

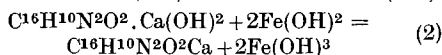
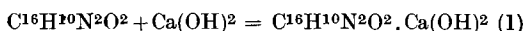
### Über die Eisenvitriolküpe.

(Achte Mitteilung über Indigofärberei; aus dem chemischen Institut der Handelshochschule Berlin.)

Von A. BINZ und Th. MARX.

(Eingeg. den 31./I. 1908.)

Die Eisenvitriolküpe wird bekanntlich mit Indigo, Ferrosulfat und Kalkmilch angesetzt. Dabei finden nach der Auffassung, die der eine von uns vertreten hat<sup>1)</sup>, folgende Reaktionen statt:



Die von Binz und Rung aufgeworfene Frage nach der Ausnutzung des Indigos in der Küpenfärberei<sup>2)</sup> erfordert wie bei den anderen Küpenarten so auch hier die Feststellung, inwieweit die Umsetzung des Indigos in wasserlösliches

Indigweißcalcium quantitativ verläuft, und ob man Verluste vermeiden kann.

#### I. Die technische Vitriol-Kalk-Küpe.

Die Prüfung geschah mit Indigo rein B. A. S. F. (Pulver) in Erlenmeyerschen Kolben, die bis zum Halse gefüllt waren, also nur eine kleine Oxydationsfläche boten. Die Analysenmethode wurde bereits früher<sup>3)</sup> beschrieben. Da eine exakte Feststellung des Schlammvolumens nicht ausführbar ist, wurde der Schlamm bei der Berechnung nicht berücksichtigt, und die gewonnenen Resultate sind daher durchweg etwas zu hoch.

Beim Darstellen der Färbeküpen wurde das Wasser vor Überhebern der Stammküpen mit Indigocarmin gefärbt und dann mit Hydrosulfit bis zum Farbumschlag desoxydiert. Die Zahlen beziehen sich stets auf Stammküpen, außer wo ausdrücklich der Vermerk „Färbeküpe“ steht.

Die Resultate sind nachstehend tabellarisch geordnet.

Tabelle 1.

Nr.	Indigo g	FeSO <sub>4</sub> aq g	CaO g	Molekular- verhältnis Indigo: FeSO <sub>4</sub> : CaO*)	Zeit der Ver- küpung Stund.	Tempe- ratur	Küpen- vo- lumen ccm	Ana- lysierte Probe ccm	Darin gef. g	Ausbeute an ver- küpftem Indigo %	
1	15	45	30	1 : 2,8 : 9,3	24	Zimmertemperatur	500	25	0,4690	62,5	
2	5	25	15	1 : 4,7 : 14	72		500	100	0,5985	58,7	
3	5	50	25	1 : 9,4 : 23,3	72		500	25	0,1255	49,6	
4	4,5	22,5	27	1 : 4,7 : 28	24		361	10	0,0571	45,7	
5	4,5	22,5	27	1 : 4,7 : 28	72		1000 Färbek.	200	0,5234	58,1	
6	4,5	22,5	27	1 : 4,7 : 28	3 Monate	Zimmertemperatur	364	10	0,0916	74,9	
7	72	360	432	1 : 4,7 : 28	36		6690	25	0,1148	42,6	
Durch Küpe 7 wird zwecks Umrührens vom Boden aus Wasserstoff durchgesaugt:											
8	nach	6 stünd. Durchsaugen u. 2 tägig. Absitzenlassen :						25	0,1522	56,4	
9	"	weiterem 7	"	"	" 2		"	"	25	0,1642	60,6
10	"	"	8	"	" 2	"	"	25	0,1481	54,4	
11	4,5	22,5	27	1 : 4,7 : 28	1	50—55	440	10	0,0573	56,0	
12	4,5	22,5	27	1 : 4,7 : 28	2	50—55	440	10	0,0597	58,4	
13	4,5	22,5	27	1 : 4,7 : 28	1	50—55	435	10	0,0501	49,0	
14	4,5	22,5	27	1 : 4,7 : 28	1	50—55	440	10	0,0396	38,7	
15	4,5	22,5	27	1 : 4,7 : 28	1	50—55	440	10	0,055	54,3	
16	3	15	18	1 : 4,7 : 28	12	kalt	1000 Färbek.	25	0,0404	53,9	
17	3	15	18	1 : 4,7 : 28	1 6	55 kalt	1000 Färbek.	25	0,0454	60,5	
18	3	19,1	19	1 : 6 : 29,6	1	55	352	25	0,1452	68,2	
19					48	kalt	1000 Färbek.	50	0,0872	61,1	

Die Zahlen der Tabelle zeigen, daß unter keinen Umständen quantitative Lösung des Indigos als

<sup>1)</sup> Diese Z. 19, 1415 (1906); vgl. Binz und Walter, Chem. Industr. 26, 248 (1903).

