

Tiegel blieben 0.0038 g unlöslicher Rückstand (etwa 1% des Nitrosats, offenbar aus den unlöslichen Bestandteilen des Roh-Kautschuks herrührend), es ist also ein Verlust von 0.0015 g eingetreten, das sind etwa 0.5% des Nitrosats.

7. Versuch: Weitere Einwirkung von  $N_2O_4$ -Lösung bei niedriger Temperatur.

Eine Probe des Nitrosats wurde 8 Stdn. mit einem Überschuß von  $N_2O_4$ -Lösung in einer Kochsalz-Eis-Mischung stehen gelassen. Nach dieser Zeit war die Substanz in Aceton ebenso unlöslich wie vorher.

8. Versuch:

Weitere Einwirkung von  $N_2O_4$ -Lösung bei Zimmertemperatur.

Eine andere Probe des Nitrosats wurde 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Überschuß von  $N_2O_4$ -Lösung stehen gelassen. Nach dieser Zeit war das Produkt in Aceton sehr leicht löslich geworden, ebenso löste es sich nun in verd. Ammoniak und verd. Natronlauge.

9. Versuch: Verhalten des bei Versuch 8 entstandenen Nitrosats beim Kochen mit Aceton.

Eine Probe des bei Versuch 8 entstandenen Nitrosats wurde in Aceton gelöst und  $2\frac{1}{2}$  Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler in Stickstoff-Atmosphäre gekocht. Der durchgeleitete Stickstoff wurde in Barytwasser geleitet und das ausgefällte  $BaCO_3$  als  $BaSO_4$  gewogen. Es wurden 0.021 g  $BaSO_4$  erhalten. Angewandt waren 0.2730 g Nitrosat. Es sind also etwa 10% der theoretisch möglichen Menge  $CO_2$  abgespalten worden (wenn angenommen wird, daß 1 Mol. Nitrosat 1 Mol.  $CO_2$  abspalten kann).

---

**455. Wilhelm Strecker und Werner Ebert: Über Tellurstickstoff.**

(Eingegangen am 13. Oktober 1925.)

Tellurstickstoff ist zuerst von R. Metzner<sup>1)</sup> dargestellt worden gelegentlich seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniak auf Tellurtetrachlorid. Bei 200–250° wurde geschmolzenes Tellurtetrachlorid im Verlauf von 48 Stdn. zu Tellur reduziert, bei 0° entstand ebenfalls nach längerer Zeit ein Additionsprodukt, das er mit der Formel  $TeCl_4 + 3NH_3$  belegte. Bei –15° und mit flüssigem Ammoniak kam Metzner schließlich zu einem explosiven Produkt. Von zehn Versuchen zur Darstellung dieses Präparates endeten nur zwei nicht durch Explosion und lieferten eine schön citronengelbe Substanz, die durch Waschen mit Wasser vom Chlorammonium befreit und im Vakuum getrocknet wurde. Bei der Analyse ergab sie rund 10% Stickstoff und 90% Tellur, so daß ihr eine dem Selenstickstoff entsprechende Zusammensetzung und demgemäß die Formel  $TeN$  zugeschrieben wurde. Auch Damiens<sup>2)</sup> hat bei Behandlung von Tellurtetrajodid mit flüssigem Ammoniak ein hoch-explosives, gelbes Produkt erhalten, von dem er die Vermutung ausspricht, daß es mit dem von Metzner beschriebenen Tellurstickstoff identisch sei, das er aber nicht eingehender untersucht hat.

<sup>1)</sup> A. ch. [7] 15, 257–263 [1898].

<sup>2)</sup> A. ch. [9] 19, 74–76 [1923].

Da es früher dem einen von uns in Gemeinschaft mit L. Claus gelungen war, Selenstickstoff durch Einleiten von Ammoniak in Lösungen von Selen-tetrabromid leicht und sicher darzustellen<sup>3)</sup>, so suchten wir dieses Verfahren auf die Darstellung des Tellurstickstoffs zu übertragen und leiteten Ammoniak, das über Kali getrocknet war, in Lösungen von Tellurtetrachlorid oder Tellurtetrabromid in Äther ein. Aus diesen Lösungen fiel dann ein gelblich-weißer Niederschlag aus, der allmählich rein weiß wurde, während Tellurtetrabromid, das in Benzol suspendiert war, zuerst sich orange-rot färbte, dann abbläute und schließlich ebenfalls weiße Farbe annahm. Die Analysen ergaben, daß die so erhaltenen, ganz harmlosen Produkte Gemische waren aus 1 Mol. Tellurdioxyd oder Tellurtrioxyd mit 4 Mol. Ammoniumsalz. Entstanden waren diese Produkte dadurch, daß die kleinen Mengen Feuchtigkeit, die dem mit Kali getrockneten Ammoniak-Gas noch anhaften, störend in die Reaktion eingegriffen hatten; denn nur von dem allmählich beim Einleiten eingebrachten Wasser konnte der Sauerstoff-Gehalt der erhaltenen Produkte herrühren. Zur Beseitigung dieser Wasserspuren wurde dann bei weiteren Versuchen das über Kali getrocknete Ammoniak noch über Natrium kondensiert, und das vom Natrium abdunstende Gas in die ätherische Tellurhalogenid-Lösung geleitet. Auch hierbei entstand kein explosives Produkt.

