Über die Aufschließung der „Rohsulfate“ bei der Darstellung des Radiums mit Calciumcarbid und Gemischen von Calciumcarbid und Calciumhydrid.

Von

E. EBLER und W. BENDER.

Wir beschrieben in einer früheren Abhandlung¹ ein Verfahren zur „autogenen Reduktion“ der „Rohsulfate“² mittels Calciumhydrid. Bei jenem Verfahren stand dem Vorteile der sehr rasch und ohne Zufuhr äußerer Wärme und mit den einfachsten Hilfsmitteln durchzuführenden Reduktion der verhältnismäßig hohe Preis des Calciumhydrids als Nachteil gegenüber, so daß das Verfahren im ökonomischen Sinne nur auf verhältnismäßig radiumreiche Rohsulfate angewendet werden kann. Wir haben am Schlusse jener Abhandlung Versuche mit Kohle als Reduktionsmittel in Aussicht gestellt. Diese Versuche wurden auch auf Calciumcarbid und auf autogen reduzierende Gemische von Calciumcarbid und Calciumhydrid ausgedehnt und sollen im nachstehenden beschrieben werden. Die Versuchsergebnisse bestätigen die früher ausgesprochene Vermutung, daß die vollständige Reduktion der Radiumsulfate enthaltenen Gemische eine Wirkung von Calciumdampf ist.

Infolge des relativ großen Bedarfes an Radiumsalzen und des immerhin beschränkten Vorkommens des Uranpecherzes spielen seit einiger Zeit die radiumarmen und silikatreichen Uran-Radiumerzvorkommen, insbesondere Torbernit, Autunit, Chalcolith und Carnotit eine wichtige Rolle als Ausgangsmaterialien für die Radiumgewinnung. Diese Erze sind ihrem geologischen Vorkommen nach in inniger Vermischung mit viel silikathaltigem Gestein zwar viel radiumärmer als die Pechblende, aber die sehr einfache bergmännische Gewinnung und die großen Mengen dieser Vorkommnisse (besonders von Tor-

¹ E. EBLER u. W. BENDER, *Z. anorg. Chem.* S3 (1913), 149. — Sitzungsber. d. Heidelberger Akademie der Wissenschaften. Abt. A. Jahrg. 1913. 18. Abhandlung 1913. — D.R.P. Nr. 274874.

² In der früheren Abhandlung finden sich auch Angaben über Gewinnung, Zusammensetzung und Verarbeitung von Rohsulfaten.

bernit, Autunit und Carnotit) bestimmen diese Uranerze zu den Ausgangsmaterialien der Radiumdarstellung der Zukunft. Der Schwierigkeiten, die bisher der allgemeinen Verarbeitung solcher Erze entgegenstehen, sind besonders zwei:

Erstens muß infolge des geringen Radiumgehaltes dieser Erze, der Erstaufschlußprozeß, als dessen Ergebnis das Radium in Form angereicherter „Rohsulfate“ zu erwarten ist, so einfach und billig und möglichst am Orte der Erzförderung ausführbar sein, daß der geringe Radiumgehalt auch die Kosten des Aufschleißverfahrens trägt, und zweitens müssen die Rohsulfat-Weiterverarbeitungsmethoden dem Umstande Rechnung tragen, daß infolge des großen Silikatgehaltes der Ausgangsmaterialien die Rohsulfate beträchtliche Mengen silikatische Verunreinigungen enthalten. Die Frage der zweckmäßigen Aufschließung radiumarmer silikathaltiger Erze soll in einer demnächst erscheinenden Arbeit behandelt werden. Die vorliegende Arbeit ist dem zweitgenannten Probleme, der Weiterbehandlung der aus solchen radiumarmen und silikatreichen Erzen resultierenden „Rohsulfate“ gewidmet; denn durch die im Abschnitte 2 und 3 dieser Abhandlung beschriebene Verwendung von Calciumcarbid, bzw. von Gemischen von Calciumcarbid und Calciumhydrid läßt sich nunmehr das Reduktionsverfahren auch auf radiumarme und stark durch silikatische Bestandteile verunreinigte „Rohsulfate“ anwenden.