<sup>2)</sup> Diese Z. 11, 957 (1898).

Indigweißsalz erfolgt. Die Verluste sind beträcht-

<sup>3)</sup> Diese Z. 11, 959 (1898); Anm. 6.

<sup>4)</sup> Das bei 4—18 gewählte Verhältnis entspricht dem Ansatz der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik (Indigobuch S. 66, 67).

lich, wie schon in dem Indigobuch der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik (S. 68) angegeben wird, und neuerdings auch Maguire<sup>5)</sup> gefunden hat. Bei unseren Versuchen stieg nur einmal (6) die Ausbeute auf 74,9%, in allen anderen Fällen, in denen nicht wie bei (6) die Dauer der Verküpfung eine abnorm hohe war, schwankte die Ausbeute um 60% herum.

Beim Erwärmen auf 50–55° ist die Reaktion in einer Stunde beendet; zweistündiges Erwärmen erhöht die Ausbeute nicht nennenswert (11 und 12).

Durch gründliches und langandauerndes Umrühren unter Luftabschluß ließ sich die Ausbeute einer fertigen Küpe (7) steigern (vgl. 8 und 9), um dann aus einem unbekannten Grunde wieder etwas zu fallen (10).

Küpen 11–15 werden zu gleicher Zeit in demselben Wasserbade erwärmt. Daß trotz dieser Gleichheit der Bedingungen die Ausbeuten beträchtlich schwanken (11–15), dürfte daher rühren, daß das Reaktionsgemisch infolge seiner schlammigen Beschaffenheit ein sehr inhomogenes ist.

## II. Welches ist die Ursache der Indigoverluste?

In Betracht kommen: Zu weit gehende Reduktion, Zerstörung durch das beim Verküpen entstehende Ferrihydroxyd, ungenügende Reduktion, mechanische Adsorption des Indigweißsalzes, chemische Bindung durch den Schlamm.

Von diesen Ursachen läßt sich die der ungenügenden Reduktion ausschalten. Hierfür bürgt die helle Farbe des Schlammes, welche etwa un-reduzierte Indigoteilchen scharf erkennen läßt.

Um zu prüfen, inwieweit Indigweißsalze aus ihren Lösungen adsorbiert werden können, wurden in großen Reagensgläsern folgende Versuche angestellt:

1. 25 g gebeutelter Kaolin und 25 ccm Wasser wurden unter Benzol mit etwas Hydrosulfit desoxydiert und dann mit 75 ccm Hydrosulfitküpe, enthaltend 0,2420 g Indigweiß in 25 ccm, 3 Tage digeriert. Schlammhöhe nach dem Absitzen ungefähr bis zur mittleren Küpenhöhe. In 25 g der klaren Lösung fanden sich 0,1832 g, darin 0,0018 g Asche. Daraus berechnet sich der Inhalt der Gesamtküpe (100 ccm Flüssigkeit) zu 0,7256 g anstatt der angewandten 0,7260 g. Also keine Adsorption.

2. 50 g gebrannter und gebeutelter Ton wie bei 1. in 25 ccm Wasser und mit 50 ccm Hydrosulfitküpe (0,2420 g in 25 ccm) gaben nach 72stündigem Digerieren und darauffolgendem Absitzenlassen eine Küpe, die zu  $\frac{3}{4}$  mit Schlamm gefüllt war. Trotzdem auch hier keine Abnahme: 10 ccm klare Lösung enthielten 0,0634 g mit 0,0028 g Asche. Gehalt der Gesamtküpe: gef. 0,4848 g, ber. 4840 g.

Kaolin und Ton sind also selbst in großem Überschuß ebensowenig von Einfluß wie Kalk<sup>6)</sup>.

Anders aber wirken die Hydroxyde des Eisens und des Magnesiums.

