

Gebrauchswertes nicht ein. Anders liegt die Sache aber, wenn Verunreinigungen, wie Kieselsäure, Ton, Eisen, im Kalkstein in feiner Verteilung enthalten sind. Dann kommt ein Sintern des Kalkes und die Bildung von neuen Verbindungen in Frage, wodurch der Kalk totgebrannt wird, d. h. nicht mehr lösbar ist. Dies hat auch für die maximal mögliche Ofentemperatur eine wesentliche Bedeutung. Für die Beschleunigung des Kalkbrennens ergibt sich ja aus den obigen Auffassungen das Bestreben einer möglichst hohen Brenntemperatur als günstig. Diesem Ziel können wir beim reinen Kalkstein, der weniger zum Sintern neigt, näherkommen als bei weniger reinem, der sich leicht totbrennt. Weiter ergeben die obigen Betrachtungen, daß bei einem Kalkstein von einem bestimmten Gehalt an Verunreinigungen das Brennen großer Stücke, infolge der Notwendigkeit, höhere Temperaturen anzuwenden, leichter zum Totbrennen führt, wie das kleinerer Stücke, oder, mit unmittelbarer Berücksichtigung der Ofenarten, die aus einem Gaskammerofen stammende Ware wird eher gesintert sein als die des Schachtofens.

5. Ofenfutter.

Ein weiterer Punkt, der anregt, eine Reihe wissenschaftlich zu behandelnder Fragen aufzuwerfen, ist die Wahl des Ofenfutters für Kalköfen. Man hat früher als maßgebende Regel für die Wahl der Steine, mit denen die Innenwandung von Öfen mit hoher Temperatur ausgemauert werden, aufgestellt, daß Öfen mit saurem Brenngut „saures Futter“, solche mit basischem Brenngut „basisches Futter“, also Kalköfen basische Futtersteine erhalten sollten. Dabei verstand man unter basischem Material Tonsteine, sogenannte Schamottesteine, die günstigsten Falles im gebrannten Zustande 46% Tonerde und 54% Kieselsäure enthalten, also nicht eigentlich basisch sind. Die neueren Erfahrungen führen aber in sehr vielen Industrien dazu, unabhängig von der Natur des Brenngutes, mehr und mehr saures, kieselsäurereiches Material als Ofenfutter zu verwenden, mit einem SiO_2 -Gehalt von über 95% SiO_2 (Silicastein). Auch in der Kalkindustrie scheint sich in dieser Richtung die Wandlung der Ansichten vorzubereiten. In der Tat spricht die höhere Erweichungstemperatur, die der SiO_2 zukommt, für deren Verwendung, ferner deren geringere Schmelzgeschwindigkeit. Auch die bei der Einwirkung des Kalkes entstehenden Silicate und Eutektika haben einen höheren Schmelzpunkt als die Eutektika des ternären Systems $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, wie der folgende Vergleich der Schmelzpunkte¹³⁾ zeigt:

Eutektikum $\text{SiO}_2 - \text{CaSiO}_3$	145
CaSiO_3	151
Eutektikum $\text{CaSiO}_3 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	1430
Ca_2SiO_4	2080

Ternäre Eutektika zwischen:

$\text{SiO}_2 - \text{CaSiO}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SiO}_2$	1165
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SiO}_2$	1345
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SiO}_2 - \text{CaSiO}_3 - 2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$	1265
$3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 - \text{CaSiO}_3 - 2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$	1310
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SiO}_2 - 2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$	1380

Selbst der sonst gegen basische Flußmittel so widerstandsfähige Korundstein (Dynamidon) ist von diesem Gesichtspunkt aus gesehen weniger haltbar als Kalkofenfutter, als der Silicastein, denn der Schmelzpunkt der Verbindung $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{CaO}$ liegt bei 1455° , und für dessen Eutektika mit den Verbindungen $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ oder $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaO}$ noch etwas tiefer (1390°).

¹³⁾ Day, Allen, Shephard, White u. Wright, Kalkkieselsäurereihe, Tschermaks Mineralog. u. Petrograph. Mitt. 26, 169 [1907]. Rankin, Ternäres System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, Z. anorg. u. allg. Ch. 92, 213 [1915].

