©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Über Selbstentzündung.

Von

Privatdozent Dr. Friedrich Böck,
Adjunkt an der k. k. technischen Hochschule Wien.

Vortrag, gehalten den 20. Februar 1907.

(Mit Experimenten.)

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Vor einigen Jahren hatte ich die Ehre, in unserem Vereine über Explosionen und Explosivstoffe zu sprechen. An der Hand der durchgeführten Experimente sind wir damals zur Erkenntnis gekommen, daß wir in der Explosion der gewöhnlichen Sprengstoffe nichts anderes zu sehen haben, als einen Verbrennungsprozeß, der sich momentan oder mindestens in Zeiträumen, die nur Hundertstel oder Tausendstel von Sekunden betragen, abspielt. Sei es nun, daß in einem Explosivstoff, wie zum Beispiel Schwarzpulver, eine mechanische Mischung von brennbaren Stoffen, Kohle und Schwefel, mit einem leicht Sauerstoff abgebenden Körper, dem Kalisalpeter, vorliegt oder daß sich, wie bei den explosionsfähigen Gasgemischen, etwa dem Knallgas, in unmittelbarer Nähe des Moleküles des brennbaren Stoffes (Wasserstoff) die notwendige Menge freien gasförmigen Sauerstoffes befindet (homogene Mischung) oder sei es endlich, daß wie bei den organischen Sprengstoffen, etwa dem Nitroglyzerin, der Schießbaumwolle u. dgl. die Atome des brennbaren Kohlenstoffes und Wasserstoffes sich mit dem in Form von Nitrogruppen (NO_2) vorhandenen Sauerstoff zu dem Moleküle der wohl charakterisierten chemischen Verbindung, also einem Substanzindividuum aufbauen — immer voll-

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

zieht sich bei der Explosion ein Verbrennungsprozeß, in dem sich die einfachen gewöhnlichen Verbrennungsprodukte, Kohlensäure, Wasserdampf, Stickstoff, Schwefeldioxyd u. dgl. bilden, welche durch ihre Gasspannung die mehr oder weniger heftige Explosionswirkung verursachen. Handelte es sich also damals um so außerordentlich rasch verlaufende Verbrennungsprozesse, so möchte ich mir heute erlauben, den verehrten Anwesenden wieder an der Hand von Experimenten eine Reihe von Erscheinungen vorzuführen, welche sich unter dem Begriff „Selbstentzündung" und der dieser vorangehenden „Selbsterwärmung" zusammenfassen lassen und welche, wie wir erkennen werden, sich von einem gewöhnlichen Verbrennungsprozesse nur dadurch unterscheiden, daß die Vereinigung des Sauerstoffes mit den Elementen des brennbaren Körpers wenigstens anfangs nur sehr langsam vor sich geht.

Wie schon der Name „selbstentzündlicher Körper" sagt, verstehen wir darunter einen solchen, der sich, mit Luft oder Sauerstoff zusammengebracht, von selbst, also ohne weiteres Zutun, entzündet und unter Flammenbildung oder lebhaftem Erglühen verbrennt. Man kennt einige solcher Substanzen. Öffne ich zum Beispiel diese Eprouvette, welche in einer Kohlensäureatmosphäre Zinkaethyl $Zn(C_2H_5)_2$, eine Verbindung von Zink mit zwei organischen Radikalen, den sogenannten Aethylgruppen, die auch dem gewöhnlichen Alkohol zugrunde liegen, enthält, und gieße die farblose Flüssigkeit aus, so fängt sie im Momente des Zusammentreffens mit Luft zu brennen an und ver-

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

brennt unter lebhafter Lichtentwicklung zu Kohlensäure, Wasserdampf und Zinkoxyd. Andere selbstentzündliche Körper sind z. B. Siliciumwasserstoff ($Si H_4$) und Phosphorwasserstoff ($P_2 H_4$), dessen Beimischung zu anderen Gasen auch diese selbstentzündlich macht. Die sogenannten Irrlichter, die manchmal auf Sümpfen und Mooren ihr spuckhaftes Wesen treiben, dürften wohl nichts anderes sein als aus dem faulenden Schlamm aufsteigende Blasen von Sumpfgas oder Wasserstoff, welche infolge der Beimischung von Phosphorwasserstoffdämpfen, sobald sie an der Oberfläche des Wassers mit Luft in Berührung kommen, von selbst entflammen. Bringen wir ein Stückchen Phosphor auf eine Temperatur von etwa 60° C, so fängt es ebenfalls bei Gegenwart von Luft sofort Feuer. Bei gewöhnlicher Temperatur bemerken wir jedoch diese Eigenschaft nicht. Endlich könnten wir auch einen Holzspan in ein Gefäß einführen, welches auf etwa 400° oder mehr Grade Celsius erhitzte Luft enthält, und werden ebenfalls dessen Entflammung beobachten.

Wir müssen demnach sagen, Phosphor ist über 60°, Holz über 400° ein selbstentzündlicher Körper, und sehen sofort, daß dieser Begriff nur ein relativer ist und daß wir ihn an eine gewisse Temperatur knüpfen müssen. Erhitzen wir also irgendeinen Brennstoff über seine Entzündungstemperatur, dann zeigt er beim Zusammentreffen mit Luft die Erscheinung der Selbstentzündung. Schließlich beruht ja das Anzünden, das Inbrandsetzen eines Brennmateriales auch nur auf dieser Erscheinung, da wir ja durch Berührung desselben mit der Zündflamme einen

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

kleinen Teil des Brennstoffes auf die Entzündungstemperatur erhitzen und es der beim Verbrennen erzeugten Wärmemenge überlassen, sukzessive auch die angrenzenden Zonen auf und über diese Entzündungstemperatur zu bringen.

Liegt also die Ursache der Selbstentzündlichkeit der früher angeführten Schulbeispiele selbstentzündlicher Substanzen (Zinkaethyl etc.) einfach in ihrer niedrigen, weit unterhalb des gewöhnlichen Wärmegrades unserer Umgebung liegenden Entzündungstemperatur, so müssen noch andere Ursachen obwalten, wenn wir beobachten, daß auch Substanzen, denen diese Eigenschaft nicht zukommt, wie Steinkohle, Heu, gefettete Stoffe u. dgl., also Substanzen, von denen wir gewohnt sind, sie lange Zeit bei Luftzutritt lagern zu lassen, unter Umständen in Brand geraten, ohne daß wir diesen auf anderem Wege als eben durch Selbstentzündung entstanden zu erklären vermögen. Mit diesen anderen Ursachen wollen wir uns nunmehr des näheren befassen.

Betrachten wir zunächst die allmählichen Veränderungen, die ein Brennmaterial, etwa Holz, unter dem Einfluß von Sauerstoff und höherer Temperatur erleidet; die Holzsubstanz besteht im großen und ganzen aus etwa 50 % Kohlenstoff, 6 % Wasserstoff und 44 % Sauerstoff.

Erhitzt man ein Stück Holz unter Luftabschluß oder mindestens so beschränktem Luftzutritt, daß es nicht völlig verbrennt, so bleibt Holzkohle zurück, die abgesehen von den Aschenbestandteilen fast nur aus reinem Kohlenstoff besteht. Der ursprünglich im Holz vorhanden