Ließ man das Lösungsmittel weg und leitete das über Natrium getrocknete Ammoniak direkt auf frisch dargestelltes und auf 0° gekühltes Tellurtetrachlorid bei einer Versuchsanordnung, die es gestattete, die Aufnahme des Ammoniaks wägend zu verfolgen, so ergab sich, daß auf 1 Mol. Tellurtetrachlorid fast 6 Mol. Ammoniak aufgenommen wurden und wahrscheinlich eine Verbindung  $\text{TeCl}_4 + 6 \text{NH}_3$  resultierte, während Metzner der allerdings geschmolzenes Tellurtetrachlorid und nicht fein zerteiltes verwendet hatte, nur die Aufnahme von 3 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Tellurtetrachlorid hatte beobachten können. Beim Stehen an der Luft nimmt die Substanz Feuchtigkeit auf und wird weiß. Im Verlauf von drei Wochen erfolgte eine Gewichtszunahme von etwa 4%, und Halogen- und Ammoniak-Bestimmungen gaben etwa dieselben Werte wie bei den Produkten, die durch Einleiten von kali-trocknem Ammoniak in die Tellurhalogenid-Lösungen dargestellt worden waren.

Kühlte man bei diesen Versuchen das Tellurhalogenid bis auf  $-80^\circ$  mit Kohlendioxyd-Äther-Mischung, so daß sich das Ammoniak über dem Halogenid kondensierte, so entstand ein Reaktionsgemisch, in dem neben weißen und hellgelben Teilchen auch dunkler gelbe, zusammengeballte Anteile zu beobachten waren, die, wenn man sie isolierte und auf dem Spatel erhitzte, detonierten. Sie konnten aber nicht durch Wasser von dem beigemengten Ammoniumsalz befreit werden, da sie im Gegensatz zu den Angaben von Metzner bei Berührung mit Wasser sofort weiß wurden und ihre explosiven Eigenschaften verloren.

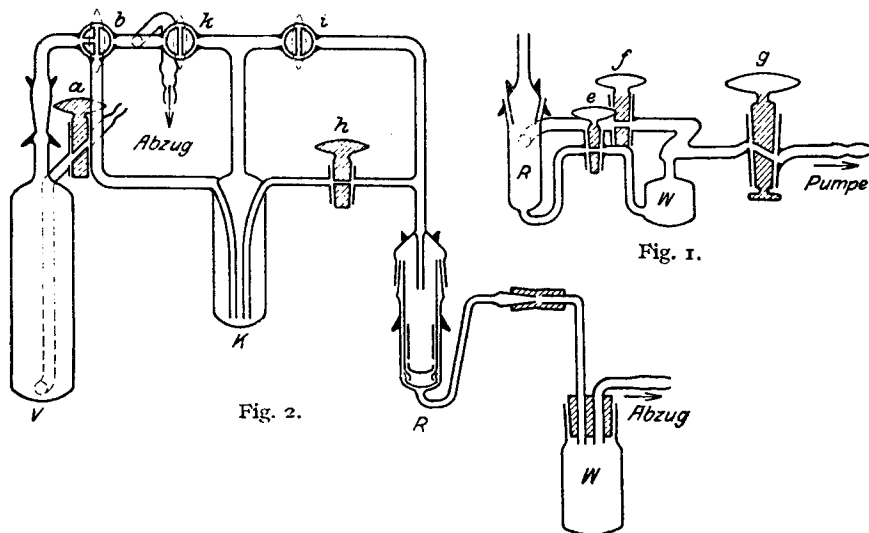
Nachdem sich so ergeben hatte, daß Versuche mit Lösungen der Tellurhalogenide nicht zum Ziel führten, und daß ferner das mit trockenem Tellurhalogenid erhaltene Produkt gegen Wasser nicht beständig sei, so wurde nun ein Apparat konstruiert, in dem das trockne Halogenid unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit flüssigem Ammoniak umgesetzt werden

<sup>3)</sup> B. 56, 362 [1923].

konnte. Ferner gestattete der Apparat ein erschöpfendes Durchspülen des breigen Reaktionsproduktes und somit auch eine möglichst vollständige Extraktion der bei der Umsetzung gebildeten Ammoniumsalze, die ja in flüssigem Ammoniak mehr oder weniger löslich sind.

Dieser Apparat, der in Fig. 1 skizziert ist, bestand aus einem Reaktionsgefäß *R*, in dem über dem Tellurhalogenid, das sich in einer Soxhlet-Hülse befand, trocknes Ammoniak kondensiert werden konnte. Nach erfolgter Umsetzung wurde dieses dann durch das Rohr mit dem Hahn *e* in das Gefäß *W* gedrückt, von wo es von dem aus dem Reaktionsgemisch herausgelösten Ammoniumsalz durch das Rohr mit dem Hahn *f* wieder in das Gefäß *R* abdestilliert werden konnte. Hatte es sich hier wieder mit Ammoniumsalz gesättigt, so wurde es wieder flüssig in das Gefäß *W* befördert und wiederholte diesen Kreislauf so lange, bis eine vollkommene Extraktion des Reaktionsproduktes anzunehmen war.

Das Präparat, das man nach 5–6-maliger Extraktion erhielt, war im trocknen Zustand rein tiefgelb gefärbt und zeigte dauernd einen starken Geruch nach Ammoniak. Es bestand aus amorphen Bröckchen, die beim Erhitzen, durch Schlag oder beim Betupfen mit Brom oder Schwefelsäure, sowie beim Einwerfen in ein mit Chlorgas gefülltes Reagenrohr heftig explodierten. Bei der Berührung mit Wasser verloren sie ihren explosiven Charakter. Das Wasser enthielt dann Halogen, Ammoniak und etwas Tellur, während das weiß gewordene Pulver vorwiegend aus Tellur bestand neben wenig Halogen und Ammoniak.



