsfläche, d. h. die Oberfläche, die die Kohle der Luft darbietet, natürlich von großer Bedeutung für den Grad der Erwärmung sein. Die Oberfläche hängt ab von der Porosität, vornehmlich aber vom Korn der Kohle.

Die nachstehenden Versuche legen den Einfluß des Kornes sowohl für die Ozon- wie für die Sauerstoffwirkung dar. Dabei sind folgende fünf Korngrößen unterschieden:

| Bezeichnung<br>Körnung<br>Nr. | Die Kohlenteilchen sind durchgefallen<br>durch ein Sieb, das auf 1 qcm enthält | Die Kohlenteilchen sind liegen geblieben<br>auf einem Sieb, das auf 1 qcm enthält |
|-------------------------------|--|---|
|                               | Maschen  | Maschen   |
| <i>O</i>                      | 250  | —   |
| <i>A</i>                      | 170  | 250   |
| <i>B</i>                      | 80   | 170   |
| <i>C</i>                      | 16   | 80  |
| <i>D</i>                      | bis Erbsengröße  | 16  |

### a) Ozonversuche.

Tabelle II zeigt, wie die Zündungszeiten ganz regelmäßig wachsen, je gröber das Korn ist. Die Proben sind mit je 2 g und im Gasstrom von gleichem Druck angestellt. Vergleichbar, weil mit gleicher Kohle ausgeführt, sind nur Nr. 1—4 und Nr. 5—6. Die Brikettkohle Viktoria III braucht beispielsweise in der groben Körnung *D* die fünf- bis sechsfache Zeit zur Zündung wie bei der feinen Körnung *A*.

Tabelle II.

Abhängigkeit der Zündungszeit im ozonhaltigen Sauerstoffstrom von der Körnung.

| Nr. | Art der Substanz                | Wasser-<br>gehalt<br>% | Ozongehalt<br>% | Körnung  | Zeitdauer bis<br>zur Zündung<br>in Sekunden |     |     |     | Im Durch-<br>schnitt<br>Sek. |
|-----|---------------------------------|------------------------|-----------------|----------|---|-----|-----|-----|------------------------------|
|     |                                 |                        |                 |          |   |     |     |     |                              |
| 1   | Brikettkohle Viktoria III N.-L. | 13,1                   | 3,3             | <i>A</i> | 27  | 27  |     |     | 27                           |
| 2   | " " "                           | "                      | "               | <i>B</i> | 32  | 32  |     |     | 32                           |
| 3   | " " "                           | "                      | "               | <i>C</i> | 57  | 70  | 57  |     | 61                           |
| 4   | " " "                           | "                      | "               | <i>D</i> | 135   | 165 | 116 | 160 | 144                          |
| 5   | Brikett: Groß-Kraftwerk Franken | 18,1                   | 2,5             | <i>A</i> | 63  | 57  | 64  |     | 61                           |
| 6   | " " "                           | "                      | "               | <i>B</i> | 92  | 93  |     |     | 92,5                         |

Der austretende Gasstrom hatte bei allen Versuchen einen Druck von 120 m Wassersäule.

Bei den gröberen Körnungen *C* und *D* unterliegen die in den einzelnen Versuchen ermittelten Zündungszeiten, wie man sieht, ziemlich starken Schwankungen. Dies liegt offenbar daran, daß bei der kleinen Probe von 2 g die Zahl der einzelnen Kohlenstückchen nur gering und daher ihre Gesamtoberfläche in höherem Maße vom Zufall beeinflusst ist als bei dem feineren Material.

Dasselbe Ergebnis geht aus Kurvenbild 45 für eine andere Kohle (Förderkohle) hervor. Infolge geringeren Ozongehaltes des Gasstromes dauert die Zündung hier im allgemeinen wesentlich länger, bei Körnung *B* (Kurve II) aber dreimal so lange als bei Körnung *A* (Kurve I).

### b) Versuche in reinem Sauerstoff mit künstlicher Wärmezufuhr.

Die Tabelle III gibt einige Vergleichszahlen für die Initialzündungstemperaturen bei verschiedener Körnung. Die drei Kohlenproben waren im Kohlen-säurestrom getrocknet und wurden wasserfrei für den Versuch verwendet.

Ozonversuch.  
Abhängigkeit der Zündungszeit von der Körnung.

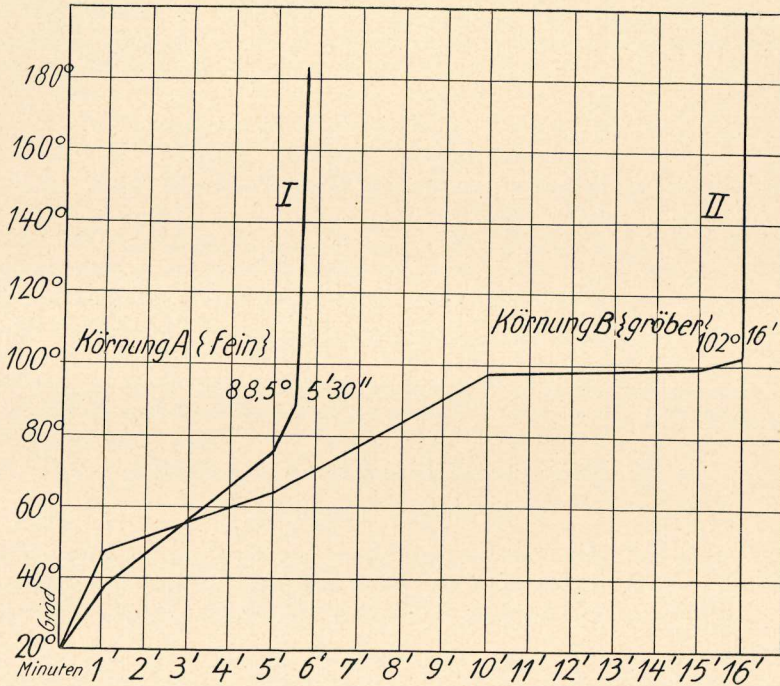


Abb. 45. Förderkohle Grube Viktoria III, Niederlausitzer Kohlenwerke. Die grubenfeuchte Kohle war im  $\text{CO}_2$ -strom bei  $705^\circ$  getrocknet. Wassergehalt 2,6%. Gasstrom 600 ccm in der Minute. Ozongehalt 1,6%.

Tabelle III.  
Abhängigkeit der Initialzündungstemperatur von der Körnung.

| Nr. | Art der Substanz                    | Körnung | Initialzündungstemperatur<br>° C |
|-----|-------------------------------------|---------|----------------------------------|
| 1   | Böhmische Braunkohle                | A       | 130                              |
| 2   | " "                                 | C       | 130                              |
| 3   | Kannelkohle Grube Lohberg           | O       | 155                              |
| 4   | " " "                               | A       | 170                              |
| 5   | " " "                               | C       | über 205                         |
| 6   | Grudekoks von "Kupferhammer Riebeck | A       | 195                              |
| 7   | " " "                               | C       | 205                              |

Die Kohlenproben waren sämtlich wasserfrei.

Während bei der sehr entzündlichen böhmischen Braunkohle die Körnung A und C noch keinen Unterschied in der Initialzündungstemperatur dieser Kohle bedingt, macht sich der Einfluß der verschiedenen Körnung in bezeichnendster Weise bei der Kannelkohle der Grube Lohberg bemerkbar. Bei dieser Steinkohle besitzt der durch ein Sieb mit 250 Maschen auf 1 qcm gefallene Kohlenstaub (Körnung O) die Initialzündungstemperatur  $155^\circ$ , während sie für Körnung A bei  $170^\circ$  und für Körnung C über  $205^\circ$  liegt.

Auch beim Grudekoks (Nr. 6 und 7) erweist sich die Initialzündungstemperatur von der Korngröße abhängig.

Aus den unter a) und b) beschriebenen Versuchen läßt sich der für die verschiedensten Kohlen (Holzkohle, Braunkohle, Steinkohle, Koks) gültige Satz

ableiten: Die Entzündlichkeit wächst in hohem Maße mit der Feinheit des Korns. Kohlen, die leicht zerbröckeln, Kohlenpulver und Kohlenklein (grusige Kohle) sind hinsichtlich der Selbstentzündung viel gefährlicher als große und feste Kohlenstücke. Dieser Satz ist durch die praktische Erfahrung sehr häufig bestätigt worden. Die böhmische Braunkohle bleibt aber auch bei größerer Körnung sehr entzündlich.

Die Oberfläche hat noch in anderem Sinne eine hohe praktische Bedeutung für das Problem der Selbstentzündung. Insofern nämlich, als die Oberfläche einer Kohlenmasse maßgebend ist für die Abführung der darin angesammelten Wärmemenge nach außen. Hierfür kommen nur die äußeren Grenzflächen des Haufens in Betracht. Je kleiner sie sind, um so weniger von der im Inneren entwickelten Wärme kann durch Leitung und Strahlung in einer gegebenen Zeit austreten. Nun wächst die äußere Oberfläche eines Kohlenhaufens im Quadrat, seine Masse aber in der dritten Potenz. Je höher aufgeschüttet die Kohlenhalde oder je größer der Bunker ist, um so mehr Wärme kann sich ansammeln, da bei großen sich erwärmenden Kohlenmassen der natürliche Wärmeverlust verhältnismäßig geringer, die Temperatur im Inneren infolgedessen um so höher wird.