1. Aufschlüsse mit Kohle.

Es ist auffallend, daß das nächstliegende Reduktionsmittel, die Kohle, bisher zum Aufschluß von Rohsulfaten noch nicht in größerem Maßstabe verwendet wurde, obwohl doch Bariumchlorid aus Bariumsulfat unter den verschiedenartigsten Bedingungen hergestellt werden kann. Es liegt dies wohl daran, daß man zur Reduktion mit Kohle sehr hohe Temperatur braucht und die Reduktion, je nach der verschiedenen Zusammensetzung der Sulfate, ganz verschieden vollständig verläuft. Wie weiter unten gezeigt wird, ist die Reduktion der Sulfate mit Kohle nur dann einigermaßen vollständig, wenn die Sulfate weitgehend gereinigt sind und im wesentlichen nur aus Bariumsulfat bestehen. Sind dagegen die Rohsulfate noch stark durch Kieselsäure oder durch Erzurückstände verunreinigt, so wird die Ausbeute an aufgeschlossenem Radium sehr verringert. Es liegt dies vermutlich daran, daß in dem Maße wie die Sulfate durch Kieselsäure oder Erzurückstände verdünnt sind, die Berührung der

zu reduzierenden Sulfateile mit der Kohle eine weniger innige wird und daß bei nicht extrem hoher Temperatur im wesentlichen nur der feste, die Sulfateilchen direkt berührende Kohlenstoff auf das Sulfat reduzierend wirkt.

Die Versuche sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Versuchs- be- zeichnung	Herkunft des Sulfats	Zusammensetzung	An- gewendetes Mischungs- verhältnis Rohsulfate	Zur Redukt. d. Schwefel- säure ber. Mischungs- verhältnis Rohsulfate	Ra-Ausbeute in Proz. v. Gesamt- Ra-Gehalt d. Aus- gangsmaterials
			Kohle	Kohle	
201/26	„Sulfatrück- stände“ aus vanadinhal- tigem Chal- kolith (Ferghana)	BaSO ₄ : 37.1 % SiO ₂ : 21.8 „ Ges.-H ₂ SO ₄ : 23.9 „ V ₂ O ₅ : 1.3 „ Ra: 3.23×10^{-8} „ neben Fe, Al, Ca	100 : 20	100 : 11.7	32 %
201/42, IIb	„Rohsulfate“	Wesentlich CaSO ₄	100 : 21	100 : 11.7	26 „
201/42, Ib	aus Carnotit (Kolorado)	neben klein. Meng. and. Sulfate u. SiO ₂ Ra: 3.3×10^{-60} % Ges.-H ₂ SO ₄ : 45 „	100 : 25	100 : 22.6	68 „

Das Ausgangsmaterial für die in der Tabelle unter Nr. 201/26 und 201/42, IIb verzeichneten Versuche ist eigentlich in dem zurzeit in der Technologie des Radiums und der Uranerze gebräuchlichen Sinne gar kein „Rohsulfat“, sondern ein radiumarmer, sulfathaltiger Erzurückstand, der noch keinerlei Anreicherung durchgemacht hatte. Er entstammt einem stark bariumsulfathaltigen, vanadin- und kupferhaltigen „Chalkolith“ aus Fergana (Turkestan) und resultierte aus dem rohen Erz lediglich durch erschöpfende Extraktion mit (roher, schwefelsäurehaltiger) Salzsäure zum Zwecke der Gewinnung des Vanadins, Urans und Kupfers.

Die Sulfate für Versuch 201/42, Ib entstammen einem etwa 2–3% Uran enthaltenden Carnotiterz aus Kolorado, und zwar waren sie aus diesem nach dem Rösten mit Chlornatrium, folgeweise Behandlung mit Wasser, Schwefelsäure, Umsetzen mit Soda und Fällung mit Schwefelsäure gewonnen.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß man die trockenen Rohsulfate innigst mit möglichst fein gepulverter Kohle mischte, das Gemisch in einen Tiegel fest einpreßte, zur Verhinderung der Oxydation durch den Luftsauerstoff mit einer Schicht

Kohle bedeckte und im bedeckten Tiegel etwa 4 Stunden auf Hellrotglut erhitzte.¹ Die Menge der Kohle war stets so berechnet, daß sie im Überschusse vorhanden war und im Sinne der Gleichung

sich Kohlenoxyd bilden konnte.