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

gewesene Sauerstoff ist mit dem Wasserstoff und einem Teil des Kohlenstoffes verschwunden und in Form von Wasserdampf und Kohlensäure, zum Teil auch in Form komplizierterer Substanzen, wie Methan und anderen brennbaren Gasen, Essigsäure, Aceton, Phenolen etc. entwichen. Das Analysenresultat nach einer solchen Behandlung des Holzes ergibt eine beträchtliche Anreicherung des Kohlenstoffgehaltes und eine ebensolche Abnahme des Wasserstoff- und Sauerstoffgehaltes. Je nach der Erhitzungstemperatur wird diese Abnahme größer oder kleiner sein und wir können dieselbe Veränderung auch schon bei einem Holz konstatieren, das nur auf zirka 200° erhitzt wurde und stark gebräunt erscheint, ja selbst bei noch viel niedrigeren Temperaturen, sogar bei gewöhnlicher, wenn nur ihre Einwirkung genügend lange Zeit gedauert hat. Aus der Analyse jahrzehntelang gelagerter, meist vermorschter Hölzer erkennen wir, daß in ihrer chemischen Zusammensetzung eine Veränderung eingetreten ist, die qualitativ jener entspricht, welche bei der raschen Verkohlung des Holzes stattfindet. Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt nehmen ab, der Kohlenstoffgehalt steigt. Die Vermorschung des Holzes, das Vergilben von Papier, kurz alle Stufen von Veränderungen, welche organische Substanzen unter dem Einfluße der Atmosphärilien und im Laufe der Zeiten erleiden, sind nichts anderes als langsam verlaufende Oxydationsprozesse, nichts anderes als jene chemischen Vorgänge, nach denen die Bildung von Steinkohle aus einstens üppig gediehener Vegetation sich vollzog.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Auch auf anorganischem Gebiete können wir dasselbe beobachten. Eine Uhrfeder, die in Sauerstoffatmosphäre zum Glühen erhitzt wird, verbrennt unter glänzender Lichterscheinung zu Eisenoxyd und die Produkte, die sich beim langsamen Rosten des Eisens bilden, sind nichts anderes als Eisen-Hydroxyde, aus denen wir durch einfache Wasserabspaltung zu demselben Eisenoxyd gelangen. Alle unedlen Metalle fallen endlich und schließlich, wenn auch manchmal erst nach vielen Jahrtausenden, diesem Oxydationsprozesse zum Opfer. Die meisten Oxydationsprozesse sind nun exothermischer Natur, das heißt, sie erfolgen unter Freiwerden von Wärme und verlaufen nach einem der wichtigsten Gesetze der Chemie von selbst. Sind nur Brennstoff und Sauerstoff miteinander in Berührung, dann findet die Oxydation statt und wir können nur ihren zeitlichen Verlauf, ihre Geschwindigkeit ändern, nicht aber sie gänzlich aufhalten. Es ist gleichgültig, wie lange ein solcher Prozeß dauert, stets wird dieselbe Menge von Wärme entbunden, wenn er, von ein und demselben Material ausgehend, zum gleichen Endprodukt führt. Beim Vermodern des Holzes, beim Vergilben von Papier, beim Rosten von Eisen wird also Wärme frei, freilich in einem Zeitteilchen viel zu wenig, als daß wir sie mit unseren Sinnen beobachten könnten. Um Ihnen, meine Damen und Herren, von der außerordentlichen Langsamkeit einen zahlenmäßigen Anhaltspunkt zu geben, mit der ein Oxydationsprozeß, der bei höherer Temperatur rasch verläuft, bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, diene folgendes Beispiel: Das Knallgas, ein

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Gemisch von zwei Volumteilen Wasserstoff mit einem Volumteil Sauerstoff, explodiert bekanntlich beim Anzünden oder wenn es an irgendeiner Stelle auf eine Temperatur von 700° C — seine Entzündungstemperatur — erhitzt wird. Es bildet sich Wasser, und zwar, wie schon die Tatsache der Explosion vermuten läßt, mit außerordentlich großer Geschwindigkeit und großer Wärmeentwicklung. Die Dauer einer Knallgasexplosion beträgt nur etwa 0·001 Sekunde. Erhitzt man nun Knallgas nicht so hoch, sondern nur auf etwa 500°, so findet zwar keine Entzündung statt und auch keine Explosion, aber nichtsdestoweniger bildet sich Wasser, freilich viel, viel langsamer.

Bodenstein beobachtete, daß auf 509° C erhitztes Knallgas während 50 Minuten zu 15 Prozent sich in Wasser verwandelt. Nun sinkt aber nach einem allgemeinen Gesetze der Chemie die Reaktionsgeschwindigkeit auf etwa die Hälfte herab, wenn die Reaktionstemperatur um rund 10° C vermindert wird.

Bei 499° C würden sich demnach bei obigem Knallgas die 15 Volumprozente erst in $2 \times 50 = 100$ Minuten zu Wasserdampf umwandeln und bei 9° C würden $50 \times 2^{\frac{509-9}{10}} = 50 \times 2^{50}$ Minuten oder $1{\cdot}06 \times 10^{11} =$ 106.000,000.000, also 106 Milliarden Jahre vergehen, bis das gleiche Resultat erreicht würde.

Sie sehen daraus, verehrte Anwesende, daß wir kein Hilfsmittel haben, um die unendlich kleine Wassermenge, die sich aus einer unter gewöhnlicher Temperatur auf-

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

bewahrten Knallgasmenge während eines Jahres, ja selbst während eines Jahrhunderts bildet, nachzuweisen und noch viel weniger imstande sind, die entwickelte Wärmemenge, die durch Leitung und Strahlung stets auf die Umgebung übergeleitet wird, wahrzunehmen und zu messen.

Kehren wir nun nach dieser kleinen Abschweifung, die uns zeigen sollte, daß Prozesse, die exotherm verlaufen, tatsächlich fortwährend, wenn auch nur langsam vor sich gehen, zu unserem Thema zurück und fragen wir uns, wie kann eine solche langsame Verbrennung derartig beschleunigt werden, daß es endlich zum Ausbruche des Brandes kommt. Vor allem werden zwei Umstände hier fördernd einwirken können; einerseits gute Isolation gegen Wärmeverlust, andererseits Steigerung der Oxydation durch innigere Berührung zwischen Brennmaterial und Sauerstoff, also durch feine Verteilung des ersteren.

Beide Umstände erwirken eine ganz bedeutende Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Kann die erzeugte Verbrennungswärme nicht an die Umgebung abströmen, so wird sie zur Erhöhung der Temperatur des Brennmateriales verwendet und diese hat ihrerseits sofort eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit neuerlicher, aber schon bedeutend gesteigerter Wärmeproduktion zur Folge. Bei dem zweiten Umstand wird offenbar erreicht, daß die oxydierende Wirkung des Sauerstoffes auf feinst verteilten Brennstoff an unendlich zahlreicheren Stellen platzgreifen kann als bei nur gröblich zerkleinertem Material, so daß in derselben Zeit bedeutend mehr

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Wärme erzeugt und der Brennstoff somit ebenfalls auf höhere Temperatur gebracht wird. Bei fein verteilten Stoffen spielt aber noch eine Eigenschaft derselben eine große Rolle, die Eigenschaft nämlich, Gase in großer Menge absorbieren oder besser okkludieren, das heißt auf ihrer enorm entwickelten Oberfläche verdichten zu können. Auch poröse Substanzen wie Holzkohle haben die gleiche Eigenschaft. Dieser okkludierte Sauerstoff scheint nun ganz besonders energisch zu oxydieren.

Einige Versuche mögen diese Erläuterungen näher illustrieren. Erhitzt man trockenes, reines Eisenoxyd in einer Glasröhre unter stetem Darüberleiten von Wasserstoffgas auf eine Temperatur von etwa 300—400°, so wird dasselbe reduziert und in metallisches Eisen verwandelt. Infolge der weit unterm Schmelzpunkt des Eisens liegenden Temperatur schmilzt dasselbe jedoch nicht etwa zu einem Körnchen zusammen, sondern erscheint in Form eines mattschwarzen, lockeren, äußerst feinen Pulvers. Man könnte sich vorstellen, daß die Atome des Eisens, die früher mit Sauerstoff verbunden waren, jetzt nach Wegnahme desselben durch den Wasserstoff gewissermaßen frei und nur zu Molekülen verbunden liegen und daß somit jedes Stäubchen Eisen ein schwammartiges Konglomerat von Molekülen versinnbildlicht.

Nach vollendeter Reduktion läßt man das Röhrchen, ohne den Wasserstoffstrom zu unterbrechen, erkalten und schmilzt die beiden Rohrenden zu. Öffnet man nun nach beliebig langer Zeit das Röhrchen an einem Ende und streut den Inhalt in die Luft, so sehen

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Sie, daß der Eisenstaub als prächtiger Funkenregen niederfällt. Dieses auf die beschriebene Art hergestellte sogenannte „pyrophore“ Eisen ist also selbstentzündlich geworden und hat eine Eigenschaft angenommen, die man sonst dem Eisen nicht leicht zumuten würde. Auch durch vorsichtiges Erhitzen von organischen Eisensalzen wie oxalsaurem Eisen, weinsaurem Eisen etc., lassen sich solche pyrophore Präparate herstellen. Und auch bei anderen unedlen Metallen zeigt sich dasselbe. Beim Erhitzen von weinsaurem Blei unter Luftabschluß oder im Wasserstoffstrom hinterbleibt ein schwarzes, feines Pulver aus feinst verteiltem Blei und wohl auch Kohlenstoff, welches so wie das pyrophore Eisen beim Ausstreuen in die Luft prächtig aufflammt. Die Reaktionstemperatur ist hiebei so hoch, daß die Blei- und Bleioxydteilchen zum Verdampfen kommen und den Anblick einer Flamme gewähren. Wir sehen also aus diesen Experimenten deutlich den Einfluß feinster Verteilung auf die Geschwindigkeit der Oxydation.

