

Schotter der Arsenalterrasse stammt, das Alter dieser Terrasse als oberpliocän (Fauna des Arnoteles) andeuten. Man könnte dann vermuten, daß die von Schaffer in Aussicht gestellten Funde aus dem Schotter der ersten und höchsten Terrasse vom Laaerberg der unterpliocänen Fauna angehören dürften, welche in Österreich-Ungarn bereits durch die Säugerreste von Ajnacskö und Bribir (Fauna von Montpellier) vertreten ist, während die oberpliocäne Fauna mit *Elephas meridionalis* in den Sanden von Aszód und Gödöllö sowie von Város Hidvég im Somogyer Komitat nachgewiesen wurde.

C. v. John. Über die Berechnung der Elementaranalysen von Kohlen mit Bezug auf den Schwefelgehalt derselben und den Einfluss der verschiedenen Berechnungsweisen auf die Menge des berechneten Sauerstoffes und die Wärmeeinheiten.

Bei der Berechnung der Elementaranalysen der Kohlen wird gewöhnlich so vorgegangen, daß man die gefundenen Werte von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff (wenn derselbe bestimmt wurde), verbrennlichem oder sogenanntem schädlichem Schwefel, hygroskopischem Wasser und Asche in Prozenten ausgedrückt angibt, dann addiert und den Rest auf 100 als Prozente Sauerstoff in Rechnung stellt. Sollte bei der Elementaranalyse der Stickstoff nicht bestimmt worden sein, so wird natürlich durch die Differenz der Summe der anderen oben erwähnten Bestandteile auf 100, Sauerstoff + Stickstoff gefunden.

Ein möglicher Fehler liegt bei der Elementaranalyse und deren Berechnung darin, daß man nur das hygroskopische Wasser bestimmt und das eventuell in den Aschenbestandteilen vorhanden gewesene Wasser (chemisch gebundenes Wasser) nicht weiter berücksichtigt. Bei der Analyse wird dann natürlich die Asche gewissermaßen um diesen Betrag zu niedrig, anderseits der Wasserstoff zu hoch gefunden werden und ebenso auch der Sauerstoff, und zwar der Wasserstoff um $\frac{1}{9}$, der Sauerstoff um $\frac{8}{9}$ des vorhandenen chemisch gebundenen Wassers. In den meisten Fällen dürften jedoch besonders bei aschenärmeren Kohlen diese Fehler sehr unbedeutend sein, so daß dieselben keinen wesentlichen Einfluß ausüben.

Über den Einfluß, den das Vorhandensein von Schwefelkies auf die Analyse und deren Berechnung ausübt, wird weiter die Rede sein.

Der sogenannte schädliche oder verbrennliche Schwefel wird entweder direkt durch Verbrennen der Kohle im Sauerstoffstrom und Oxydieren der entweichenden schwefelhaltigen Gase mit darauffolgender Bestimmung des Schwefels als Schwefelsäure bestimmt, oder er wird aus der Differenz des meist mittels der Eschka'schen Methode gefundenen Gesamtschwefels und des in der Asche bestimmten Schwefels berechnet.

Der Sauerstoff-, eventuell der Sauerstoff + Stickstoffgehalt wird, wie schon erwähnt, immer aus der Differenz auf 100 berechnet. Soviel mir bekannt ist, wird aber immer der Schwefel, und zwar der verbrennliche Schwefel in die Summe auf 100 einbezogen, sowie auch

indirekt der Aschenschwefel, weil derselbe einen Teil der gefundenen Asche bildet.

Bei der Durchsicht der Literatur fand ich, daß auch in der Zusammenstellung von Analysen von Kohlen der Schwefel (jedoch oft ohne Angabe, ob der Gesamtschwefel oder nur der verbrennliche Schwefel gemeint ist) in die Summe auf 100 einbezogen erscheint. Es erscheint mir dies auch unbedingt richtig, weil der Schwefel, mag er ursprünglich als Schwefelkies, als in organischer Verbindung gebunden, oder auch als fertiges Sulfat vorhanden gewesen sein, einen ursprünglich schon vorhanden gewesenen Teil der chemischen Bestandteile der Kohle bildet und daher auch in der Analyse der Kohle schon unter den Bestandteilen aufgeführt werden muß, deren Gesamtsumme 100 ergibt.