Nach dem Erkalten wurde die feinst gepulverte Masse baldmöglichst² in heiße verdünnte Salzsäure eingetragen und der entweichende Schwefelwasserstoff baldmöglichst³ durch Kochen entfernt. Bei Verwendung bleihaltiger Sulfate sorgt man zum Schluß durch geeignete Verdünnung, daß die Salzsäure etwa einfach normal wird und laugt mit solcher Salzsäure den bleibenden Rückstand erschöpfend aus. Es bleiben alsdann Bleisulfid und Kieselsäure unlöslich zurück, während Barium-, Radium-, Calcium- und Eisenchlorid in Lösung gehen. Waren die Sulfate ursprünglich frei von Blei, so nimmt man die erschöpfende Extraktion mit siedender etwa 5fach normaler Salzsäure vor, womit man rascher zum Ziele gelangt. Stets muß natürlich die Salzsäure vollständig frei von Schwefelsäure sein. In dem erhaltenen salzsauren Filtrat wurde das Radium bestimmt.

Die Radiumbestimmungen geschahen nach der Emanationsmethode in der von E. EBLER³ angegebenen Weise. — Ein zweckmäßiges Verfahren um das in den salzsauren Auszügen enthaltene Radium mittels Salzsäure als reines Radium-Bariumchlorid zu gewinnen, ist in der früheren Abhandlung⁴ ausführlich beschrieben worden.

Daß die in der obigen Tabelle enthaltenen Versuchsergebnisse nicht von zufälligen in der Erhitzung bedingten Umständen abhängen, ergibt sich aus einer Versuchsreihe bei der die beiden Arten von Sulfaten, die zur Verwendung kamen, im selben Feuer gleichzeitig erhitzt wurden, so daß also Unterschiede in der Temperatur

¹ Zum raschen und kontinuierlichen Durcharbeiten größerer Mengen Rohsulfate dürfte ein mechanischer Ofen am zweckmäßigsten sein.

² Um jede Rückoxydation der Sulfide an der Luft möglichst zu vermeiden.

³ *Zeitschr. angew. Chem.* 26 (1913), 658 u. „Chemiker-Kalender“ für 1914. 2. Bd. S. 364.

⁴ Sitzungsber. der Heidelberger Akademie der Wissenschaften. Mathem. Naturw. Kl. Abt. A. Jahrg. 1913. 18. Abhandlung, S. 7 und *Z. anorg. Chem.* 83 (1913), 153. — Vgl. auch E. EBLER u. W. BENDER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 46 (1913), 1571.

oder Erhitzungsdauer, die sich beim einzelnen Erhitzen kaum vermeiden lassen, nicht vorhanden waren; die hierfür in Betracht kommenden Versuche sind 201/42, Ib und 201/42, IIb in Tabelle 1.

Man sieht aus den Versuchen der Tabelle 1, daß die Ausbeute an aufgeschlossenem Radium von der Reinheit der Sulfate sehr abhängt und mithin Kohle kein geeignetes Reduktionsmittel für technische Rohsulfate und sulfathaltige Erzurückstände ist, sondern allenfalls nur für weitgehend gereinigtes und damit bis auf den Bariumgehalt der Erze angereichertes Barium-Radiumsulfat.

2. Calciumcarbidaufschlüsse.

Es wurde im vorhergehenden Abschnitt gezeigt, daß man zwar mit Kohle sulfathaltige Gemische reduzieren kann, daß jedoch die Reduktion nicht mit der für die Extraktion kleiner Radiummengen nötigen Vollständigkeit erfolgt, wenn die Sulfate Kieselsäure oder silikathaltige Erzurückstände enthalten. Im Calciumcarbid fanden wir ein sehr geeignetes Reduktionsmittel, mit dem sich bei höherer Temperatur auch stark kieselsäurehaltige Rohsulfate ebenso vollständig zu Sulfiden reduzieren lassen wie im wesentlichen nur aus Barium und Radium bestehende Sulfatgemische. Die Versuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Als Material für diese Versuche dienten dieselben Rohsulfate wie bei den Kohleaufschlüssen. Auch wurden die Versuche in derselben dort näher beschriebenen Weise vorgenommen.

Tabelle 2.