Der Halogen-Gehalt konnte entweder von Ammoniumhalogenid herühren, das dem Tellurstickstoff noch beigemischt war, oder es konnte sich eine aus Tellur, Stickstoff und Halogen bestehende Verbindung gebildet haben, die in Ammoniak unlöslich und daher durch die Extraktion nicht zu entfernen war. Nun zeigten aber Versuche über die Löslichkeit der drei Ammoniumhalogenide in flüssigem Ammoniak, daß die molekulare Löslichkeit beim Ammoniumbromid 3-mal, beim Jodid 10-mal so groß war als beim Chlorid. Trotzdem entstanden aber aus Tellurtetrabromid und Tellurtetraiodid Produkte mit analogem Halogen-Gehalt, die in Aussehen und Eigen-

schaften völlig der aus dem Chlorid gewonnenen Substanz glichen. Es war somit anzunehmen, daß das Halogen von einer in Ammoniak unlöslichen Tellurverbindung herstamme, und es ergab sich die Notwendigkeit, die quantitative Zusammensetzung des Präparats festzustellen, um zu ermitteln, ob der halogen-haltige Anteil nur wie beim Selenstickstoff eine geringfügige Verunreinigung sei oder ein wesentlicher Bestandteil. Der einfachen direkten Analyse stellten sich aber erhebliche Schwierigkeiten in den Weg, einerseits der explosive Charakter des Stoffes, der schon beim Einwiegen in das Analysengefäß häufig detonierte, andererseits die leichte Abgabe von Ammoniak, die die Stickstoff-Bestimmung unsicher machte. So mußte man danach trachten, die Darstellung des Präparates so zu gestalten, daß der ganze Verlauf der Reaktion messend zu verfolgen war, und daß das Endprodukt womöglich noch einer direkten Analyse unterworfen werden konnte. Zu diesem Zweck mußte man gewogene Mengen Tellurhalogenid mit flüssigem Ammoniak umsetzen, das Endprodukt der Reaktion mußte gewogen werden, und ebenso mußte die Menge der als Nebenprodukt entstehenden Ammoniumsalze ermittelt werden.

Im Laufe der Bemühungen, eine Versuchsanordnung zu schaffen, die allen diesen Anforderungen gerecht werden konnte, ergab sich zunächst, daß der Druck auf den Verlauf der Reaktion gar keinen Einfluß hat, ferner daß bei der Temperatur von  $-15^{\circ}$ , die Metzner eingehalten hat, und die einen Druck von etwa 3 Atmosphären im Apparat bedingte, die Umsetzung nicht anders erfolgte als bei einer Temperatur von etwa  $-70^{\circ}$ , die ein Arbeiten unter Atmosphärendruck gestattete. Weiter zeigte sich, daß es vorteilhafter sei, flüssiges Ammoniak direkt auf das Tellurhalogenid aufzutropfen zu lassen, als das gasförmig zugeführte Ammoniak über dem Halogenid zu kondensieren. Schließlich gelang es, eine Filtriervorrichtung herzustellen, die es ermöglichte, das aus gewogenen Mengen Tellurhalogenid und Ammoniak entstandene Produkt mit beliebigen Mengen flüssigen Ammoniaks zu waschen und nach dem Verdunsten dieses Ammoniaks das darin gelöste Ammoniumsalz zu bestimmen.

Mit dieser Versuchsanordnung erhielt man Werte, aus denen sich die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes berechnen ließ. Zunächst war der Tellur-Gehalt gleich dem Tellur-Gehalt des eingewogenen Halogenids, da in den Ammoniak-Auszügen niemals eine Spur Tellur gefunden wurde.

Der Halogen-Gehalt mußte gleich sein dem Halogen-Gehalt der eingewogenen Substanz, vermindert um die Halogen-Menge, die in dem durch das Ammoniak ausgewaschenen Ammoniumsalz enthalten war. Der Stickstoff-Gehalt ergab sich dann aus der Differenz gegen 100%.

Selbstverständlich wurde versucht, von den auf diesem Wege erhaltenen Präparaten auch direkte Analysen auszuführen, was aber nicht immer gelang. Mit der wachsenden Reinheit der Substanz steigt auch ihre Empfindlichkeit gegen mechanische Einflüsse, und ein erschöpfend ausgewaschenes, gut getrocknetes Präparat explodiert schon, wenn ein Gewicht von 20 g aus 1 cm Höhe darauf fallen gelassen wird, während Knallquecksilber unter dieser Bedingung erst bei einer Fallhöhe von etwa 80 cm zur Explosion kommt. Es war deshalb recht schwer, die zur Analyse erforderliche Substanzmenge aus dem Reaktionsgefäß herauszubringen und abzuwägen, da auch schon eine sehr geringe Reibung genügte, um eine Explosion herbeizuführen. Eben-

so war die Auflösung der Substanz in Säure oder ihre Zersetzung mit Lauge erst nach tagelangem Verweilen in feuchter Atmosphäre möglich, da direkte Berührung mit Wasser gelegentlich eine Detonation veranlaßte. Trotzdem ist es schließlich gelungen, eine Reihe von Analysen durchzuführen, deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Bei den ersten sechs Analysen war das Tellurtetrabromid das Ausgangsmaterial, bei den beiden letzten das Tellurtetrajodid.