Bei der genauen Durchsicht des in dieser Nummer der Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt referierten Werkes von Prof. F. Schwackhöfer „Die Kohlen Österreich-Ungarns und Preußisch-Schlesiens“, II. Auflage“, ersehe ich, daß die Berechnung des Sauerstoffes nicht in der oben angegebenen Weise vorgenommen wurde, sondern daß der verbrennliche Schwefel nicht in die Summe auf 100 einbezogen wurde, wodurch der Sauerstoff um den Betrag desselben höher erscheint. Der schädliche Schwefel ist immer extra angegeben, ohne in die Summe auf 100 einbezogen zu sein.

Bei einem geringen Schwefelgehalte der Kohle macht das natürlich nur wenig aus, der Sauerstoff stellt sich um den Betrag des verbrennlichen Schwefels höher und es wird deshalb bei der Berechnung der Wärmeeinheiten vom Wasserstoff ein Achtel dieses Betrages mehr abgezogen werden, um den sogenannten disponiblen Wasserstoff zu finden. Dies wird dann natürlich nur wenig betragen. Es ist dies ein Fehler ähnlich dem, den man macht, wenn der Stickstoff bei der Elementaranalyse nicht bestimmt wird und man deshalb den Betrag von Sauerstoff + Stickstoff aus der Differenz auf 100 findet, wobei sich dann bei der Berechnung der Analyse, wobei man die Summe von Sauerstoff + Stickstoff anstatt dem Sauerstoff allein in Rechnung stellen muß, der Sauerstoffgehalt auch um den Stickstoffgehalt höher stellt. Es folgt dann natürlich, daß man bei der Berechnung um ein Achtel des Stickstoffgehaltes mehr vom Wasserstoff abzieht, um den sogenannten disponiblen Wasserstoff zu finden.

Da der Stickstoffgehalt der Kohlen immer ein verhältnismäßig kleiner ist, so macht dies ebenso, wie bei einem geringen Schwefelgehalte, nicht viel aus.

Anders stellt sich die Sache jedoch, wenn man es mit sehr schwefelreichen Kohlen zu tun hat, wie dies manchmal der Fall ist.

Ich will in Folgendem, um zu zeigen, wie weit die durch den hohen Schwefelgehalt bedingten Fehler bei der Berechnung gehen können, zwei Kohlen annehmen, und zwar eine Kohle mit 8% verbrennlichem Schwefel (solche Kohlen gibt es mehrere, hier sei nur auf die Kohle von Carpano verwiesen, die den Schwefel wahrscheinlich größtenteils als organische Verbindung enthält) und eine zweite Kohle, die 10% Schwefelkies beigemischt enthält. Solche

Kohlen mit hohem Schwefelkiesgehalt finden sich auch öfters, zum Beispiel im Osten des Ostrauer Beckens, in Jaworzno, Sierza etc.

Bei der Kohle, die 8% verbrennlichen Schwefel enthält, stellt sich der Sauerstoff um 8% höher, wenn man den verbrennlichen Schwefel nicht in die Summe auf 100 einrechnet.

Da der Sauerstoff um 8% zu hoch ist, so wird der disponible Wasserstoff um ein Achtel dieser 8%, also um 1% geringer, das heißt die berechneten Wärmeeinheiten der Kohle werden um **290**, wenn man für Wasserstoff 29.000 Wärmeeinheiten rechnet, oder um **345**, wenn man für Wasserstoff 34.500 rechnet, zu gering.