### 3. Der Feuchtigkeitsgehalt der Kohle.

#### a) Ozonversuche.

Die Tabelle IV zeigt die Abhängigkeit der Zündungszeit im ozonhaltigen Sauerstoffstrom vom Wassergehalt. Der Ozongehalt des Gasstromes betrug stets 2 %, der Druck beim Austritt 120 mm Wassersäule, die verwendete Kohlen-

Tabelle IV.

Abhängigkeit der Zündungszeit im ozonhaltigen Sauerstoffstrom vom Wassergehalt.

| Nr. | Art der Substanz                | Wassergehalt<br>% | Zeitdauer bis zur Zündung<br>in Sekunden |
|-----|---------------------------------|-------------------|--|
| 1   | Brikettkohle Viktoria III N.-L. | 1,7               | 14                                       |
| 2   | " " " "                         | 13,1              | 78                                       |
| 3   | Brikett: Groß-Kraftwerk Franken | 3,5               | 24                                       |
| 4   | " " " "                         | 18,1              | 100                                      |

Körnung A. Ozongehalt 2 %. Druck beim Austritt des Gasstromes 120 mm Wassersäule.

probe hatte jedesmal ein Gewicht von 2 g und die Körnung A. Was sich ändert, ist bei ein und derselben Kohle nur der Wassergehalt. Einem höheren Wassergehalt entspricht eine längere Zündungszeit. Die Brikettkohle Viktoria III der Niederlausitzer Kohlenwerke entzündete sich bei einem durch Trocknen im Kohlensäurestrom bei 105° heruntersetzten Wassergehalt von 1,7 % in 14 Sekunden, bei einem Wassergehalt von 13,1 % erst in 78 Sekunden. Entsprechende Zahlen wurden für die Brikettkohle des Groß-Kraftwerkes Franken ermittelt. Sehr deutlich erkennt man auch die Wirkung des Wassergehaltes der Kohle aus den Kurven der Abb. 46, bei der zwei Proben von derselben Kohle, aber von sehr verschiedenem Wassergehalt (18 % und 50 %), verglichen werden.

#### b) Versuche im Sauerstoff mit künstlicher Wärmezufuhr.

Die Tabelle V gibt Auskunft über den Einfluß des Wassergehaltes auf die Initialzündungstemperatur. Allen Versuchen dieser Tabelle liegt die Körnung C zugrunde. Um den Wassergehalt heruntersetzen, ist hier wie auch überall sonst, wenn es sich bei dieser Untersuchung um vollständiges Trocknen handelte, die feuchte Kohle im Trockenschrank auf 105° — und zwar stets im Kohlensäurestrom — erhitzt worden.

Tabelle V.  
Abhängigkeit der Initialzündungstemperatur vom Wassergehalt.

| Nr. | Art der Substanz              | Wassergehalt<br>% | Zündungszeit<br>im Sauerstoffstrom<br>Minuten | Initialzündungstemperatur                            |  |  |
|-----|-------------------------------|-------------------|---|--|--|--|
|     |                               |                   |   | im Sauerstoffstrom von 115 ccm<br>i. d. Minute<br>°C | im Luftstrom von 350 ccm<br>i. d. Minute<br>°C | im Luftstrom von 200 ccm<br>i. d. Minute<br>°C |
| 1   | Förderkohle Grube v. d. Heydt | 0                 | 19  | 135  | 160  | 160  |
| 2   | "                             | 51,2              | 100   | 150  | 170  | 165  |
| 3   | Extrahierte Kohle Stedten     | 0                 | 30  | 155  |  |  |
| 4   | "                             | 41,8              | 79  | 165  |  | 180  |
| 5   | Bitumenkohle Stedten          | 0                 | 35  | 160  |  |  |
| 6   | "                             | 47,5              | 76  | 175  |  | 190  |
| 7   | Böhmische Braunkohle          | 0                 | 26  | 130  |  |  |
| 8   | "                             | 38                | 104   | 135  |  |  |

Die Korngröße war bei diesen Vergleichsversuchen = C.

Ozonversuch.  
Abhängigkeit der Zündungszeit vom Wassergehalt der Kohle.

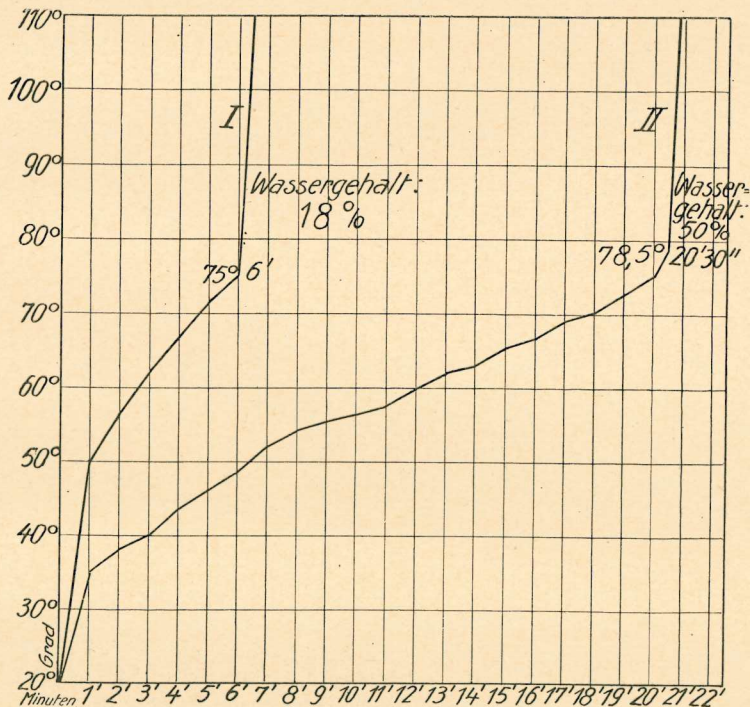


Abb. 46. Förderkohle Grube Viktoria III, Niederlausitzer Kohlenwerke. Ozongehalt 4,4 %.  
Gasstrom 260 ccm in der Minute.

Aus der Tabelle V geht hervor, daß höherer Wassergehalt einer Braunkohle beim Erhitzen im Sauerstoff- oder Luftstrom eine höhere Initialzündungstemperatur bewirkt. Z. B. muß die grubenfeuchte Förderkohle der Grube von der Heydt (Nr. 2) auf 150° vorerhitzt werden, um sich im reinen Sauerstoffstrom, und auf 165—170°, um sich im Luftstrom von selbst zu entzünden; wird sie aber vorher im Kohlensäurestrom vollständig getrocknet, so genügt schon eine Erhitzung auf 135°, um zu erreichen, daß sich im Sauerstoff die freiwillige Erwärmung bis zur Entzündung fortsetzt. Weniger große Differenzen

weist die feuchte und trockene Bitumenkohle Stedten, sowie besonders die hochentzündliche böhmische Braunkohle auf.

In der vierten Vertikalreihe der Tabelle ist die für den Sauerstoffstrom erforderliche Zündungszeit der Kohle in Minuten vermerkt. Natürlich ist sie bei der feuchten Kohle viel größer als bei der wasserfreien (z. B. bei der Förderkohle Nr. 1 und 2 im trocknen Zustande 19 Min., im feuchten 100 Min.), denn die feuchte Kohle verliert erst die Hauptmenge ihres Wassergehaltes, bevor ihre Temperatur über 100° wesentlich steigt; aber bei diesem Trocknen im Sauerstoffstrom verwittert sie und dadurch erhöht sich ihre Initialzündungstemperatur (vgl. Abschnitt 4 unter „Verwitterung“).

Wenn die vorstehenden Versuche sowohl für das Ozon wie für den reinen Sauerstoff einen verzögernden Einfluß der Feuchtigkeit nachweisen, und dies auch bei dem großen Wärmebindungsvermögen des verdunstenden Wassers eigentlich selbstverständlich erscheint, so steht dem doch die weitverbreitete Meinung gegenüber, daß die Gegenwart von Wasser das Zustandekommen natürlicher Selbstentzündungen von Kohlen begünstige oder gar erst ermögliche. Schon Liebig hat dieser Ansicht Ausdruck gegeben. Sie wird durch die Tatsache beeinflusst worden sein, daß für viele chemische Reaktionen, wie z. B. für die Oxydation von Schwefel zu Schwefelsäure, von Schwefeleisen zu Eisensulfat, oder wie für alle hydrolytischen und viele biochemische Prozesse die Gegenwart von Wasser eine notwendige Bedingung ist. Wenn aber Thompson<sup>1)</sup> eine „Naßfäule“ und „Trockenfäule“ der Kohlen unterschied und erstere als „eine Art von Gärung“ bezeichnete, so hat diese Gleichstellung der Kohlenverwitterung mit einem durch Bakterien verursachten Fäulnisprozeß der Kartoffeln ebenso wenig Berechtigung wie die Annahme, daß die Zersetzung feuchten, fest aufgeschichteten Heues<sup>2)</sup>, von dem man weiß, daß es sich freiwillig zu entzünden vermag, die nämliche Ursache habe, wie die Selbstentzündung der Kohlen.