3. 25 ccm einer Lösung enthaltend 6,2 g Eisenvitriol und 25 ccm einer Lösung enthaltend 4,8 g Ätznatron wurden unter Benzol vermischt und dann

mit 50 ccm klarer Kalkküpe (0,2650 g Indigweiß) verrührt. Nach Absitzen des Ferrihydroxyds fanden sich in 25 ccm klarer Lösung nur 0,0445 g, entsprechend einer Abnahme von 32%.

4. 175 ccm klare Hydrosulfitküpe (in 25 ccm 0,2518 g) gaben unter Benzol mit 60 ccm Ferrosulfatlösung (30 g  $\text{FeSO}_4$  aq.) und vorher damit vermischten 64 ccm 15%iger Natronlauge nach dreitägigem Digerieren eine Küpe, die in 25 ccm nur noch 0,1047 Indigweiß enthielt, entsprechend einem Verlust von 29%.

5. 64 ccm einer Lösung enthaltend 26 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  wurden mit 64 ccm 15%iger Natronlauge und etwas Hydrosulfit versetzt. Dazu unter Benzol 175 ccm Hydrosulfitküpe (in 25 ccm 0,2458 g). Nach viertägigem Digerieren enthielten 50 ccm der klaren Lösung 0,2244 g Indigweiß, entsprechend 20,9% Abnahme.

Bei diesen Versuchen wurde teils mit Natron-teils mit Kalkküpen gearbeitet. Einen Vergleich mit den Ergebnissen von Tabelle I hindert das nicht, denn, wie unten gezeigt werden wird, ist, was die Verluste angeht, wohl ein gradueller, nicht aber ein prinzipieller Unterschied zwischen Ferrosulfat-Kalk- und Ferrosulfat-Natronküpen vorhanden.

Die zugesetzten Küpenlösungen waren in allen Fällen solchen Küpen entnommen, die unter Wasserstoff standen, und deren Gehalte konstant blieben.

Die gewonnenen Resultate machen eine chemische Bindung von Indigweißsalz durch Metallhydroxyde, vielleicht in Form basischer Salze, wahrscheinlich. Denn wenn es sich nur um Adsorption handelte, so wäre diese Erscheinung auch bei Kaolin und Ton zu erwarten. Allerdings läßt sich ein sicherer Schluß aus den mitgeteilten Versuchen nicht ziehen.

Ferner liegt die Möglichkeit vor, daß ein Teil des Farbstoffes durch das beim Verküpen entstehende Ferrihydroxyd zerstört wird. Dafür spricht eine Versuchsreihe, bei der eine Küpe mit 0,900 g Indigo, 4,5 g Vitriol und 5,4 g Ätzkalk durch siebenmaliges Dekantieren und Auswaschen nach Möglichkeit extrahiert wurde. Es fanden sich

beim 1. und 2. Abguß	0,3156 g Indigo
beim 3. „	0,1578 g „
„ 4. „	0,1682 g „
„ 5. „	0,0872 g „
„ 6. „	0,0322 g „
„ 7. „	Spuren „
	0,7610 g Indigo

entsprechend einem Verluste von 15,4%. Auch durch alkalisches Hydrosulfit ließ sich dem Schlamm nichts mehr entziehen.

Bei einstündigem Erwärmen von Küpe 13 mit 35 g Cyankalium sank der Küpengehalt auf 15%. Vermutlich findet Oxydation durch eine Ferricyanverbindung statt.

Es wurde versucht, den Küpenschlamm durch verschiedene Mittel zu zerlegen. Schwefelwasserstoff steigerte den Gehalt von Küpe 10 bei zweistündigem Einleiten auf 65%, nach weiteren Stunden auf 72%. Dann begann Ausfällung von Indigweiß.

Schwefelnatrium, obzwar an sich ohne verküpende Kraft, steigert ebenfalls die Ausbeute in einer fertigen Vitriolküpe; indessen erhielten wir nicht mehr als 71%.

Natriumphosphat war ohne wesentliche Wir-

<sup>5)</sup> Diese Z. 20, 1201 (1907). Die Bemerkung des Referenten, Maguires Verlustziffern seien zu hoch, entspricht dem Sachverhalt nicht.

