Untersuchungen über Schlagwetter;

von

Br. Franke.

Ueber Schlagwetter ist wohl zu keiner Zeit so viel geschrieben worden als in den letzten Jahren. Neuerdings hat sich der Staat in lebhafter Weise dieser Sache angenommen und kostspielige Versuche vornehmen lassen, durch welche aber nach Urtheilen der Fachmänner die Frage über die Entstehung der Schlagwetter ihrer Auflösung um keinen Schritt näher gerückt worden ist. Man glaubt nun gefunden zu haben, dass der Kohlenstaub, gemischt mit 3⁰/₀—5⁰/₀ Methan enthaltender Luft, die Schlagwetter herbeiführe. Auf diese Weise ist der Kohlenstaub zum Sündenbock der Wetterexplosionen geworden. — Ich werde die Frage in der folgenden Abhandlung sehr eingehend beleuchten.

In der neuesten Zeit ist noch zum Ueberfluss die Vermuthung aufgeworfen worden, dass Mond- und Sonnennähe (kritische Tage) die Bildung der Schlagwetter in den Bergwerken herbeiführe.

Um die Ursache der Entstehung der Schlagwetter und deren Explosionen aufzuklären, hielt ich es vor allen Dingen für nothwendig, dass innerhalb eines gewissen Zeitabschnittes regelmässig Beobachtungen, Temperaturmessungen, Analysen der Grubengase, Barometermessungen längere Zeit in ein und derselben Grube ausgeführt würden. Ich habe diese beschwerliche Arbeit ausgeführt, und dass ich sie ausführen konnte, habe ich Hrn. Bergdirector Scheibner in Lugau zu danken, welcher mir sowohl die gütige Erlaubniss ertheilte, die vorstehende Untersuchung in den von ihm geleiteten Veteranen- und Hoffnungsschachte des Lugauer Steinkohlenbau-Vereins auszuführen, sowie mir mit seinen reichen, langjährigen Erfahrungen jeder Zeit rathend zur Seite stand. Ich benutze daher diese Gelegenheit, Hrn. Bergdirector Scheibner für diese Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

92 Franke: Untersuchungen über Schlagwetter.

Schon seit vielen Jahrzehnten haben sich viele der namhaftesten Chemiker mit der Ergründung der Entstehung der Schlagwetter beschäftigt, ohne jedoch diese Frage aufzuklären. Ohne Zweifel wäre ihnen dasselbe gelungen, hätten sie längere Zeit Beobachtungen und Gasanalysen regelmässig in einer Grube ausgeführt, so aber nahmen sie häufig blos eine Gasprobe an einem beliebigen Ort der Grube. An diese einzige Analyse eines Grubengases knüpften sie dann die weitgehendsten Schlüsse. Es darf deshalb nicht Wunder nehmen, dass diese Schlüsse mit den Thatsachen oft im Widerspruche stehen. Es gehen ferner die Meinungen der Bergingenieure, denen allerdings eine grosse Menge von Thatsachen über die Schlagwetter bekannt ist, ohne dass sie jedoch deren Zusammensetzung kennen, über die Entstehung derselben weit auseinander.

Gegenwärtig herrscht wohl allgemein die Annahme, dass das Sumpfgas in den Steinkohlenflötzen fertig gebildet vorkommt. Die Meinungen, in welchem Aggregat-Zustande das Grubengas in den Kohlenflötzen vorkommt, sind bei den Bergingenieuren noch getheilt. Ein Theil derselben nimmt an, dass das Gas in den Poren der Kohlen stark comprimirt enthalten ist, während die Anderen behaupten, dass das Methan in tropfbar flüssigem Zustande in den Kohlen enthalten sei; die letztere Ansicht wird von dem belgischen Bergingenieur Arnould, der sich mit dem Studium der Schlagwetter eingehend befasst hat, vertreten. Diese Annahme ist einfach hinfällig, da sie mit den Eigenschaften des Methans nicht im Einklange steht, denn dasselbe ist, wie bekannt, bei einer Temperatur von 20° — 25° , wie sie die Steinkohlen in den Gruben besitzen, durch keinen auch noch so starken Druck condensirbar. Ausserdem ist neben dem Sumpfgas noch Stickstoff in den Steinkohlen enthalten. Es müsste dann auch der Stickstoff im tropfbar flüssigen Aggregat-Zustande in den Kohlen enthalten sein, was wohl Niemand glauben wird. Es kommt daher bei der Untersuchung über die Entstehung der Schlagwetter nur die Annahme, dass das Methan in den Poren der Steinkohlen als Gas enthalten ist, in Frage. Allerdings wird der Druck, unter

