

Verschwelung und Vergasung von Braunkohle.

Auf der Rostocker Hauptversammlung in der Fachgruppe für Brennstoffchemie vorgetragen

von Dipl.-Ing. CONRAD ARNEMANN, Halle a. S.

(Eingeg. 12./6. 1924.)

Die Verschwelung und Vergasung von Kohle, insbesondere von Braunkohle, gehört nun schon seit Jahren zu den Gegenständen der Tagungen unserer großen wissenschaftlichen Vereine, ein sichtbares Zeichen für die Bedeutung dieser Fragen, aber auch dafür, daß diese noch nicht restlos gelöst sind. Ganz besonders fällt dies bei Durchsicht der Patentliteratur ins Auge, die ein geradezu unglaubliches Anschwellen im Laufe der letzten Jahre gezeitigt hat.

Daß eine Klärung der Ansichten über die auftretenden Vorgänge noch nicht eingetreten ist, beweist am besten, daß T r e n c k l e r, Direktor der Deutschen Mondgas-Gesellschaft, in seinem neuen Buche¹⁾: „Die Gas-erzeuger“ auf Seite 264 vom Schwelgenerator der Allgemeinen Vergasungs-Gesellschaft, Berlin, sagt, daß dieser Generator einen Schwelgaserzeuger im vollen Sinne des Wortes nicht darstellt, und daß der angewandte Schwelaufbau eigentlich nicht notwendig sei. Mit diesem Generator sind aber in anderen Betrieben bisher nicht überschrittene Ausbeute- und Qualitätszahlen für Teer erzielt worden. In Rücksicht darauf erscheint es notwendig, aus der bisher beobachteten Reserve weitestgehend herauszutreten, und die auftretenden Verhältnisse eingehend zu schildern. Ich danke daher dem Vorstand unseres Vereins, daß er mir hierzu heute Gelegenheit gegeben hat.

An die Spitze meiner Ausführungen möchte ich einige Erklärungen und Leitsätze stellen, die zur Beurteilung des Nachfolgenden notwendig sind.

1. Unter Generatorteer verstehe ich einen nach seiner Erzeugungsart mehr oder weniger zersetzten Teer, der als Charakteristikum erhebliche Mengen Asphalt und mehr als etwa 13 % Phenole enthält.
2. Unter praktischem Urteer verstehe ich den Teer, der sich bei vorsichtiger Verschwelung von Braunkohle derart bildet, daß die montanwachsartigen Körper gerade abgebaut sind. Solcher Teer hat 10—13 % Phenole, etwa 1,5—3 % Asphalt und etwa 30 % Paraffin, auf Rohteer bezogen. Erfahrungsgemäß bilden sich aus Braunkohle von diesem Teer rund 100 % des durch die Analyse nach G r a e f e nachgewiesenen Teergehaltes.
3. Unter theoretischem Urteer verstehe ich solchen Teer, bei dem das Bitumen der Braunkohle möglichst ohne jede Zersetzung durch die Verschwelung ausgetrieben wird. Solcher Teer hat etwa zwei Drittel seines Gewichtes an montanwachsartigen Körpern. Erfahrungsgemäß bilden sich aus Braunkohle von diesem Teer rund 115 % des durch die Analyse nach G r a e f e nachgewiesenen Teergehaltes.
4. Die Teere nach 2 und 3 sind aus Braunkohle nur nach weitgehender Vortrocknung zu gewinnen.
5. Die wärmetechnisch vollkommenste Übertragungsform von Wärme auf ein zu erwärmendes Gut ist die Umspülung dieses Gutes mit heißen Gasen.

6. Die gleichmäßigste Zunahme der Erwärmung eines Gutes nach dem Verfahren unter 5 geschieht in einem Schacht, in dem das Gut von oben nach unten sinkt und das erhitzte Gas von unten nach oben zieht.

7. Es ist leichter, die aus Kohle gewinnbare Menge Teer in Blasen nach dem Wunsche des Destillateurs zu behandeln, als die zehn- bis zwanzigfache Menge Kohle im Schwelofen von vornherein so zu verschwelen, daß der Verarbeiter nachher leichtes Spiel hat. Es muß daher das Bestreben der Schwelindustrie sein, das Bitumen aus der Braunkohle möglichst ohne jede Zerstörung in höchster Ausbeute und ohne oder mit geringster Gasbildung als Teer, oder wie ich es unter 3 bezeichnet habe, als theoretischen Urteer zu gewinnen.

Nach diesen Voraussetzungen soll nunmehr zuerst allgemein ein Bild über die zur technischen Durchführung der Verschwelung vorgeschlagenen Verfahren gegeben werden.

Fig. 1 zeigt in der ersten Gruppe Verfahren, bei denen die Erwärmung durch eine Wand erfolgt. Verbranntes Schwelgas oder auch Fremdgas, dient zur Beheizung eines Raumes, der durch eine Wand von dem Schwelgut getrennt ist. Die Anzahl der Wärmeeinheiten, die zur Verschwelung durch die Wand hindurchgehen, ist abhängig von der Art des Materials der Wand, von der Dicke derselben und von dem Temperaturgefälle, das zwischen Heiz- und beheizter Seite bestehen darf. Da dieses Temperaturgefälle beim Schwelprozeß beschränkt ist, so ist bei gegebenem Apparat der Höchstdurchsatz gleichfalls gegeben. Erwähnenswert bleibt noch, daß solche Öfen zur Abfuhr der Verbrennungsgase Kamine benötigen, die zu Wärmeverlusten Veranlassung geben müssen. Vertreter dieser Gruppe sind die stehenden Öfen mit Außenheizung nach Art der Rolleöfen (vgl. Fig. 1 unter Ia), weiter Öfen ähnlicher Art mit Innenheizung (vgl. Ib) und die bekannte Schweltrommel (vgl. Ic).

In der zweiten Gruppe stehen die Schachtschwelöfen, bei denen die Beheizung durch heiße, inerte Gase oder Dämpfe bei direkter Umspülung des zu verschwelenden Gutes geschieht. Bei diesem Verfahren werden inerte Gase z. B. durch Verbrennung von Fremdgas erzeugt, mit kalten, gleichartigen Gasen derart gemischt, daß die Temperatur die gewünschte wird und dem Ofen zugeführt.

Zu dieser Gruppe II gehören z. B. das Limbergverfahren (vgl. Fig. 1 II b) sowie die Verfahren der Lurgi, und das nach meinen Vorschlägen von der Allgemeinen Vergasungs-Gesellschaft ausgeführte Verfahren, die im Prinzip sehr ähnlich sind. (Vgl. II a.)

Ein Hauptunterschied der Öfen der Gruppe I und II liegt darin, daß diejenigen der Gruppe II sich nur für ein mehr oder weniger stückreiches Gut eignen, während die Öfen der Gruppe I auch staubförmiges Gut zu verarbeiten vermögen.

In der Gruppe III befinden sich zwei Vertreter einer Mischung der Verfahren I und II. Hier geschieht die Beheizung teilweise direkt, teilweise indirekt. Bei III a durchsinkt die Kohle ein System von Dächern, unter denen sich Hohlräume bilden, in denen im Querstrom zur Kohle heiße, inerte Gase geführt werden. Die Heizgase übertragen ihre Wärme teils indirekt durch die Dächer, teils direkt an die Böschungswinkel der Kohle. Ähnlich sind die Verhältnisse bei II, III b. Hier wird ein Trans-

¹⁾ Verlag Julius Springer, 1923.

portband durch einen Kanal bewegt, im Gegenstrom dazu die inerten Gase.

Die Verfahren der Gruppe III sind so aufzufassen, daß sie die Vorteile der direkten Wärmeübertragung bei Verarbeitung von feinkörnigem Gut ausnutzen wollen, das vermöge seiner Gasundurchlässigkeit sich nach den Verfahren der Gruppe II nicht oder in beschränktem Maße verschwelen läßt.

Die Verfahren der Gruppe II und III arbeiten ohne Abgaskamin. Die Wärme der Heizgase wird im Prozeß fast restlos nutzbar gemacht. Bei diesen Verfahren ist daher der thermische Wirkungsgrad höher als bei den Konstruktionen nach Gruppe I.