Die Kohlen erhitzen sich, wie wir gesehen haben, infolge Sauerstoffadsorption und langsamer Verbrennung. Auf beide Prozesse wirkt die Feuchtigkeit verlangsamernd ein. Trockene Kohle nimmt den Sauerstoff mit viel größerer Lebhaftigkeit und in größerer Menge auf<sup>3)</sup> als eine bloß lufttrockene oder gar grubenfeuchte. Letztere verwittert nicht rascher, vielmehr langsamer bei gleicher Temperatur, daher scheint auch ein förderlicher Einfluß der Feuchtigkeit auf die Selbsterwärmung in direkter Weise nicht erklärlich zu sein. Gleichwohl kann das Naßwerden einer trockenen Kohle nach mancherlei nicht abzustreitenden Beobachtungen aus der Praxis unter bestimmten Verhältnissen einen solchen Einfluß haben. Die Hauptbedingung wird die sein, daß eine schon lufttrockene Kohle vorübergehend angefeuchtet wird und bald wieder Gelegenheit hat zu trocknen. Zwei Gründe gibt es zur Erklärung der dann auftretenden leichteren Entzündlichkeit. Einmal kann die befeuchtete Kohle beim Verdunsten des Wassers leicht Risse bekommen, teilweise zerfallen und dadurch ihre Oberfläche so vergrößern, daß infolgedessen indirekt auch die Adsorption des Sauerstoffs und die Erhitzung bis zur Entzündung gesteigert wird.

Sodann sei daran erinnert, daß das Adsorptionsvermögen für Gase am größten bei einer frischen Kohle ist, dann aber immer mehr nachläßt, wenn die Kohle längere Zeit der Luft ausgesetzt war. Mindestens teilweise beruht dies Nachlassen der Adsorptionsfähigkeit für Sauerstoff jedenfalls darauf, daß

1) London Journal of arts, Juni 1865, 321, im Auszug Dingler 178 (1865), 161.

2) Die Selbsterhitzung von feuchtem Heu beruht zwar nach Ad. Mayer (Chem. Zentralbl. 1905, II, 1818) im wesentlichen auch auf einem rein chemischen Oxydationsprozeß. Für diesen ist aber die Gegenwart von Wasser notwendig. Offenbar ist es die hydrolytische Zersetzung und Oxydation der im Heu enthaltenen Pentosane, welche hier die freiwerdende Wärme liefert.

3) Saussure, Gilberts Ann. der Physik 47 (1814), 120.

die Kohle sich mit Kohlensäure sättigt und in den feinen Poren und Zwischenräumen sich eine sauerstoffarme Luft befindet. Wird eine solche wenigstens an der Oberfläche lufttrockne Kohle bei Sommertemperatur etwa durch einen Gewitterregen befeuchtet, so wird die adsorbierte Kohlensäure durch das Regenwasser herausgelöst, und durch die nach dem Regen eintretende starke Wasserverdunstung sowie auch durch Winddruck und starke Änderungen des Barometerstandes wird ein lebhafter Gaswechsel erzeugt, der die sauerstoffarme Luft aus den Poren her austreibt und frischer Luft den Zutritt ermöglicht. Die Kohle ist dann gewissermaßen regeneriert, die Bedingungen für die Adsorption des Sauerstoffes und damit für die Wärmeentwicklung sind wieder günstiger.

#### 4. Die Verwitterung.

##### a) Ozonversuch.

Um den Einfluß der Verwitterung auf die Zündungszeit im ozonhaltigen Sauerstoff zu untersuchen, haben wir drei Vergleichsversuche mit der Förderkohle Viktoria II der Niederlausitzer Kohlenwerke angestellt, deren Resultat die Abb. 47 wiedergibt.

Ozonversuch.  
Abhängigkeit der Zündungszeit von der Verwitterung der Kohle.

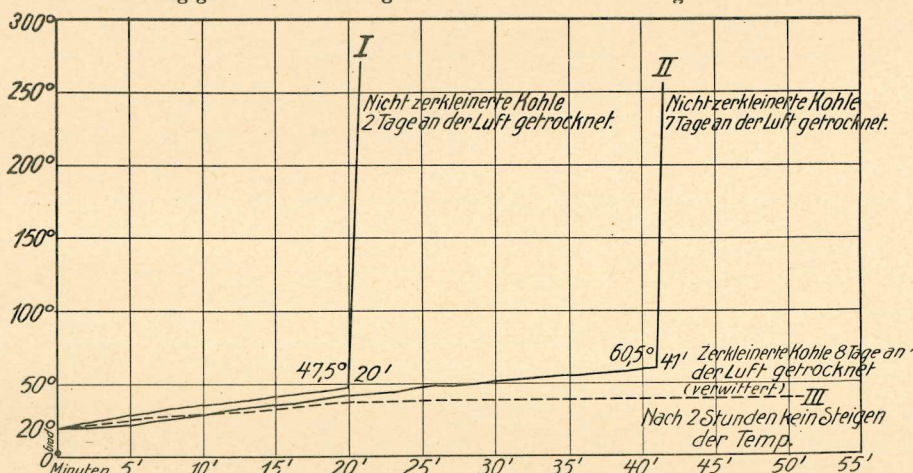


Abb. 47. Förderkohle Grube Viktoria III, Niederlausitzer Kohlenwerke. Ozongehalt 2,8 %. Gasstrom 260 ccm in der Minute.

Die Kohle wurde bei gewöhnlicher Temperatur in dünner Schicht ausgebreitet und an der Luft liegen gelassen, und zwar der erste Teil in unzerkleinertem Zustande nur zwei Tage lang, der zweite Teil ebenfalls unzerkleinert sieben Tage lang, der dritte Teil aber wurde fein gerieben und in diesem Zustande acht Tage lang der Luft ausgesetzt. Die drei lufttrocknen Proben wurden dann mit einem ozonhaltigen Sauerstoffstrom von einem und demselben Ozongehalt (2,8 %) und gleicher Stromgeschwindigkeit (260 ccm in der Minute) behandelt. Die Kurven I bis III zeigen das Verhalten dieser drei Proben. Die erste entzündete sich nach 20 Minuten, die zweite nach 41 Minuten, die dritte erwärmte sich nur wenig und entzündete sich im Laufe von zwei Stunden überhaupt nicht. Achteitägiges Liegen im feingeriebenen Zustande hat also die Selbstentzündlichkeit diese Braunkohle in Ozon aufgehoben.

##### b) Versuch im reinen Sauerstoff unter künstlicher Wärmezufuhr.

Wird eine Kohle etwa 5° unterhalb ihrer Initialzündungstemperatur 2 bis 3 Stunden lang mit Sauerstoff behandelt, so wird sie dadurch schwerer ent-

zündlich. Dies gilt sowohl für Braunkohle wie für Steinkohle. Beispiele dafür bieten die Tabellen VIa und VIb.

Die Förderkohle des Braunkohlenwerkes „Gottessegen“ in Brandis (Sachsen) besaß in der Körnung C die Initialzündungstemperatur 145°. 2 g davon wurden in das U-Rohr des Versuchesapparates gebracht und dieses in das auf genau 140° geheizte Ölbad eingesenkt, darauf Sauerstoff durchgeleitet. Nach 60 Minuten betrug die Temperatur in der Kohle 143°, nach 145 Minuten war sie auf 136° gesunken. Die Ölbadtemperatur wurde nun auf 147° erhöht, nach 175 Minuten war die Temperatur innerhalb der Kohle 144°, nach 210 Minuten 142°. Hierauf wurde die Ölbadtemperatur auf 152° gesteigert und so fort, wie es Tabelle VIa

Tabelle VIa.  
Erhöhung der Initialzündungstemperatur bei längerer Behandlung mit Sauerstoff in der Wärme.

| Ölbadtemperatur<br>° C | nach Minuten | Temperatur der Kohle<br>° C |
|------------------------|--------------|-----------------------------|
| 140                    | 60           | 143                         |
| "                      | 145          | 136                         |
| 147                    | 175          | 144                         |
| "                      | 210          | 142                         |
| 152                    | 230          | 149                         |
| "                      | 240          | 148                         |
| 155                    | 250          | 156                         |
| "                      | 270          | 155                         |
| 160                    | 298          | 171                         |
| "                      | 300          | Entzündung.                 |

Förderkohle des Braunkohlenwerkes „Gottessegen“ in Brandis (Sachsen). Körnung C. Normale Initialzündungstemperatur 145°. Nach 145 Min. während der Behandlung mit Sauerstoff bei 140° stieg die Initialzündungstemperatur auf 160°.

zeigt. Erst bei einer Ölbadtemperatur von 160° kam es zur Entzündung, so daß die Initialzündungstemperatur durch des stundenlange Erhitzen im Sauerstoffstrom um 15° höher geworden war. Bei der Kannelkohle „Grube Lohberg“ stieg die Initialzündungstemperatur bei gleicher Behandlung von 155° auf 175° (Tabelle VIb).

Tabelle VIb.  
Erhöhung der Initialzündungstemperatur bei längerer Behandlung mit Sauerstoff in der Wärme.

| Ölbadtemperatur<br>° C | nach Minuten | Temperatur der Kohle<br>° C |
|------------------------|--------------|-----------------------------|
| 150                    | 40           | 165                         |
| "                      | 160          | 152                         |
| 155                    | 177          | 156                         |
| "                      | 200          | 155                         |
| 160                    | 230          | 165                         |
| "                      | 245          | 164                         |
| 165                    | 265          | 174                         |
| "                      | 270          | 173                         |
| 170                    | 290          | 182                         |
| "                      | 300          | 180                         |
| 175                    | 315          | 192                         |
| "                      | 321          | 214                         |
| "                      | 324          | 240                         |
| "                      | 327          | 295                         |
|                        |              | Entzündung.                 |

Kannelkohle der „Grube Lohberg“ bei Dinslaken (Niederrhein). Körnung O. Normale Initialzündungstemperatur 155°. Nach 160 Minuten dauernder Behandlung mit Sauerstoff bei 150° stieg die Initialzündungstemperatur auf 175°.