dem das Gas steht, ein ganz beträchtlicher sein müssen, was dadurch leicht seine Bestätigung findet, dass der Druck, der auf den Steinkohlenflötzen lastet, wie sich beim Abbau derselben zeigt, ein ganz bedeutender ist.

Es fragt sich nun, wie die Bildung grösserer Schlagwettermengen in den Gruben zu Stande kommt. Ehe ich jedoch zur Beantwortung dieser Frage schreite, will ich erst kurz den Apparat nebst seiner Behandlung beschreiben, welcher zur Ausführung der Grubengas-Analysen diene.

Der Apparat.

Vor allen Dingen kam es mir darauf an, einen Apparat zu construiren, der sich durch möglichste Einfachheit auszeichnet, und mit dem man bequem Grubengasanalysen in kurzer Zeit genau ausführen kann.

Die Grubenluft enthält ausser Sauerstoff und Stickstoff noch Methan und Kohlensäure; ausserdem soll sie nach Analysen verschiedener Chemiker noch Wasserstoff enthalten. Es war mir unmöglich, in der von mir analysirten Grubenluft die geringste Menge des leicht bestimmbarcn Wasserstoffs nachzuweisen. Ausser den vorerwähnten Gasen kommen in der Grubenluft noch äusserst kleine Mengen schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd bisweilen vor. Das Kohlenoxyd und die schweflige Säure entstehen, wie bekannt, durch Grubenbrände und sind daher nur zufällige Bestandtheile der Grubenluft, haben also mit den Gasen, die beim Abbau der Kohlenflötze aus denselben entweichen, nichts zu schaffen. Oefters soll, nach Angaben einiger Chemiker, auch etwas Schwefelwasserstoff in der Grubenluft enthalten sein, der jedenfalls aus dem Einfach-Schwefeleisen kommt, welches beim Verbrennen des FeS_2 entsteht. Kommt nun dieses so entstandene Einfach-Schwefeleisen mit Wasser und Luft in Berührung, so zerfällt es in Eisenoxyduloxyd und Schwefelwasserstoff.¹⁾

¹⁾ Dieser chemische Process findet in gleicher Weise beim Ablöschen der aus dem Ofen gezogenen glühenden Coakes statt, die auch Einfach-Schwefeleisen enthalten, das beim Löschen mit Wasser in Schwefelwasserstoff und Eisenoxyduloxyd zerfällt.

94 Franke: Untersuchungen über Schlagwetter.

Die Grubenluft besteht, wie schon angeführt, aus CO_2 , O , CH_4 und Stickstoff, welche vier Gase bei der Ausführung der Grubengas-Analysen in Betracht kommen, wovon die ersten drei direct bestimmt werden, während der Stickstoff indirect ermittelt wird.