Versuchs- be- zeichnung	Herkunft der Sulfate	Zusammen- setzung	Angewendetes Mischungs- verhältnis Rohsulfate	Zur Reduktion der Schwefel- säure ber. Verhältnis Rohsulfate	Ra-Ausbeute in Proz. vom Ge- samt-Radium- Gehalte des Aus- gangsmaterials
			Calciumcarbid	Calciumcarbid	
201/31, I	„Sulfatrückst.“ aus vanadin- halt. Chalkolith (Ferghana)	vgl. Tabelle 1	100 : 120	100 : 62	83 %
201/31, II	do.	do.	100 : 50	100 : 62	85 „
201/42, IIa	do.	do.	100 : 112	100 : 109	82 „
201/42, Ib	Rohsulfate aus Carnotit (Kolorado)	do.	100 : 125	100 : 121	70 „
201/42, IIb	vgl. Tabelle 1	do.			26 „
201/42, Ib					68 „

Die den Sulfaten zuzumischenden Carbidmengen wurden stets so gewählt, daß das Calcium allein genügte die Reduktion zu bewirken im Sinne der Gleichung:

ohne damit sagen zu wollen, daß die Prozesse auch stöchiometrisch im Sinne dieser Gleichung verlaufen und sich keine Kohlenoxyde dabei bilden; es wurde aber immer die Abscheidung von sehr viel Kohlenstoff beobachtet.

Das Reaktionsgemisch stellt nach der Reaktion eine grauschwarze, zusammenhängende, leicht zerreibliche Masse dar, die, wenn die nach der obigen Gleichung berechnete Carbidmenge vorhanden war, keine Spur einer Sinterung oder eines Zusammenschmelzens zeigt. Verwendet man sehr viel weniger Calciumcarbid als die von der Gleichung geforderte Menge beträgt, so erhält man eine fest zusammengebackene, glasige Masse, die fest im Tiegel eingeschmolzen und schwierig weiter zu verarbeiten ist.

Auch hier wurde etwa 4 Stunden lang auf Rotglut erhitzt¹, nach dem Erkalten das Reaktionsgemisch in der oben beschriebenen Weise weiterbehandelt und im salzsauren Filtrat das Radium bestimmt.

Um alle zufälligen, durch die Verschiedenheit der Erhitzung bedingten Unterschiede auch hier auszuschalten, wurden wieder zwei Versuche mit verschiedenen Ausgangsmaterialien im selben Feuer zur selben Zeit erhitzt, nämlich 201/42, IIa und 201/42, Ia in Tabelle 2. Es zeigen sich hier keine wesentlichen Unterschiede in den Radiumausbeuten bei Verwendung verschieden zusammengesetzter Sulfate, sondern nur geringe Schwankungen, die durch äußere nicht immer ganz gleich zu gestaltende Umstände wie verschiedenartiges Pulvern, Mischen, Tiegelform, Auslaugen usw. bedingt sind.

Weiterhin befinden sich in Tabelle 2 die vorhin Tabelle 1 erwähnten Aufschlüsse mit Kohle 201/42 Ib und 201/42 IIb nochmals wieder, weil auch diese Aufschlüsse im selben Feuer unter denselben Bedingungen wie 201/42 Ib und 201/42 IIa ausgeführt sind und man daraus sieht, daß bei Verwendung von Kohle oder Carbid als Reduktionsmittel bei den reineren Barium-Radiumsulfaten die Ausbeute an aufgeschlossenem Radium gleich gut ist, während bei den kieselsäurereichen Rohsulfaten die Ausbeute an aufgeschlos-

¹ Auch für diese Art des Aufschlusses eignen sich für einen kontinuierlichen Großbetrieb mechanische Öfen.

senem Radium nur bei Verwendung von Calciumcarbid eine befriedigende ist. Wir ziehen daraus den Schluß, daß hierbei ebenso wie bei den früher beschriebenen¹ Reduktionen mit Calciumhydrid das Calcium in Dampfform reduzierend wirkt.

C. Calciumcarbid-Calciumhydridaufschlüsse.

Wie in der früheren Abhandlung¹ gezeigt wurde, verläuft die Reduktion der Sulfate mit Calciumhydrid je nach dem Reinheitsgrade der Sulfate mehr oder weniger heftig, unter mehr oder weniger großer Wärmeentwicklung, wobei sich die Reaktion bei Gegenwart gewisser Sulfate, wie z. B. Bleisulfat, zu explosionsartiger Heftigkeit steigern kann. Hingegen wurde gezeigt, daß Stoffe, die mit Calciumhydrid unter Wärmeverbrauch oder nicht reagieren wie z. B. Kieselsäure die Heftigkeit der Reaktion sehr abdämmen. Es ist nun zweckmäßig die Reaktion zwischen Calciumhydrid und Sulfat durch solche Mittel auf das gewünschte Maß einzuschränken, die ebenfalls aber unter Wärmeverbrauch die Sulfate reduzieren.