№	Gefunden						Berechnet			
	I. Direkte Analyse			II. Indirekte Analyse			III. a % Ammoniumsals und 100-a % TeN			
	Te	N	Hal.	Te	N	Hal.	a	Te	N	Hal.
1	—	—	—	78.07	9.02	12.91	15.82	75.84	10.59	12.91
2	—	11.45	9.97	78.68	12.53	8.79	12.21	79.10	10.44	9.97
3	—	—	—	79.68	11.79	8.53	10.46	80.68	10.36	8.53
4	78.56	12.01	8.71	78.93	12.71	8.36	10.68	80.48	10.37	8.71
5	—	11.27	5.84	83.18	11.61	5.21	7.16	83.65	10.21	5.84
6	—	11.99	9.56	78.30	12.48	9.22	11.72	79.54	10.42	9.56
7	—	12.14	10.65	78.01	12.36	9.63	12.16	79.14	9.87	10.65
8	—	12.68	11.12	75.79	13.58	10.63	12.70	78.66	9.87	11.12

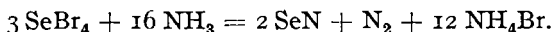
№	Berechnet				Berechnet			
	IV. a % $\text{Te}_3\text{N}_2\text{Hal}_6$ und 100-a % $\text{Te}_3\text{N}_4$				V. a % Ammoniumsals und 100-a % $\text{Te}_3\text{N}_4$			
	a	Te	N	Hal.	a	Te	N	Hal.
1	23.95	76.61	10.47	12.91	15.82	73.42	13.02	12.91
2	18.50	79.04	10.99	9.97	12.21	76.57	12.97	9.97
3	15.84	80.21	11.25	8.53	10.46	78.10	12.94	8.53
4	16.17	80.07	11.22	8.71	10.68	77.91	12.94	8.71
5	10.84	82.43	11.73	5.84	7.16	80.98	12.89	5.84
6	17.75	79.37	11.07	9.56	11.72	77.00	12.96	9.56
7	16.39	78.27	11.07	10.65	12.16	76.61	12.40	10.65
8	17.12	77.88	11.00	11.12	12.70	76.14	12.39	11.12

Um zu einer Deutung dieser Ergebnisse, aus denen sich eine Formel für eine einfache einheitliche Verbindung nicht errechnen läßt, zu kommen, sind den Werten der direkten und indirekten Analyse in Spalte I und II berechnete Werte in Spalte III, IV und V gegenübergestellt.

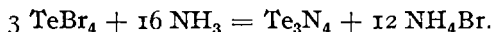
Es bestand die Möglichkeit, daß das analysierte Produkt sich zusammensetzte aus der von Metzner angenommenen Verbindung  $\text{TeN}$  und aus Ammoniumsals, das mit Ammoniak noch nicht völlig ausgewaschen war. Für ein solches Gemisch ist aus dem Halogen-Wert, der Gehalt an Ammoniumsals berechnet (a), daneben sind dann die für das Gemisch berechneten Werte der einzelnen Bestandteile eingesetzt. Die gleiche Berechnungsweise ist auch bei der Berechnung der Gemische in Spalte IV und V benutzt worden, sodaß natürlich alle benutzten Halogen-Werte mit den Analysenwerten übereinstimmen. Der Halogen-Wert von Versuch 1 dürfte infolge von Verlust an ausgewaschenem Ammoniumsals etwas zu hoch sein.

Wenn auch durch die Analysenzahlen nicht völlig ausgeschlossen ist, daß das erhaltene Produkt aus einer Verbindung  $\text{TeN}$ , gemischt mit Ammoniumsalz, bestehe, so sprechen doch eine Reihe anderer Gründe gegen diese Annahme. Zunächst müßte nach dieser Berechnung der Gehalt an Ammoniumsalz im Mittel etwa 11% betragen. Es ist aber nicht wahrscheinlich, daß das Produkt bei einer so starken Verunreinigung die an ihm beobachtete Explosionsneigung und Explosivkraft besäße, da diese Eigenschaften gerade schon durch geringe Beimengungen fremder Substanzen herabgesetzt werden. Außerdem ist kaum anzunehmen, daß die zur Extraktion verwendeten Mengen von 500–1000 ccm flüssigen Ammoniaks soviel Ammoniumsalz zurückgelassen hätten, da im höchsten Falle 23 ccm Ammoniak theoretisch erforderlich waren, um das gesamte Halogen des Ausgangsmaterials als Ammoniumsalz zu lösen.

Ferner spricht aber auch der Reaktionsverlauf gegen die Bildung einer Verbindung mit einer dem Selenstickstoff analogen Formel. Bei der Bildung des Selenstickstoffs tritt ein Zerfall des Ammoniaks ein, und auf Grund der gemessenen Stickstoff-Entwicklung wurde die Bildungsgleichung aufgestellt.

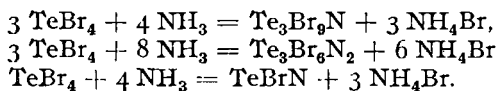


Bei der Reaktion zwischen Tellurhalogenid und Ammoniak hat sich bei allen unseren Versuchen niemals eine Gasentwicklung gezeigt; ebenso wenig haben Damiens und Metzner eine solche beobachtet. Wenn aber eine Stickstoff-Entwicklung bei der Bildung von Tellurstickstoff nicht eintritt, so kann diesem auch nicht die von Metzner angenommene Formel  $\text{TeN}$  zukommen, sondern er ist als ein Ammoniak-Derivat aufzufassen, das durch eine Substitutionsreaktion entstanden ist, für die als einfachste folgende Gleichung in Betracht käme:



Diese Gleichung stimmt auch damit überein, daß bei der quantitativen Verfolgung der Reaktion zwischen Tellurhalogenid und Ammoniak außer dem explosiven Reaktionsprodukt nur noch Ammoniumsalz, aber kein anderes Nebenprodukt nachgewiesen werden konnte, und daß alles im Ausgangsmaterial enthaltene Halogen, soweit es nicht im Reaktionsprodukt festgehalten wurde, in Form von Ammoniumsalz sich wieder fand, wenn das zur Extraktion verwendete flüssige Ammoniak verdunstet wurde.