Ein anderes Beispiel gewährt der Phosphor.

Ein Stück gelben Phosphors leuchtet bekanntlich in grünlichem Lichte, wenn es mit Luft in Berührung kommt. Diese Erscheinung hängt ebenfalls mit Oxydation, mit einer sehr langsamen Verbrennung des Phosphors zusammen. Aber nur, wenn wir den Versuch mit einem großen Stück Phosphor anstellen, werden wir beobachten können, wie nach einiger Zeit durch die Reaktionswärme der Phosphor zum Schmelzen kommt und später sich auch entzündet, was, wie eingangs erwähnt, ungefähr

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

bei einer Temperatur von 60° C eintritt. Lösen wir ein erbsengroßes Stückchen Phosphor in einigen Kubikzentimetern Schwefelkohlenstoff und gießen diese Flüssigkeit vorsichtig auf eine Glasplatte, so verdunstet das Lösungsmittel infolge seines niederen Siedepunktes sehr rasch und hinterläßt auf der Glasplatte eine sehr dünne Schichte Phosphor aus einzelnen winzigen Tröpfchen bestehend. Im Dunkeln beobachtet man ein ziemlich kräftiges Leuchten. Es scheint sich von der Platte ein grünes, lebhaft hin- und herwogendes Flammenmeer zu erheben. Aber diese Flamme (Dämpfe eines niedrigen Phosphoroxydes, welches unter Lichtentwicklung sich höher oxydiert) ist kalt. Man kann die Hand von ihr umspülen lassen, ohne Wärme zu empfinden. Die Quantität von Phosphor, die sich auf einer verhältnismäßig großen Fläche verteilt hier oxydiert, ist so klein, daß die entwickelte Wärme vollständig in die Umgebung ausstrahlt und auf die Unterlage abgeleitet wird, ohne eine wesentliche Temperaturerhöhung hervorzurufen.

Ein wesentlich anderes Resultat bietet aber der Versuch, wenn wir die Phosphor-Schwefelkohlenstofflösung auf einem schlechten Wärmeleiter verdunsten lassen, etwa auf einem Bausch Filtrierpapier. Nach der Verflüchtigung des Lösungsmittels beobachten wir auch hier ein kräftiges Leuchten, aber bald darnach zuckt hie und da ein Flämmchen auf und im nächsten Moment steht der Papierbausch in hellen Flammen. Die Papiermasse ist ein schlechter Wärmeleiter und die während der ersten Phase des Prozesses — der unter Leuchten vor sich gehenden

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

langsamen Oxydation des Phosphors — erzeugte Wärme verursacht eine Erhitzung des Materials bis zum Entzündungspunkt des Phosphors. Noch einfacher läßt sich die Wirkung der Isolierung gegen Wärmeverlust demonstrieren, wenn man ein Stückchen Phosphor mit einem Häufchen Holzkohlenpulver überdeckt oder dasselbe in Watte einbettet. Nach wenigen Sekunden tritt auch hier Entzündung ein.

Gehen wir nun auf die Besprechung der Erscheinungen von Selbsterwärmung und Selbstentzündung über, wie sie im großen in der Natur und Industrie auftreten. Die weitaus häufigsten Fälle finden wir hier bei Kohle, bei Heu und bei geölten Stoffen.

Schon frühzeitig nahm man an, daß Brände größerer Kohlenmengen, für die man eine äußere Ursache nicht finden konnte, auf Selbstentzündung basieren, allein über den eigentlichen Vorgang ist man auch heute noch nicht genau orientiert und die Meinungen darüber gehen oft weit auseinander. Bekannt ist zunächst die Tatsache, daß in manchen Kohlenbergbauen seit langer Zeit, oft durch Jahrzehnte hindurch, einzelne Teile sich in Glut befinden, die trotz der unter großem Aufwand von Mühe und Kosten vorgenommenen Bewältigungsarbeiten immer wieder hervorbricht und zum offenen Brand sich entfacht. Ebenso bekannt ist, daß, namentlich in früheren Zeiten, als man sich durch geeignete Maßregeln noch nicht schützen konnte, alljährlich so manches Schiff, welches Kohle nach weiter Entfernung verfrachtete und oft viele Wochen lang auf hoher See dahinsegelte, ver-

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

schollen blieb oder manchmal gerade noch, oft schon lichterloh brennend, den Hafen erreichte.

Stets handelte es sich aber um große Mengen von Kohle, bei welchen Selbsterwärmung und Selbstentzündung zur Beobachtung kamen und wir sehen daraus, daß vor allem durch die große Kohlenmasse der früher experimentell nachgewiesene Faktor der Wärmeisolation geschaffen wird. Kleine Kohlenhaufen neigen niemals zur Entzündung und, wenn es bei großen Mengen zu einer solchen kommt, liegt der Brandherd stets tief im Innern des Kohlenberges. Aus der Tatsache, daß nicht alle Kohlenbergbaue gleichmäßig der Gefahr der Selbstentzündung ausgesetzt sind, erkennen wir weiter, daß auch die Kohlensorte von Einfluß ist. Einige Fundorte liefern Kohle mit großer Neigung zur Selbstentzündung, während andere wieder als gänzlich ungefährlich bekannte Produkte zutage fördern. Ferner ist es nicht gleichgültig, wie alt die Kohle ist, das heißt, wie viel Zeit verflossen ist, seitdem die Kohle von ihrer Fundstätte gebrochen wurde. Von den gefährlichen Sorten dieses Brennmaterialesneigt immer die frische, sogenannte „Förderkohle", namentlich, wenn sie noch nicht sortiert, also noch nicht in Grob-, Nuß- und Staubkohle geschieden ist, am meisten zur Selbstentzündung. Solche frisch geförderte Kohle bietet nach zweierlei Richtungen hin Gefahr. Einerseits entweichen aus ihren Spalten und Poren ziemlich große Mengen von Grubengas (Methan), so daß, wenn sie in geschlossenen, schlecht ventilierten Räumen zur Lagerung gelangt, diese sich mit den explosionsfähigen schlagenden

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Wettern füllen können. Andererseits besitzt dieselbe ein recht bedeutendes Absorptionsvermögen für Sauerstoff, welcher zunächst infolge der Porosität mechanisch festgehalten, nach und nach seine oxydierende Wirkung auf die in der Kohle stets vorhandenen, hoch zusammengesetzten organischen Substanzen, deren Natur noch größtenteils unbekannt ist, unter Entwicklung von Wärme geltend macht.

Was endlich die Korngröße der Kohle anbelangt, so kann auch dieser ein Einfluß auf die größere oder geringere Gefahr der Selbstentzündung nicht abgesprochen werden. Kohlenmengen, die nur aus großen Stücken und solche, die nur aus feiner Staubkohle bestehen, neigen viel weniger dazu als etwa Nußkohle oder gar Gemische aus Stück- und Staubkohle. Der Grund ist ja leicht einzusehen. Stückkohle hat einerseits eine im Vergleich zur Masse geringere Oberfläche, also eine verhältnismäßig kleine Reaktionsfläche, die sich der Einwirkung der Luft darbietet, andererseits ist durch die großen, zwischen den Stücken befindlichen Zwischenräume für einen ausreichenden Luftwechsel, welcher kühlend wirkt und die entwickelte Wärme abführt, gesorgt. Staubkohle erschwert trotz ihrer enormen Oberflächenentwicklung infolge der dichten Lagerung den Zutritt von frischer Luft, so daß die Oxydation nach Verbrauch des Sauerstoffgehaltes der geringen in den Zwischenräumen befindlichen Luft zum Stillstand kommt. Gemische von Staub- und Stückkohle oder kleinkörnige Kohle weisen aber einerseits eine große Reaktionsfläche auf, während andererseits