Wenn so, von der Lage der Schmelzpunkte ausgehend, die hochkieselsäurehaltigen Steine für die Ausmauerung der Kalköfen zu bevorzugen wären, so muß doch gesagt werden, daß ein anderer Gesichtspunkt ihrer allgemeinen Verwendung im Wege steht. Der Quarz selbst, wie die Modifikationen¹⁴⁾, in die er sich bei höherer Temperatur umwandelt (Tridymit, Cristobalit), zeigen weitere Umwandlungen, die sich rasch vollziehen und mit starken Volumenveränderungen verknüpft sind. Wird beim Anheizen oder Abkühlen die entsprechende Umwandlungstemperatur durchschritten, so wird der Stein infolge der plötzlichen Ausdehnung oder Zusammenziehung der Wärme, namentlich bei häufiger Wiederholung, brüchig. Deshalb kommt wohl in Öfen mit unterbrochenem Betrieb, wie auch in Ringöfen, bei denen die Einzelkammer bald angeheizt, bald abgekühlt wird, der Kieselsäurestein kaum in Frage, während er im Schachtofen, Tunnelofen und auch im Drehrohrofen, wo an einer gegebenen Zone während langer Betriebsperioden immer ziemlich gleichmäßige Temperatur herrscht, die oben begründeten günstigen Eigenschaften ohne Nachteil entwickeln kann.

Der vorstehende Überblick zeigt, wie sehr ein so einfach scheinender Prozeß, wie das Kalkbrennen, eine große Anzahl von Einzelfragen enthält, die der wissenschaftlichen Behandlung zugänglich sind, die zwar zum Teil ziemlich weitgehend geklärt wurden, zum Teil aber auch noch sehr der Bearbeitung bedürfen. Im Interesse der Kalkindustrie ist zu wünschen, daß dieser Teil der Fragen recht bald befriedigende Aufklärung findet.

[A. 7.]

Zur Frage der Beschaffung von Sauerstoff für die Industrie.

Von Prof. Dr. GEORG KASSNER, Münster i. W.

(Eingeg. 19./1. 1925.)

Auf der Tagung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute zu Düsseldorf war am 29. 11. 1924 von Direktor Brüninghaus, Dortmund, ein Vortrag¹⁵⁾ gehalten worden, welcher die Gewinnung und Verwendung von sauerstoffangereicherter Luft im Hüttenbetrieb behandelt. Dieser Vortrag fand durch sein tiefes Eingehen auf die verschiedensten Zweige der Metallherstellung und Metallbearbeitung, durch die klare Darstellung der Anwendungsmöglichkeiten für Sauerstoff im Hüttenbetriebe, durch die zahlenmäßigen Belege und die instruktiven Kurventafeln und Schaubilder größte Aufmerksamkeit und den lebhaftesten Beifall der Versammlung. Der Redner erwähnte auch kurz den Bericht von F. W. Davis¹⁶⁾ über ein von amerikanischer Seite unternommenes Studium der Verwendung von Sauerstoff für metallurgische Zwecke, sowie den Ergänzungsbericht von T. Campbell Finlayson über eine im Frühjahr 1921 begonnene Arbeit „Über die Möglichkeit der Erzeugung billigen Sauerstoffs“. Über letztere war bereits in Nr. 44, Jahrg. 1924 von „Stahl und Eisen“ kurz berichtet worden.

Das große Interesse, welches, angeregt durch das Vorgehen der Amerikaner, anscheinend auch in den industriellen Kreisen Deutschlands für die Frage der Beschaffung und Verwendung von Sauerstoff erwacht ist, gibt mir Veranlassung, meine in der Diskussion zum Vortrage von A. Brüninghaus bereits kurz geäußerten Gedanken heute in erweiterter Form zu entwickeln und die dahingehörigen Tatsachen darzulegen.

¹⁴⁾ Wietzel, Z. anorg. u. allg. Ch. 116, 71 [1921]; dort auch die ältere Literatur, insbesondere Fenner.