<sup>6)</sup> Binz und Rung, diese Z. 12, 517 (1899).

kung, dagegen gelang es, den Schlamm einer mit 3 g Indigo angesetzten Küpe (Vol. 350 ccm) durch einstündiges Erwärmen bei 95° mit 12 g Calciumacetat Indigweiß in gelöster Form zu entziehen. Der Gehalt an gelöstem Farbstoff stieg von 62 auf 78%.

### III. Erhöhung der Ausbeute in der Vitriolküpe.

Da, wie im vorigen dargelegt, Schwefelwasserstoff den Küpenschlamm günstig beeinflusst, so wurde versucht, Indigo mit Ferrosulfid zu verküpen. Die Ausbeuten an gelöstem Indigweiß waren nach vollkommener Reduktion 53, 72, 72, 71, 72,

79, 52, 50% des angewandten Farbstoffs, wobei Temperatur, Zeit und Darstellung des Ferrosulfids auf das mannigfachste variiert wurden. Meist wurde mit Ferrosulfat, Schwefelnatrium und Kalk gearbeitet. Die Mitteilung der Einzelheiten hat kein Interesse, da die Resultate ebensowenig regelmäßig waren, wie bei der technischen Vitriolküpe (Tab. I). Viel günstiger waren die Ergebnisse, als der bei der Vitriolküpe stets gebrauchte Kalk durch Natronlauge ersetzt wurde, und daraus ergab sich die Möglichkeit einer Verbesserung des bisher in der Technik üblichen Verfahrens.

Die mit Natronlauge angesetzten Vitriolküpen sind nachstehend tabellarisch geordnet.

Tabelle II.

Nr.	Indigo g	Eisen- vitriol g	NaOH g	Molekularver- hältnis: Indigo: Fe(OH) <sub>2</sub> : NaOH (nach Um- setzung mit Eisenvitriol übrig bleibend)	Zeit Stund.	Temp.	Vo- lumen ccm	Ana- lysiert ccm	Darin g	Aus- beute %
1	3	9	3	1 : 2,8 : 1	72	kalt	150	25	0,2194	43,8
2	3	9	3	1 : 2,8 : 1	72	„	150	25	0,2411	48,2
3	5	10,6	4,3	1 : 2 : 2	1	55	640	25	0,0936	47,9
4	5	10,6	5,2	1 : 2 : 2,9	1	55	640	25	0,0964	49,4
5	5	10,5	8,8	1 : 2 : 7,5	1	55	640	25	0,1146	58,7
6	5	10,5	10,5	1 : 2 : 7,5	1	55	640	25	0,1234	63,2
7	3	9	9	1 : 2,8 : 14	72	kalt	150	25	0,3265	65,3
8	3	9	9	1 : 2,8 : 14	72	„	150	25	0,3510	70,2
9	10	30	15	1 : 2,8 : 4,2	24	„	500	25	0,3360	67,2
10					72	„	500	25	0,3362	67,2
11					72	„	500	25	0,4068	81,4
12	3	9,5	6,3	1 : 3 : 7,8	1	50	320	10	0,0682	72,7
13	5	21	12,2	1 : 4 : 8	1	50	645	25	0,1732	89,4
14	5	21	14	1 : 4 : 10	1	50	645	25	0,1671	86,2
15	5	21	12,2	1 : 4 : 8	1	50	350	25	0,2436	68,2
16	10	50	25	1 : 4,7 : 7	24	kalt	500	25	0,3551	71,0
17					72	„	500	25	0,3570	71,4
18	3	15,9	8,3	1 : 5 : 8	1	50	357	25	0,3840	76,8
19	3	19,1	9,2	1 : 6 : 8	1	50	360	25	0,1794	83,7
20	3	19,1	9,2	1 : 6 : 8	1	50	360	25	0,1746	83,8

Diese Zahlen zeigen zunächst eins: In keinem Falle ist die Ausbeute quantitativ. Die hypothetische Indigweiß-Eisenverbindung entsteht also ebensowohl aus Ferrohydroxyd und Indigweißnatrium als auch aus Ferrohydroxyd und Indigweißcalcium. Infolgedessen muß das Bild ein ziemlich komplexes sein. Nimmt man zuwenig Ferrosulfat, so ist die Reaktion unvollkommen. Nimmt man zuviel, so wird dementsprechend mehr Indigweiß durch den Schlamm gebunden. Offenbar rührt daher das auffallende Schwanken in den Ausbeuten.