Im folgenden wird eine chronologische Darstellung der Entwicklung der Schwelerei von Braunkohle gegeben, wie ich sie selbst durchgemacht habe; ich möchte daran meine Meinung knüpfen, in welcher Richtung ich mir die

da die fühlbare Wärme des bei der Vergasung des Kokes sich bildenden Koksgases zu groß war für die Verschmelzung und Trocknung der zu vergasenden Briketts. Diese Schwierigkeit hat die Deutsche Erdöl-Aktiengesellschaft später dadurch überwunden, daß sie mehr Briketts verschwelte als vergaste, einen gewissen Teil Koks in Form

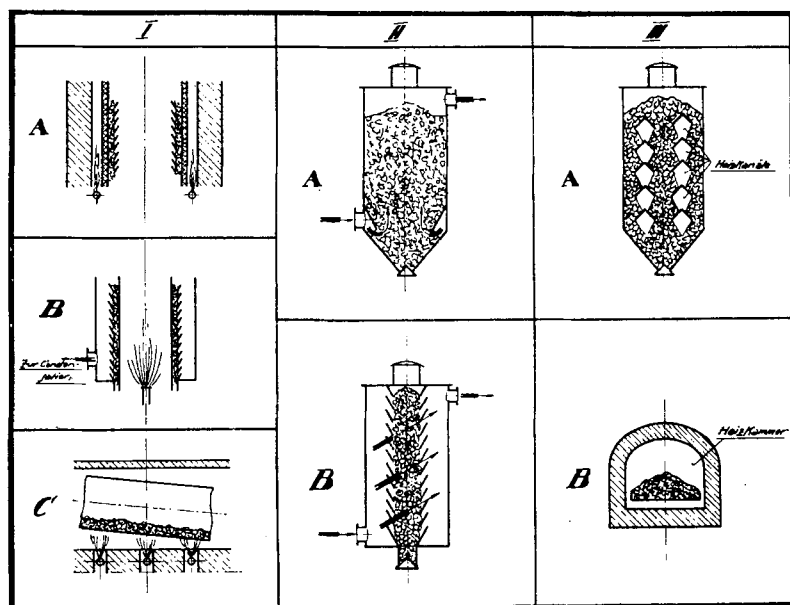


Fig. 1. Schema der Beheizung bei verschiedenen Schwelsystemen.

weitere Entwicklung denke. Wenn dabei die Fragen der Vergasung und Verschmelzung etwas durcheinander laufen, so ist der Grund dafür darin zu suchen, daß die Frage der günstigsten Verschmelzung von Kohle sich für mich aus der Vergasung entwickelt hat. Die nächstfolgenden Ausführungen beziehen sich nur auf die Verschmelzung und Vergasung von Briketts, also getrockneter Kohle, falls es nicht ausdrücklich anders erwähnt wird.

Im Jahre 1917 kam bei der Deutschen Erdöl-Aktiengesellschaft der erste Generator für Urteererzeugung unter meiner Leitung in Betrieb. Dieser Generator war mit zwei Abzügen ausgestattet, von denen der eine für Schwelgas, der andere für teerfreies Generatorgas bestimmt war. Der Generator bestand aus einem großen Vergasungsraum, in dem eine eiserne Schwelretorte eingehängt war. Die letztere hatte eine ungefähre Länge von 3 m. Ihr Querschnitt betrug rund ein Drittel des Querschnitts des Gaserzeugers.

Langwierige Versuche führten zu dem Ergebnis, daß die sichere und gleichmäßige Erzeugung eines Urteers, der unter Nr. 2 der Voraussetzungen genannten Art sich nur bewerkstelligen ließ, wenn mit einem Gasabzug gearbeitet wurde, da die Einregulierung mit zwei Abzügen, insbesondere bei schwankender Belastung sich denkbar schwierig stellte, und auch noch maschinelle Schwierigkeiten eintraten, die hier aber nicht interessieren. Die einzige Unannehmlichkeit des Betriebes mit einem Abzug war, daß es nicht gelang, die Asche rein auszubrennen,

ihres sogenannten Brikkokoks aus dem untern Ende des Schwelzylinders abzog. Ich habe inzwischen den Weg gewählt, die überschüssige Wärme zu vernichten, da die Methode der DEA für Vergasungsanlagen auf Nichtkohlenwerken nur selten in Frage kommt. Die Vernichtung der überschüssigen Wärme bezieht sich ja auch nur auf einen unbedeutenden Teil der fühlbaren Wärme, die bei der Vergasung entsteht.

Zu diesem Zwecke verlegte ich den Schwelschacht aus dem Generator und stellte ihn auf den Generator (vgl. Fig. 2) und gab die Strahlungswärme des Schwelschach-

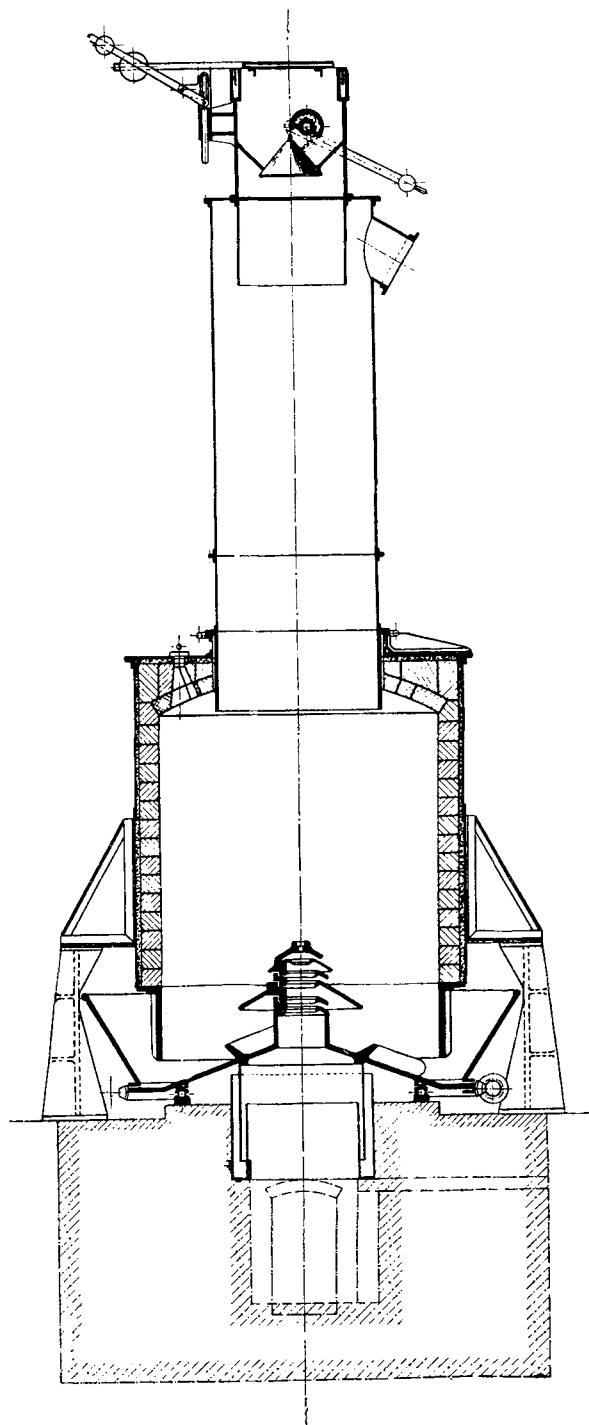


Fig. 2. Schwelgenerator System Koller - A. V. G.

tes verloren, gewann dabei aber den Vorteil der viel leichter durchzuführenden Stocharbeit, der allerdings für die neuesten Anlagen ohne Bedeutung geworden ist, da ein Stochen nicht mehr notwendig ist. Durch andere systematische Änderungen in dieser Richtung ist es mir im Verein mit der Allgemeinen Vergasungs-Gesellschaft gelungen, bei vorzüglich ausgebrannter Asche mit einem Generator einen praktischen Urteer nach Voraussetzung 2 zu erzeugen mit einem Durchschnittsausbringen von 100 % Teer bezogen auf die Schwelanalyse nach Graefe unter absichtlicher Drangabe von wenigen Prozenten Nutzeffekt, aber in einer Anlage, die einfach und betriebs-sicher ist, und bei der Änderung in der Teerqualität und im Ausbringen nicht eintreten.