Bei der Kohle, bei welcher wir 10% Schwefelkies beigemischt annehmen, stellt sich die Rechnung folgendermaßen. Um exakt rechnen zu können, müssen wir uns über die Vorgänge klar sein, die mit dem Schwefel vorgehen. Man wird der Wirklichkeit wohl am nächsten kommen, wenn wir annehmen, daß der gesammte Schwefel als verbrennlicher Schwefel entweicht und das Eisen, sich zu Eisenoxyd oxydierend, in der Asche verbleibt. Es entspricht dies sicher so ziemlich den Tatsachen, denn die Menge von Schwefel, die in der Asche zurückbleibt, ist in diesem Falle gewiß sehr gering.

10% Schwefelkies bestehen aus:

5.33	Schwefel, der als verbrennlich gerechnet wird, und
4.67	Eisen
10.00	

Die 4.67% Eisen nehmen 2.00% Sauerstoff auf, indem sie sich in 6.67% Eisenoxyd verwandeln. Die Asche ist also dem ursprünglichen Bestande nach in der Kohle um 2% höher geworden.

Rechnen wir den Sauerstoff aus der Differenz auf 100, wobei der verbrennliche Schwefel in die Summe auf 100 eingerechnet ist, so stellt er sich, da die Asche um 2% zu hoch ist, um 2% zu niedrig. Diese 2% Sauerstoff entsprechen 0.25% Wasserstoff, um welche der disponible Wasserstoff zu hoch wird. Dies entspricht **72.5**, eventuell **86.3** Kalorien, je nachdem der Wasserstoff mit 29 000 oder 34.500 Kalorien gerechnet wird. Die gefundenen Wärmeeinheiten sind also um die oben angeführte Anzahl zu hoch.

Rechnen wir jetzt den verbrennlichen Schwefel nicht in die Summe von 100 ein, so ergibt sich der Sauerstoff um den verbrennlichen Schwefel, also um 5.33% zu hoch, andererseits um die 2%, die die Asche zugenommen hat, zu niedrig, in Summe also um 3.33% zu hoch. Diesen 3.33% Sauerstoff entspricht 0.416% Wasserstoff, um welche der disponible Wasserstoff zu niedrig wird.

Dies entspricht **120.6** oder **143.5** Kalorien, je nachdem der Wasserstoff 29.000 oder 34.500 Wärmeeinheiten gebend angenommen wird, um welche die Wärmeeinheiten zu gering gefunden werden.

Es stellt sich also auch in dem Falle, wenn der Schwefel in Form von Schwefelkies angenommen wird, der Fehler bei der Berechnung größer heraus, wenn man den verbrennlichen Schwefel nicht in die Summe auf 100 einstellt, als wenn man dies tut.

Bei den Berechnungen der Wärmeeinheiten aus den Elementaranalysen pflegt man auch das Wasser zu berücksichtigen, das sich aus dem Sauerstoffe und dem ihm zur Wasserbildung entsprechenden Wasserstoffe, dem sogenannten gebundenen Wasserstoffe, bildet, und addiert dies zu dem gefundenen hygroskopischen Wasser. Dies tut man besonders dann, wenn man den Wasserstoff mit 34.500 Wärmeeinheiten in Rechnung stellt. Führen wir auch diese Rechnung bei den beiden Kohlen durch, so finden wir bei der ersten Kohle mit 8% verbrennlichem Schwefel den Sauerstoff um 8% zu hoch. Dies gibt mit dem ihm entsprechenden Wasserstoff (1%) 9% Wasser, welches in die Rechnung zu viel eingestellt wird.

Dies entspricht

$$\frac{9 \times 600}{100} \quad 54 \text{ Kalorien}$$

oder wenn man 637 rechnet

$$\frac{9 \times 637}{100} \quad 57 \text{ Kalorien,}$$

um welche die Gesamtzahl der Wärmeeinheiten zu gering gefunden wird.