Der Hauptbestandtheil des Apparates, der zur Ausführung der Grubengasanalyse dient, ist meine Gasbürette, die schon ausführlich beschrieben worden ist.¹⁾ Mit dieser Bürette kann man schnell und bequem die Volumenprocente Kohlensäure und Sauerstoff, die in dem zu untersuchenden Gase enthalten sind, durch Absorption mittelst Kalilauge, resp. mit Alkali und Pyrogallussäure vornehmen. Das Sumpfgas, welches in der Grubenluft noch enthalten ist, wird nun auf folgende Weise bestimmt: Man mischt die nach der Sauerstoffbestimmung zurückgebliebenen Gase mit einem abgemessenen Luft- oder Sauerstoffquantum. Dieses Gemisch leitet man dann mehrmals durch eine Verbrennungsröhre, in der sich ein feines Platinband findet, welches durch zwei Bunsen-Elemente vorher in Weissgluth versetzt wird. Durch dieses mehrmalige Ueberleiten des Gases über das glühende Platinband werden selbst die geringsten Mengen von Methan, welche das zu analysirende Gas enthält, vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Auf die Construction dieser in nebenstehender Figur dargestellten Verbrennungsröhren habe ich einen grossen Werth gelegt. Das in denselben befindliche Platinband muss eine ganz bestimmte Form besitzen, um ein möglichst schnelles und vollständiges Verbrennen des Sumpfgases zu erzielen. Die Anwendung dieser Verbrennungsröhren bei der Sumpfgasbestimmung hat vor ähnlichen anderen folgende Vortheile: Die kleinen Platinbänder können schon durch eine schwache Batterie in Weissgluth versetzt werden, zweitens kann man in kurzer Zeit durch mehrmaliges Ueberleiten der Gase über dieses glühende Platinband eine vollständige Verbrennung des in den Gasen enthaltenen Methans bewirken und drittens kann man in jedem beliebigen Gasquantum die Bestimmung des Methans vornehmen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 35, 259.

Die Birne *A*, die oben durch einen Hahn abgeschlossen werden kann, ist nur ein Gasreservoir, welches zum Aufnehmen der aus der Bürette durch das Verbrennungsrohr geleiteten Gase dient. Die Druckflasche *B* mit Tubulus ist

durch einen Gummischlauch mit der Bürette verbunden. In der einfachen Flasche *C* steht ein umgebogenes Glasrohr, welches mit der Birne durch einen Gummischlauch in der durch die Zeichnung verdeutlichten Weise verbunden ist.

96 Franke: Untersuchungen über Schlagwetter.

a. Entnehmen der Gasprobe. — Die Bürette wird zunächst über Tage mit Wasser gefüllt, was in der Weise geschieht, dass man den Hahn *b* öffnet und *a* schliesst. Man füllt dann durch den Kappentrichter die Bürette vollständig mit Wasser und schiebt nachher in die Bürette die Kappe mit offenem Hahne ein, welche durch drehende Bewegung fest in die Bürette eingesetzt wird. Man nimmt nun zwei oder drei derart mit Wasser gefüllte Büretten mit in die Grube. An der Bürette werden an dem Orte, wo das Entnehmen der Gasprobe erfolgen soll, alle drei Hähne geöffnet. Sobald der letzte Wassertropfen ausgeflossen ist, werden sämtliche 3 Hähne der Bürette sofort geschlossen. Das Transportiren der Bürette erfolgt am besten in einem mit Filz ausgeschlagenen hölzernen Futteral, wodurch dem Zerschlagen derselben vorgebeugt wird. Man schreitet hierauf zur Analyse des Gases, die am zweckmässigsten über Tage ausgeführt wird.