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

doch genügend Luftwechsel vorhanden ist, um stets frischen Sauerstoff zu liefern, ohne daß der Kohlenhaufen dadurch so stark ventiliert wird, daß die Temperatur niedrig erhalten wird. Es wird daher mit Recht beim Einladen von Kohle in Schiffe vermieden, dieselbe aus großer Höhe in die Kohlenbunker fallen zu lassen, damit ein Zerbröckeln des Materials, die Schaffung neuer, der Einwirkung des Sauerstoffes bisher entzogen gewesener Kohlenflächen und die Bildung der früher besprochenen gefährlichen Gemische von Staub- und Stückkohle möglichst hintangehalten wird. Auch der Gehalt an Feuchtigkeit ist von Einfluß. Wenn auch die Beobachtung, daß Kohlenhaufen, die bisher bei oberflächlicher Untersuchung unverdächtig waren, kurz nach einem Regen die Anzeichen einer Selbsterwärmung — Aufsteigen von Rauch und Dampf — zeigten, wohl zu einem Trugschluß führte, wenn man annahm, daß durch die Befeuchtung erst die Entzündung eingetreten sei, während dieselbe wahrscheinlich im Inneren schon im Gange war und nur durch die Verdampfung der eingesickerten Wassermengen ein neues, auch von außen sichtbares Kennzeichen schuf, kann man andererseits wohl annehmen, daß in dicht gelagerten Kohlenhaufen mit zur Entzündung unzureichendem Luftwechsel infolge Anreicherung der Zwischenluft mit Wasserdampf das spezifische Gewicht derselben herabgesetzt und somit der Luftwechsel beschleunigt wird. Auch einem anderen weiter unten zu besprechenden Erklärungsversuch für die Wirkung der Befeuchtung wird man sich nicht ganz verschließen können.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Wenden wir uns nunmehr, nachdem die Faktoren, welche von Einfluß auf die Selbstentzündung der Kohlen sind, erörtert wurden, der Frage nach der direkten Ursache hierfür zu. Schon Justus von Liebig hat diese Frage eingehend studiert und führte die Selbsterwärmung und Selbstentzündung der Steinkohlen auf ihren Gehalt an Schwefelkies ($Fe S_2$) zurück, welcher sich ziemlich leicht unter der Einwirkung von feuchter Luft zu schwefelsaurem Eisen ($Fe SO_4$) oxydiert und dabei Wärme entbindet. Diese Erklärung wurde lange Zeit aufrecht erhalten und erst in neuerer Zeit berechnete Richter, daß die Temperatur einer Kohle mit einem Gehalt von 1 % Schwefel nur um 72° C steigen kann, wenn dieser Schwefel plötzlich vollkommen oxydiert und sämtliche dabei entwickelte Wärme vollständig auf die Kohle übertragen würde. Da eine solche momentane und mit Ausschluß aller Wärmeverluste verlaufende Oxydation des Schwefels praktisch natürlich auch nicht annähernd vorkommen kann und überdies nicht immer gerade die schwefelreichen Kohlen am meisten zur Selbstentzündung neigen, muß die eigentliche Ursache hiefür wohl eine andere sein. Zweifellos spielt aber der Gehalt an Schwefelkies insoferne eine begünstigende Rolle, als seine Oxydation mit einer mechanischen Auflockerung, einem Zersprengtwerden der ihn einschließenden Kohlenstücke begleitet ist, so daß fortwährend neue Oberflächen der Einwirkung von Sauerstoff sich darbieten. Die Hauptursache dürfte aber in der langsamen, auch bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Verbrennung der Kohle gelegen sein.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Richter wies durch Versuche mit 100 verschiedenen Kohlensorten nach, daß bei Berührung frischer Kohle mit Luft zunächst eine physikalische Verdichtung von Sauerstoff in den Poren, beziehungsweise auf der Oberfläche der Kohle stattfindet, welcher nach und nach die bei der Bildung der Kohle durch den Vermoderungsprozeß entstandenen, ungesättigten organischen Verbindungen langsam oxydiert. Durch die freiwerdende Wärme steigt dann die Temperatur und mit ihr ganz bedeutend die Geschwindigkeit der Reaktion. Wird die entwickelte Wärme genügend abgeleitet, so daß die Temperatur 170 bis 190° C nicht erreicht, dann treten bei diesem normalen Verwitterungsprozeß keine wesentlichen Gewichtsverluste auf, wohl aber sinken nach genügend langer Dauer desselben Brennwert, Verkokungswert, Vergasungswert und Backfähigkeit der Kohle bereits in merkbarem Maße.

Man kann die in Rede stehende langsame Oxydation der Kohle bei Temperaturen weit unter Glühhitze auf folgende Weise als Vorlesungsexperiment beweisen. Ein zur Vergrößerung seines Fassungsraumes mehrfach kugelförmig erweitertes Glasrohr enthält in seinem Inneren etwa 100 *g* grob gepulverte Steinkohle, welche aus der Mitte eines großen Stückes herausgebrochen wurden. Außen ist dieses Rohr von einem zweiten umgeben und durch den Zwischenraum läßt man Dampf strömen. Die Kohle wird dadurch auf etwa 100° C erhitzt. Schicken wir nun einen langsamen Strom Sauerstoffgas durch die Kohlenschichte und leiten diesen sodann noch durch

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

eine mit dem anderen Ende des Kohlenrohres verbundene Waschflasche, die mit klarem Baryt- oder Kalkwasser gefüllt ist, so bemerken wir schon nach einigen Minuten an der eintretenden Trübung dieser Reagenzlösung, daß der Sauerstoff geringe Mengen von Kohlensäure mit sich führt, die offenbar durch teilweise Oxydation, durch langsame Verbrennung der Kohle bei 100° entstanden sein muß, die, wenn auch in viel geringerem Grade, gewiß auch bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Freilich genügt dieses Verhalten der Kohle gegenüber der Luft allein noch nicht zum Eintritt der Selbstentzündung. Es läßt sich berechnen, daß durch die Reaktion der in den Zwischenräumen der Kohlenstücke ruhenden Luft mit einem Teil derselben eine Temperaturerhöhung von nur 0·72° C eintreten kann, so daß — abgesehen von allen Wärmeverlusten durch Abkühlung — etwa das 800fache Volum der Zwischenräume an Luft in den Kohlenhaufen eingeführt werden müßte, um die Entzündungstemperatur (500—600° C) zu erreichen. Der autogene Brand hat aber seinen Entstehungsherd meist tief im Inneren des Haufens, wo doch am wenigsten Luftwechsel herrscht. Es sind also wohl alle oben erwähnten Faktoren von größerem oder geringerem Einfluß und vielleicht wirkt auch aus dem Schwefelkies stammendes Eisenoxyd katalytisch als Sauerstoffüberträger und beschleunigt die Reaktion.

Als Schutzmaßregeln gegen die Selbstentzündung wird es vor allem zweckmäßig sein, die Kohlen in nicht zu großen Haufen zu lagern; einerseits, um eine im Ver-

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

hältnis zur Masse genügend große Oberfläche zu schaffen, andererseits, um zu verhüten, daß durch den Druck der oberen Schichten die Stücke in den unteren zermalmt werden. Die Lüftung der Kohlenhaufen soll möglichst reichlich sein, da eine zu geringe die Gefahr eher vergrößert. Stets hat man sich über die Temperatur im Inneren Gewißheit zu verschaffen, was meistens dadurch geschieht, daß lange Eisenstangen in dieselben eingestoßen und von Zeit zu Zeit wieder herausgezogen und befühlt werden. Besser ist es, statt der Stangen Eisenröhren an verschiedenen Stellen des Haufens einzubetten und durch Einführen von Maximalthermometern die im Inneren herrschende Temperatur zu bestimmen. Steigt diese über 60—70° C, dann ist es jedenfalls angezeigt, durch sofortiges Umschaufeln des Kohlenhaufens die erhitzten Teile nach außen zu bringen und sie hierdurch abzukühlen. Aufgießen von Wasser hat meist wenig Erfolg, da es vom Zufall abhängt, ob dasselbe wirklich bis an die erhitzten Stellen einsickert. Wesentlich schwerer ist die Bekämpfung eines drohenden oder schon ausgebrochenen Kohlenbrandes auf Schiffen. Ein Umschaufeln ist hier kaum möglich und auch ein Ersäufen des Brandes, sobald dieser nur einigermaßen größere Dimensionen angenommen hat, unmöglich. Am aussichtsreichsten sind hier die Verfahren, die auf Absperrung der Luft von der Kohle hinauslaufen, sei es nun, daß man möglichst in der Nähe des Brandherdes durch die zur Temperaturmessung dienenden zweckmäßig perforierten Eisenrohre Kohlensäure aus mit dem verflüssigten Gas gefüllten Stahlflaschen

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

einströmen läßt, welche die Luft verdrängt und auch durch die bei ihrem Übergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand erzeugte Kälte den Brand mildert und erstickt, sei es, daß man Dampf einleitet. Stets wird man aber, wenn die ganze Aktion überhaupt von Erfolg begleitet sein soll, dafür sorgen müssen, daß nicht früher der Zutritt frischer Luft zur Kohle möglich ist, bevor sie nicht gehörig abgekühlt ist; andernfalls würde ja der Brand sofort wieder einsetzen. Viele Erfahrungen über den wirklichen Effekt dieser Maßregeln auf Schiffen hat man übrigens noch nicht. Sicherer ist es jedenfalls, durch peinliche Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln, wie Wahl einer ungefährlichen, trockenen Kohlensorte, Vermeidung unnötiger Zerkleinerung der Kohle beim Einbringen in die Laderäume, möglichsten Abschluß derselben gegen Luft oder sehr lebhafte Ventilation und ständige gewissenhafte Kontrolle der Temperaturen im Inneren, die Selbstentzündung zu erschweren oder doch ein unbeobachtetes Umsichgreifen des Brandes zu verhindern.