Die Reaktion wäre somit als eine Ammonolyse aufzufassen, und damit ließe sich auch der Halogen-Gehalt des Reaktionsproduktes erklären. Ebenso wie die Hydrolyse meist nicht zu den Endprodukten führt, sondern bei dem basischen System stehen bleibt, so werden auch bei der Ammonolyse die ammoniak-basischen Salze als den basischen Salzen entsprechende Zwischenstufen beobachtet. Es könnte daher auch hier ein Teil des Tellurhalogenids zu ammoniak-basischem Salz umgesetzt werden, entsprechend den Gleichungen:



Ferner besteht die Möglichkeit, daß sich diese Reaktionen, ähnlich wie es bei der Hydrolyse geschieht, in wechselnder Weise überlagern, wodurch verständlich wird, daß bei dem Reaktionsprodukt eine wechselnde Zusammen-

setzung gefunden wurde. Ähnliche Beobachtungen hat Franklin<sup>4)</sup> gemacht, der aus Schwermetallsalzen und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak nicht nur die Nitride, sondern auch die ammoniak-basischen Salze dieser Metalle darstellte und beim Antimontrijodid ein Produkt erhielt, dessen Zusammensetzung zwischen der eines ammoniak-basischen Salzes und eines Nitrids liegt, das also als ein Analogon zu dem hier erhaltenen Tellurstickstoff angesehen werden kann.

Dieser Tellurstickstoff wäre demnach ein Gemisch aus dem Tellurnitrid  $\text{Te}_3\text{N}_4$  und ammoniak-basischem Salz. In der Tabelle auf S. 2531 sind in der Spalte IV Werte für ein solches Gemisch berechnet, und zwar ist von den möglichen Salzen nur eines von mittlerer Zusammensetzung  $\text{Te}_3\text{Hal}_6\text{N}_2$  angenommen worden. Beim Vergleich dieser Zahlen mit den gefundenen Werten ergeben sich bei den Stickstoff-Analysen folgende Abweichungen:

—1.45   +0.46   +0.52   +0.79   —0.46   +0.92   +1.07   +1.68.

Die gefundenen Tellur-Werte sind dagegen meist kleiner als die berechneten:

+1.46   —0.36   —0.53   —1.51   +0.75   —1.07   —0.26   —2.09.

Daß die berechneten Halogen-Werte mit den direkt gefundenen übereinstimmen, ist, wie schon erwähnt, in der Art der Berechnung begründet. Da nicht anzunehmen ist, daß in dem Reaktionsprodukt nur das angenommene ammoniak-basische Salz allein vorliegen wird, so ist eine bessere Übereinstimmung in den Tellur- und Stickstoff-Werten kaum zu erwarten.

Auch die Möglichkeit, daß das Reaktionsprodukt ein Gemisch von  $\text{Te}_3\text{N}_4$  und nicht extrahiertem Ammoniumsalz darstelle, wurde in Betracht gezogen und dafür die in der Tabelle in Spalte V zusammengestellten Werte berechnet. Diese Werte differieren aber wesentlich mehr mit den gefundenen, und außerdem spricht gegen eine solche Annahme die Empfindlichkeit des Produktes gegen mechanische Einflüsse und seine Brisanz.

Über die Konstitution des Nitrids  $\text{Te}_3\text{N}_4$ , das als Hauptbestandteil des von uns erhaltenen Reaktionsproduktes aufzufassen ist, lassen sich natürlich nur Vermutungen aufstellen; aber man kann wohl annehmen, daß der Stickstoff in diesem Tellurstickstoff ebenso gebunden ist wie im Ammoniak. Die Entstehung der explosiven Tellurverbindungen kann man sich dann in der Weise denken, daß nach anfänglicher Addition von Ammoniak das Halogen nach und nach durch Aminogruppen ersetzt wird, und daß aus den primär gebildeten Aminoverbindungen durch Ammoniak-Abspaltung Iminoverbindungen und schließlich das Nitrid und ammoniak-basische Salze entstanden sind, die kein abspaltbares Ammoniak mehr enthalten. Ähnliches ist auch bei den Stickstoffverbindungen des Siliciums<sup>5)</sup>, Phosphors<sup>6)</sup>, Bors<sup>7)</sup> und Titans<sup>8)</sup> beobachtet worden. Bei gemäßigter Einwirkung des Ammoniaks bilden die Tetrahalogenide dieser Elemente Additionsprodukte. Aus diesen entstehen teils durch Erhitzen, teils durch Extraktion mit flüssigem Ammoniak Amino- und Iminoverbindungen, aus denen durch

<sup>4)</sup> Z. a. Ch. **46**, 1—35 [1905].

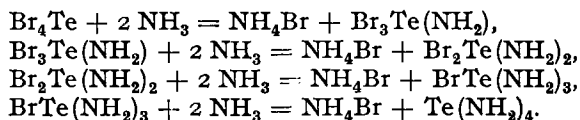
<sup>5)</sup> Blix und Wirbelauer, B. **36**, 4228 [1903].

<sup>6)</sup> Stock und Hoffmann, B. **36**, 314—319 [1903].