Das nämliche gilt für natürlich verwitterte Braunkohlen. Wir erhielten aus einer Grube der Farbenfabrik G. F. Habichs Söhne in Veckerhagen Braunkohle, die in hohem Grade zur Selbstentzündung neigt, und zwar eine frisch aus dem Tiefbau geförderte Probe und eine zweite Probe verwitterter Kohle aus einem alten Brandfeld. Die Bestimmung der Initialzündungstemperaturen ergab für Probe I 125°, für Probe II 136°.

Ferner zeigte eine von Herrn Oberingenieur Teumer gesandte verwitterte Brühkohle aus Grube Anna-Mathilde (N.-L.), die einer bereits stark erhitzten Aufhäufung entnommen war, die Initialzündungstemperatur 165°, eine nicht brühende (daher nicht verwitterte) Kohle vom gleichen Flöz unter gleichen Bedingungen (Körnung *C*) die Initialzündungstemperatur 150°.

Aus unseren Versuchen müssen wir demnach den bestimmten Schluß ziehen, daß die Entzündlichkeit der Kohle dadurch, daß sie Sauerstoff aufnimmt, sei es durch Verwitterung bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erhitzen im Luft- oder Sauerstoffstrom, herabgesetzt wird. Dieses Ergebnis steht allerdings im Gegensatz zu früheren Dennstedtschen Versuchen.<sup>1)</sup> Es stimmt aber überein mit der vielfach bestätigten Erscheinung, daß frisch geförderte Kohle anfangs weit lebhafter Sauerstoff aus der Luft aufnimmt als nach einiger Zeit (siehe oben), sowie mit der praktischen Erfahrung, daß frisch aus der Grube kommende Kohle größere Gefahr der Selbstentzündung darbietet, als eine bereits längere Zeit an der Luft gelagerte. Auch Holzkohle, die man nach der Verkohlung 5 bis 6 Tage lagern ließ, bevor sie gemahlen wurde, büßte ihren hohen Grad von Selbstentzündlichkeit ein.<sup>2)</sup>

### 5. Die Abhängigkeit der Selbstentzündlichkeit von der Art der Kohlenstoffsubstanz.

Wenn dafür gesorgt wird, daß die in den vorstehenden vier Abschnitten behandelten Zustandsbedingungen, die Einfluß auf die Entzündlichkeit haben, gleich sind, dann erhält man für verschiedene Kohlenarten oder ihre näheren Bestandteile Vergleichszahlen, von denen wir annehmen dürfen, daß sie im wesentlichen nur noch abhängig sind von der materiellen Art der Kohlenstoffsubstanz, d. h. von ihrer chemischen Zusammensetzung und der chemischen Konstitution ihrer näheren Bestandteile. Freilich soll man nicht außer Acht lassen, daß gewisse physikalische Eigenschaften wie die innere Oberfläche (Porosität) oder die Flächenanziehung (die in der verschiedenen Hygroskopizität einen Ausdruck findet) auch noch Verschiedenheiten der Kohlenarten darbieten, deren Einfluß bei den folgenden Versuchen nicht ausgeschaltet werden konnte. Für genauere Vergleiche müßte die Größe dieser Faktoren besonders bestimmt werden. Davon ist hier vorläufig abgesehen.

#### a) Ozonversuche.

Zu jedem Versuch der Tabelle VII wurden 2 g im Kohlensäurestrom vollständig bei 105° getrocknete Substanz in der Körnung *C* verwendet. Der Ozongehalt des Sauerstoffs betrug 2%, der Druck des Gasstromes beim Austritt 120 mm.

Bemerkenswert ist, daß sich bituminöse Braunkohle (Nr. 1) schwerer entzündet als Förderkohle (Nr. 4). Montanwachs (Nr. 7) entzündet sich überhaupt nicht bei gewöhnlicher Temperatur im ozonhaltigen Sauerstoffstrom. Es ist daher verständlich, wenn mit Benzol extrahierte Schwelkohle (Nr. 2) etwas entzündlicher ist als die nicht extrahierte trockne Rohkohle. Die mit Soda extrahierten Huminsäuren der untersuchten Kohle erwärmten sich unter den

1) Dennstedt und Bünz, Zeitschr. angew. Chemie 21 (1908), 1835.

2) Aubert, Poggend. Ann. 20 (1830), 457.



genannten Bedingungen überhaupt nicht. Damit stimmt wieder überein, daß die mit Benzol von Bitumen, dann durch Sodalösung von Huminsäuren befreite Kohle immer entzündlicher wird<sup>1)</sup> (vgl. Nr. 1, 2 und 3). Am entzündlichsten wird diese „Restkohle“, wenn sie noch mit starker Salzsäure behandelt und dadurch von Asche befreit wird (Nr. 5).

Von den in der Tabelle VII aufgeführten Substanzen zeigt die höchste Selbstentzündlichkeit das „Lignin“ (Nr. 6), da es im ozonhaltigen Sauerstoff von 2 % Ozon nach 25 Sekunden (bei 2,5 % Ozon schon nach 6 Sekunden) aufflammt.

Tabelle VII.  
Abhängigkeit der Zündungszeit im ozonhaltigen Sauerstoffstrom  
von der Art der Substanz.

| Nr. | Art der Substanz                                       | Zeitdauer bis zur Zündung                  |                         |
|-----|--|--|-------------------------|
|     |  | Sekunden                                   |                         |
|     |  | a  | b                       |
| 1   | Bitumenkohle, Stedten                                  | 115  | 120                     |
| 2   | Extrahierte Kohle, Stedten                             | 105  | 106                     |
| 3   | Extrahierte Kohle, mit Soda behandelt<br>(„Restkohle“) | 85   |                         |
| 4   | Förderkohle, Grube v. d. Heydt                         | 80   | 70                      |
| 5   | Nr. 3, mit 42proz. Salzsäure behandelt                 | 45   |                         |
| 6   | Lignin aus Kiefernholz                                 | 25   | 26                      |
| 7   | Montanwachs  | nach 5 Min. keine Zündung, keine Erwärmung |                         |
| 8   | Huminsäure, aus Braunkohle mit Soda<br>extrahiert      | „ 5  | „ „                     |
| 9   | Kiefernholzspäne                                       | „ 5  | „ „ Erwärmung bis 30,5° |
| 10  | Alter Moostorf   | „ 5  | „ „ keine Erwärmung     |
| 11  | Humose Braunk., „Auf Glück“, Wellmitz                  | „ 5  | „ „                     |
| 12  | Grudekoks von Kupferhammer Riebeck                     | „ 5  | „ „ Erwärmung bis 78°   |
| 13  | A-Kohle von Bayer, Leverkusen                          | „ 5  | „ „ „ 96°               |

Kohleproben wasserfrei. Körnung = C. Ozongehalt 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>. Druck des austretenden Gasstromes = 120 mm Wassersäule.

b) Versuche im Sauerstoffstrom mit künstlicher Wärmezufuhr.

Die Tabelle VIII gibt Vergleichsversuche über die Initialzündungstemperatur verschiedener völlig trockener Substanzen im Sauerstoffstrom von 115 ccm in der Minute wieder, nach steigenden Temperaturen geordnet. Die Korngröße entsprach ebenfalls der Marke C. Die niedrigste Initialzündungstemperatur, nämlich 125°, zeigte die Braunkohle aus Veckerhagen, es folgt die böhmische Braunkohle<sup>2)</sup>, dann die Förderkohle der Grube von der Heydt. Wurde bei dieser der Sauerstoffstrom durch einen Luftstrom von 350 ccm in der Minute ersetzt, so erlöhnte sich die Initialzündungstemperatur von 135° auf 160°. Es bedingte keinen Unterschied, als der Luftstrom auf 200 ccm in der Minute ermäßigt wurde. Die Initialzündungstemperatur blieb auch dann 160°. Man wird allgemein annehmen können, daß die in der Tabelle angegebenen Initialzündungstemperaturen für Luft an Stelle von Sauerstoff etwa 25° höher zu setzen sind (vgl. auch Tabelle V). Im übrigen wiederholen sich hier die Feststellungen nach Tabelle VII. Förderkohle der Grube von der Heydt (Nr. 3) ist auch im Sauerstoffstrom leichter entzündlich als Schwelkohle Stedten (Nr. 7), etwas entzündlicher wird die letztere durch Extraktion (Nr. 6). Lignin, so leicht entflammbar

1) Diese Tatsache hat der Eine von uns (E.) schon vor einem Jahre in der Zeitschr. f. angew. Chem. 34 (1921), 313 bekanntgegeben; sie ist bezüglich der leichteren Entzündlichkeit der extrahierten Kohle kürzlich von v. Walther und Bielenfeld (Brennstoffchemie 3 1922), 97 bestätigt worden.

2) Vgl. hierzu H. Precht, Zeitschr. angew. Chemie 12 (1899), 954.