Bevor wir dieses Kapitel über die Selbstentzündung der Steinkohlen verlassen, möchte ich noch eines Falles Erwähnung tun, der recht deutlich den ganzen Vorgang illustriert.[1]) Im Zentrum der nordschlesischen Kohlengebiete liegt der Ort Dittersbach mit großem Rangierbahnhof am Fuße des 635 *m* hohen Kolbeberges. Einige

---

[1]) Dr. Wagner-Salzbrunn, „Chemiker-Zeitung". Cöthen 1906, Nr. 96.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Quellen, die dem Fuße desselben entspringen, durchdringen teils direkt, teils in Rohrleitungen den Bahndamm und münden ein Stück weiter unterhalb desselben in drei Teiche, die reich an Fischen und Krebsen waren. Vor einigen Jahren mußte die Bahnhofsanlage bedeutend erweitert werden und wurden zu diesem Zwecke viele tausende von Kubikmetern Haldenmaterial aus den nahen Bergwerken, um Terrain zu gewinnen, am Fuße des Kolbeberges angeschüttet. Seit dieser Zeit verschlechterte sich das Teichwasser zusehends und der ganze Tierreichtum desselben starb endlich vollkommen aus. Die vorgenommenen Wasseruntersuchungen zeigten, daß das Teichwasser, obwohl seine Zusammensetzung sonst vollkommen normal war, stark sauer reagierte, und ergaben einen Gehalt an Schwefelsäure von 0·2724 *g* pro liter. Das in den Teich mündende Bächlein zeigte sogar 0·6114 *g* Schwefelsäure. Man verfolgte nun den Bach und fand seinen Ursprung in dem neu angeschütteten Bahndamm, dem zwei Quellen mit 50—60° C Wassertemperatur entsprangen. Diese beiden Thermalquellen enthielten 1·483 und 1·10 *g* freie Schwefelsäure pro Liter und zeigten einen hohen Gehalt an gelösten Eisensalzen. Die weitere Untersuchung ergab, daß der Bahndamm aus Haldenmaterial, (Kohlensandstein, Schieferton, Konglomerat etc. mit vielen eingesprengten dünnen Blättern von Kohle und viel Schwefelkies) gebaut war, ein Material, welches, wie ja auch die an vielen Kohlenbergwerken befindlichen ewig brennenden Halden beweisen, zur Selbstentzündung neigt. Tatsächlich war der Bahndamm tief im Inneren in Brand

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

geraten, ohne daß außen etwas davon sichtbar war. Die durch den brennenden Damm durchsickernden Quellen wurden infolge dessen auf hohe Temperatur gebracht, während das bei der Oxydation des Schwefelkieses gebildete Eisensulfat und die gleichzeitig freiwerdende Schwefelsäure in Lösung gingen und in den Fischteichen ihre verheerende Wirkung zeigten.

Die Selbstentzündung von Heu ist eine Erscheinung, die keineswegs selten ist. Welchem Touristen, der auf seinen Wanderungen des öfteren in die Lage kommt, in einem Heuschober oder auf dem Heuboden einer Almhütte übernachten zu müssen, wäre nicht schon die manchmal recht merkbare höhere Temperatur aufgefallen, die namentlich feuchtes Heu in seinen tieferen Schichten besitzt. Bei plötzlich eintretender kühler Witterung sieht man dann häufig aus solchen Heuschobern einen feinen Rauch — Wasserdampf — aufsteigen. Die Selbsterwärmung dieses Futtermittels steht mit der Selbstentzündung im Zusammenhange. Zum näheren Verständnis müssen wir mit einigen Worten auf die Heubereitung übergehen. Man unterscheidet hier im großen und ganzen zwei Verfahren. Bei dem einen — Sonnenheubereitung — wird das gemähte Futter einfach so lange ausgebreitet oder auf Gerüsten liegen gelassen, bis es ganz trocken geworden ist. Das Futtermittel verliert dabei im wesentlichen nur den größten Teil seines Wassergehaltes, hat aber sonst fast genau denselben Nährwert wie Grünfutter. Selbstverständlich ist trockene Witterung zu diesem Verfahren notwendig. Bei dem zweiten wird das Grünfutter nur

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

halb getrocknet und dann nach etwa zwei Tagen in große runde Haufen von mindestens fünf Metern Durchmesser zusammengeworfen. Hier tritt nun durch Gärung eine Selbsterhitzung ein, durch welche der Rest des Wassergehaltes entfernt werden soll, wobei natürlich ein Stoffverbrauch, also eine Nährwertverminderung nicht zu vermeiden ist. Man nennt dieses Verfahren Braunheubereitung. Die Gärung des Braunheues erreicht mit der allmählichen Austrocknung ihre Grenze.

Kommt nun das nach der einen oder anderen Methode bereitete Dürrfutter in den Heuschober, so tritt eine neue Gärung ein, die je nach dem Wassergehalt mehr oder weniger intensiv ist.

Je schlechter das Material anfänglich getrocknet wurde, desto heftiger ist diese Gärung im Heustock. Sie ist zurückzuführen auf die Lebenstätigkeit von Mikroorganismen, wie Schimmelpilze und Bakterien, bei welcher wie bei jeder Gärung Wärme erzeugt wird. Freilich ist es ausgeschlossen, anzunehmen, daß die Temperatursteigerung eine solche Höhe erreicht, daß sie dem Entzündungspunkt naherückt, denn durch die erzeugte Wärme ist ja gleichzeitig ein Sicherheitsventil gegen die übergroße Vermehrung und Lebenstätigkeit der Gärungserreger geschaffen. Die meisten dieser niederen Organismen werden ja durch Temperaturen von nur wenig über 60—70° C in ihren vegetativen Formen abgetötet und nur ihre Sporen sind ungleich widerstandsfähiger gegen die Hitze. Wird diese Temperatur infolge der Gärungswärme erreicht, dann vermindert sich im selben

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Grade die Lebenstätigkeit der Organismen und es kommt wieder zu einem Temperaturrückgange. Die Temperaturerhöhung durch Gärung erreicht also bei 60—70° C ihr Maximum und dieser Wärmegrad reicht keinesfalls zur Selbstentzündung hin, denn gutes Heu auf diese Temperatur erhitzt, zeigt nicht die Spur davon. Bei einer so intensiven Gärung tritt aber eine ganz andere Verwandlung des Materiales ein. Es scheint, daß man es hier mit dem Auftreten von Eigenschaften zu tun hat, wie wir sie schon bei Herstellung der pyrophoren Metalle erkannt haben. Das zu stark vergorene Heu besitzt zwar bis auf die braune Farbe noch ziemlich die Eigenschaft des gewöhnlichen, nur ist es sauerstoffsüchtig geworden. Es scheint eine Auflockerung des Materiales eingetreten zu sein, ein Poröswerden, wodurch Absorption von Sauerstoff in weit höherem Grade möglich ist. Und von jetzt an beginnt der chemische Prozeß der langsamen und immer intensiver werdenden Verbrennung. Das Heu verkohlt und die entstehende Heukohle vermag sich bei genügender Sauerstoffzufuhr zu entzünden. Ranke hat durch Erhitzung von Heu auf etwa 250—300° C unter Luftabschluß gezeigt, daß sich dabei eine Heukohle bildet, die sich, an die Luft gebracht, trotz dieser verhältnismäßig niederen Temperatur entzündet. So erklärt es sich, daß Heuschober, die durch starkes Rauchen und Auftreten brenzlicher Gerüche sich brandverdächtig zeigten, oft plötzlich in Flammen aufschlugen, als man versuchte, durch Abräumen der Heumaßen sich dem Erhitzungsherd zu nähern, und so erklärt es sich auch, daß die Selbstentzündung gerade dann