Ein solches Mittel ist das Calciumcarbid, von dem soeben gezeigt wurde, daß es dieselbe Wirkung hat wie Calciumhydrid, jedoch der Zufuhr von Wärme bedarf. Man nimmt dann die zur Reduktion nötige Gesamt-Calciummenge zum Teil als Hydrid, zum Teil als Carbid und bemißt die Menge des schwerer zugänglichen Hydrids nicht größer, als gerade zum autogenen Verlauf der Gesamtreaktion nötig ist.

Wieviel Calciumhydrid im speziellen Fall durch Carbid ersetzt werden kann, hängt natürlich ganz von der Zusammensetzung des Sulfatgemisches ab. Bei im wesentlichen nur Bariumsulfat enthaltenden Rohsulfaten kann man, wie unten in Tabelle 3, Versuch 201/45, II zeigt, bis 75% des Hydrids durch die äquivalente Menge Carbid ersetzen. Bei den weniger reinen Rohsulfaten wird die zusetzbare Menge Carbid in dem Maße, wie der Bariumgehalt ab- und der Gehalt an anderen Stoffen zunimmt, immer kleiner.

Wir dachten daran, bei Sulfatgemischen der letzteren Art die Reaktionsfähigkeit mit Calciumcarbid bzw. Calciumhydrid dadurch zu vergrößern, daß wir ihnen absichtlich andere Sulfate, von denen bekannt war, daß sie mit Calciumhydrid sehr heftig reagieren², zumischten.

¹ *Z. anorg. Chem.* 83 (1913), 149. — Sitzungsber. der Heidelberger Akademie der Wissenschaften. Mathem.-Naturw. Kl. Abt. A. Jahrg. 1913. 18. Abhandlung.

² Vgl. E. EBLER u. K. HERRDEGEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 46 (1913), 2264.

Wir gingen sogar soweit, den mit der theoretischen Menge Carbid gemischten Sulfaten nur zum Zwecke einer Innenheizung Gemische von Aluminiumsulfat und Calciumhydrid zuzumischen. Die Versuche 201/39, I; 201/40, V und 201/39, IV der Tabelle 4 zeigen, daß dieser Weg prinzipiell gangbar ist, daß jedoch zur Erzielung eines einigermaßen vollständigen Aufschlusses der Bedarf an Hydrid auf diese Weise kaum kleiner wird, als wenn man einfach Carbid-quoten durch Hydrid ersetzt. Auch macht sich natürlich bei diesen Versuchen infolge der Notwendigkeit einer größeren Sulfatmenge eine Unvollständigkeit der Reduktion im Sinken der Menge aufgeschlossenen Radiums viel mehr bemerkbar. Ein Nachteil speziell eines Aluminiumsulfatzusatzes ist sicher auch die Bildung von Korund, der der späteren Pulverisierung der Masse infolge seiner Härte große Schwierigkeiten entgegengesetzt und die Vollständigkeit der nachherigen Extraktion mit Salzsäure ungünstig beeinflusst.

Die umstehenden Tabellen 3 und 4 enthalten einige Versuchsergebnisse.

Tabelle 3.

Versuchs- be- zeichnung	Herkunft des Sulfats	Zusammen- setzung	Angewendetes Mischungs- verhältnis Calciumhydrid: Calciumcarbid	Äußerer Verlauf der Reaktion	Ra-Ausbeute in Proz. d. Ra- Gehaltes des Ausgangs- materials
201/40, II	„Sulfatrückst.“ aus vanadin- halt. Chalkolith (Ferghana)	vgl. Tabelle 1	50 : 50	sehr mäßig	25
201/41, III	do.	do.	75 : 25	mäßig	57
201/46, IV	do.	do.	75 : 25	mäßig gut	64
201/45, IIb	„Rohsulfate“ aus Carnotit (Kolorado)	do.	25 : 75	sehr gut	60

Tabelle 4.