Im einzelnen betrachtet, zeigt sich folgendes: Ein Molekül Natriumhydroxyd (1 und 2) genügen nicht zur Verküpfung, trotzdem saures Indigweißnatrium leichter löslich ist als neutrales<sup>7)</sup>, und es nicht ausgeschlossen erschien, daß das hier eine Rolle spielte. Die theoretisch berechnete Menge Eisenvitriol reicht ebenfalls nicht aus (3—6). Erst bei einem gewissen Überschuß der Reagenzien steigen die Ausbeuten (7—17), ohne daß indessen zwischen der Größe des Überschusses und den Aus-

beuten ein deutlicher Zusammenhang zu erkennen wäre. Als nicht unwesentlich aber tritt ein Punkt hervor: Die Ausbeuten sind trotz ihrer Schwankungen doch besser wie im Durchschnitt bei den Kalkküpen, wo in keinem Falle 80% erreicht wurden (vgl. Tabelle I), die Zahlen vielmehr durchgängig viel niedriger waren. Die Verküpfung mit Natronlauge wäre also in der Praxis der mit Kalk vorzuziehen, weil sie rascher verläuft und höhere Ausbeuten gibt. Daß man trotzdem am Kalk festhält, liegt daran, daß in der Vitriolküpe meist Garne gefärbt werden, und bei deren Hantierung Natronlauge die Hände angreifen würde. Um dem vorzubeugen und dennoch die Vorteile der Natronküpe auszunützen, schien es zweckmäßig, zuerst mit Vitriol und Natronlauge zu verküpen und dann die Natronküpen durch Zusatz von Calciumacetat in Kalkküpen umzuwandeln. Zu dem Zweck wurden Litergefäße, welche die Färbeküpen vorstellten, mit Lösungen von so viel essigsaurem Kalk beschickt, daß eine vollkommene Umsetzung der Natronlauge zu erwarten war. Dazu kam, um dem

<sup>7)</sup> Vgl. Binz und Rung, 3. Mitteilung.

Bedürfnis der Praxis Rechnung zu tragen, etwas Kalk. Dann wurden die Stammküpen in die Färbeküpen übergehebert oder übergegossen. Es ist für die erzielte Ausbeute ziemlich gleichgültig, ob man

übergießt oder überhebert. Die Stammküpen wurden mit desoxydiertem Wasser nachgewaschen. Nach gründlicher Durchmischung der Färbeküpen fand die Analyse statt. Resultate:

Tabelle III.

(Dauer der Verküpfung 1 Std., Temp. ca. 60°, dann mehrstündiges Abkühlen unter gelegentlichem Rühren.)

Nr.	Indigo g	Eisen- vitriol g	NaOH g	Indigo: Fe(OH) <sub>2</sub> : freiem NaOH	Vol. d. Stamm- Küpe cem	Ana- lysiert cem	Darin g	Aus- beute %	$\frac{(\text{HCl } 0,02)}{\text{Ca. H}_2\text{O}}$ g	CaO g	Vol. d. Färbeküpe cem	Anal. cem	Darin g	Aus- beute %
1	5	21	12,2	1 : 4 : 8	640	10	0,0688	88,0	20	20	1000	25	0,0938	75,0
2	3	19,1	9,2	1 : 6 : 8	353	25	0,1656	77,9	25	12,4	1000	50	0,1040	73,4
3	3	19,1	9,2	1 : 6 : 8	350	25	0,1808	84,4	25	12,4	1000	50	0,1096	77,7
4	3	19,1	9,2	1 : 6 : 8	357	25	0,1750	83,3	25	12,4	1000	50	0,1080	76,6
5	3	19,1	9,2	1 : 6 : 8	350	25	0,2148	100,2 (?)	25	12,4	1000	50	0,1094	78,6
6	3	19,1	9,2	1 : 6 : 8	356	25	0,1720	81,6	25	12,4	1000	50	0,1136	80,3

Es zeigt sich, daß die Stammküpen durch das Überfüllen in die Färbeküpen geringe Verluste erleiden, trotzdem nur mit desoxydiertem Wasser gearbeitet wurde. Diese Verluste stehen nicht etwa mit der Umwandlung von Indigweißnatrium in Indigweißcalcium in Zusammenhang. Denn als Stammküpe 18 (Tabelle II) in reines Wasser, ohne Zusatz von Calciumacetat, übergehebert und auf 1000 cem verdünnt wurde, sank ebenfalls der Gehalt (0,1106 in 50 cem entsprechend 78,3% gegen 83,8% der Stammküpe).