Nehmen wir die beiden Fehler zusammen, so finden wir bei der Kohle mit 8% verbrennlichem Schwefel:

$$\begin{array}{r} 290 \text{ oder } 345 \\ \underline{54 \text{ oder } 57} \\ 344 \text{ oder } 402 \text{ Wärmeeinheiten,} \end{array}$$

um welche je nach der Art der Berechnung die Wärmeeinheiten zu gering berechnet werden, wenn man den verbrennlichen Schwefel nicht in die Berechnung auf 100 einbezieht.

Was speziell zum Beispiel die Kohle von Carpano—Arsa anbelangt, die etwa 8% verbrennlichen Schwefel enthält, so ist bei derselben wohl anzunehmen, daß der größte Teil des Schwefels in Form einer organischen Verbindung vorhanden ist, so daß die vorstehende Rechnung als so ziemlich den Verhältnissen entsprechend anzusehen ist.

Vervollständigen wir auch die Rechnung bei der Kohle, die mit 10% Schwefelkies verunreinigt angenommen wurde, so finden wir bei der Berechnung, bei welcher der verbrennliche Schwefel in der Summe auf 100 inbegriffen ist, wie erwähnt, den Sauerstoff um 2% zu niedrig. Dies entspricht 2.25 Wasser, welches zum Verdampfen 13.5 oder 14.3 Kalorien braucht, je nachdem man mit der Zahl 600 oder 637 rechnet. Um diese Anzahl sind also die Wärmeeinheiten zu hoch. Stellt man die Rechnung mit der früheren zusammen, so findet man im ganzen

$$\begin{array}{r} 72.5 \text{ oder } 86.3 \\ \underline{13.5 \text{ oder } 14.3} \\ 86.0 \text{ oder } 100.6 \text{ Wärmeeinheiten,} \end{array}$$

um welche die Wärmeeinheiten zu hoch sind, wenn man den Schwefel in die Summe auf 100 einbezieht.

Wird der Schwefel in die Summe auf 100 nicht einbezogen, so stellt sich, wie früher auseinander gesetzt, der Sauerstoff um $3\cdot33\%$ zu hoch.

Dies entspricht $3\cdot75\%$ Wasser, das zu seiner Verdampfung, je nachdem man mit der Zahl 600 oder 637 rechnet, **22·5** oder **23·9** Wärmeeinheiten braucht, um welche die Wärmeeinheiten der Kohle zu niedrig ausfallen.

In Summe stellen sich also die berechneten Wärmeeinheiten zu niedrig um

$$\begin{array}{r} 120\cdot6 \quad \text{oder} \quad 143\cdot5 \\ \underline{22\cdot5} \quad \text{oder} \quad \underline{23\cdot9} \\ 143\cdot1 \quad \text{oder} \quad 167\cdot4 \text{ Wärmeeinheiten.} \end{array}$$

Es stellt sich also in jedem Falle, ob der Schwefel in organischer Form oder als Schwefelkies vorhanden ist, heraus, daß es richtig ist, den verbrennlichen Schwefel in die Summe auf 100 aufzunehmen und daß die unvermeidlichen Fehler bei der Berechnung des Heizwertes der Kohlen geringer sind, wenn man den verbrennlichen Schwefel in die Summe auf 100 einrechnet, als wenn man dies nicht tut.

Um an einem Beispiel direkt durch die ausgeführte Berechnung zu zeigen, welche Differenzen entstehen, je nachdem man den verbrennlichen Schwefel in die Summe auf 100 einbezieht oder nicht, und nach welcher Formel man die Berechnung der Wärmeeinheiten durchführt, sei hier eine Elementaranalyse der Arsa-Förderkohle nach Schwackhöfer (Franz Schwackhöfer, „Die Kohlen Österreichs und Preuß.-Schlesiens“, II. Auflage 1901, pag. 208) in verschiedener Art berechnet.