Als ich nun damals die ersten laufenden Betriebsergebnisse des Versuchsschwelgenerators vorliegen hatte, fiel mir ferner sofort auf, wie ungünstig eigentlich die Verbindung des Vergasungsprozesses mit dem Schwelprozeß ist. Wenn man den Schwelzylinder anstatt mit den im Vergasungsprozeß entstehenden Gasen, deren Menge und Temperatur durch die hierfür in Frage kommenden chemischen Gleichgewichte ziemlich eindeutig bestimmt sind, mit beliebig erzeugten inerten Gasen gewünschter Temperatur betreibt, so mußte es doch möglich sein, die Verhältnisse im Schwelzylinder so zu beeinflussen, daß die Verschmelzung am unteren Ende desselben vollkommen wäre und durch Veränderung der Temperatur und Menge der Schwelgase die gewünschte Teerqualität und die zugehörige Menge erzielt würde. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend ist noch im Jahre 1918 ein Ofen von mir errichtet worden, der allerdings an mechanischen Fehlern krankte, aber doch erwies, daß die aufgestellte Theorie stimmte. Die Abhängigkeit der Teerzeugung nach Menge und Qualität von der Temperatur und Menge der inerten Schwelgase war erwiesen. Gleichzeitig ergaben Schwelversuche in kleinerem Maßstabe, daß es unter gewissen Umständen möglich ist, die Verschmelzung gänzlich ohne Bildung von Gasbenzinen und mit einer sehr geringen Erzeugung von brennbaren Gasen durchzuführen. Da beim Schwelen mit inerten Gasen, etwa dabei entstehende brennbare Gase den inerten Gasen sich beimischen, durch diese verdünnt und damit mehr oder weniger wertlos werden, so mußte es das Bestreben sein, den Schwelprozeß so zu leiten, daß ein Minimum brennbarer Gase entsteht.

Es ist mir vor Jahresfrist gelungen, nachzuweisen, daß diese meine Ansicht richtig und durchführbar ist. Die Verluste an Brennbarem dürften 3 % des Heizwertes der Kohle in keinem Fall überschreiten. Die Bildung von Gasbenzinen trat nicht ein. Die Teerausbeute erreichte ihr Maximum.

Die Versuche von 1917 im Schwelgenerator lehrten aber hinsichtlich der Verschmelzung noch mehr. Eines Tages war der Schwelzylinder verbrannt und mangels eines sofort greifbaren Ersatzes wurde ohne Schwelzylinder gefahren, mit dem Erfolg, daß die bisherige Teerqualität und Menge wie bisher nicht mehr erreicht wurden. Gleichzeitig schrumpfte die Schwelzone von etwa 3 m auf etwa 1 m zusammen. Daraus ergab sich, daß die auseinandergezogenen Schwelzonen, oder wie ich es jetzt nenne, die Verlängerung der Temperaturstufen für die Verschmelzung von größter Bedeutung ist. Durch die Verkleinerung des Querschnittes des Schwelzylinders wird die Geschwindigkeit der Gase entsprechend erhöht, die Wärmeabgabe verzögert und die Zonen ähnlicher Temperatur verlängert. Was ohne Schwelzylinder sich auf 1 m Länge abspielte, d. h. der Durchgang der Kohle durch Temperaturstufen von 0–500°, geschah nun auf einer Länge von etwa 3 m.

Nach dem Gesagten sind die wesentlichsten Punkte der Entwicklung der Schwelerei im Schacht:

1. Verlängerung der Zonen ähnlicher Temperatur.
2. Übertragung der Schwel- und Trockenwärme durch Umspülen des Schwelgutes unter vollständiger Ausnutzung der Wärme.
3. Praktisch keine Erzeugung brennbarer Gase beim Schwelen.
4. Erzeugung von theoretischem Urteer nach Voraussetzung 3.

Es ergeben sich aber aus den obigen Ausführungen auch sofort die Bedingungen für die Urteervergasung:

1. Verlängerung der Zonen ähnlicher Temperatur.
2. Künstliche Herabsetzung der zum Schwelen und Trocknen des Vergasungsguts zur Verfügung stehenden Wärme, um dadurch
3. bei einem Gasabzug die Vorteile des vereinfachten Betriebes zu haben,
4. gut ausgebrannte Asche zu erhalten und
5. praktischen Urteer nach Voraussetzung 2 zu erzeugen.

Als ältesten und heute noch dominierenden Vertreter der Schwelindustrie zeigt Fig. 3 den Rolleofen und in Zahlentafel 1 seine Ergebnisse.

Fig. 4 veranschaulicht die allbekannte Luftkondensation für eine Rolleofenanlage von 48 Öfen mit einem ungefähren Gasdampfvolumen von 145 000 cbm pro Tag beim Eintritt in die Kondensation gemessen.

Fig. 5 zeigt eine moderne Theisenanlage, welche ein Gasdampfvolumen von 480 000 cbm pro Tag unter gleichen Verhältnissen mit 100 % Reserve zu reinigen vermag.

Fig. 6 bietet den Meguinofen; dieser Ofen ähnelt in seiner Beheizungsart dem Rolleofen. Er besteht in der Hauptsache aus einer senkrecht stehenden Trommel, die von außen mit Gas beheizt wird. Die Trommel dreht sich mit einer solchen Geschwindigkeit, daß die durch die

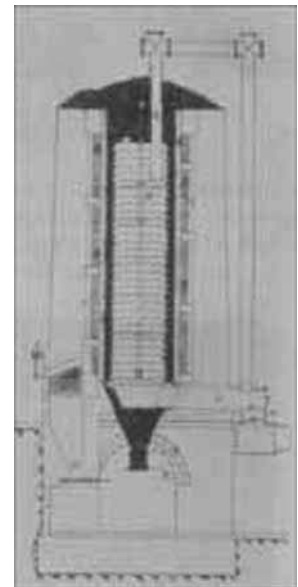


Fig. 3. Rolleofen.

Zahlentafel 1.

Ergebnisse einer Schwelanlage „System Rolle“ betrieben mit mitteldeutscher Schwelkohle.	
Durchsatz je Ofen und Tag	4,7 t
Zusatzkohlenverbrauch	7,2%
Teergehalt der Kohlen nach Graefe	8%
Teerausbeute in Prozenten des Gehalts	60–65%
Leichtölausbeute in Prozenten des Teergehalts etwa	6%
Teerqualität:	
Paraffingehalt	13–14%
Phenolgehalt	5–6%
Wassergehalt	praktisch wassersfrei
Staubgehalt	0,3%
Koksausbringen mit 25% Wasser etwa	34%
Koksqualität	praktisch gasfrei

Trommel hindurchgehende Kohle an dem Außenmantel durch die Fliehkraft festgehalten wird. Im Innern dieser Trommel befindet sich eine zweite kleinere Trommel, an der sich außen Schneckengänge befinden. Die innere Trommel dreht sich etwas langsamer, wodurch eine

Durch den oberen Abzug gelangen die Gase zur Kondensation. Die Teerdämpfe kommen nach Angabe also nirgends mit der hochoverhitzten Außenwand in Berührung

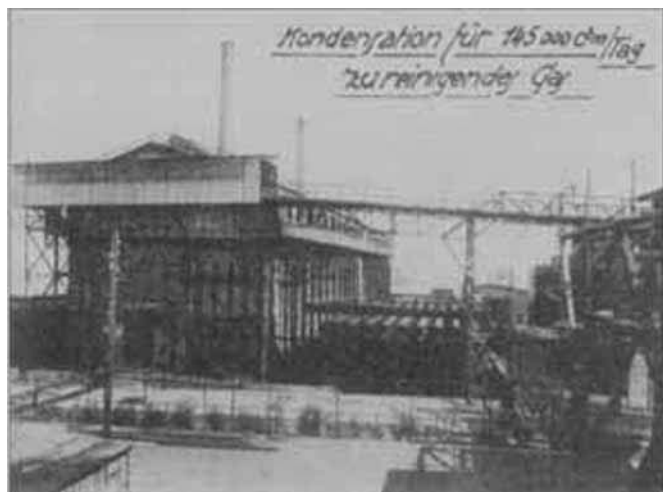


Fig. 4. Anlage von 48 Rolleöfen mit Kondensation für 145 000 cbm/Tag zu reinigendes Gas.