Tabelle VIII.  
Abhängigkeit der Initialzündungstemperatur von der Art der Substanz.

| Nr. | Art der Substanz  | Initialzündungstemperatur                                 |   |
|-----|---|---|---|
|     |   | i. Sauerstoffstrom<br>von 115 ccm<br>in der Minute<br>° C | im Luftstrom von<br>350 ccm (200 ccm)<br>in der Minute<br>° C |
| 1   | Grube der Farbenfabrik G. F. Habichs Söhne in Veckerhagen | 125   | 160   |
| 2   | Böhmische Braunkohle                                      | 130   |   |
| 3   | Förderkohle Grube von der Heydt                           | 135   |   |
| 4   | Förderkohle Grube Gottes Segen                            | 145   |   |
| 5   | Dieselbe, mit Bromwasser behandelt und getrocknet         | 150   |   |
| 6   | Extrahierte Kohle, Stedten                                | 155   |   |
| 7   | Bitumenkohle, Stedten                                     | 160   |   |
| 8   | Lignin aus Kiefernholz                                    | 175   |   |
| 9   | Alter Moostorf  | 190   |   |
| 10  | Huminsäure, aus Braunkohle mit Soda extrahiert            | 195   |   |
| 11  | Junger Moostorf   | 205   |   |
| 12  | Koks von Kupferhammer Riebeck                             | 205   |   |
| 13  | Kannelkohle, Grube Lohberg                                | über 205  |   |
| 14  | A-Kohle von Bayer, Leverkusen                             | " 210   |   |
| 15  | Kiefernholz   | " 220   |   |

Substanzproben wasserfrei. Körnung = C.

bei Gegenwart von Ozon, zeigt im reinen Sauerstoff eine erheblich höhere Initialzündungstemperatur wie gewöhnliche Braunkohle, wenn sie auch lange nicht so hoch liegt wie bei Steinkohle (Nr. 13).<sup>1)</sup> Die sodalöslichen Huminsäuren der Braunkohle (Nr. 10) müssen, um sich im Sauerstoff zu entzünden, auf 195° vorerhitzt werden, Grudekoks (Nr. 12) auf 205°.

Wir möchten hier nochmals die aus unseren Studien gewonnenen Anschauungen über den Zusammenhang der Entzündlichkeit einer Kohle und ihrer chemischen Zusammensetzung zusammenfassen. In der Literatur sind hierüber sehr verschiedene Ansichten zu finden. Man hat die Entzündlichkeit in einen direkten Zusammenhang mit der allgemeinen Elementarzusammensetzung der Kohle zu bringen gesucht und gemeint, daß die sauerstoffreicheren Kohlen die entzündlicheren seien.<sup>2)</sup> In dieser Allgemeinheit ist der Satz keineswegs richtig. Zutreffend ist, daß die Entzündlichkeit mit dem Alter der fossilen Kohlen abnimmt. Braunkohle ist zur Selbstentzündung mehr geneigt wie Steinkohle, diese mehr wie Anthracit. Hier sind also die sauerstoffreicheren (jüngeren) Kohlen die entzündlicheren, wofür mit demselben Recht auch der höhere Wasserstoffgehalt verantwortlich gemacht werden könnte. Aber schon der Torf fällt aus der Reihe heraus. Obschon sein Sauerstoffgehalt viel höher ist als derjenige der Braunkohle (durchschnittlich 35,2 % gegen 26,2 %), ist Torf weit weniger entzündlich. Die Holzkohle aber, die, frisch hergestellt, von allen Kohlen am meisten zur Selbstentzündung neigt, enthält viel weniger Sauerstoff (Retortenkohle je nach Herstellung etwa 14—18 %) als Torf oder auch als Braunkohle.

Ferner erhöht, wie oben (S. 146, Tabelle VIa und VIb) dargelegt, verwitterte oder in Sauerstoff erhitze Braunkohle, indem sie Sauerstoff aufnimmt, ihre Initialzündungstemperatur, d. h. ihre Entzündlichkeit nimmt ab. Dasselbe fanden wir für Steinkohle. Wenn Dennstedt in einem Falle das Gegenteil feststellen

1) Zu berücksichtigen ist aber, daß bei der Steinkohle die Entzündungstemperatur in besonders hohem Maße von der Korngröße abhängt (vgl. Tabelle III) und für die Versuche der Tabelle VIII die ziemlich grobe Körnung C gewählt ist.

2) Dennstedt und Bünz, Zeitschrift angew. Chemie 21 (1908), 1834; Dennstedt und Schaper, daselbst, 25 (1912), 2628, ebenso Wheeler, Chem. Zentr. 1919 II, 863 (Auszug); vgl. hingegen Schaper, Chemikerz. 43 (1919), 402.

konnte<sup>1)</sup>, so halten wir dies für eine seltene Ausnahme einer ganz bestimmten Klasse von Steinkohlen, die bei Behandlung mit Sauerstoff in der Wärme eine merkwürdige Umwandlung zu erleiden scheint.

Auch bei anderen der Kohle nahestehenden Substanzen findet man größere Entzündlichkeit bei geringerem Sauerstoffgehalt, z. B. beim Lignin (Sauerstoffgehalt etwa 38 %) gegenüber der Cellulose (Sauerstoffgehalt 49,4 %).

Was den elementaren Wasserstoffgehalt anbetrifft, so wird er bekanntlich mit dem Alter der fossilen Kohle im allgemeinen geringer. Wollte man aber hieraus den verallgemeinernden Schluß ziehen, daß die Entzündlichkeit mit dem Prozentgehalt der Kohle am Wasserstoff zunimmt, so steht dem wieder entgegen, daß die wasserstoffreichen bituminösen Braunkohlen einen geringeren Grad von Entzündlichkeit zeigen als die mitteldeutsche Feuerkohle.

Hieraus geht klar hervor, daß man aus der Elementarzusammensetzung einer Kohle allgemeine Schlüsse auf die Neigung zur Selbstentzündung überhaupt nicht ziehen kann.<sup>2)</sup> Es kommt ganz auf die Art der Bindung von Sauerstoff und Wasserstoff in der Kohle an.

Um dem Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung der Kohle und ihrer Selbstentzündlichkeit auf die Spur zu kommen, ist ein Studium der näheren Bestandteile der Kohlensubstanz unbedingt erforderlich.

Auch in dieser Hinsicht findet man einzelne Anschauungen verbreitet, die teils unbewiesen, teils unhaltbar sind. Nübling und Wanner<sup>3)</sup> machen die mit Pyridin extrahierbaren Stoffe für die Selbstentzündlichkeit der Kohle verantwortlich. Zu der gleichen Ansicht neigten früher schon Dennstedt und Bünz.<sup>4)</sup> Sie ist aber durch ihre eigenen Zahlen keineswegs bewiesen. Glud<sup>5)</sup> nimmt an, daß die Selbstentzündlichkeit durch die in flüssiger schwefliger Säure löslichen Teerbildner verursacht werde, welche die übrige Masse der Kohle verkitten. Unhaltbar erscheint uns die zuerst von Ferd. Fischer vertretene Meinung, daß die „ungesättigten“ Verbindungen in der Kohle die eigentliche Ursache der Sauerstoffaufnahme und damit der Selbsterwärmung seien. Als der eine von uns (*E*) die leichte Entflammbarkeit der Braunkohle im ozonhaltigen Sauerstoffstrom fand, hat er sie selbst durch die besonders von Harries studierte starke Einwirkung des Ozons auf ungesättigte Bestandteile der Kohle zu erklären gesucht, und das mag hierfür vielleicht auch zutreffen. Denn die Anwesenheit ungesättigter Verbindungen in der Kohle ist durch ihr Brom- und Jodadditionsvermögen nachgewiesen, ebenso wie die leichte Additionsfähigkeit von Ozon an solche Verbindungen. Aber diese Erklärung genügt nicht für das Verhalten der Kohlen gegen den Luftsauerstoff. Es hat sich herausgestellt, daß das Brom- oder Jodadditionsvermögen, wie es sich in der „Bromzahl“ oder „Jodzahl“ darstellt, keinen richtigen Maßstab für die Selbstentzündlichkeit gibt.<sup>6)</sup>

Entscheidend für unsere Auffassung in dieser Frage war die Tatsache, daß die Initialzündungstemperatur einer Braunkohle wohl etwas höher wird, aber

1) Dennstedt und Bünz, Zeitschr. angew. Chemie **21** (1908), 1835.

2) Ebenso wenig lassen derartige Schlüsse sich aus dem Heizwert ziehen. Kohle mit geringerem Heizwert kann viel entzündlicher sein —, wie es ja bei der Braunkohle gegenüber der Steinkohle der Fall ist. Eher mag die Abnahme des Heizwertes, wenn die Kohle bei einer bestimmten höheren Temperatur mit Sauerstoff behandelt wird, ein Maßstab für die Selbstentzündlichkeit der Kohle sein. Denn die frei werdende Wärme dient zur Erhitzung der Kohle. Eine praktische Bestimmungsmethode der Entzündlichkeit läßt sich hierauf aber nicht begründen, da die Ermittlungen zu umständlich sind.

3) Journ. f. Gasbel. **1915**, 515.

4) Zeitschr. angew. Chem. **21** (1908), 1828, 1833, 1835; vgl. auch Bone, Proc. chem. Soc. **29**, 53 (1913).

5) Ges. Abhandl. Kohle I (1917), 81.

6) Vgl. Dennstedt u. Bünz, Zeitschr. angew. Chem. **21** (1908), 1825; Dennstedt u. Schaper, daselbst **25** (1912), 2625; Schaper, Chemikerzeit. **43** (1919), 402.

keineswegs sehr wesentlich zunimmt, wenn man eine Braunkohle mit Brom oder Chlor sättigt. Wir haben diese Versuche unter verschiedenartiger Abänderung wiederholt, das Endresultat war das nämliche.

Auch im ozonhaltigen Sauerstoff haben wir große Unterschiede in der Entzündlichkeit der bromierten oder chlōrierten Braunkohle gegenüber der nicht mit Halogen behandelten nicht feststellen können; die Selbstentzündlichkeit binnen kurzer Frist blieb auch nach Absättigung der doppelten Bindungen bestehen.