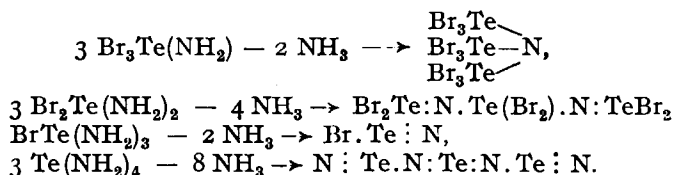
<sup>7)</sup> Stock und Blix, B. **34**, 3039 [1901].

<sup>8)</sup> Ruff und Eisner, B. **41**, 2250 [1908].

weitere Ammoniak-Abspaltung Nitride erhalten wurden. Beim Titan entstanden durch Extraktion der Halogenverbindungen mit flüssigem Ammoniak Substanzen von der Zusammensetzung  $TiNCl$  und  $TiNBr$ , die vermutlich Analoga zu den halogen-haltigen Verunreinigungen des Tellurstickstoffs darstellen. So ließe sich die Reaktion zwischen Tellurhalogenid und Ammoniak in folgende Phasen zerlegen:



Bei jeder dieser Phasen kann nun die Reaktion teilweise stehen bleiben, und aus den Zwischenprodukten können sich durch Ammoniak-Abspaltung die Verbindungen bilden, die neben dem Nitrid  $Te_3N_4$  als Bestandteile des Reaktionsproduktes in Betracht gezogen worden sind:



### Beschreibung der Versuche<sup>9)</sup>.

Reaktion zwischen Tellurtetrachlorid und mit Natrium getrocknetem Ammoniak bei  $0^\circ$ .

Ein U-Rohr, in das zwei Glashähne mittels einfach durchbohrter Gummistopfen eingesetzt waren, wurde leer gewogen. Dann nahm man die Stopfen mit den Hähnen ab und ersetzte sie durch andere, durch die einfache Glasröhren führten. Die eine dieser Röhren endete kurz hinter dem Stopfen und diente nur als Gasleitungsrohr, die andere ragte etwa 3 cm in das U-Rohr hinein und war am Ende zu einer kleinen Birne aufgeblasen, die zur Aufnahme des fein gepulverten Tellurs bestimmt war und ein kleines seitliches Loch hatte, das mit einem lockeren Glaswollpfropfen verschlossen wurde, so daß kein Tellur herausstäuben, wohl aber Tetrachlorid hindurchsublimieren konnte. Das U-Rohr wurde wagerecht eingeklammert, sodann das Tellur eingeführt, worauf man einen trocknen Wasserstoff-Strom über das Tellur durch das U-Rohr leitete und durch leichtes Erwärmen die letzten Feuchtigkeitsspuren beseitigte. War alles trocken, so ersetzte man den Wasserstoff-Strom durch einen Chlor-Strom und führte, wenn nach einiger Zeit der Wasserstoff völlig verdrängt war, das Tellur durch leichtes Erwärmen in das Tetrachlorid über, das als feines lockeres Pulver in das U-Rohr sublimierte. Hatte sich eine ausreichende Menge Tetrachlorid im U-Rohr angesammelt, so verdrängte man das Chlor durch einen Stickstoff-Strom. In diesem Stickstoff-Strom entfernte man den Stopfen mit dem Gasableitungsrohr und setzte einen der gewogenen Stopfen mit Hahn auf. Dann leitete man durch dieses Hahnrohr den Stickstoff-Strom in umgekehrter Richtung durch das U-Rohr, so daß auch der andere Stopfen ohne Eindringen von Luftfeuchtigkeit gegen den mit Hahnrohr versehenen ausgewechselt werden

<sup>9)</sup> vergl. hierzu die Dissertation von W. Ebert, Marburg 1925.



konnte. Die Wägung des so verschlossenen U-Rohres ergab die Menge des Tellurtetrachlorids, auf das das Ammoniak einwirken sollte.

Um Ammoniak bei 0° durchzuleiten, senkte man das senkrecht eingeklemmte U-Rohr in ein Gefäß mit Eiswasser so ein, daß die Gummistopfen etwa 3 cm über dem Wasserspiegel blieben. Ein Vorratsgefäß, dessen Gestalt aus Fig. 2 ersichtlich ist, und das flüssiges Ammoniak mit metallischem Natrium versetzt enthielt, wurde durch ein Schliffstück an den einen Hahn angeschlossen, während der andere mit dem Abzug in Verbindung stand. Durch Erwärmen mit Alkohol von Zimmertemperatur destillierte man das Ammoniak vom Natrium ab und leitete den Gasstrom durch das mit dem Tellurtetrachlorid beschickte Rohr. Als nach 3-stdg. Durchleiten das Reaktionsprodukt einheitlich gelb aussah, wurde der Ammoniak-Strom unterbrochen und das U-Rohr mit Stopfen und Hähnen wieder gewogen. Nach weiterem  $\frac{1}{2}$ -stdg. Einleiten zeigte das Rohr das gleiche Gewicht.

Aus 0.6702 g Tellurtetrachlorid sind entstanden 0.9117 g neue Substanz. Die Gewichtszunahme beträgt 0.2415 g oder 26.49 % des Endproduktes. Für einen Zugang von 6 Mol.  $\text{NH}_3$  berechnet sich eine Zunahme von 0.2541 g.

0.1899 g Sbst.: 0.0679 g Te. — 0.2106 g Sbst.: 34.05 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -HCl. — 0.2106 g Sbst.: 0.3406 g AgCl.

$\text{TeCl}_4 + 5\text{NH}_3$ . Ber. Te 35.97,  $\text{NH}_3$  24.02, Cl 40.01.

$\text{TeCl}_4 + 6\text{NH}_3$ . Ber. „ 34.32, „ 27.50, „ 38.18.