Relativbewegung zwischen den beiden Trommeln entsteht und eine Transportbewegung nach unten für die Kohle erzielt wird, durch welche die Kohle in den Raum zwischen den Trommeln langsam nach unten bewegt wird.

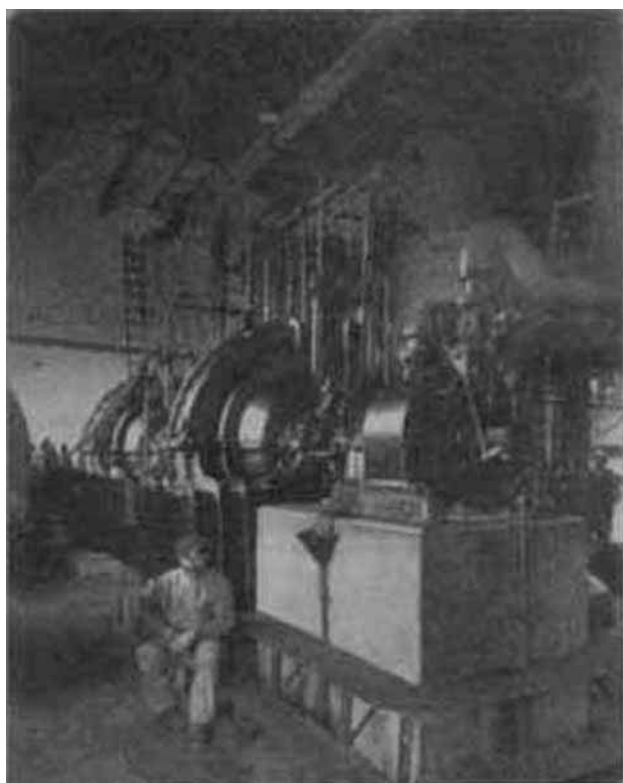


Fig. 5. Kondensationsanlage für 480 000 cbm/Tag zu reinigendes Gas.

Zu- und Abführung der Kohle oder des Kokes geschieht unter Luftabschluß.

Wasser-, Teer- und Benzindämpfe sowie die permanenten Gase strömen in den zentral gelegenen Raum, in dem eine so hohe Temperatur herrscht, daß sich sämtliche Bestandteile in gasförmigem Zustand befinden.

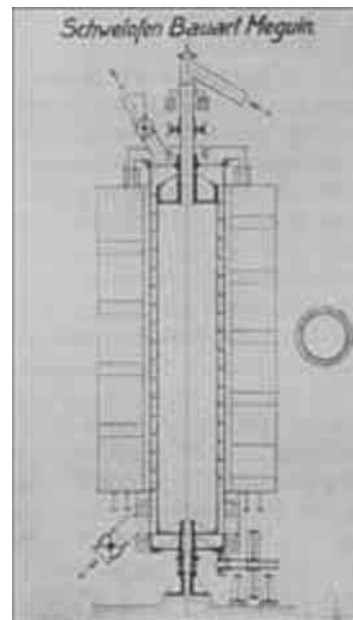


Fig. 6. Schweißbauart Meguin.

und sind infolgedessen gegen jegliche Zersetzung geschützt. Dieser Abführung der Gase und Dämpfe ist es zu danken, daß die gewonnenen Teere einen hohen Gehalt an niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen haben und nur 1 bis höchstens 3 % Staub, obwohl keinerlei Vorrichtungen für Staubabscheidung vorgesehen sind. Auch die Bildung von Dickteer in der Vorlage ist verschwindend gering. Der Koks fällt mit einer Temperatur von etwa 250–300° an, hat noch etwa 16–18 % flüchtige Bestandteile, der Heizwert des trockenen Kokes beträgt 6000 bis 6500 WE.

Leider kann ich über den Durchsatz des Ofens keine Angaben machen, doch erscheint mir, daß der Durchsatz gegenüber dem Rolleofen infolge des besseren

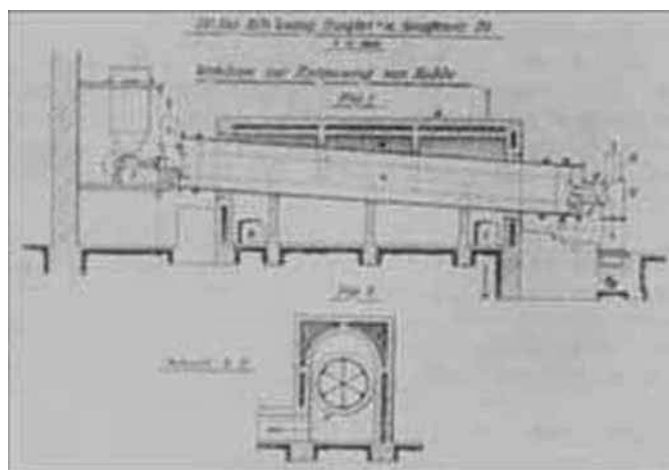


Fig. 7. Schweißbauart Fellner & Ziegler.

Wärmedurchgangs durch den Eisenmantel eine Steigerung aufweisen wird. Die Drehbewegung, die bei Steinkohle eine besondere, hier nicht interessierende Wirkung haben soll, dürfte für Braunkohle in Richtung der Leistungserhöhung wirksam werden. Bezüglich der Zersetzung des Teeres kann ich mich den gemachten Angaben

Zahlentafel 2.

Versuchsergebnisse mit dem Schwelofen Bauart „Meguin“.											
	Art der Kohle	Gewa- schene Staubkohle (Stein- kohle) Brade- grube (Ober- schlesien)	Nußkohle (Stein- kohle) Brade- grube (Ober- schlesien)	Glanzkohle Seegraben Alpine Montan (Steier- mark)	Lignit Köflach Alpine Montan (Steier- mark)	Braun- kohle Grube Auguste Bitterfeld	Braun- kohle Frielien- dorf Kassel	Braun- kohle G. B. Kassel	Braun- kohle Grube Wölfers- heim (Ober- hessen)	Braun- kohle Jägerthal (Ober- hessen)	Braun- kohle Grube Friedrich (Ober- hessen)
Rohkohle	Heizwert H ₀ WE	6108	6259	5710	4226	2915	2847	3260	2767	2181	1740
	Wasser $\frac{\circ}{\circ}$	7,46	6,95	9,60	27,65	50,25	49,15	51,21	56,8	49,50	61,25
	Koksausbeute $\frac{\circ}{\circ}$	61,8	64,08	56,07	38,45	25,50	25,50	20,86	16,76	29,50	32,70
	Flücht. Bestand- teile $\frac{\circ}{\circ}$	30,74	26,44	34,33	33,90	24,25	25,45	27,93	26,43	21,0	28,27
Ausbeute je 100 kg der Rohkohle	Asche $\frac{\circ}{\circ}$	9,95	9,48	11,18	7,85	6,83	3,25	6,41	4,33	15,14	12,22
	Halbkoks $\frac{\circ}{\circ}$	68	64,6	65	45,2	39	41	31	16,8	45	26
	Urteer, wasser- frei $\frac{\circ}{\circ}$	9,6	10,2	6,2	4,5	3,1	2,57	6,1	7,4	2,38	4,1
	Schwelgas cbm	8,5	17,8	13,8	7,85	12,5	10,9	15	23,5	11,5	8,2
Halbkoks	Gasbenzin ccm je cbm	51	70	—	15	20	20	—	33	21	36
	Heizwert ob (für wasserfrei) unt. Halbkoks WE	6690	6688	5868	5708	6201	6560	5912	—	4615	4254
	Wasser $\frac{\circ}{\circ}$	—	—	4,25	9	7,7	4,3	3,8	4,8	1,5	3,5
	Flücht. Bestand- teile $\frac{\circ}{\circ}$	14,2	7,59	12,2	17,7	29,4	27	27,74	18,6	13,3	18,2
Mittlerer Heizwert des Schwel- gases H WE	Asche $\frac{\circ}{\circ}$	13,2	16,23	18,57	15,2	18,05	13	23,17	20,48	39,4	44,69
		5950	5200	4790	3360	2887	2930	4500	3650	3450	3854
Staubgehalt des wasserfreien Urteers $\frac{\circ}{\circ}$		1,0	1,27	—	2,3	2,68	1,35	2,54	1,7	1,0	2,87

nicht anschließen. Der Reichtum der Schwelgase, die Höhe der Gasbenzinausbeute lassen im Gegenteil eine starke Zersetzung des Bitumens als gewiß erscheinen. Im übrigen verweise ich auf die Zahlentafel 2.