Wir sind daher zu der Überzeugung gekommen, daß die Hauptursache der Eigenschaft der Kohlen, den Sauerstoff leicht aufzunehmen und chemisch zu binden, nicht in ihrem Gehalt an solchen ungesättigten Substanzen besteht, die mehrfache Bindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen (in aliphatischen Ketten) enthalten. Es gibt ja andere chemische Körperklassen, die viel geneigter zur Sauerstoffaufnahme sind, z. B. die Aldehyde oder die mehratomigen Phenole. Auf die letzteren weist ganz besonders der Umstand hin, daß die Braunkohlen sowohl wie die Steinkohlen auch bei schonendster Destillation reichlich Phenole liefern — darunter auch Brenzcatechin — und daß andererseits solche Phenole bei Sauerstoffaufnahme in Huminsäuren übergehen. Huminsäuren werden aber, wie von verschiedenen Seiten<sup>1)</sup> festgestellt worden ist, in reichlicher Menge bei der Einwirkung des Sauerstoffes auf Kohle in der Wärme gebildet.

Da andererseits schon durch Hoppe-Seyler<sup>2)</sup>, neuerdings durch die Untersuchung von Eller und Käthe Koch<sup>3)</sup> feststeht, daß Huminsubstanzen aus Phenolen, wie Pyrogallol, Protocatechusäure, Brenzcatechin, Hydrochinon, durch Oxydation mittels Sauerstoff (in alkalischer Lösung) entstehen, so halten wir es für das Wahrscheinlichste, daß die chemische Bindung des Sauerstoffes ihren eigentlichen Grund in dem Vorhandensein hochmolekularer phenolartiger Kohlebestandteile hat, die durch die Oxydation unter Wärmeentwicklung in Huminsäuren, Wasser, Kohlensäure und etwas Kohlenoxyd übergeführt werden.

Daß mehratomige Phenolkerne in der Kohle die eigentliche Ursache der leichten Oxydierbarkeit und der Selbstentzündung sind, dafür spricht auch ganz entschieden eine interessante Beobachtung von Franz Fischer und W. Gluud<sup>4)</sup>; sie fanden, daß mit Natronlauge vermisches und zu Tabletten gepreßtes Steinkohlenpulver durch Verschwelen bei 500° eine pyrophore Kohle hinterläßt, die bei geeigneter Luftzufuhr im Laufe einer Stunde sich bis zum Glühen erhitzt.<sup>5)</sup> Offenbar sind es mehratomige Phenole, deren bekannte Eigenschaft, in Form von Alkalisalzen Luftsauerstoff begierig aufzunehmen, diese Erscheinung hervorruft, nicht etwa die Huminsäuren. Diese sind im Sauerstoffstrom nicht leicht weiter oxydierbar, denn ihre Initialzündungstemperatur liegt ziemlich hoch (vgl. Tabelle VIII, Nr. 10). Über 225° erhitzt, spalten sie Kohlendioxyd ab.

Die Huminsäuren, die ja überdies in den frisch geförderten Steinkohlen völlig fehlen, sind auch in der Braunkohle nicht die Ursache der Selbsterhitzung, ebensowenig wie das Bitumen. Werden diese beiden Bestandteile durch Extraktion entfernt und auch die Asche durch starke Salzsäure ausgelaugt, so

1) Vgl. Dennstedt und Bünz, *Zeitschr. angewandte Chemie* **21** (1908), 1832 ff.; Dennstedt und Schaper daselbst **25** (1912), 2625; Boudouard. *C. r.* **148** (1909), 284; Hinrichsen und Tuczack, *Die Chemie der Kohle*, **1916**, 66; Franz Fischer und Hans Schrader, *Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle* **4** (1920), 342.

2) *Zeitschr. physiol. Chemie* **13** (1889), 92.

3) *Ber.* **53** (1920), 1469.

4) *Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle I* (1917), 175.

5) Franz Fischer und Hans Schrader (*Brennstoff-Chemie* **3** (1922), 65) beobachteten ferner, daß Braunkohle, Steinkohle und Holzsubstanzen bei gewöhnlicher Temperatur lebhafter Sauerstoff absorbieren, wenn sie mit Alkali befeuchtet werden, vgl. hierzu die Bestätigung und zahlenmäßige Belege für Braunkohle durch v. Walther und Bielenberg, *Brennstoffchemie* **3** (1922), 97.

bleibt, wie unsere Versuche gezeigt haben, eine „Restkohle“ von größerer Entzündlichkeit als die ursprüngliche Rohkohle zurück. In dieser Restkohle müssen hochmolekulare Kohlenbestandteile von phenolartigem Charakter vorhanden sein, die durch Sauerstoffaufnahme von neuem Huminsäuren zu bilden vermögen. Der Gehalt an Phenolkernen in der Restkohle zeigt sich darin, daß sie bei der Destillation fast die Hälfte des gesamten Kreosots liefert, das sich im Braunkohlenteer vorfindet<sup>1)</sup>.

Betrachtet man die natürlichen Huminsäuren der Kohle als ein durch Oxydation entstandenes Umwandlungsprodukt von Phenolen, so ist es verständlich, daß der nur in geringer Menge aus Huminsäuren gebildete Teer ebenfalls sehr reich an Kreosot ist.

Die leichte Oxydationsfähigkeit und damit die größte Neigung zur Selbstentzündung kommt — wir betonen es nochmals — der Restkohle zu, die zurückbleibt, wenn man Braunkohle durch erschöpfende Extraktion mit Benzol vom Bitumen befreit, dann wiederholt mit Sodalösung auskocht und den Rückstand schließlich mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte behandelt.

#### IV. Grundsätze für die Verhinderung der Selbstentzündung.

Der Mechanismus der bei dem Oxydationsprozeß sich abspielenden chemischen Reaktionen ist uns zwar in seinen Einzelheiten bis jetzt nur unvollständig bekannt. Gleichwohl genügen die feststehenden Grundtatsachen, daß a) der Selbstentzündung eine allmählich steigende Erwärmung vorangeht, die eine Folge inniger Berührung der Kohle mit dem Luftsauerstoff ist, und daß b) jede Erhöhung der Temperatur, sei es durch Selbsterwärmung oder durch künstliche Wärmezufuhr aus anderen Quellen, den Oxydationsprozeß in immer steigendem Maße beschleunigt und die Kohle der schließlichen Selbstentzündung mit ständig wachsender Geschwindigkeit näher bringt, um die Maßnahmen zu erkennen, die zur Vermeidung des unerwünschten Fortschreitens der Erwärmung dienlich sind. Grundsätzlich sind es:

1. Möglichstes Fernhalten der Luft von der Kohle und Vermeiden vergrößerter Berührungsflächen, wie Kohlenklein oder „grusige“ Kohle sie der Luft darbietet.

2. Beseitigung jeder aus fremden Quellen stammenden Wärmezufuhr und

3. Ableitung der in der Kohle selbst entwickelten Wärme.

Die erste dieser Vorsichtsmaßregeln schließt eine Luftventilation durch die Rohkohle hindurch aus. Man hat früher vielfach geglaubt, die Ableitung der Wärme am sichersten durch eine kräftige Ventilation bewirken zu können, hat aber damit oft das Gegenteil von dem erreicht, was man wünschte: Die Zuführung frischer Luft, des für die Oxydation notwendigen Agens, begünstigte den chemischen Prozeß und damit die Wärmeentwicklung in höherem Maße, als sie ihr durch Abkühlung entgegenwirkte.

Die Bedingungen liegen hier je nach der Luftmenge, die eine aufgeschüttete Kohlenmasse einschließt, und nach ihrer Adsorptionsfähigkeit für Sauerstoff verschieden, aber durch ein Beispiel mögen die tatsächlichen Verhältnisse wenigstens ungefähr gekennzeichnet werden: 1 cbm niederschlesische Kleinkohle enthält etwa 0,3 cbm Luft (auf 0,7 cbm Kohle). Sie adsorbiert, frisch gefördert, in zwölf Tagen ihr dreifaches Volumen, nämlich 2,1 cbm, an Sauerstoff (Richters). Dies entspricht 10 cbm Luft. Die Kohle kann also in zwölf Tagen die 33fache Menge der ursprünglich in ihr enthaltenen Luft verbrauchen, und die günstigsten Bedingungen für die Erwärmung sind in diesem Falle gegeben, wenn die Luft während jener ersten Zeit des Lagerns mindestens 33mal ersetzt wird. Mit

1) Erdmann, Zeitschrift angew. Chemie 34 (1921), 311.

beginnender Erwärmung steigt dann der Luftverbrauch auf ein Vielfaches der genannten Menge.

Eine dichte Schüttung der Kohlen wirkt im allgemeinen der Selbsterhitzung entgegen, weil dann weniger Luft von der Kohle eingeschlossen wird.

Für Steinkohlenladungen in Kauffahrteischiffen und für die Bunkerkohlen der Seeschiffe gilt zwar als berechtigte Maßnahme zur Verhütung von Explosionen die Vorschrift einer Oberflächenventilation, um oben über der Kohle etwa angesammelte brennbare Gase (Methan) zu entfernen. Eine Ventilation mit Luft durch die Kohle hindurch ist jedoch hier ebenso wie bei den Kohlenhalden und Kohlenbunkern der Werke und Fabriken auf dem Festlande unter allen Umständen zu vermeiden.