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

bei einem in Selbsterwärmung begriffenen Heustock einzutreten pflegt, wenn heftiger Wind weht, der in den inneren Schichten einen Luftwechsel verursacht, welcher natürlich noch nicht zur Abkühlung genügt, wohl aber hinreichende Luftmengen zuführt, um den Oxydationsprozeß bis zum Erreichen der Entzündungstemperatur zu steigern. Da bei dem Übergang von dem durch die Vegetationswärme der Gärungsorganismen erhitzten Heu in pyrophore Zellulose große Mengen gasförmiger, brennbarer Destillationsprodukte erzeugt werden, ist der ganze Heustock mit solchen Gasen durchsetzt und flammt oft in seiner ganzen Größe gleichzeitig auf, sobald an einer Stelle Feuer zum Ausbruch kommt. Daß Heu beim Erhitzen auf höhere, aber noch weit unter Gluthitze liegende Temperaturen in einen pyrophoren Zustand übergeht, läßt sich leicht zeigen. Eine etwas weite Glasröhre (von etwa 4 *cm* Durchmesser und 25 *cm* Länge) ist an einem Ende durch einen Stopfen, durch welchen ein dünnes Glasröhrchen hindurchführt, verschlossen und mit Heu gefüllt. Das andere Ende bleibt offen. Erhitzen wir nun die Röhre etwa in der Mitte über der Gasflamme auf 250° C, so bildet sich unter starker Braunfärbung und Entwicklung brenzlicher Destillationsprodukte die sogenannte pyrophore Heukohle. Von einem Glühen ist noch keine Spur zu sehen. Wir lassen nunmehr, ohne noch weiter zu erhitzen, einen ganz langsamen Strom von Sauerstoff durch das Glasrohr im Stopfen eintreten und beobachten, wie nach kaum einigen Minuten eine Stelle der Heukohle heftig zu glühen beginnt. Gleich-

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

zeitig erfolgt meist eine schwache Explosion der mit Sauerstoff gemischten Destillationsprodukte. Unterbricht man den Sauerstoffstrom für einige Minuten, dann erlischt die Glut sofort, erscheint aber nach einigen Augenblicken wieder — meist an einer anderen Stelle — wenn der Sauerstoff von neuem zuströmen gelassen wird.

Bei raschem Gasstrom tritt die Entzündung nicht ein, weil ja mehr Wärme vom Sauerstoff abgeführt wird, als sich durch die langsame Verbrennung bilden kann. Aus der Analogie der Erscheinungen müssen wir folgern, daß auch durch die übermäßige Gärung des feuchten Heues eine ähnliche Veränderung des Materiales eintritt wie bei der trockenen Destillation desselben bei etwa 250°, eine Veränderung, die sich durch leichte Aufnahme von Sauerstoff und Empfindlichkeit gegenüber dessen Oxydationsvermögen kennzeichnet. Alles weitere ist dann nur eine Folge des Zusammenwirkens von für die Selbstentzündung günstigen Umständen, wie z. B. große Mengen und die dadurch erschwerte Ableitung der erzeugten Wärme und hinreichender, aber noch nicht zur Abkühlung genügender Luftwechsel. Als Vorbeugungsmittel gegen die Gefahr der Selbstentzündung empfiehlt sich in erster Linie möglichste Trocknung des Futters, ein Verlangen, das natürlich nur bei günstiger Witterung erfüllbar ist, und zweckmäßige Anlage des Heustockes.

Derselbe soll ausreichend ventiliert sein, was man dadurch erreicht, daß das Heu im Schober auf einen Lattenrost geschichtet wird, damit von unten kühle Luft eintreten kann. Auch Zwischenlagen von trockenem Stroh

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

werden die Ventilation gut unterstützen, sowie zahlreiche aus Latten gebaute, den Heustock vertikal durchziehende Luftschächte. Der Einbau solcher in zu geringer Anzahl kann unter Umständen die Gefahr geradezu erhöhen. Die Bekämpfung eines drohenden Heubrandes ist meist eine sehr schwierige Aufgabe. Aufgießen von Wasser nützt nur dann, wenn man über die Lage des Erhitzungsherdes einigermaßen orientiert ist nnd dasselbe durch Kanäle, die man durch Einstoßen von Stangen herstellt, zu den Punkten gefährlicher Temperatur leiten kann. Ein Ersäufen des ganzen Heustockes würde wohl den drohenden Brand auch verhüten, aber das Futter wird dann infolge eintretender Schimmelbildung unbrauchbar. Welche Wassermassen übrigens hiezu nötig wären, kann man sich vorstellen, wenn man bedenkt, daß Heustöcke großer landwirtschaftlicher Betriebe oft 2000 und mehr Zentner Heu fassen.

Das Auseinanderwerfen des Heuschobers ist wohl noch das zweckmäßigste und für die Erhaltung des Futterwertes günstigste Mittel, allein es darf nur mit größter Vorsicht und unter steter Bereitschaft einer ausgiebigen Feuerlöscheinrichtung in Angriff genommen werden, da man ja gewärtig sein muß, daß im Momente, wo man sich dem Erhitzungsherde mit seinem heißen pyrophoren Heu nähert, infolge der gesteigerten Luftzufuhr die hellen Flammen herausschlagen.

Die dritte Gruppe der in der Praxis häufiger beobachteten Selbstentzündungen bilden die durch geölte Stoffe hervorgerufenen. Die Ursache für deren Erhitzung

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

sind nicht die Gewebe selbst, sondern die in ihnen aufgesaugten trocknenden Öle und Fette. Zunächst müssen wir unter den im gewöhnlichen Leben als fettige Stoffe bezeichneten Materialien vom Standpunkte ihrer Eignung zur Hervorrufung von Selbsterwärmungen zwei Gruppen unterscheiden, die sogenannten trocknenden und die nicht trocknenden Öle. Unter den ersteren versteht man Substanzen wie Leinöl, Mohnöl, Firnisse etc., welche die Eigenschaft haben, als Anstrich mit großer Oberfläche der Luft ausgesetzt, nach und nach ihren Fettcharakter, ihre Klebrigkeit zu verlieren und in eine den betreffenden Gegenstand hautartig bedeckende Masse überzugehen, welche sich Reagentien gegenüber meist durch eine mehr oder weniger große Beständigkeit auszeichnet. Das Trocknen solcher Öle ist wohl zu unterscheiden von dem Trocknen ätherischer Öle oder einfacher Spiritus-Harzlacke, welche bloß durch Verdunstung der flüchtigen Substanz trocknen, wie etwa ein Tropfen Wasser oder eine wässerige Salzlösung trocknet. Das Festwerden eines Leinöl- oder Firnißanstriches beruht jedoch auf einem chemischen Vorgang, auf einer teilweisen Oxydation der Substanz durch den Luftsauerstoff und ist im Gegensatz zum physikalischen Vorgang der Verdunstung von einer Wärmeentwicklung begleitet. Lassen wir diesen Prozeß unter den eingangs experimentell erläuterten Bedingungen, welche die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, also große, mit Luft in Berührung befindliche Oberflächen und gute Isolation gegen Wärmeverlust, vor sich gehen, dann kann die Oxydation, das Trocknen des Öles, sich zu

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

solcher Energie steigern, daß infolge der hohen Temperatur eine thermische Zersetzung unter Bildung feinst verteilten pyrophoren Kohlenstoffes oder anderer pyrophorer, sauerstoffsüchtiger Substanzen eintritt. Es kommt dann, wenn die zum Glimmen und Glühen notwendige Luftmenge zutreten kann, zur Selbstentzündung. Diese genannten Bedingungen werden aber geschaffen, sobald schlechte Wärmeleiter, wie Gewebe, Watte, Seile, Sägespäne etc., mit trocknenden Ölen getränkt, zusammengeballt lagern. Daß hier einzig und allein das trocknende Öl an der Selbsterwärmung oder Entzündung Schuld trägt, ersieht man schon daraus, daß auch unverbrennliche Stoffe, wie Asbestwolle, Kieselguhr, mit Firniß getränkt, unter geeigneten Umständen die gleichen Erscheinungen zeigen, während andererseits mit nicht trocknenden Ölen, wie Mineralfetten (Vaseline), Schmierölen, Petroleum etc. getränkte Gewebe nicht selbstentzündlich sind; allerdings sind auch diese infolge ihrer leichten Entzündlichkeit an irgendeiner Flamme und der großen Schnelligkeit, mit der ein an einer Stelle entstandener Brand das ganze Material ergreift, äußerst feuergefährlich.