Als weitere Repräsentanten der indirekt beheizten Öfen zeigt Fig. 7 als Beispiel den Drehofen nach Fellner & Ziegler. Soweit ich unterrichtet bin, sind die Versuche, solche Öfen für Braunkohle zu verwenden, an den entstehenden Staubschwierigkeiten bisher gescheitert. Wenigstens ist mir trotz aller Versuche bisher eine Ausführung dieses Verfahrens für Braunkohle nicht bekannt geworden.

Interessant ist die Ausführungsform des Messelers (Fig. 8). Dieser Ofen gehört auch in die Gruppe der indirekt beheizten Öfen, die ich hiermit abschließe. Der Ofen findet Verwendung für die in Messel bei Darmstadt vorkommenden bituminösen Gesteine, aus denen Teer und Gas unter restlosem Verbrauch der brennbaren Bestandteile derselben gewonnen wird. Allgemeine Bedeutung hat der Ofen für die Schwelindustrie nicht, da die restlose Aufarbeitung der Kohle auf Gas ja beim Schwelen gerade nicht erwünscht ist.

Von den Ausführungsformen, bei denen die direkte Beheizung durch inerte Gase vorgenommen wird, ist als erster Vertreter der Lurgiofen zu nennen. Die wesentlichen Merkmale dieses Verfahrens sind:

Vortrocknung der Rohkohle auf annähernd 0 % Feuchtigkeit mit Hilfe von heißen Feuergasen aus dem Prozeß selbst, deren Temperatur sich durch Zumischen von abgekühlten Schwaden genau einregulieren läßt. Die getrocknete Kohle, die im Trocknungsprozeß eine Temperatur von 180—200° angenommen hat, gleitet ohne Abschlußorgane aus dem Vortrockner in den darunterliegenden Schwelraum und wird dort mittels heißer sauerstofffreier Gase, die gleichzeitig als Wärmeüberträger sowie

zur Abführung der Teerdämpfe dienen, geschwelt. Die fühlbare Wärme des auf rund 500° erhitzten Koks wird dem Schwelprozeß dadurch wieder zugeführt, daß das entgegenstreichende Kühlgas sich an dem heißen Koks erwärmt, unterhalb der Schwelzone durch Zumischen heißer Verbrennungsgase auf die gewünschte Schweltemperatur aufgeheizt wird, dann mit Hilfe seiner fühlbaren Wärme den eigentlichen Schwelungsvorgang durchführt. Als Kühlgas steht entteertes Gas in genügender Menge zur Verfügung. Die Koksaustragung erfolgt kontinuierlich durch einen Schiebetisch und weiterhin durch ein Kratzband, das je nach dem Verwendungszweck für den Koks diesen naß oder trocken ins Freie befördert. Je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Kohle ist es erforderlich, eine gewisse Menge Zusatzkohle zu vergasen, um daraus den Wärmebedarf für die Trocknung, Schwelung und Abstrahlungsverluste zu decken.

Der Gesamtvorgang stellt sich folgendermaßen dar: Ausgangsmaterial ist grubenfeuchte Rohkohle für die Schwelung und Vergasung. Endprodukt: Urteer und abgekühlter Halbkoks und der Trocknungswrasen als Abfallprodukt. Irgendwelche Gase, für die ein besonderer Verwendungszweck gesucht werden müßte, werden bei dem Verfahren nicht frei.

Charakteristisch für das Verfahren ist:

1. die weitgehende Vortrocknung des Ausgangsstoffes,
2. infolge der dann nur noch geringen, zum Schwelen notwendigen Gasmenge der günstige Reinheitsgrad des Teeres von Staub und Wasser,
3. der hohe Stockpunkt (42°) des Teeres, da das Kohlebitumen bei der vorsichtigen Schwelung kaum zersetzt ist,
4. der große Gasgehalt des Halbkoks,
5. der geringe Bedarf an Zusatzbrennstoff infolge der

günstigen Ausnützung der Wärme im Trocknungs-
prozeß und der Rückgewinnung der Kokswärme.
Die Betriebsergebnisse ersieht man aus Zahlentafel 3.

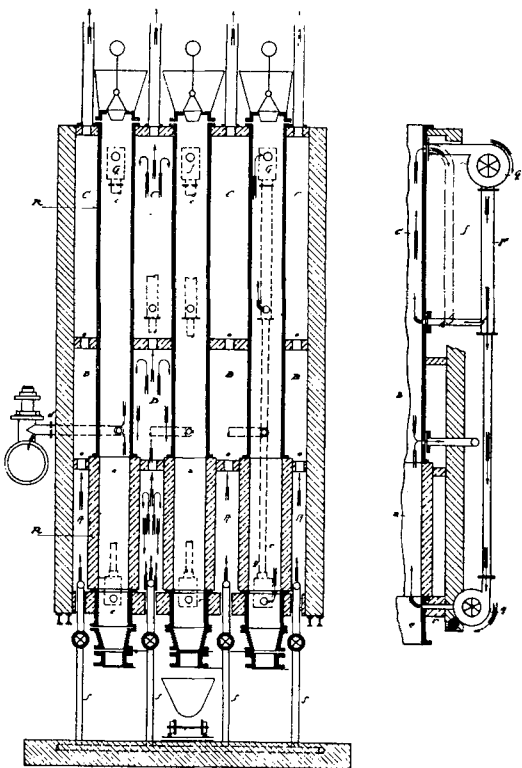


Fig. 8. Schwefelofen der Grube Messel.

Als zweiter Vertreter dieser Richtung kommt ein
Verfahren in Betracht, das sich an meinen Namen knüpft,
dessen Entwicklung ich oben beschrieben habe, und das



Fig. 9. Versuchs - Schwefelanlage der Lurgi-Gesellschaft, Frankfurt a. M.
von der Allgemeinen Vergasungs-Gesellschaft ausgeführt wird. Die erste Anlage dieser Art
ist in Form einer größeren Versuchsanlage nach meinen

Vorschlägen von der Allgemeinen Vergasungs-Gesell-
schaft durchkonstruiert und beim Braunkohlenforschungs-
institut in Freiberg i. Sa. für die Abteilung des Herrn
Prof. Seidenschnur ausgeführt worden. Soweit

Zahlentafel 3.

Ergebnisse der Verschmelzung „System Lurgi“ bezogen auf einen Schachtquerschnitt von 2,0 qm	
Durchsatz	14 t/24 Std. Rohkohle
Analyse der Rohkohle	Feuchtigkeit 44,0 %
	Brennbares 48,0 %
	Asche 8,0 %
	Heizwert 3000 WE
	Teer 8,7 %
Ausbringen an Teer	95,3 % der Schwefelanalyse nach Prof. Graefe
Zusatz-Wärmeverbrauch	13 % der geschwefelten Kohle
Menge und Art des entstandenen Kokses	30 % Flammkoks mit 11,5 % Gasgehalt
Beschaffenheit des Teeres	Urteer: Stockpunkt 42°
	Spez. Gewicht 55° 0,93 %
	Benzolunlösliches 0,12 %
	Wassergehalt 0,07 %
Menge und Art der entstandenen Gase	Im eigenen Betrieb verwandt

das neuerdings unter dem Namen Seidenschnur-
Pape projektierte Verfahren bekanntgeworden ist,
kann ich einen Unterschied mit dem meinigen nicht fest-
stellen.