Die Luft kann von der Kohle ferngehalten werden durch Wasser. Das Einschlämmen von grusiger Kohle oder erdiger Braunkohle mit überschüssigem Wasser ist daher ein zuweilen benutztes, sicher wirkendes Mittel, um Selbstentzündung zu verhüten, doch macht es die Kohle für den Verbrauch minderwertig, da bei der Verbrennung ein Teil ihres Heizwertes aufgezehrt wird, um das aufgesogene Wasser zu verdunsten. Oberflächliches Besprengen mit wenig Wasser, Auftreffen von vorübergehenden Regenfällen wirkt nur schädlich, da auf der Oberfläche der Kohle schnell verdunstendes Wasser, wie oben (S. 144, 145) ausgeführt, die Selbsterwärmung sehr begünstigen kann. Dies gilt von Brikettstapeln, die vom Regen getroffen werden, dadurch Risse bekommen und teilweise zerbröckeln, so daß die vergrößerte Oberfläche die Oxydation durch die Luft beschleunigt. Es gilt aber auch von staubförmiger Kohle, deren Adsorptionsvermögen durch verdunstendes Wasser neu belebt werden kann. So beobachtete Betriebsdirektor Dr. Bube (Riebeck'sche Montanwerke) auf einer Kohlenhalde, die aus nicht extrahiertem Staub bitumenhaltiger Kohle von etwa 15 % Wassergehalt und aus extrahierter Kohle von etwa 30 % Wassergehalt bestand, bei nassem, stürmischen Wetter öfters Entzündungen, besonders nach Regenfällen und in der Nähe von Pfützen, die sich auf der vom Wasser nicht benetzten Kohle bildeten. Diese Brände werden nicht durch Aufspritzen von Wasser gelöscht, da man dabei die nicht benetzende Kohle breit streut und den Brandherd erweitert, sondern durch Aufwerfen von feuchter Kohle.

Durch wenig, bald verdunstendes Wasser wird also das Gegenteil von dem erreicht, was erreicht werden soll, nämlich vermehrter Zutritt der Luft anstatt ihrer Fernhaltung. Nach unserer Kenntnis betreffen die Fälle, in denen das Wasser in der Praxis mit Erfolg benutzt wird, um die Selbstentzündung längere Zeit hindurch lagernder Braunkohlen zu verhüten, dicht aufgeschüttete Kohlenhalden, deren Oberfläche von oben her mit einem starken Wasserstrahl so lange behandelt wird, bis die feine Kohle in die Hohlräume der Kohlenmasse eingeschlämmt ist und durch diese dichte Lagerung den Luftzutritt in das Innere der Halde verhindert.

Ein anderes, noch zu wenig beachtetes Mittel zur Abhaltung der Luft ist die Kohlensäure. Wir halten ihre Anwendung für sehr empfehlenswert in allen Fällen, wo es sich darum handelt, Kohlen längere Zeit in Bunkern aufzubewahren, die unten geschlossen sind, wie es z. B. der Fall ist bei den Reservebunkern für die Kesselheizung der Schiffe. Man braucht nur eine genügende Menge Kohlensäure in den oberen Teil des gefüllten Bunkers einströmen zu lassen. Das schwere Gas fällt dann zu Boden und verdrängt die Luft von unten nach oben. Ist Kohlensäure zu teuer, so können kohlenäurereiche Rauchgase als Ersatz dienen. Kohlensäure ist auch das beste Mittel zur Erstickung eines im Bunker bereits bestehenden Brandherdes. Von oben einströmend gelangt sie in die brennende Zone und schneidet ihr den Luftsauerstoff ab, ohne daß es nötig ist, den Bunker zu betreten und den Brandherd durch Abräumen

der Kohle und Ersäufen mit Wasser freizulegen, ein Versuch, der leicht die glimmende Stelle durch Zutritt frischer Luft in offenes Feuer verwandelt.

Die schon lange bekannte Tatsache, daß Selbstentzündungen gewöhnlich von Stellen ausgehen, wo sich Kohlengrus anhäuft, wird durch unsere Versuche bestätigt. Ein hoher Grusgehalt erhöht die Gefahr der Selbstentzündung bedeutend.<sup>1)</sup> Daher ist nach Möglichkeit alles zu vermeiden, was beim Transport der Kohle und beim Füllen des Bunkers zur Zerstückelung, zur Bildung von Grus und Kohlenstaub führt. Bei Steinkohle kann durch vorsichtige Behandlung, namentlich Vermeidung des Stürzens aus großer Höhe, die Bildung von Kleinkohle mindestens eingeschränkt, Stückkohle und Kleinkohle eher getrennt gehalten werden als bei der leichter zerfallenden Braunkohle. Ist ja doch die mitteldeutsche Braunkohle an sich gewöhnlich von erdiger, mulmiger Beschaffenheit. Hier hat aber die Frage der Grusbildung eine besondere Bedeutung für die aus solcher Braunkohle gepreßten Briketts.

Briketts, die leicht zerbröckeln und teilweise zu mehr oder weniger feinem Pulver zerfallen, auch solche, die gegen Wasser wenig beständig sind, sind ungleich gefährlicher hinsichtlich der Selbstentzündung als feste, haltbare Briketts.

Herr Bergwerksdirektor Keil aus Groß-Kayna bei Merseburg (Michel-Konzern) teilt uns darüber aus seiner praktischen Erfahrung folgendes mit: „Schlecht gepreßte Steine (Spalter) oder Steine, die durch Witterungseinflüsse zermürbt sind, können sich in Stapeln ebenfalls“ — nämlich ebenso wie warm gestapelte Braunkohlenbriketts — „bis zur Entzündungstemperatur erhitzen. Beobachtet ist das worden an Briketts, die, warm verladen, auf dem Transport längerem Regen ausgesetzt waren, — der noch warme Stein nimmt natürlich das Regenwasser begierig auf und treibt Haarrisse.“ Ferner über die Frage der Gruseinlagerungen, die beim Stapeln von Briketts unter allen Umständen zu vermeiden seien: „Ich habe wiederholt feststellen können, daß, wenn beispielsweise Industriebriketts bei Wagenmangel auf Halde gepreßt werden mußten, diese sich da bis zur Selbstentzündung erhitzen, wo sie mit dem gleichzeitig am Rinnenende herausfallenden Grus stark vermischt waren. Es ist in solchen Fällen daher geboten, nicht volle Holzrinnen zu verwenden, sondern die üblichen eisernen Rinnen, aus denen Grus an jeder Stelle und da, wo er sich bildet, herausfallen kann.“

Die Vorsichtsmaßregel der Beseitigung jeder aus fremden Quellen stammenden Wärmezufuhr verlangt, daß die Kohlenbunker und sonstige Kohlenlager nicht in der Nähe von Dampfkesseln, Schornsteinen, Heißwasser- oder Dampfrohrleitungen liegen, die die Kohle durch Strahlung oder Leitung erwärmen können. Für die eben erwähnte Brikettfabrikation ist noch von besonderer Bedeutung die künstliche Wärmezufuhr, die sie durch das Pressen erfahren. Sie kommen heiß aus der Presse, und wenn sie nicht vollständig abgekühlt werden, bevor man sie verladet oder in Stapel setzt, so wird die Gefahr der Selbstentzündung, die ohnedies bei einer Brikettkohle mit nur 14 bis 18 % Wassergehalt größer ist als für grubenfeuchte Braunkohle, dadurch sehr erhöht. Nach unserer Überzeugung beruht der größte Teil der Selbstentzündungen von Briketts auf dieser Ursache. Für die Erhitzung der Briketts kommen zwei Quellen in Betracht, einmal die vorhergehende künstliche Trocknung der Brikettkohle bei höherer Temperatur und sodann die aus mechanischer Arbeit in der Presse hervorgehende Wärme. Demnach sind wichtige Maßnahmen zur Verhütung der Selbstentzündung von Briketts:

<sup>1)</sup> Hingegen hält sich gefrorene Rohbraunkohle im Haldeninnern im gefrorenen Zustande auf lange Zeit (Mitteilung von Herrn Bergwerksdirektor Keil). Offenbar, weil die vereiste Kohle der Luft eine sehr geringe Oberfläche darbietet.

1. Kühlung der durch Dampf getrockneten Brikettkohle vor dem Pressen.
2. Ausgiebige Kühlung der fertigen Briketts auf dem Wege von der Presse zum Stapel in der Transportrinne oder den „Kühlschränken“ (ein System von Kühlrinnen).

In den Brikettfabriken setzt sich dauernd Staub auf den Dampfleitungen ab, der zu Selbstentzündungen leicht Anlaß gibt. Nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Betriebsdirektor Dr. Bube trägt man in den A. Riebeck'schen Brikettfabriken kein Bedenken, die Dampftemperatur auf etwa 220° kommen zu lassen. In den Bitumenfabriken hingegen, wo Staub von extrahierter Kohle auf die Dampfleitungen gelangt, kann man nur Dampf von 180° (Bitumenfabrik Wansleben), höchstens von 200° (Bitumenfabrik Stedten) durch die Dampfrohre streichen lassen, ohne zu Selbstentzündungen zu kommen. Diese setzen sogleich ein, besonders an zugigen Stellen, sobald 200° überschritten werden.