Versuchs- be- zeichnung	Herkunft des Sulfats	Zusammen- setzung	Menge d. verw. Heizgemisch. i. Proz. d. Aus- gangsmaterials auf H ₂ SO ₄ ber.	Äußerer Verlauf der Reaktion	Ra-Ausbeute in Proz. d. Ra- Gehaltes des Ausgangs- materials
201/39, I	„Sulfatrückst.“ aus vanadin- halt. Chalkolith (Ferghana)	vgl. Tabelle 1	52	gut	50
201/40, V	do.	do.	52	sehr gut	56
201/39, IV	do.	do.	70	gut	60

Als Ausgangsmaterialien zu den in Tabelle 3 und 4 zusammengestellten Versuchen wurden wieder die in Abschnitt 1. dieser Abhandlung beschriebenen Rohsulfate verwendet. Die Ausführung der autogenen Reduktionen und die Weiterbehandlung der Reaktionsmassen geschah ebenso wie bei der Aufschließung mit Calciumhydrid, nur wurden in den salzsauren Filtraten ebenso wie in Abschnitt 1. und 2. das Radium direkt bestimmt ohne vorher, wie es bei den Hydridaufschlüssen geschah, das Barium-Radiumchlorid zu gewinnen.

Auch hier ging die Reduktion sehr rasch vor sich und war immer innerhalb einiger Minuten beendet. Bezüglich der Carbidge- und Hydridmenge war bei sämtlichen Versuchen ein kleiner Überschuß über die berechnete Menge an Calcium vorhanden; zur Vermeidung der Rückoxydation der obersten Schicht beim Erkalten diente eine dünne Lage Calciumcarbid.

In Tabelle 3 aus Versuch 201/41 III, ist deutlich ersichtlich, wie die Ausbeute an aufgeschlossenem Radium steigt, wenn man bei äußerlich schwachem autogenen Verlauf der Reaktion Calciumcarbid durch Calciumhydrid ersetzt.

Welch großen Einfluß auf die Vollständigkeit der Reduktion die Gesamtmenge der Reaktionsmasse ausübt, zeigt ein Vergleich von Versuch 201/41, III und 201/46, IV in Tabelle 3. Versuch 201/46, IV unterscheidet sich von dem andern nur dadurch, daß bei ihm eine 5mal größere Menge reduziert wurde als in Versuch 201/41, III, und daß zur wenigstens teilweisen Beseitigung der Abkühlung von außen (die natürlich um so größer ist, je kleiner die verwendete Menge ist) der Tiegel etwas vorgewärmt wurde.

Das gleiche Verhalten zeigen die in Tabelle 4 erwähnten Versuche 201/39, I und 201/40, V, von denen der ersterwähnte Versuch nur mit $\frac{1}{5}$ der Gesamtmasse des letzterwähnten Versuchs ausgeführt wurde. Die in Tabelle 4 enthaltenen Versuche 201/39, I und 201/39, IV unterscheiden sich durch die Menge des zugemischten „Heizgemisches“ Aluminiumsulfat-Calciumhydrid im zur Reduktion stöchiometrisch notwendigen Verhältnis.

Gelegentlich einiger in größeren Mengen (bis zu Chargen von 50 kg) durchgeführten autogenen Reduktionen mit Gemischen von Calciumcarbid und Calciumhydrid zeigte sich, daß die Ausbeuten an aufgeschlossenem Radium in dem Maße, als die Gesamtreaktionsmasse größer wird, stets bessere werden. Es steht dies im Ein-

klänge mit denselben Erfahrungen bei aluminothermischen Prozessen. Bei den Versuchen mit großen Chargen zeigte sich weiterhin, daß man — offenbar infolge besserer Ausnutzung der Wärme — in dem Maße, als die Gesamtreaktionsmasse vergrößert wird, bei gleicher Ausbeute mit einem kleineren Mengenverhältnis $\frac{\text{Calciumhydrid}}{\text{Calciumcarbid}}$ die selbsttätig verlaufende Reaktion durchführen kann.

Wegen dieses Einflusses der Gesamt-Reaktionsmasse auf die Ausbeute muß man die in dieser Abhandlung an kleineren Mengen gewonnenen Ausbeute-Angaben als Minimal-Ausbeuten betrachten.

Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juni 1914.