¹⁵⁾ Z. ang. Ch. 38, 37 [1925].

¹⁶⁾ Ch. Met. Engl. 29, 264 [1923].

Der Bericht von Finlayson beschäftigt sich auch kurz mit dem von mir herrührenden Plumboxan-Verfahren²⁾. Er behandelt es zugleich mit dem Verfahren von Tessié du Motay und stellt es mit letzterem auf eine Stufe. Obwohl ja in beiden dieselbe Substanz, nämlich mangansaures Natrium, vorkommt, so sind doch die Eigenschaften der stofflichen Grundlagen beider Verfahren sehr verschieden. Während der Stoff des Verfahrens von T. du Motay nichts anderes ist als reines mangansaures Natrium, enthält der des Plumboxan-Verfahrens außerdem noch rund 60 % bleisaures Natrium. Dieser Bestandteil bewirkt die besonderen Eigenschaften und die Vorzüge des Plumboxans.

Wenn also in jenem Berichte das T. du Motay- und das Plumboxan-Verfahren zusammen behandelt und mit dem Urteil bedacht werden, daß die dabei benützten Reagenzien ihre Reaktionsfähigkeit bald einbüßen, weshalb diese Verfahren für den Großbetrieb zu teuer seien, so trifft diese Ansicht zwar für den Manganatprozeß von T. du Motay zu, nicht aber für das Plumboxan-Verfahren, auf dessen Vorzüge vor jenem ich wiederholt³⁾ hingewiesen habe.

Während das bloße Natriummanganat im Tessié-Prozeß in der Hitze weich wird, zusammensackt und damit seine Poren schließt, bleibt das Plumboxan, welches eine Verbindung oder feste Lösung von Natriummanganat mit Natriummetaplumbat ist, von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{MnO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{PbO}_3$, dauernd porös und büßt daher auch seine Reaktionsfähigkeit nicht ein, sofern es nicht zu hohen Temperaturen ausgesetzt und wesentlich über 600° erhitzt wird.

Der Betrieb des Plumboxan-Verfahrens findet zweckmäßig bei einer Temperatur von 500—550° statt, obwohl diese Substanz schon bei 375° Sauerstoff abgibt, wenn man sie bei dieser Temperatur mit langsam strömendem Dampf behandelt. Mit wachsender Temperatur steigen zwar die Ausbeuten an Sauerstoff, doch darf man nicht über 600° hinausgehen, wenn man die eiserne Apparatur schonen und wenn man bei der Regenerierung mit Luft reinen Stickstoff als Nebenprodukt erhalten will und aus andern Gründen mehr. Das Plumboxan-Verfahren ist nämlich ein Verfahren zur glatten Zerlegung der Luft, ein Umstand, auf den von anderer Seite bisher viel zu wenig geachtet worden ist, und der auch im Finlayson-Bericht anscheinend gar nicht berücksichtigt wurde, wenn überhaupt dort in Amerika eine nähere Kenntnis von dem Wesen dieses Verfahrens und seines Reaktionsmechanismus irgendwo gewonnen worden ist, was nach obiger Notiz sehr bezweifelt werden muß. Letzterer ist seinerzeit im Archiv der Pharmacie, Bd. 251, S. 596, näher von mir auseinandergesetzt und durch wissenschaftliche Tatsachen und Gründe gestützt worden. Aus ihnen ergibt sich, daß das Plumboxan-Verfahren kein Gleichgewichtsverfahren ist, wie alle bisher bekannten Verfahren der Sauerstoffherstellung, das physikalische Verfahren der Luftverflüssigung nicht ausgenommen, sondern ein katalytisches Verfahren. Die praktische Bedeutung dieses Umstandes wird jedem klar, der weiß, daß Gleichgewichtsvorgänge niemals vollständig verlaufen. Deswegen kann durch solche auch niemals die Luft derart glatt zerlegt werden, daß aus 100 cbm Luft beispielsweise rund 20 cbm reiner Sauerstoff und rund 80 cbm Stickstoff einschließ-