Gef. „ 35.76, „ 27.53, „ 40.01.

Die Gewichtszunahme stimmt annähernd mit den Ammoniak-Bestimmungen überein. Tellur und Chlor stehen im Verhältnis 1:4. Es ist also ein Ammoniakat entstanden, indem auf 1 Mol. Tellurtetrachlorid 5–6 Mol. Ammoniak aufgenommen wurden.

Die Substanz verändert sich an der Luft. Eine Probe von 0.2146 g wurde im Verlauf von 3 Wochen weiß, wog 0.2232 g, hatte also 0.0086 oder 4.01 % zugenommen.

Sie bestand dann aus einem Gemisch von  $\text{TeO}_2$  oder  $\text{TeO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , analog denen, die man beim Einleiten von Ammoniak in Lösungen oder Suspensionen von Tellurhalogenid erhalten hatte.

#### Darstellung des Tellurstickstoffs.

Die Versuchsanordnung, die sich nach vielen Versuchen als die zweckmäßigste erwiesen hatte, wird durch Fig. 2 veranschaulicht.

V ist das Vorratsgefäß, in dem sich das mit Natrium versetzte flüssige Ammoniak befindet, das mit einem Schliff an den Apparat angesetzt werden kann. Durch den Dreiweghahn *b* steht es einerseits mit dem Abzug, andererseits mit dem Gefäß *K* in Verbindung, in dem das vom Natrium abdestillierte Ammoniak kondensiert wird, um dann flüssig auf die Substanz getropft zu werden. *K* ist durch den Hahn *k* ebenfalls mit dem Abzug verbunden, die Hähne *h* und *i* gestatten ein langsames, gut regulierbares Übertreiben des flüssigen Ammoniaks unter eigenem Druck nach *R*, dem Reaktionsgefäß, das durch einen Schliff an die am Rohr sitzende Kappe angefügt ist. Zur Wägung wird es mit einer passenden Schliffkappe, an die ein Hahn zum Evakuieren angeblasen ist, verschlossen. Das Reaktionsgefäß enthält die Filtervorrichtung, in der die Substanz mit dem flüssigen Ammoniak umgesetzt und ausgewaschen wird. Als Filter hatten bei den qualitativen Versuchen Extraktionshülsen nach Soxhlet gedient. Da diese aber nach Behandlung mit flüssigem Ammoniak nicht mehr auf konstantes Gewicht zu bringen waren, so wurden sie durch Glasröhren ersetzt, die an einem Ende eingeschnürt waren, so daß man den Boden einer Soxhlet-Hülse über diese Einschnürung schieben und mit Zwirn festbinden konnte. Um zu vermeiden, daß sich dieser Filterboden durch das zunächst breiartig werdende Reaktionsprodukt verstopfte, setzte man in diese Röhren

noch ein eng eingepaßtes, etwa 3 cm langes, unten zugeschmolzenes Röhrchen ein, das über dem Boden mehrere seitliche Sieblöcher hatte. In diesem Siebeimerchen, in das das Tellurhalogenid eingewogen wurde, blieb dann das breiige Reaktionsgemisch zunächst zurück, und erst nach allmählicher Auflockerung durch das unspürende Ammoniak können kleine, bröcklige, schon gut vorgewaschene Substansteile auf den Filterboden gelangen, die das Filter nicht mehr verstopfen. Für die glatte Durchführung eines quantitativen Versuchs hat sich folgende Arbeitsweise am besten bewährt:

In dem Vorratsgefäß *V* wird über einem Stück Natrium Ammoniak kondensiert, der Hahn *A* geschlossen und das zu einem Drittel gefüllte Gefäß an den lufttrocknen Apparat angeschlossen. Der Hahn *b* erhält die in der Fig. 2 angedeutete Stellung. Der Hahn *k* wird geöffnet, die Hähne *i* und *h* geschlossen. Von *V* aus destilliert dann ein trockner Ammoniak-Strom durch das Kondensationsgefäß *K* und wird durch den Hahn *k* und im Trockenrohr mit Kali nach dem Abzug abgeleitet. Nach  $\frac{1}{4}$ -stdg. Durchleiten von Ammoniak kühlt man das Kondensationsgefäß *K* mit Äther-Kohlensäurebrei ab, so daß Ammoniak dort verflüssigt wird. Zur Beschleunigung der Destillation kann man *V* mit Alkohol von Zimmertemperatur erwärmen. Sind in *K* einige Kubikzentimeter Ammoniak kondensiert, so entfernt man das Kühlgefäß und stellt den Hahn *b* um, so daß *V* von *K* abgeschlossen und mit dem Abzug verbunden ist. Man öffnet jetzt den Hahn *h* und schließt *k*, so daß beim Ansteigen der Temperatur und des Druckes in *K* das Ammoniak in das Reaktionsgefäß gedrückt wird, dort das Filter durchfeuchtet und nach dem Gefäß *W* abläuft. Der Hahn *h* wird dann wieder geschlossen und die Ammoniak-Destillation von *V* nach *K* wieder eingeleitet. Das am Filter anhaftende Ammoniak dunstet aus dem Reaktionsgefäß durch das Gefäß *W* nach dem Abzug ab und entfernt gleichzeitig die Feuchtigkeit aus Reaktionsgefäß und Filter. Hat das durch das flüssige Ammoniak abgekühlte Reaktionsgefäß wieder Zimmertemperatur angenommen, so wird es von der Apparatur abgenommen, mit den Schlißkappen versehen und durch den Hahn an der oberen Verschlusskappe evakuiert. Nach einigen Minuten läßt man trockne Luft ein, wischt mit einem trocknen Wattebausch das Fett von den Schlißkappen sorgfältig ab, setzt die Schlißkappen schnell wieder auf und wägt nun das Reaktionsgefäß mit dem leeren Filter. Dann bringt man etwa  $1\frac{1}{2}$  Millimol Tellurtetrahalogenid in das Siebeimerchen, wägt und setzt dann das Reaktionsgefäß wieder an den Apparat an.