b. Ausführung der Analyse. — Die mit dem Grubengas angefüllten Büretten stellt man in ein mit Wasser gefülltes Standgefäss derart, dass die Kappe der Bürette nach oben zu stehen kommt. Das Wasser in dem Standgefässe muss dieselbe Temperatur wie das Zimmer besitzen, was man durch längeres Stehenlassen des Wassers in dem Zimmer erreicht, falls die Temperaturschwankungen der Zimmerluft keine erheblich grossen sind. Nach kurzer Zeit hat das in der Bürette eingeschlossene Gas die Zimmertemperatur angenommen. Es wird nun Hahn *c* und *b* geöffnet, Hahn *b* sofort wieder geschlossen. Durch dieses Oeffnen der Hähne *b* und *c* hat man das Gas in der Bürette unter den herrschenden Atmosphärendruck gebracht, so dass durch Schliessen des Hahnes *b* genau 100 Ccm. des Grubengases abbegrenzt werden, welches unter Atmosphärendruck steht und Zimmertemperatur besitzt. Hierauf wird die Kappe herabgenommen und der Reagensraum mit Kalilauge angefüllt, sodann wird die Kappe mit offenem Hahne eingeschoben, der dann geschlossen wird. Der Reagensbehälter darf nicht die kleinsten Luftbläschen enthalten. Man öffnet nun Hahn *b*, damit die Kali-

lauge nach dem Messraume fließen kann, schüttelt gut durch, stellt die Bürette in senkrechte Lage und wartet kurze Zeit, bis die Kalilauge den Reagensbehälter vollständig angefüllt hat. Nun wird Hahn *b* geschlossen, die Kappe mit offenem Hahne herabgezogen, und die Kalilauge ausgegossen. Man wäscht nun den Reagensbehälter mit Wasser gut aus, füllt ihn sodann in der angegebenen Weise vollständig mit Wasser und taucht die Bürette in das mit Wasser gefüllte Standgefäß. Hierauf wird Hahn *b* geöffnet, und bei gleichem Wasserstande die Anzahl Cubikcentimeter abgelesen, welche direct die Volumenprocente Kohlensäure angeben, die in der zu untersuchenden Luft enthalten waren.

Die Sauerstoffbestimmung der Grubenluft erfolgt nun in gleicher Weise, wie die Bestimmung der Kohlensäure, nur dient hierbei als Absorptionsmittel eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure. Hierbei ist jedoch noch zu erwähnen, dass man die geringen Mengen Pyrogallussäure, die noch an den Wandungen des Messraumes der Bürette haften, durch Einbringen von Wasser in den Messraum entfernt. Dieses Ein- und Ausbringen des Waschwassers erfolgt genau in der Weise, wie dies schon ausführlich bei der Einbringung der Kalilauge beschrieben worden ist.

Man spannt die Bürette in einen Bürettenhalter. In der Bürette ist ein Gas enthalten, welches aus Stickstoff und Methan besteht. Es wird nun Hahn *c* und *b* und *a* geöffnet; man lässt dann das Wasser bis zum Nullpunkt der Bürette ausfließen. Sobald dies geschehen ist, wird schnell Hahn *b* und *a* geschlossen. Auf diese Weise sind wieder genau 100 Ccm. Gas von gewöhnlichem Luftdruck und der Zimmertemperatur eingeschlossen. Aus der Differenz von 100 und der Anzahl Cubikcentimeter des Stickstoffs und Methans erhält man das eingetretene Luftquantum. Steht reiner Sauerstoff zur Verfügung, so wendet man besser selbigen anstatt der Luft an, wodurch man ein schnelleres Verbrennen des Sumpfgases bewirken kann.

Hierauf füllt man die Birne *A* und das mit dieser durch einen Gummischlauch verbundene Verbrennungsrohr vollständig mit Wasser, was einfach durch Heben der mit