lich Argon erhalten werden. Es bleibt vielmehr bei allen solchen Verfahren immer ein mehr oder weniger großer Rest von Sauerstoff im Stickstoff, bei Brins Verfahren z. B. 10%, so daß also dort immer nur die Hälfte des Sauerstoffgehaltes der in ihm behandelten Luft gewonnen werden kann. Daher werden die nicht greifbaren Reste von Sauerstoff nicht nur umsonst und unnütz bei jenen Gleichgewichtsverfahren mit gereinigt, erwärmt oder abgekühlt oder komprimiert, sondern bewirken auch durch ihre Anwesenheit eine Wertverminderung oder die Wertlosigkeit des abgehenden Stickstoffs.

Ganz anders liegt die Sache bei dem katalytisch verlaufenden Plumboxan-Verfahren, welches meines Wissens überhaupt das erste Verfahren ist, mit dessen Hilfe es gelingt, die Luft glatt in Sauerstoff und Stickstoff zu zerlegen, so daß nicht ein Kubikmeter von ihr unnütz gereinigt und erhitzt zu werden braucht. Vor Brins Verfahren hat das Plumboxan-Verfahren auch noch das voraus, daß es bei einer 200—300° niedrigeren Temperatur, bei etwa 500°, betrieben werden kann, und daß seine wirksame Substanz dabei beständig gegenüber einer Luftsleere ist, während das Bariumsuperoxyd des Brinschen Prozesses unter diesen Verhältnissen Sauerstoff verliert.

Mit diesem Vorzug ist noch der verbunden, daß es gelingt, aus dem porösen Plumboxan durch den Einfluß eines Vakuums sämtliche von der Regenerierung verbliebenen Reste von Stickstoff abzusaugen, ehe man durch Einströmenlassen von Dampf den Sauerstoff abtreibt. Die nützliche Folge davon ist die verlustlose Gewinnung eines sehr reinen Sauerstoffes, der bis nahe an 100% Gehalt kommen kann. Wenn man nun aus Plumboxan den Sauerstoff mit Dampf abtreibt, von dem mit steigender Temperatur fallende Mengen erforderlich sind, so beobachtet man ein Absinken der Ausbeuten an Sauerstoff mit der Zeit, so daß es nicht vorteilhaft wäre, die Behandlung mit Dampf zu lange vorzunehmen. Wenn man die größten Stunden- oder Tagesausbeuten aus einer gegebenen Menge Plumboxan erzielen will, muß man deshalb die Phasen des Prozesses rasch aufeinander folgen lassen, und zwar etwa alle 5—10 Minuten. Während aber der Vorgang der Sauerstoffentbindung ein langsam laufender, mit fallenden Ausbeuten pro Minute ist, ist umgekehrt der Vorgang der Regenerierung ein sehr schnell vor sich gehender und vollständiger, so daß eben bei Beachtung der nötigen Erfordernisse und Vorsicht ein reiner Stickstoff zu erhalten ist.

Man wird daher in einem rationellen Betrieb nicht übermäßig viel Luft zur Regenerierung verwenden, sondern nur ebensoviel oder wenig mehr als das theoretische Quantum. Hat man z. B. mit Dampf in der einen Phase 5 cbm Sauerstoff abgetrieben, so wird man für die darauffolgende Phase der Regenerierung in der Regel nur rund 25 cbm Luft nötig haben, um bei der nächsten Dampfbehandlung wieder 5 cbm Sauerstoff zu erhalten.

Was von den durch das Plumboxan hindurchgeleiteten 25 cbm Luft nicht gebunden wird, ist lediglich Stickstoff, welcher nur bei zu schnellem Lufteinleiten und am Schlusse der Behandlung etwas Sauerstoff enthalten kann, oder auch dann, wenn die Arbeitstemperatur wesentlich über 550° herausgeht. Daß man ab und zu auch einmal eine etwas größere, also überschüssige Menge Luft behufs völliger Sauerstoffsättigung des Plumboxans bei der Regenerierung anwendet, erscheint wohl selbstverständlich. Es ist zweckmäßig, die Phase des Dampfeinleitens doppelt so lang zu wählen als die Regenerierung.