Je rascher ein trocknendes Öl an der Luft verharzt, desto größer ist die Neigung zur Selbstentzündung damit befeuchteter Gewebe. Namentlich die sogenannten Sikkative, welche durch Kochen von Firniß mit gewissen Metalloxyden oder Salzen, wie Braunstein, Manganborat, Bleioxyd, Mennige etc. hergestellt und als das Trocknen gewöhnlicher Ölfarbenanstriche beschleunigender Zusatz zu denselben verwendet werden, sind besonders gefähr-

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

lich. Beispielsweise gerieten bei den Versuchen von Lippert die etwa einen halben Meter großen Watteballen, durch welche bei der Fabrikation von Firniß und Sikkativ dieselben behufs Klärung in warmem Zustand filtriert werden, wenn sie abgepreßt und mehrfach zusammengelegt an einem dem Winde ausgesetzten Ort liegen blieben, regelmäßig in Brand.[1])

Ein in die Mitte des Ballens gesenktes Thermometer stieg bald auf 60°, obwohl bei dem herrschenden Wind an eine Wärmezufuhr von außen nicht zu denken war, und zeigte nach 15 Minuten bereits 138°, nach 45 Minuten 275°! Unter Entwicklung schwerer, unangenehm riechender Dämpfe nahm die Erhitzung immer mehr zu und im Inneren trat Verkohlung ein. Wurde ein solcher Pack geöffnet, dann zeigte sich an den verkohlten Stellen, an welchen sich auch feinst verteilter Kohlenstoff, von der thermischen Zersetzung der Materialien herrührend, befand, sofort Glimmerscheinungen und wenige Augenblicke später stand die Watte in hellen Flammen.

Auch einen diesbezüglichen Versuch will ich mir erlauben hier vorzuführen und wähle, um die Aufmerksamkeit und Geduld der verehrten Damen und Herren nicht allzulange oder vielleicht gar umsonst in Anspruch zu nehmen, wieder wie beim Heu eine etwas höhere Ausgangstemperatur.

---

[1]) Lippert: Zur Kenntnis der durch Öle verursachten Selbstentzündung. Zeitschrift für angewandte Chemie, 1897, Heft 14.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Ein Wattebausch wird mit gutem Leinölfirniß oder noch besser mit Sikkativ befeuchtet, zur gleichmäßigen Verteilung gut durchgeknetet, und in ein weites Glasrohr, welches wie beim analogen Versuch mit Heu vorgerichtet ist, ziemlich dicht eingestopft. Wir erwärmen nun die gefirnißte Watte über der Flamme, bis sie anfängt, sich etwas dunkler zu färben, und lassen dann wieder ohne weitere Erhitzung einen schwachen Sauerstoffstrom durch das enge Zuführungsrohr eintreten. Nach kurzer Zeit beginnt aus dem offenen Ende des Rohres Rauch aufzusteigen, der rasch unter Verbreitung höchst übler Gerüche zunimmt. Die Watte färbt sich dunkler und dunkler und plötzlich zuckt an einer Stelle unter schwacher Explosion der mit Sauerstoff gemischten Dämpfe eine glänzende Flamme auf. Es trat sonach die Selbstentzündung ein.

Wenn auch die genannten Stoffe wie Leinöl, Firniß und Sikkativlacke alle anderen Öle und Fette an Gefährlichkeit weit übertreffen, so ist bei letzteren doch die Möglichkeit der Selbsterwärmung und Entzündung nicht ausgeschlossen und, wie die Versuche James Youngs[1]) lehrten, selbst bei kleineren Mengen zu erreichen, wenn man bei etwas erhöhter Temperatur arbeitet. Young ließ die verschiedenen Proben einfach in einem geheizten Trockenschrank, dessen konstante Temperatur gemessen wurde, liegen und beobachtete die Zeitdauer bis zur Ent-

---

[1]) Medem, Die Selbstentzündung von Heu, Steinkohlen und geölten Stoffen, S. 68. Greifswald, J. Abel, 1898.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

zündung. Die folgende Tabelle bietet einen Maßstab für die Empfindlichkeit der verschiedenen Faser- und Fettkombinationen.

Bei 54—77° C entzündeten sich:

Baumwolle . .	mit	gekochtem Leinöl . .	in $1^1/_2$	Stunden
„ . .	„	rohem Leinöl	„ 4	„
„ . .	„	tierischem Öl	„ 4	„
„ . .	„	Olivenöl	„ 5	„
„ . .	„	Rüböl	„ 6	„

Bei 82—93° C entzündeten sich:

Baumwolle . .	mit	Olivenöl	in 2	Stunden
„ . .	„	Wallfischtran . . .	„ 3	„
Wolle	„	Seehundstran . . .	„ 3	„
„	„	Baumwollsamenöl .	„ $5^1/_2$	„
„	„	Rüböl	„ 6	„
„	„	Olivenöl	„ 7	„

usw.

Dagegen waren diese Faserstoffe mit Erdöl (sogenanntem Maschinenöl, also einem Mineralfett) auch bei vierundzwanzigstündigem Erhitzen auf die gleiche Temperatur nicht zur Entzündung zu bringen.

Die Vorgänge, die sich bei obigen Gemischen bei den genannten Temperaturen vollziehen, finden gewiß, wenn auch mit beträchtlich geringerer Geschwindigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur statt und, selbst wenn sie an höhere Temperaturen geknüpft wären, ist es leicht möglich, daß durch irgendeinen Zufall, starke Besonnung, Nähe einer Wärmequelle etc., die lebhafte Oxydation an

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

einer Stelle eingeleitet wird und infolge der Reaktionswärme sich bis zur Entzündung steigert.

Alle mit Fett oder Öl, namentlich aber mit Firniß und trocknenden Ölen verunreinigten Faserstoffe oder sonstigen Materialien mit großer Oberfläche (Sägespäne, Holzkohle etc.) sind demnach gefährlich und sollten niemals achtlos beiseite geworfen, sondern am besten sofort verbrannt oder mindestens an feuersicheren Orten verwahrt werden. Schon oftmals sind große Lagerräume mit Gespinstmaterialien von enormem Werte einem Brande zum Opfer gefallen, dessen Ursache darin gelegen war, daß ein oder mehrere Ballen durch Zufall oder Unachtsamkeit mit Ölen beschmutzt und in diesem Zustande aufeinandergeschichtet wurden. Trotz der dichten Lagerung der Ballen und ihrer festen Pressung befinden sich zur Oxydation des Öles genügende Luftmengen in den Zwischenräumen und bei der vorzüglichen Wärmeisolation, die die Gespinstfasern bieten, führt der Oxydationsprozeß meist bis zur Verkohlung und Eintritt des Glimmens. Erfahrungsgemäß ist das Glimmen oder Glühen von Innenteilen des Ballens sehr schwer zu löschen. Man hat durch Versuche festgestellt, daß dasselbe noch nicht erloschen war, nachdem ein solcher Ballen wochenlang in feuchter Erde eingegraben war! Beim Auseinandernehmen flammte offenes Feuer auf, sobald die verkohlten inneren Partien an die Luft kamen. Die Aussenseiten solcher Baumwollballen wiesen dabei wenig oder gar keine Veränderung auf, solange der Brand sich noch auf die Partien im Zentrum beschränkt. Es kann also ein solcher oft

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

leicht trotz peinlicher Überwachung übersehen werden und man darf sich über die Vehemenz, mit welcher dieses unscheinbare und unsichtbare Glimmen und Glühen im Innern der Ballen plötzlich zum offenen verheerenden Feuer steigert, wahrlich nicht wundern.

Wir haben in den vorangehenden Abschnitten Kohle, Heu und gefettete Fasermaterialien gewissermaßen als drei Typen von Substanzen hingestellt, deren Selbstentzündlichkeit im praktischen Leben beobachtet wurde. Damit soll jedoch keineswegs gesagt sein, daß nicht auch anderen Substanzen gelegentlich die gleiche Eigenschaft zukommt. In den einleitenden Worten wurde ja schon erwähnt, daß wir Stoffe, die man im gewöhnlichen Leben nicht einmal zu den brennbaren zählt, wie Eisen, Blei, durch geeignete Vorbereitung in einen Zustand versetzen können, in welchem sie alle Eigenschaften selbstentzündlicher Körper aufweisen. So wie diese können unter Umständen noch viele andere Stoffe von oft recht harmloser Natur gefährlich werden, so z. B. Kleie, Kaffee und dergleichen vegetabilische Substanzen. Sie bedürfen nur einer gewissen Vorbereitung.