Auch die Ableitung der in der Kohle selbst entwickelten Wärme ist als Schutzmaßregel sehr wichtig. Daß sie nicht durch Luftventilation innerhalb einer geschütteten Kohlenmasse geschehen darf, deren einzelne Stücke der Luft eine große Oberfläche darbieten, wurde oben bereits stark betont. Etwas anderes ist es bei Salonbriketts, die, ohne vollständig abgekühlt zu sein, in Stapel gesetzt werden müssen. Beim Stapeln solcher Briketts gilt als Regel, möglichst viele und zweckmäßig angeordnete senkrechte Luftkanäle aus den Briketts selbst herzurichten und die untere Brikettlage rostartig zu setzen, um Luftzirkulation zu erhalten und die vorhandene Wärme abzuführen. Bei guten Briketts ist dies unbedenklich, sofern Gruseinlagerungen nicht vorhanden sind. Denn die Kohle ist durch das Brikettieren ihrer Porosität beraubt. Ein festes Brikett bietet, solange es nicht zerbröckelt, der Luft nur die Berührung mit seinen äußeren Begrenzungsflächen dar und gestattet ihr keinen Eintritt in das Innere. Unter diesen Bedingungen ist die Abkühlung durch Luftventilation wirksamer als der Einfluß der Adsorptions- und Oxydationswärme, die bei der verhältnismäßig kleinen Oberfläche des einzelnen Briketts entstehen kann. Kommt es aber aus irgendwelchen Gründen zu einem Zerfall der Briketts und zur Grusbildung, dann können allerdings jene Luftschächte die Selbstentzündung und Weiterverbreitung des Feuers beschleunigen.

Bei Rohkohle sind Luftschächte in Form weiter eiserner Rohre, die durch die Kohlenhalden oder Bunker hindurchgelegt werden, zur Ableitung der Wärme wirksam. Solche Luftschächte sind aber nur dann unbedenklich, wenn sie die Kohlenräume in ihrer ganzen Länge oder Höhe durchziehen und dicht sind. Wenn sie, wie die aus lose zusammengefügtten Brettern bestehenden Holzkanäle („Lutten“) nicht dicht sind und einen Luftwechsel im Inneren der Halde begünstigen, wirken sie nachteilig. Die Entzündung pflegt gerade da zu beginnen, wo durch die Kanäle zugeführte Luft die Kohle trifft, sie austrocknet und mit frischem Sauerstoff versieht. Die Berührung der Kohle mit Holz ist überhaupt zu vermeiden. Wegen des guten Wärmeleitungsvermögens der Metalle ist es empfehlenswert, die Kohle auf eisernem Boden und innerhalb eiserner Wände zu lagern.

Die Ableitung der im Innern der Kohlenmasse entwickelten Wärme ist um so mehr geboten, je größer die Kohlenhalde oder der mit Kohle angefüllte Raum ist (vgl. S. 142). Wenn die Braunkohlen- oder Steinkohlenhalde in einer Höhe von mehreren Metern aufgeschüttet wird, so vergeht meist nur kurze Zeit, bis sich die Halde warm anfühlt, und die Kohle anfängt zu „brühen“. Ebenso wenn im Tagebaubetriebe lose Lagerhaufen aufgeworfen werden und vor ihrer Abförderung längere Zeit liegen bleiben. Als Abwehrmittel der Entzündung wird dann dauernde Feuchthaltung solcher Brühkohle durch Bespritzen mit Wasser angewendet (Teumer).



Sehr entzündliche Kohle, wie böhmische Braunkohle, sollte man daher in kleine Haufen legen. Große Bunker oder Laderäume, in denen längere Zeit hindurch Kohle aufbewahrt werden soll, werden zweckmäßig in Abteilungen zerlegt, die mit doppelten Wänden umgeben sind.

So befindet sich auf Grube Elise II im Geiseltal bei Merseburg ein Kohlenbunker von 8000 t Fassungsraum, dessen Besichtigung wir dem freundlichen Entgegenkommen des Herrn Bergwerksdirektor Diplom-Bergingenieur O. Scharf verdanken. Dieser Riesenbunker dient dazu, Braunkohle zur täglichen Versorgung der Leunawerke aufzunehmen. Er ist mit hohlen Wänden umgeben und zerfällt in 26 Abteilungen, die ebenfalls hohle Wände haben. Solche Einrichtung ist hier nicht getroffen, um einer Selbsterwärmung der Kohle entgegenzuwirken. Die Kohle verbleibt nicht lange im Bunker, da letzterer alle Tage frisch gefüllt und entleert wird. Die doppelten Wände haben hier vielmehr den entgegengesetzten Zweck, im Winter gefrorene Kohle, die aus dem Bunker nicht herausfallen würde, durch Dampf aufzutauen. Offenbar kann man indessen dieselbe Vorrichtung auch zum Kühlen benutzen, wenn ein kalter Luftstrom durch die doppelten Wandungen geleitet wird, etwa noch verbunden mit einer leichten Wasserberieselung.

Im aufgeschlossenen Flöz kommen durch Selbstentzündung entstandene Brände ebenfalls vor, selten im Tagebau, häufiger in dem nicht so übersichtlichen, weniger leicht kontrollierbaren Tiefbau. In letzterer Hinsicht möchte ich auszugsweise mitteilen, was uns ein Fachmann des Braunkohlenbergbaues, Herr Oberingenieur Teumer, aus seiner reichen Erfahrung darüber schreibt. Verschiedene Gruben im Bezirk Frankfurt a. O. haben außerordentlich schwer unter Grubenbrand zu leiden. Zuweilen hilft man sich durch besondere Berieselungseinrichtungen.<sup>1)</sup> Vorzugsweise aber sucht man die Grubenbrandgefahr dadurch zu verringern, daß die Vorrichtungsarbeiten auf das notwendigste Maß beschränkt werden. Je mehr offene Strecken, desto größer die Gefahr von Grubenbrand durch Selbstentzündung.

In der Niederlausitz sind es hauptsächlich verlassene bzw. versetzte Strecken, die in Brand geraten. Die Neigung zur Selbstentzündung wird um so größer, je loser und undichter der Versatz eingebracht worden ist. Aber auch der dichteste, trocken eingebrachte Versatz setzt sich und schwindet mit der Zeit. Durch Verminderung des Versatzvolumens bilden sich Hohlräume, und an solchen der Beobachtung nicht zugängigen Stellen können sich bei Luftzirkulation leicht Brandherde entwickeln. „Bei mit Wasser eingeschlammten Massen ist diese Gefahr wesentlich kleiner, da das Versatzmaterial sich im Profil des Hohlraumes dicht absetzt und außerdem — wenn es nicht zu grobkörnig gewählt wurde — noch weit in die Klüfte der Kohle eindringt. Der trockene Versatz (bestehend aus Kohle oder Sand mit Kies) birgt daher immer eine entsprechend größere Gefahr im Braunkohlenbergbau, ganz besonders dann, wenn die Kohle an sich zur Selbstentzündung neigt“ (Teumer).

In verlassenen Strecken, die nicht versetzt sind, spielt sich der Vorgang oft so ab, daß bei vernachlässigter oder gar nicht vorhandener Zimmerung (Wölbstrecke) das Firstdach allmählich ein Stückchen hereinbricht, je mehr die Kohle austrocknet und klüftig wird. Die Kohlenstückchen bilden auf der Sohle ein loses Haufwerk. Da die lose Kohle einen größeren Raum im Streckenprofil beansprucht, als sie im Flöz inne hatte, so verengt sich der freie Querschnitt immer mehr. Die Wetterführung wird in verlassenen Strecken

1) Auch bei einem großen Tagebau im Geiseltal — Grube Elise II der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik — fanden wir die vornehmlich zur Bekämpfung des Braunkohlenstaubs bestimmte Einrichtung, einen künstlichen Regen zu erzeugen, der den ganzen Bau aus vielen auf seiner Sohle verteilten Düsen mit zerstäubtem Wasser zu übersprühen gestattet.

ungeregelt, und so entstehen in dem ausgetrockneten, der langsam durchziehenden Luft eine große Oberfläche darbietenden Kohlenklein und Kohlenstaub sehr günstige Bedingungen für Brandherde.

Eine andere bemerkenswerte Feststellung bezieht sich auf die Rieselskohle.

„Ich habe die Beobachtung gemacht“, sagt Teumer, „daß von homogener Braunkohle stammendes Haufwerk mehr zur Selbstentzündung neigt als von Riesel- und Klarkohle stammendes“.

Dies dürfte dadurch zu erklären sein, daß die Rieselskohle schon zur Zeit ihrer Zertrümmerung, sei es durch Gletschereis oder andere Einflüsse, mit Luft in Berührung gewesen ist und durch die eingetretene Verwitterung ihr Absorptionsvermögen für Sauerstoff verloren oder vermindert hat (vgl. Seite 145 bis 147).

Über die Möglichkeit der Mitwirkung von Schwefelkies bei Grubenbränden haben wir oben (S. 136 ff.) unsere Ansicht bereits auseinandergesetzt. Beim Abbau von Flözen, die reich sind an Schwefelkies, ist besondere Vorsicht geboten. Im Anschluß hieran sei noch bemerkt, daß auch bei stark mit Alaunton durchsetzter Braunkohle in Tiefbaubetrieben Selbstentzündung beobachtet worden ist (Keil).

Die grundsätzlichen Folgerungen, die sich aus der Erkenntnis des Wesens der Selbsterhitzung von Kohlen, insbesondere Braunkohlen, für die Verhütung ihrer Entzündung ergeben, haben wir in diesem Abschnitt zusammengefaßt und sie durch Erfahrungen aus der Praxis ergänzt. Für die Untersuchung spezieller Fragen bleibt noch viel Raum. Die Arbeit soll im Laboratorium für angewandte Chemie fortgesetzt und dabei im besonderen die Selbstentzündung von Braunkohlenbriketts ins Auge gefaßt werden. Das Laboratorium wird es dankbar begrüßen, wenn diese Untersuchungen auch fernerhin durch die Mitglieder des Deutschen Braunkohlén-Industrie-Vereins unterstützt würden. Ganz besonders erwünscht sind Mitteilungen über Fälle aus der Praxis mit allen ihren Begleitumständen.

---