Die Ausbeuten der Stammküpen sind bei Tabelle III ebenso wie in Tabelle II befriedigende. Bei Küpe 5 (Tabelle III) war der Umsatz der Analyse nach quantitativ. Da dieses Resultat aber nie wieder erreicht wurde, so nehmen wir ein analytisches Versehen an.

Die Ausbeuten der Färbeküpen in Tabelle III sind nicht unerheblich besser als die der Kalkküpen in Tabelle I. Ferner verläuft die Verküpfung rasch und regelmäßig, was bei der Kalkküpe nicht der Fall ist. Die Ursache dürfte hauptsächlich die sein, daß die mechanische Behinderung der Reaktion zwischen Ferrohydroxyd und Indigo durch den Kalkschlamm wegfällt. Wir glauben daher, das neue Verfahren für die Praxis empfehlen zu können.

## Studien über den Eisenoxydkontaktprozeß.

Mitteilung aus dem Chem. Institut der technischen Hochschule Darmstadt.

VON GUSTAV KEPPERLER.

(Eingeg. d. 27./12. 1907).

Vor einigen Jahren habe ich in einer vorläufigen Mitteilung<sup>1)</sup> meine Anschauungen über den Schwefelsäurekontaktprozeß dargelegt und dabei auf die besonderen Eigenschaften des Eisenoxyds aufmerksam gemacht. Auf Grund der damaligen Vorversuche habe ich auch die Leitlinien gezogen, nach denen die experimentelle Behandlung des Themas erfolgen sollte. Mit einigen Mitarbeitern<sup>2)</sup> ist

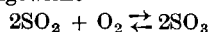
es mir seitdem gelungen, ein umfangreiches Material zu gewinnen, das gestattet, dem Eisenoxydkontaktprozeß im Lichte der Gleichgewichtslehre eine exakte Behandlung angedeihen zu lassen. Es wurde mit den Versuchen auch die Absicht verbunden, das Wesen der Eisenoxydkatalyse aufzuklären. Wenn diese Aufklärung auch nicht in erschöpfender Weise erhalten werden konnte, so dürfte doch die Mitteilung der betreffenden Versuche einigem Interesse begegnen. Im Anschluß an diese Versuche wurde dann noch die für die technische Durchführung des Verfahrens so wichtige Arsenaufnahme im Pyritabbrand studiert.

### I. TEIL.

#### Der Eisenoxydkontaktprozeß im Lichte der Gleichgewichtslehre.

##### Kapitel 1. Das Dissoziationsgleichgewicht des Anhydrids.

Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, daß das Gleichgewicht



überall da die maßgebende Rolle spielt, wo Schwefelsäureanhydrid bei erhöhten Temperaturen entsteht. Die Kontaksubstanz, der Katalysator kann keine Verschiebung dieses Gleichgewichtes verursachen. Das Gleichgewicht steht unabänderlich fest für eine gegebene Temperatur. Der Katalysator verändert nur die Geschwindigkeit der Reaktion, die die Einstellung des Gleichgewichtes herbeiführt. Er kann zwar, wie wir sehen werden, die Konzentration eines Bestandteiles des Gasgemisches und damit die Konzentrationsverhältnisse des Gemisches verändern. Aber das aus den so gegebenen Konzentrationsverhältnissen sich einstellende Gleichgewicht, das durch die Gleichgewichtskonstanten ausgedrückt wird, findet durch den Wechsel des Katalysators keine Veränderung. Solange die Temperatur konstant gehalten wird, muß der Ausdruck:

$$\frac{\text{C}^2\text{SO}_3 \times \text{CO}_2}{\text{C}^2\text{SO}_2} =$$

konstant sein, einerlei, über welchem Katalysator der Endzustand erreicht wird. Demgemäß wird das genannte Gleichgewicht für die Betrachtung eines jeden Schwefelsäurekontaktprozesses von

<sup>1)</sup> Diese Z. 15, 809 (1902).

<sup>2)</sup> An der Bearbeitung des vorliegenden Themas nahmen weitgehenden Anteil die Herren Jean d'Ans, Ivar Sundell und Franz Kaiser, für deren erfolgreiche Unterstützung ich auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.