Schon 1782 beobachtete der Apotheker Rüde in Bautzen, daß geröstete Kleie sich selbst entzünden könne. Erhitzt man z. B. 1 *kg* Roggenkleie in einer flachen Pfanne unter beständigem Umrühren, bis sie die braune Farbe schwach gebrannten Kaffees annimmt, und bindet sie noch heiß in einen Leinwandbeutel, so beobachtet man, daß die Kleie zunächst sich abkühlt, nach einiger Zeit (2 bis

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

3 Stunden) jedoch neuerlich wärmer wird, zu rauchen beginnt und etwa eine halbe Stunde danach endlich ins Glühen gerät. Röstet man sie stärker, etwa stark braun bis schwärzlich, dann verkürzt sich das Zeitintervall zwischen dem Einbinden in Leinwand und dem Beginn des Erglühens auf etwa eine halbe bis eine Viertelstunde.

Von ähnlichen Erfolgen waren die Versuche mit Roggen-, Weizen- und Hülsenfrüchtenmehl begleitet, ebenso mit gemahlenem, braungeröstetem Kaffee, gerösteten Sägespänen, Malz und vielen anderen Substanzen. Die Ursache der Selbstentzündung solcher durch Röstung vorbereiteter Stoffe mag einerseits in der Bildung der pyrophoren Kohle (analog wie bei der Heukohle) liegen, andererseits auch in der gleichzeitigen Entwicklung verschiedener öl- und teerartiger Zersetzungsprodukte mit großer Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff. Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß diese Versuche nur dann Erfolg haben, wenn man von einer gewissen Anfangstemperatur ausgeht, die Röstprodukte also noch heiß in Leinwand bindet.

Zum Schlusse möchte ich mir noch erlauben, auch dem Zelluloid einige Worte zn widmen. Das Zelluloid ist bekanntlich ein Produkt, welches durch Auflösung von Nitrozellulose in Kampfer hergestellt wird und die in den letzten Jahren häufigen Katastrophen durch Zelluloidbrände haben die Frage auftauchen lassen, ob man dem Zelluloid die Selbstentzündlichkeit zuerkennen soll oder nicht. Die Fachmänner haben die Frage im Prinzipe verneint. Allein, wenn wir das früher Besprochene und die

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

zugehörigen Experimente überblicken, müssen wir uns sagen, daß auch für das Zelluloid Verhältnisse eintreten können, unter welchen es selbstentzündlich wird.

Zumindestens ist es gegen höhere Temperaturen, denen es im Verlauf seiner Verarbeitung zu verschiedenen Gebrauchsgegenständen manchmal ausgesetzt wird, sehr empfindlich und erleidet unter ihrem Einfluß eine mehr oder weniger langsame Veränderung, die sich anfänglich in der Verflüchtigung von Kampfer und dann auch in der unter Wärmeentwicklung vor sich gehenden Zersetzung des zweiten Bestandteiles äußert. Denken wir zurück an die vielfachen Mühen, die es kostete, bis man in der Lage war, Nitrozellulose, vornehmlich die hochnitrierte Schießbaumwolle in einem haltbaren, der Selbstzersetzung bei gewöhnlicher Temperatur nicht unterworfenem Zustande herzustellen, und bedenkt man ferner, wie vielfältig und nicht immer einwandfrei die Surrogate sind, welche in diesem Gemisch den kostbaren Kampfer ersetzen sollen, dann kann man sich dem Gedanken nicht verschließen, daß, wenn auch gutes Zelluloid unter normalen Verhältnissen nicht als selbstentzündlich angesprochen werden kann, doch unter ungünstigen Umständen schon ein recht unbedeutender Anlaß genügt, um eine zunächst lokale Selbstzersetzung des Zelluloids einzuleiten, welche sich infolge der entwickelten Wärme und der schlechten Ableitung derselben rasch steigert und den fast explosionsartigen Abbrand großer Vorräte dieses Materials nach sich zieht. Wieder soll uns ein Experiment den Begriff für diese Vorgänge vermitteln. Ich will mir erlauben, die Zersetzung des

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Zelluloids bei erhöhter Temperatur mit Hilfe des Skioptikons zu demonstrieren. Einige Stückchen (eine dünne Platte und ein Stück eines Zelluloidkammes) sind in der Mitte einer heizbaren Küvette an einem Draht befestigt. Diese Küvette ist ein vorne und rückwärts mit Glasplatten abgeschlossenes Kästchen, in dessen Innenraum die Temperatur durch einen elektrisch erhitzten dünnen Platindraht, welcher an drei Seiten über einen Tonrahmen im Zickzack gespannt ist, auf etwa 150° erhöht werden kann. Über den Proben befindet sich noch ein kleines Metallthermometer, dessen Zeiger im Projektionsbilde sichtbar über einer empirischen Skala spielt. Wir lassen die Temperatur etwa auf 80° und von da an sehr langsam steigen. bei längerer Einwirkung beginnt schon bei dieser Temperatur die Zersetzung. In kürzerer Zeit ist sie bei 100° zu beobachten. Wir sehen, wie die früher klar durchsichtigen gelben Zelluloidproben trübe werden. Es bilden sich kleine Bläschen im Inneren. Bei etwa 120° beginnen nach einigen Minuten die Zähne des Kammes sich zu verbiegen, und bald darauf erscheint an dieser oder jener Ecke ein wachsendes traubenartiges Aggregat von Blasen. Wenige Sekunden später tritt an dieser Stelle die rapide Zersetzung ein. Unter Entwicklung lichten, gelbbraunen Rauches verkohlt die Substanz und wir sehen an der Kraft, mit welcher die kohligen Partikelchen von der Zersetzungsstelle abgeschleudert werden, wie mächtig die dabei auftretende Gasentwicklung sein muß. Werfen wir in diesem Moment einen Blick auf das Thermometer, so sehen wir den Zeiger von 120° auf 140—150° hinauf-

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

schnellen, ein Beweis, daß die ganze Zersetzung exothermisch, unter Entwicklung von Wärme stattfindet. Die entwickelten Gase sind brennbar, entzünden sich jedoch nur bei größeren Proben von selbst. Sie bilden dann die verheerende Stichflamme, die bei Zelluloidbränden bemerkt wird.

Ich komme zum Schlusse meiner Ausführungen, mit welchen ich klarzulegen versuchte, daß dem Selbsterwärmungs- und Selbstentzündungsprozeß nichts Übernatürliches anhaftet, sondern daß sie nichts anderes als jene Vorgänge sind, die wir beim Verbrennen derselben Materialien sich abspielen sehen. Der ganze Unterschied liegt nur in der Geschwindigkeit der Reaktionen, die sich von ihrem unendlich langsamen Verlauf, mit welchem sich die natürliche Oxydation der brennbaren Substanzen, ihre allmähliche, für unsere Sinne oft kaum merkbare Verwandlung unter dem Einfluß der Atmosphäre vollzieht, unter günstigen Umständen zu einer Geschwindigkeit zu steigern vermag, welche auch in kurzer Zeit die Zerstörung des Materiales zu beobachten gestattet. Die chemischen Reaktionen während des Verlaufes einer Selbstentzündung fügen sich harmonisch in die Kette jener beiden Vorgänge ein, die sich beim Leben und nach dem Tode der gesamten Organismenwelt unseres Erdballes abspielen.

Das Leben der grünen Pflanze ist ein Reduktionsprozeß, in dem die Kohlensäuremoleküle, die von der Pflanze aufgenommen werden, eines Teiles ihres Sauerstoffgehaltes verlustig werden und unter gegenseitiger Verkettung und Eintritt anderer Elemente in die kompli-

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

ziertesten Verbindungen, in Zellulose, Zucker, Fette, Öle, Eiweiß etc. übergehen.

Diese Produkte werden sodann im lebenden tierischen Organismus einer Oxydation, einer langsamen Verbrennung unterworfen, welcher im normalen Gang der Dinge auch der tote pflanzliche und tierische Leib sowie seine Lebensprodukte unterliegen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Schriften des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse Wien

Jahr/Year: 1907

Band/Volume: 47

Autor(en)/Author(s): Böck Friedrich

Artikel/Article: Über Selbstentzündung. 349-389