²⁾ Vgl. in Dinglers polytechn. J. 227 den Aufsatz „Über Gesichtspunkte für die industrielle Gewinnung von Sauerstoff und ein neues chemisches Verfahren für seine Erzeugung (Plumboxan-Verfahren)“, D. R. P. 233 383; Archiv d. Pharm. 251, 596.

³⁾ I. c.; auch Chem.-Ztg. 1913, S. 1101 u. 1210.

Die am Schlusse letzterer notwendige **E v a k u i e - r u n g**, welche am besten durch schnelle Verbindung des Plumboxan-Behälters mit einem hinreichend großen Vakuumkessel erfolgt, braucht nur etwa fünf Sekunden in Anspruch zu nehmen, denn fast im Augenblick sind dadurch alle Stickstoffreste aus dem schädlichen Raum und den Poren des Materials entfernt.

Der durch das Plumboxan gegangene sauerstoffhaltige, auf etwa 550° erhitzte Dampf kann ebenso wie der abziehende Stickstoff infolge seines Gehalts an Wärmeenergie in einem Rekuperator oder sonstigem **Wärmeaustauschapparat** zur **Wiedergewinnung** oder zur Wiedereinführung eines großen Teiles der in ihnen enthaltenen Wärme in den Apparat ausgenützt werden, wenn man nicht etwa diese heißen Reaktionsgase in Schlangenrohren oder Heizkörpern zum Heizen und Trocknen anderer Objekte verwenden will, ehe man die gekühlten Produkte Sauerstoff und Stickstoff je für sich in den zugehörigen Behältern auffängt.

Somit ist beim Plumboxan-Verfahren theoretisch eigentlich wenig mehr Wärme erforderlich, als zur Erzeugung des benötigten Dampfes, zur Deckung der Strahlungsverluste der Apparatur und der Verluste bei der Rekuperation der Reaktionsgase gebraucht wird. Die Luft ist vor Eintritt in den Apparat von **Kohlensäure** zu befreien, doch sind die Kosten hierfür geringer als bei der Erzeugung von flüssiger Luft, da eben im Plumboxan-Verfahren aller gereinigter Sauerstoff gewonnen wird, während im Gleichgewicht bei der flüssigen Luft mit dem abziehenden Stickstoff mehrere Prozent Sauerstoff (meist wohl bis acht) entweichen und somit verlorengehen, für die man also auch die **Reinigung** umsonst aufgewendet hat.

Um die bei der **Wiedergewinnung** der Wärme, der Rekuperation, in Betracht zu ziehenden Umstände und Unterschiede richtig zu bewerten, wird man sich vor Augen halten müssen, daß z. B. zur Erzeugung von je 1 cbm Sauerstoff erforderlich sind

- in Brins Bariumsuperoxyd-Verfahren wenigstens 10 cbm Luft,
- in Lindes und den übrigen physikalischen, auf Luftverflüssigung beruhenden Verfahren mindestens $7\frac{1}{2}$ cbm Luft, und
- im Plumboxan-Verfahren nur 5 cbm Luft, d. h. die theoretische Menge.

Dazu kommt, daß im Plumboxan-Verfahren die Wärmeenergie des Brennstoffs direkt auf die Reaktionsmasse und die Reaktionsgase, also die Luft, übertragen wird, und daß sie in Lindes Verfahren erst nach mehrfacher, verlustbringender Umformung, also indirekt zur Erzeugung der erforderlichen Kältegrade benutzt wird. Es ist auch im Plumboxan-Verfahren nach c) immer nur die Wärme von 5 cbm Luft zu rekuperieren, während im Kälteaustauschvorgange nach Lindes jedesmal wenigstens $7\frac{1}{2}$ cbm Luft rekuperiert werden müssen. Der im Plumboxan-Verfahren erforderliche Dampf kann bei zweckmäßiger Gestaltung des Systems und bei der Wahl der günstigsten Temperatur recht niedrig bemessen werden. Im übrigen ist sein Energieinhalt nach dem Durchgang durch das etwa 500° heiße Plumboxan erhöht statt vermindert und daher noch zur Ausnutzung auf mehrfache Weise geeignet. Die vorstehend auseinander gesetzten wesentlichen Bedingungen für einen glatten und wirtschaftlichen Betrieb des Plumboxan-Verfahrens fasste ich kurz noch einmal in folgenden Sätzen zusammen:

- Das Plumboxan muß in seiner ganzen Menge möglichst gleichmäßig auf der Reaktionstemperatur von $500 - 550^{\circ}$ erhalten werden;

daher erfolgt der Betrieb vorerst am besten mit röhrenförmigen Behältern oder Retorten, welche in Abhitzerräume, z. B. von Koksöfen u. dgl. hineingebaut werden und nicht in Öfen, welche zu groÙe Hitzeunterschiede aufweisen.

- Der mit Plumboxan gefüllte Behälterraum muß mit einem Vakuum verbunden werden können und wenigstens immer nach dem Regenerieren auf die Dauer von wenigen Sekunden dessen Einfluß unterworfen werden.
- Um das Vakuum am besten auszunutzen, darf der schädliche, nicht vom Plumboxan erfüllte Raum nicht zu groß sein.
- Luft und Dampf sind vor dem Zutritt zum Plumboxan von Kohlensäure zu befreien.
- Beim Regenerieren wird immer nur soviel Luft zum Plumboxan gelassen, als etwa dem fünfachen Volumen des vorher erzeugten Sauerstoffs entspricht. Ein Überschuss von Luft ist nicht erforderlich und auch unwirtschaftlich.
- Der auf diese Weise übriggebliebene Stickstoff wird bei Bedarf daran in einem besonderen Behälter aufgefangen, nachdem man zur völligen Beseitigung etwa noch vorhandener Sauerstoffreste ihn zweckmäßig noch durch einen, von dem übrigen Apparat abgetrennten Behälter mit Plumboxan hat gehen lassen, welches hierfür durch längeres Durchleiten von Dampf bei etwa 500° stets in einem sauerstoffhaltigen Zustande erhalten wird. Das Plumboxan ist nämlich nicht bloß eine Substanz zur Gewinnung von Sauerstoff, sondern in abgetriebenen Zustande auch eine solche zur Reinigung (und Gewinnung) von Stickstoff.
- Bei der anfangs mit der Zeit steil abfallenden Kurve der Sauerstoffausbeuten dürfen zur Erzielung größter Tagesproduktion immer nur die den Spitzen der Kurven entsprechenden Sauerstoffmengen abgefangen werden, d. h. es darf das Plumboxan in der Regel nicht länger als fünf bis höchstens zehn Minuten mit Dampf und etwa immer nur halb so lange mit Luft behandelt werden.
- Es sind Vorrichtungen für eine möglichst hochgradige Rekuperation oder Regenerierung der in den heißen Reaktionsgasen enthaltenen Wärme anzubringen.

[A. 11.]

Die elektrometrische Titration unter Verwendung von Chinhydron.

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Hochschule Weihenstephan.

Von Prof. Dr. H. NIKLAS und Dr. A. HOCK.

(Eingeg. 18.3. 1925.)

Die von Haber und Ruß¹⁾ vor über 20 Jahren gemachte Beobachtung, daß der metallische Wasserstoff der Platin-Wasserstoffelektrode durch Chinhydron ersetzbar ist, wurde vor ein paar Jahren durch die Arbeiten von Biilmann²⁾ und seiner Mitarbeiter so erweitert, daß die Wasserstoffionenkonzentrationsbestimmung auf elektrometrischem Wege in den verschiedensten Lösungsmitteln mit Chinhydron heute möglich ist. In alle dafür einschlägigen Gebiete der Wissenschaft ist diese vorteilhafte Bestimmungsmethode eingedrungen und verdrängt allmählich die alte Methode. Wenn auch das An-

¹⁾ Z. physik. Ch. 47, 305 [1904]. Int. M. f. Bodenkunde 1924, Heft 1/2.

²⁾ Ann. de Ch. 9, Serie Bd. 15 u. 16 [1921]. Int. M. f. Bodenkunde 1924, Heft 1/2.