Ein Schema einer Anlage nach meinem Vorschlag
für Großbetrieb zeigt Fig. 10. In einer Urteergenerator-
anlage wird, wie ich später unter diesem Punkt noch
näher erläutern werde, Gas erzeugt, welches zur Be-
heizung des Schwefelofens dient. Dieses Gas wird einem
Verbrennungssofen zugeführt, und zwar in druckgeregeltem
Zustand, desgleichen die Verbrennungsluft. Die Ver-
brennung geschieht unter einem solchen Druck, wie er

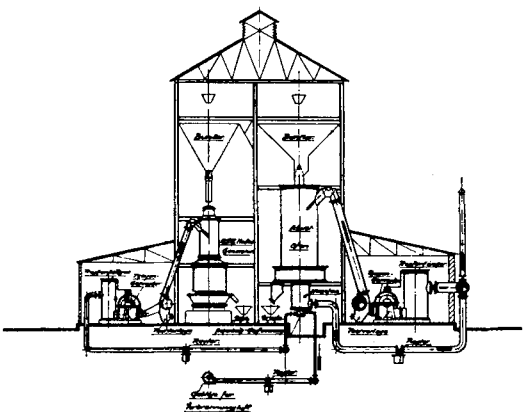


Fig. 10. Schema einer Schwefelanlage System Arnemann A. V. G.

für die Durchdringung der Kohlschicht nötig ist. Die
Verbrennungsprodukte, die ohne Schwierigkeit auf einer
gewünschten Zusammensetzung gehalten werden können
infolge der Regelung der beiden Komponenten, werden
mit entteertem Gas gleicher Art zur Erreichung der ge-
wünschten Temperatur gemischt, wobei die geringen
Mengen brennbare Substanz in den letzteren weitere
Sicherheit für die Sauerstofffreiheit des Gemischten ge-
währen. Dieses so entstandene inerte Gasgemisch einer
Temperatur von etwa 500° wird in den mittleren Teil
des Schwefelschachtes eingeführt und vollzieht dort durch

Umspülung der aus Briketts oder vorgetrockneten stückigen Rohkohle bestehenden Gicht unter Bildung von möglichst weiten Temperaturstufen die Verschmelzung in ähnlicher aber vollkommener Weise, wie in dem Schwelschacht des daneben abgebildeten Generators. Die mit Teer beladenen Schwelgase werden zur Abscheidung des

Zahlentafel 4.

Ergebnisse einer Schwelanlage System Arnemann A. V. G. bei der Verarbeitung von mitteldeutschen Braunkohlenbriketts bezogen auf einen Schwelofen von 3 m Schachtdurchmesser.	
Durchsatz	75 t/24 Std. mitteldeutsche Braunkohlenbriketts
Wärmebedarf	400 WE/1 kg Brikett in Gasform
Teerausbeute	110—115% der Schwelanalyse nach Prof. Graefe
Menge und Art des entstandenen Kokes	47% wasserfreier Brikettkoks mit hohem Gasgehalt
Beschaffenheit des Teeres	Urteer Stockpunkt 47° zu $\frac{2}{3}$ aus Montanwachs bestehend
Menge und Art der entstandenen Gase	benzinfrei Verlust an Brennwert etwa 3% des Heizwertes der Kohle

Teeres gewaschen. Ein solcher Betrag Schwelgas wird ausgepufft, als jeweils frische Heizgase Verwendung finden. Die Kühlung des entstandenen Kokes geschieht durch entteerte Gase unter Rückgewinnung der Wärme des Kokes. Der abgekühlte Koks wird automatisch ausgetragen.

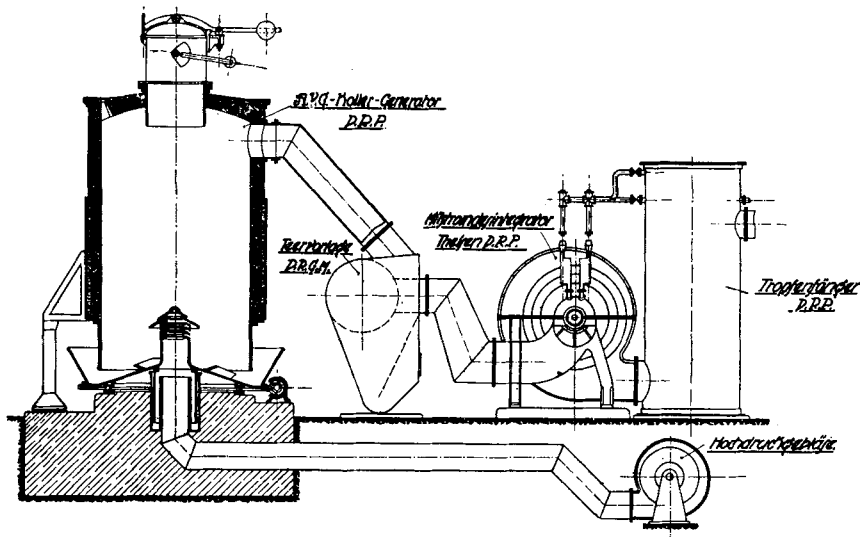


Fig. 11. Heizgasgeneratorenanlage System A. V. G.

Die Ergebnisse einer solchen Anlage beim Betrieb mit Briketts kann man aus der Zahlentafel 4 entnehmen. Das Charakteristikum dieser Anlage ist die Gewinnung eines theoretischen Urteers nach Voraussetzung 3 unter Aufwand geringster Wärme mit großen Durchsätzen und unter Vermeidung der Erzeugung von Benzin und irgendwie nennenswerten Mengen Schwelgas.

In Fig. 11 und Zahlentafel 5 sieht man die Konstruktion der noch häufig ausgeführten gewöhnlichen Generatoranlage mit Teerabscheidung und Gaskühlung, wie sie mehr oder weniger ähnlich von einer Reihe von Firmen ausgeführt wird.

Soweit solche Anlagen zur Vergasung von abgesiebter Förderkohle Verwendung finden, haben sie m. E. auf

der Grube oder in nächster Nähe derselben trotz der geringen Teerqualität, die unter Voraussetzung 1 zu rubri-

Zahlentafel 5.

Ergebnisse der Vergasung im Heizgasgenerator mit Teerabscheidung System A. V. G. bezogen auf einen Generator von 2,6 m l ①		
Art der Kohle	Abgesiebte Rohbraunkohle	Braunkohlenbriketts
Durchsatz	25—30 t/24 Std.	25—30 t/24 Std.
Heizwert der Kohle	Hu = 2400 WE/1 kg	Hu = 4700 WE/1 kg
Erzeugte Gascalorien	1725 WE	3500 WE
Erzeugte Teermengen	ca. 70% der Schwelanalyse nach Prof. Graefe	
Dampfverbrauch	—	0,25 kg/1 kg Brikett
Total Nutzeffekt der Anlage	84%	85%
Art des Teeres	Generatorteer mit hohem Phenol- u. Asphaltgehalt. Wassergehalt nicht unter 3%	Generatorteer mit mittlerem Phenol- u. Asphaltgehalt. Wassergehalt nicht unter 3%

zieren ist, eine Berechtigung. Auf Werken, die auf Bahntransport angewiesen sind und ein Lager von abgesiebter Kohle halten müssen, ist infolge höherer Frachtkosten und teilweiser Vernichtung der abgesiebten Kohle durch Auf- und Abladen, durch klimatische Einflüsse auf das Lager und das wiederholte Bewegen bei Entnahme der Kohle vom Lager heute schon die Brikettvergasung in fast allen Fällen rentabler.

Die Durchführung der Brikettvergasung nach Fig. 11 und Zahlentafel 5 ist jedoch infolge der geringen Mehrkosten für die Urteergeneratoranlage und der Vorteile in gastechnischer und teertechnischer Beziehung bei letzterer zu verwerfen.

Als Repräsentanten einer Urteeranlage sei hier die Firma Pintsch (Fig. 12) und die der Allgemeinen Vergasungs-Gesellschaft (Fig. 13) gezeigt.