Wasser gefüllten Flasche *C* geschieht. Sobald das Wasser bei *s* aus dem Verbrennungsrohr ausfließt, schiebt man das schon auf der Verbrennungsröhre sitzende Verbindungsrohrstück über die Spitze der Bürette. Es wird sodann der Quetschhahn *m* geöffnet, worauf der mit Wasser gefüllte Gummischlauch über die Kappenspitze geschoben wird. Es werden dann sämmtliche Hähne des Apparates geöffnet, wodurch das Wasser aus der Verbrennungsröhre gedrängt wird. Sobald dies geschehen ist, wird der Hahn des Behälters *A* geschlossen und die Leitungsdrähte der Batterie mit den Platinösen der Verbrennungsröhre verbunden, wodurch das Platinband in Weissgluth versetzt wird. Durch Oeffnen desselben Hahnes wird das Gas aus der Bürette durch das nachdrängende Wasser über das glühende Platinband in die Birne *A* getrieben. Ist das Wasser in der Bürette bis zum Hahne *a* gestiegen, so ist derselbe zu schliessen. Durch Tiefstellen der Flasche *B* und durch Oeffnen des Hahnes *a* wird das Gas wieder in die Bürette zurückbefördert. Erreicht das Wasser in der Birne den Hahn, so ist derselbe zu schliessen, worauf dann die Flasche *B* hochgestellt und der Hahn geöffnet wird. Auf diese Weise leitet man das Gas einige Male über das glühende Platinband. Durch Schliessen des Hahnes *a* und Gleichstellung des in der Druckflasche und in der Bürette befindlichen Wassers kann man sich leicht überzeugen, dass bei weiterem Ueberleiten des Gases über den glühenden Platindraht keine Volumenabnahme mehr stattfindet, also alles Sumpfgas auch wirklich verbrannt ist. Es ist dabei selbstverständlich darauf zu achten, dass auch eine genügende Menge Sauerstoff in dem Gasgemische zum Verbrennen des Sumpfgases vorhanden ist. Verbrennt man das Sumpfgas mit einem grossen Ueberschusse von Sauerstoff, so ist nach 4 — 6 maligem Ueberleiten des Gases über das glühende Platinband die Verbrennung desselben bewirkt. Nachdem man sich überzeugt hat, dass bei weiterem Ueberleiten des Gases über das Verbrennungsband keine Volumenabnahme mehr stattfindet, so schaltet man die Leitungsdrähte aus und wartet eine Minute, damit die Verbrennungsröhre sich abkühlt. Durch Heben

der Flasche *C* verdrängt man die Luft aus dem Verbrennungsrohre nach der Bürette, worauf dann die Hähne *a* und *b* geschlossen werden. Durch Absaugen entfernt man das Wasser möglichst vollständig aus dem Messraume. Nun wird aus dem Gasgemisch durch Kalilauge alle Kohlensäure entfernt. Nach dem Entfernen der Kalilauge aus der Bürette füllt man den Reagensraum mit Wasser und schiebt dann die Kappe mit offenem Hahne in die Bürette ein. Es wird dann die Bürette in das mit Wasser gefüllte Standgefäß getaucht, worauf man Hahn *b* öffnet. Bei gleichem Wasserstande liest man die betreffende Anzahl Cubikcentimeter ab, die durch 3 zu dividiren sind, um die Volumenprocente Methan zu erhalten, welche in dem zu untersuchenden Gase enthalten waren.

Vor der Kohlensäureabsorption eine Ablesung des bei der Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs zu machen, ist vollständig zwecklos, denn es werden stets beträchtliche Mengen Kohlensäure vom Wasser absorbirt. Man findet daher, dass stets mehr Sauerstoff verbraucht ist, als dem absorbirten Kohlensäurequantum entspricht. Daher wurde von dieser Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs abgesehen, andernfalls man als Sperrflüssigkeit Quecksilber benutzen müsste. Das Sperrwasser, welches man benutzt, muss natürlich, um kleine Fehler zu vermeiden, ein schon mit Luft gesättigtes Wasser sein. In dem zurückgebliebenen Gase kann man noch eine Sauerstoffbestimmung zur Controle vornehmen. Da man die Anzahl Volumenprocente des Sauerstoffs, welche das Gas vor der Verbrennung enthält, kennt, so erhält man durch die nachträgliche Sauerstoffbestimmung die Menge des durch die Verbrennung des Methans verbrauchten Sauerstoffs, der dann auf die ihm entsprechende Menge Methans leicht umgerechnet werden kann.