Die Kohle von Arsa hat nach Schwackhöfer folgende Zusammensetzung:

	Analyse I
	Prozente
Kohlenstoff	61·26
Wasserstoff	4·04
Sauerstoff	18·29
Stickstoff	1·27
Hygroskopisches Wasser	2·02
Asche	13·12
Summe	100·00
Verbrennlicher Schwefel	7·89

Rechnet man diese Analyse in der Art um, daß man den verbrennlichen Schwefel in die Summe auf 100 einbezieht, so stellt sich die Analyse wie folgt:

	Analyse II
	Prozente
Kohlenstoff	61·26
Wasserstoff	4·04
Sauerstoff	10·40
Stickstoff	1·27
Verbrennlicher Schwefel	7·89
Hygroskopisches Wasser	2·02
Asche	13·12
Summe	100·00

Berechnen wir zuerst die Elementaranalyse, wie sie Schwackhöfer gibt (Analyse I), also ohne Einrechnung des verbrennlichen Schwefels in die Summe auf 100, nach seiner Berechnung:

$$\text{Heizwert} = - \frac{8100 C + 29000 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 2500 S - 600 W}{100}$$

so findet man

für Kohlenstoff	4962·06	$\frac{61 \cdot 26 \times 8100}{100}$
für den disponiblen Wasserstoff	508·66	$\frac{1 \cdot 754 \times 29000}{100}$
für Schwefel	197·25	$\frac{7 \cdot 89 \times 2500}{100}$
	5667·97	100
für Wasser	12·12	$\frac{2 \cdot 02 \times 600}{100}$
	5655·85, also	

5656 Wärmeeinheiten.

Berechnen wir nun den Heizwert nach der Analyse II, also mit Einrechnung des verbrennlichen Schwefels in die Summe auf 100, nach der von Schwackhöfer angenommenen Berechnung, so finden wir:

für Kohlenstoff	4962·06	$\frac{61 \cdot 26 \times 8100}{100}$
für den disponiblen Wasserstoff	794·60	$\frac{2 \cdot 74 \times 29000}{100}$
für Schwefel	197·25	$\frac{7 \cdot 89 \times 2500}{100}$
	5953·91	100
für Wasser	12·12	$\frac{2 \cdot 02 \times 600}{100}$
	5941·79, also	

5942 Wärmeeinheiten.

Wenden wir nun die bei uns im chemischen Laboratorium übliche Formel an, und zwar zuerst bei der ursprünglichen von Schwack-

höfer gegebenen Analyse I, also ohne Einrechnung des verbrennlichen Schwefels in die Summe auf 100, so finden wir:

$$\text{Heizwert} = \frac{8080 C + 34500 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 2500 S - 637 \left(W + \frac{9O}{8} \right)}{100}$$

	100	
für Kohlenstoff	4949·81	$\frac{61·26 \times 8080}{100}$
für den disponiblen Wasserstoff	605·13	$\frac{1·754 \times 34500}{100}$
für Schwefel	197·25	$\frac{7·89 \times 2500}{100}$
	5752·19	
für Wasser	143·94	$\frac{22·596 \times 637}{100}$
	5608·25, also	

5608 Wärmeeinheiten.

Berechnen wir endlich nach der bei uns üblichen Weise den Heizwert aus der Analyse II, also mit Einbeziehung des Schwefels in die Summe auf 100, so finden wir:

	4949·81	$\frac{61·26 \times 8080}{100}$
für Kohlenstoff		100
für den disponiblen Wasserstoff	945 30	$\frac{2·74 \times 34500}{100}$
		100
für Schwefel	197·25	$\frac{7·89 \times 2500}{100}$
	6092·36	100
für Wasser	87·40	$\frac{13·72 \times 637}{100}$
	6004·96, also	100

6005 Wärmeeinheiten.

Stellen wir diese Berechnungen zusammen, so finden wir:

Heizwert aus der	Heizwert	Differenz
Elementaranalyse der Kohle, bei der der verbrennliche Schwefel nicht in die Summe auf 100 einbezogen ist, nach der von Schwachhöfer verwendeten Formel berechnet	5656	} 286 Wärmeeinheiten
Verbrennlicher Schwefel, in die Summe auf 100 einbezogen, nach der von Schwachhöfer verwendeten Formel berechnet	5942	
Verbrennlicher Schwefel, nicht in die Summe auf 100 einbezogen, nach der bei uns üblichen Formel berechnet	5608	} 397 Wärmeeinheiten
Verbrennlicher Schwefel, in die Summe auf 100 einbezogen, nach der bei uns üblichen Formel berechnet	6005	

Die Differenzen, die dadurch entstehen, ob man den verbrennlichen Schwefel in die Summe auf 100 einrechnet oder nicht, sind bei schwefelreichen Kohlen viel größer, als die durch verschiedene Berechnungsweise des Heizwertes bedingten. Sie betragen, wie aus obiger Zusammenstellung hervorgeht, 286, respektive 397 Wärmeinheiten, während die verschiedene Art der Berechnung des Heizwertes nur Differenzen von 5656—5608, also 48 Wärmeinheiten, wenn man den verbrennlichen Schwefel nicht in die Summe auf 100 einbezieht, und 6005—5942, also 63 Wärmeinheiten, wenn man den verbrennlichen Schwefel in die Summe auf 100 einrechnet, gibt.

Bei dieser Gelegenheit sei auch darauf hingewiesen, daß es außerordentlich wünschenswert wäre, wenn nicht nur alle durchgeführten Kohlenanalysen nach derselben Weise berechnet, sondern auch die Berechnung der Wärmeinheiten allgemein nach derselben Formel vorgenommen würden.

Es ist zu hoffen, daß die „Internationale Analysenkommission des V. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie“, welche auch eine Subkommission zur Feststellung der Grundsätze zur präzisen Angabe der Resultate von Brennstoffuntersuchungen eingesetzt hat, endlich Klarheit und Einheitlichkeit in die Untersuchungen der Heizstoffe, speziell der Kohlen bringen wird.

Eine sehr wichtige Frage wird es auch sein, zu entscheiden, ob bei der Brennwertberechnung für Wasserstoff der sogenannte untere Heizwert 29.000, wobei das Wasser als Dampf gerechnet wird, oder der obere Heizwert 34.500 wobei das Wasser in flüssigem Zustande in Rechnung gesetzt wird, bei der Rechnung eingesetzt werden soll. Die erstere Berechnungsweise ist besonders in Deutschland, die letztere in Frankreich üblich. Auch wir haben im Laboratorium der k. k. geologischen Reichsanstalt bei der Berechnung die Zahl 34.500 für Wasserstoff angenommen, ebenso das k. k. Generalprobieramt in Wien, während zum Beispiel Schwackhöfer die Zahl 29.000 annimmt. Daß dadurch sehr große Differenzen entstehen, ist selbstverständlich.

Ebenso wäre zu entscheiden, ob das dem Sauerstoffe der Kohlen entsprechende Wasser bei der Berechnung in Betracht zu ziehen ist oder nicht. Auch da würden besonders bei sauerstoffreichen Kohlen (Braunkohlen und Ligniten) ziemlich große Differenzen vermieden.

Der Autor würde der erste sein, der sich einem Beschlusse der obenerwähnten internationalen Kommission fügen würde, um eine Einigung in der erwähnten Hinsicht zu fördern und einen direkten Vergleich der Analysen und besonders der gefundenen Heizwerte der Kohlen zu ermöglichen, was jetzt leider nicht der Fall ist.

R. J. Schubert. Über den „Schlier“ von Dolnja-Tuzla in Bosnien.

Im Jahre 1890 erwähnte Th. Fuchs in den Annalen des k. k. naturhistorischen Hofmuseums einen „graublauen, plastischen Mergel von der Beschaffenheit des Badener Tegels“ von Dolnja-Tuzla, aus dem er unter anderen spezifisch weniger bestimmbare Fossilien