Der Schwelgenerator System Pintsch ist ein Generator mit Schwelaufsatz. Die Entschmelzung erfolgt durch hindurchgeleitete heiße Generatorgase. Die Schwelgase werden gekühlt vom Schwelgasgebläse abgesaugt und nach dem Teerabscheider System Pelouze gedrückt, in dem der letzte Teer aus dem Schwelgas entfernt wird. Nur ein Teil der erzeugten heißen Generatorgase durchstreicht den Schwelschacht. Der übrige Teil des aus dem Halbkoks erzeugten Generatorgases geht durch einen Abwärmeverwerter, kühlt sich in demselben auf 200° ab und erzeugt hierbei den für die Vergasung erforderlichen Dampf. Vom Verdampfer gelangt das auf 200° abgekühlte Generatorgas zum Skrubber, wo es auf 20° abgekühlt und gleichzeitig gewaschen wird. Bei Vergasung von Braunkohlenbriketts ist das Verhältnis von Schwelgas zu Generatorgas etwa 1 : 1,5. Die Teerauscheidungsanlage fällt infolgedessen verhältnismäßig klein aus, die Beschaffenheit des Teeres richtet sich nach der Art des Brennstoffes und der Art der Vergasung. Wird mit ge-

ringem Dampfzusatz derart gearbeitet, daß der Kohlensäuregehalt des Gases unter 5 % beträgt, dann ist der Paraffingehalt des bei der Vergasung guter Braunkohlenbriketts erzeugten Teeres etwa 5–6 %, während der Kreosotgehalt etwa 25 % beträgt. Bei etwas stärkerer Dampfzuführung steigt der Kohlensäuregehalt auf 6 bis 6½ %, gleichzeitig fällt der Kreosotgehalt auf etwa 20 %, und steigt der Paraffingehalt des Teeres auf etwa 9,5 %. Bei noch stärkerer Dampfzuführung, die aber den Wir-

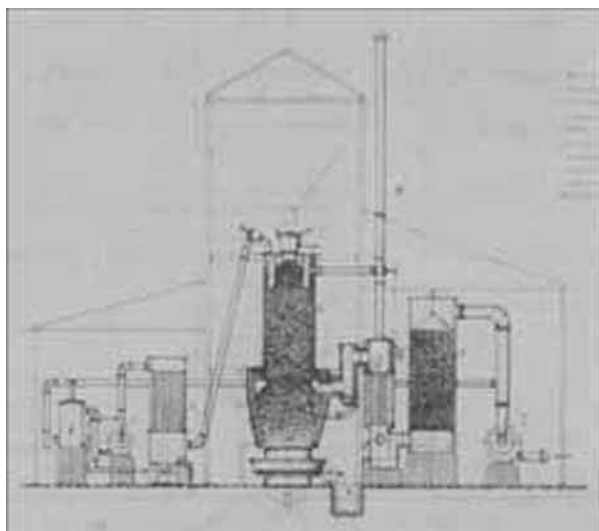


Fig. 12. Schema einer Generatorenanlage mit Urteergewinnung der Julius Pintsch A.-G.

1. Generator. 2. Schwelschacht. 3. Verdampfer. 4. Skrubber.
5. Kühler. 6. Teerscheider. 7. Mischgasgebläse.
8. Schwelgasgebläse. 9. Windleitung. 10. Ausblaseleitung.

kungsgrad des Generators entsprechend herabsetzt, erniedrigt sich der Kreosotgehalt und erhöht sich der Paraffingehalt des Teeres. Die Anlage arbeitet vollständig automatisch. Es ist nur darauf zu achten, daß das Gas aus dem Schwelschacht mit der vorgeschriebenen Temperatur abgesaugt wird. Der Nutzeffekt der Gene-

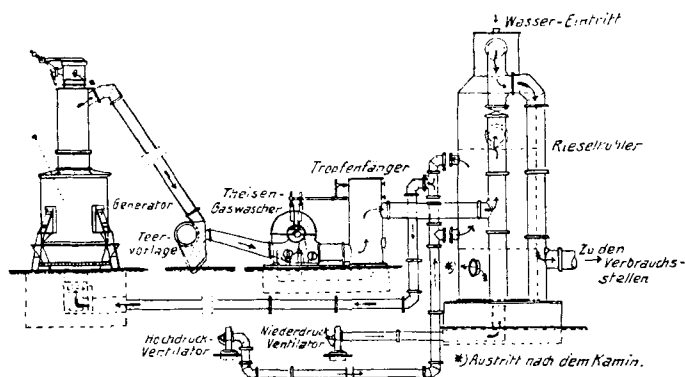


Fig. 13. Schema einer Urteergeneratorenanlage System A. V. G.

ratoranlage bei Vergasung von Braunkohlenbriketts liegt über 90 %, der Heizwert des erzeugten Teeres beträgt gewöhnlich 8500 WE. Die Ausbeute an Urteer beträgt durchschnittlich 80–90 % des Teergehaltes der Kohle, festgestellt in der Aluminiumretorte. Der Heizeffekt des gewonnenen Mischgases beträgt 1600–1675 WE.

Fig. 13 und Zahlentafel 6 beziehen sich auf die Urteergeneratorenanlage der Allgemeinen Vergasungsgesellschaft. Die Anlage kann ich nach obigen Ausführungen über die Entwicklung des Schwelgeneratorprozesses mit wenigen Worten kennzeichnen: Drehrostgenerator mit einem Gasabzug am oberen Ende des Schwelschachts,

Rohgasleitung, aus der die Theisenapparate das Gas entnehmen und entteeren; Gaskühlung unter Vernichtung des anfallenden Schwelwassers durch Verdampfung unter Benutzung der Eigenwärme des Wassers; Krafterzeugung für alle rotierenden Apparate durch Dampf, der nach seiner derart vorgenommenen Entspannung chemisch in den Generatoren Verwendung findet.

Der Unterschied der beiden gezeigten Anlagen liegt m. E. darin, daß Pintsch das größere Gewicht auf die Gaserzeugung legt, während die A. V. G. bei möglichst großer Gasausbeute einen qualitativ und quantitativ der Voraussetzung 2 voll entsprechenden praktischen Urteer erzeugt. Dies ist nur unter Verzicht auf wenige Prozente Nutzeffekt möglich. Weitere Anlagen anderer Firmen, die dem gleichen Zwecke dienen, und hinsichtlich Qualität und Quantität des erzeugten Teeres gleiches Niveau einhalten, sind mir bei der Vergasung von Braunkohle nicht bekanntgeworden.

Zahlentafel 6.

Ergebnisse einer Urteergenerator-Anlage System A. V. G. Generator von 2,6 m l ①	
Durchsatz	20 t/24 Std. Braunkohlenbriketts
Erzeugte Gascalorien	3350 WE pro 1 kg Brikett von Hu=4700 WE
Erzeugte Teermenge	100 % der Schwelanalyse nach Prof. Graefe
Dampfverbrauch	0,5 kg pro 1 kg Brikett
Nutzeffekt der Anlage ohne Kraft und Dampf	92 %
Nutzeffekt der Anlage einschließlich Erzeugung von Dampf und Kraft	83 %
Stocharbeit:	bei normalem Betrieb — keine
Art und Zusammensetzung des Teeres	Urteer
	Spezifisches Gewicht 0,94
	Stockpunkt 37 °
	Flammpunkt 126 °
	Grobes Wasser 0,5 %
	Saure Öle 10–14 %
	Paraffingehalt des Rohteeres 33 %
	„ im Destillat 20 %
	Benzinunlösliches 3,8 %
	Benzolunlösliches 0,64 %
	Mineralische Asche 0,07 %
	Siedebeginn 154 °
	Unterer Heizwert 9446 WE

Was die weitere Entwicklung der Braunkohlenvergasung angeht, so glaube ich, daß schon heute mit einem gewissen Abschluß gerechnet werden kann. Wesentliche Fragen sind hier kaum zu klären. Maschinelle Änderungen, z. B. in Richtung vereinfachter Teerabscheidung, Aufbereitung des gereinigten Gases auf Ammoniak, Schwefel, Benzin u. dgl. werden ja sicher noch eintreten, aber nennenswerte Änderungen am Verfahren und den entstehenden Produkten halte ich für unwahrscheinlich.