Ist die Menge des in einem Gasgemisch enthaltenen Methans grösser als 2⁰/₀, und steht kein reiner Sauerstoff zur Verfügung, so kann man sich wie folgt leicht helfen: Man führt dann das Gas, welches man nach der Sauerstoffbestimmung erhält, und welches, wie schon bemerkt, aus Stick-

100 Franke: Untersuchungen über Schlagwetter.

stoff und Grubengas besteht, in eine zweite Bürette über, deren Messraum 200 Ccm. enthält. Diese Ueberführung geschieht in der Weise, dass man die beiden Büretten, wovon die grössere vollständig mit Wasser gefüllt sein muss, durch eine Capillare, wie nebenstehende Figur zeigt, verbindet. Es wird dann der mit Wasser gefüllte Gummischlauch der Druck-

flasche über die Kappenspitze der kleinen Bürette geschoben. Durch Oeffnen sämtlicher Hähne fliesst das Wasser aus der grossen Bürette aus, während die Luft aus der kleinen in die grosse Bürette gedrängt wird. Nachdem dies vollständig geschehen ist, zieht man den Verbindungsgummischlauch von der kleinen Bürette ab und lässt das Wasser bis zum Nullpunkt der grossen Bürette ausfliessen, worauf dann Hahn *a* geschlossen wird. Mit dem in der grossen Bürette enthaltenen Gasquantum verfährt man behufs der Methanbestimmung in gleicher Weise, wie dies ausführlich schon vorher beschrieben worden ist.

Zur Untersuchung von Grubenluft, die nur Zehntel-

Volumenprocente Kohlensäure und Methan enthält, benutze ich eine Bürette, deren Messraum 500 Ccm. Inhalt hat. Dieselbe besitzt eine feine Theilscale, die gestattet, 0,05 Ccm. noch abzulesen. Diese Theilscale geht nur bis 25 Ccm. Die Kohlensäure- und Methanbestimmung geschieht mit einer solchen Bürette in der schon oben beschriebenen Weise. Durch diese Vergrösserung des Messraumes der Bürette ist

man in der Lage, die Kohlensäure-Methan-Bestimmung bis auf $\frac{1}{100} \%$ genau vorzunehmen; denn eine Volumenabnahme nach der Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge von 0,05 Ccm. entspricht 0,01 Volumenprocenten Kohlensäure und eine gleiche Volumenabnahme bei der Methanbestimmung entspricht 0,0033 Volumenprocenten Methan, die in dem zu untersuchenden Gase enthalten waren. Diese Vergrößerung des Messraumes der Bürette bringt alle jene complicirten Messvorrichtungen, die man nöthig hat, falls man kleine Mengen Methan und Kohlensäure in 100 Ccm. bestimmen will, in Wegfall. Bei der Bestimmung kleiner Mengen Kohlensäure und Methan in einem Gase ist vor allen Dingen darauf zu achten, dass das Wasser im Standgefäß und in den Druckflaschen, sowie die Reagensflüssigkeiten die gleiche Temperatur wie die Zimmerluft besitzen, welche sich während der Ausführung der Analyse nicht ändern darf.

(Schluss folgt.)

Einige Bemerkungen über Enzyme;

von

O. Loew.

Da das Capitel von den „Enzymen“ oder ungeformten Fermenten zu den schwierigeren zählt, ist es begreiflich, dass über manche dieser Körper noch widersprechende Ansichten herrschen. Dass sie stickstoffhaltig sind, wird zwar von Niemandem mehr bezweifelt, der sich eingehender damit beschäftigt hat; auch das dürfte wohl kaum mehr in Frage kommen, dass sie zu den Eiweisskörpern in gewisser Beziehung stehen — doch darüber sind noch die Meinungen getheilt, ob alle Enzyme auch die Zusammensetzung der Eiweisskörper zeigen. Für das Papaïn (Papayotin) und die Pancreasfermente ist es zwar unzweifelhaft, dass sie sowohl in den Hauptreactionen wie auch in Zusammensetzung