Während bei den Vergasungsverfahren auch kaum noch eine erhebliche Divergenz der Meinungen über die Form besteht, in der die Braunkohle Verwendung finden soll, ist der Streit hie Braunkohle, hie Briketts beim Schwelprozeß heftiger als je. Vergewöhnlichen wir uns die Lage: Da Generatoranlagen zum mindesten in der Nähe der Verbrauchsstellen für das Gas liegen müssen, sind diese in den meisten Fällen vom Bahntransport abhängig. Mit Schwelereien wird man, abgesehen von Aus-

nahmefällen, auf der Grube bleiben. Maßgeblich dafür sind schon die Frachtverhältnisse. Entfernt der Grube müßten für eine Schwelerei 100 % Rohkohle transportiert werden, während beim Schwelen auf der Grube etwa 33 % als feuchter Koks und etwa 5—6 % als Teer, also Summa maximal 40 % abzutransportieren sind. Die Errichtung von Schwelereien auf der Grube halte ich daher für das Gegebene.

Vor die Wahl gestellt, welches der angeführten und in Deutschland bisher ernstlich vorgeschlagenen Schwelverfahren hinsichtlich Durchsatz, Teerqualität und Ausbringen für die Errichtung in Frage kommt, kann es für mich nur eine Frage geben: Lurgi oder Arnemann A. V. G.

Wenn ich bei dieser Entscheidung mein Verfahren in den Vordergrund stelle, so geschieht es aus folgenden Gründen: Lurgi braucht Rohkohle, ich Briketts, d. h. getrocknete, auf die Hälfte ihres Volumens verdichtete Rohkohle. Da die Verwendung von getrockneter Kohle für die Gewinnung von Urteer nach Voraussetzung 2 oder 3 Bedingung ist, muß Lurgi die Kohle weitestgehend vortrocknen und verschwelt sie im gleichen Apparat unverdichtet. Solange hierzu eine nicht stark staubhaltige Kohle Verwendung findet, glaube ich, daß der Betrieb sich ohne Störung durchführen läßt. Bei zunehmendem Mulmgehalt oder bei Kohle, die bei der Behandlung zum Zerfall neigt, dürften die Druckverhältnisse sowohl in der Trockenzone als auch in der Schwelzone beim Hindurchpressen der inerten Gase derartige werden, daß sie praktische Schwierigkeiten verursachen,

1. durch die Höhe des Druckes selbst und die dadurch entstehenden Kosten,
2. durch die Möglichkeit der Kanalbildung, die durch einige vorhandene größere Stücke begünstigt wird, zumal diese größeren Stücke im allgemeinen nicht gleichmäßig in der ganzen Masse verteilt sind,
3. durch die schnellere Wärmeabgabe der inerten Gase an das feinkörnige Schwelgut, das eine weit größere Oberfläche hat als gröberes Material, und das dadurch bewirkte Zusammenschrumpfen der Zonen gleicher Temperatur.

Daß bis zu einem gewissen Grade derartige Verhältnisse schon bei der Kohle eingetreten sind, auf die sich die mitgeteilten Ergebnisse der Lurgi beziehen, glaube ich aus der Qualität des Teeres (Stockpunkt 42°) sowie aus der Gasbildung bei der Verschwelung entnehmen zu dürfen, die auf eine gewisse Zersetzung des Bitumens hinweisen.

Gefahren in dieser Richtung treten durch das gleichmäßig gekörnte Material bei meinem Verfahren nicht auf. Ferner ist hervorzuheben: Zur Trocknung der Kohle gehören in allen Fällen Apparate und bei richtiger Ausnutzung derselben ziemlich die gleichen Wärmeeinheiten pro Kilogramm aufgetrocknetes Wasser. Bei richtiger Durchbildung unserer Brikettfabriken oder Zusatzbauten, auf die ich andernorts hinweisen werde, ist es möglich, die zur Trocknung der Rohkohle nötige Wärmemenge auf annähernd dieselbe Ziffer zu bringen, die die Lurgi in ihren Trocknern verbraucht. Die Kompression der Kohle erfordert aber erfahrungsgemäß nur etwa ein Zehntel der Herstellungskosten der Briketts, fällt also gar nicht ins Gewicht. Für den geringen Mehraufwand von 10 % der Herstellungskosten der Briketts ist aber das Verfahren dann vollkommen gesichert und arbeitet so gleichmäßig und ohne Störung, wie man es in chemischen Fabriken gewohnt ist.

Weiter sollen wir auch nicht übersehen, daß nach Eintritt geordneter Wirtschaftsverhältnisse in Deutschland mit einer Überproduktion an Briketts zu rechnen ist. Es liegt aber im Gesamtinteresse unseres Volkes, daß die

Brikettfabriken nicht notleidend werden. In großen Schwelereien des vorgeschlagenen Systems lassen sich erhebliche Mengen Briketts verwerten.

Endlich die Anlagekosten: Der Durchsatz eines Lurgiofens ist pro Quadratmeter Querschnitt und Tag nach den mitgeteilten Zahlen 7 t Rohkohle, der Durchsatz meines Ofens etwa 10—11 t Briketts oder, da 1 t Briketts einen Rohkohlenwert von etwa 2 t besitzt, etwa 21 t Rohkohlenwert. Es wären also die dreifachen Anlagen gleichen Querschnitts nach dem Lurgisystem zu errichten.

Wenn man zum Schluß die Teerausbeute beider Verfahren bezogen auf die Schwelanalyse vergleicht, die sich bei Lurgi auf etwa 95 %, bei mir auf 115 % stellt, so glaube ich den technischen Nachweis für die Überlegenheit meines Verfahrens erbracht zu haben. Ich überlasse es nun meinen Fachgenossen, die mindestens ebenso wichtige Frage der Aufarbeitung dieses Teers zu behandeln, in der Hoffnung, daß in der Zusammenarbeit beider Teile etwas Definitives für die moderne Schweltechnik herauskommt. [A. 136.]

Über k-Strophanthidin.

Von H. THOMS und FRITZ UNGER.

Auf der Rostocker Hauptversammlung in der Fachgruppe für mediz.-pharmaz. Chemie vorgetragen von H. Thoms.

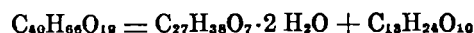
Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 19./6. 1924.)

Unter Strophanthidin versteht man das Spaltungsprodukt von Strophanthin, dem Glucosid von Strophanthusamen. Die Samen werden von verschiedenen Strophanthuspezies des tropischen Westafrikas gewonnen, von denen besonders Strophanthus Kombé, Strophanthus hispidus und Strophanthus gratus die wichtigsten sind. Da die aus ihnen isolierten Strophanthine unter sich Verschiedenheiten in der Zusammensetzung und ihrer Giftwirkung zeigten, schlug der eine von uns (Thoms) vor, sie nach ihrer Herkunft zu bezeichnen, und zwar als k-Strophanthin (aus Strophanthus Kombé), h-Strophanthin (aus Str. hispidus), g-Strophanthin (aus Str. gratus).

Mit der Chemie der Strophanthine und ihrer Spaltungsprodukte, der Strophanthidine, haben sich bereits viele Chemiker beschäftigt, von denen Fraser, Hardy und Gallois, Arnould, der eine von uns (Thoms), Kohn und Kulisch, Feist, Windaus und Hermanns, Jacobs und Heidelberger, Heffter und Sachs genannt sein mögen.

Feist¹⁾ gab dem k-Strophanthin die Formel $C_{40}H_{66}O_{10}$. Es zerfällt nach ihm bei der Hydrolyse gemäß der Gleichung:



in das kristallisierte k-Strophanthidin und den von ihm Strophantobiosemethylether genannten Zucker, ein weißes Kristallpulver.

Durch spätere vergleichende Untersuchungen von Heffter und Sachs²⁾ wurde dann die nahe Verwandtschaft von k- und h-Strophanthin erkannt. Beide lieferten bei der Hydrolyse ein und dasselbe Aglucon, das k- oder h-Strophanthidin. Zugleich gelang es Heffter, das bis dahin nur als amorph bekannte h-Strophanthin kristallisiert zu gewinnen. Kristallisiertes k-Strophanthin hatte der eine von uns (Thoms) vor einer größeren Reihe von Jahren schon von dem französischen Forscher Arnould erhalten. Die Arbeiten

¹⁾ B. 31, 334 [1898]; 33, 2063, 2069, 2091 [1900].

²⁾ Bioch. Z. 40, 83 [1912].