Das Kondensationsgefäß *K* ist mittlerweile mit flüssigem Ammoniak gefüllt. Das Kühlgefäß wird nun von *K* entfernt und die untere Hälfte von *R* damit abgekühlt. Man stellt jetzt Hahn *b* um, öffnet *h* und schließt *k*. Das Ammoniak fließt alsbald nach *R*, tropft langsam auf das abgekühlte Tellurhalogenid und tropft auch im gleichen Maße nach *W* ab. Wenn der Zustrom zu schnell wird, so kann man ihn durch Öffnen und Schließen des Hahnes *i* regulieren.

Ist das Kondensationsgefäß *K* leer, so werden die Hähne *h* und *i* geschlossen und der Hahn *k* geöffnet. Wenn nötig, wird *V* durch ein inzwischen gefülltes zweites Vorratsgefäß ersetzt und die ersten Anteile Ammoniak daraus durch den Hahn *b* direkt zum Abzug geleitet. Dann wird wieder Ammoniak von *V* nach *K* destilliert und während dieser Zeit das Gefäß *W* gewechselt. Nach dem Gefäßwechsel destilliert man das Ammoniak vorsichtig von dem ausgewaschenen Ammoniumsals ab und spült den Rückstand zur Halogen-Bestimmung in ein Becherglas. Wenn *K* inzwischen wieder mit

flüssigem Ammoniak gefüllt ist, setzt man das Waschen in der beschriebenen Weise fort und hört erst dann mit der Extraktion auf, wenn keine wägbaren Mengen Ammoniumsals mehr ausgewaschen werden. In der Regel erfordert die vollständige Extraktion  $\frac{1}{2}-1$  l flüssiges Ammoniak. Kann die Extraktion nicht an einem Tage beendet werden, so kann man den Apparat mit dem unvollständig ausgewaschenen Produkt ungekühlt über Nacht stehen lassen, ohne daß es sich zersetzt. Man öffnet dabei natürlich die Hähne *k* und *b*, letzteren nach allen drei Richtungen und schließt die Hähne *h* und *i*, damit keine Destillation von dem Gefäß *W* nach dem Reaktionsgefäß stattfindet. Das Abdunsten des Ammoniaks vom Reaktionsprodukt empfiehlt sich auch, wenn zu Beginn der Reaktion das Ammoniak schwer durch das Siebeimerchen laufen sollte, weil die Reaktionsmasse dann bröcklig und daher durchlässiger wird.

Nach beendeter Extraktion wird das Ammoniak abgedunstet und das Reaktionsgefäß, nachdem es Zimmertemperatur angenommen hat, von dem Apparat abgenommen. Genau wie vor der Reaktion wird es dann evakuiert und nach dem Einlassen trockner Luft wieder gewogen. Die Differenz zwischen diesem Gewicht und dem Leergewicht ist dann das Gewicht des entstandenen Produktes.

#### Analyse des Tellurstickstoffs.

Für die indirekte Analyse waren durch die Wägungen des Reaktionsgefäßes und die Bestimmung des Halogen-Gehaltes im ausgewaschenen Ammoniumsals alle Unterlagen gegeben, und es ließen sich nach der früher angegebenen Rechenmethode die Werte für Tellur- und Halogen-Gehalt bestimmen; der Stickstoff-Gehalt ergab sich dann aus der Differenz. Für die direkte Tellur-Bestimmung wurde die Substanz in ein Wägegglas übergeführt und darin gewogen. Zum Umfüllen nimmt man das Siebeimerchen mit der Pinzette vorsichtig aus der Filterröhre heraus und bringt dann die Substanz durch vorsichtiges Drehen des Filterröhrchens bei schwacher Neigung in das Wägerohr, in das man das Filterrohr etwas einschiebt, hinein. Das Umfüllen darf nicht zu lange dauern, da der Tellurstickstoff sich an feuchter Luft oberflächlich verändert. Da beim Umfüllen die Substanz mitunter explodiert, sind Hände und Augen zu schützen. Die abgewogene Substanz läßt man, da sie bei Berührung mit Wasser oder verdünnter Säure manchmal detoniert, am besten mehrere Tage im offenen Wägegglas stehen, bis sie ganz weiß geworden ist. Dann ließ sie sich gefahrlos lösen und analysieren.

Zur Stickstoff-Bestimmung wurde die Substanz in ein 5–6 cm langes Reagenrohr eingewogen, das vorsichtig in den Zersetzungskolben eines Ammoniakbestimmungs-Apparates eingeführt wurde, wobei man es mit einem Glasstab, über dessen Ende ein Stück Schlauch gezogen war, führte, um ein rasches Hineingleiten und Erschütterung zu vermeiden. Kolbengröße und Reagensglasgröße waren so gewählt, daß das Reagensglas schräg im Kolben lag, so daß weder Flüssigkeit von oben direkt hineinlaufen, noch Substanz herausfallen konnte. Sofort nach dem Einbringen der Substanz setzte man den Zersetzungskolben mit Tropftrichter und Kühler in Verbindung, an den bereits die Vorlage mit der  $n/_{10}$ -Salzsäure angeschlossen war. Durch den Tropftrichter gab man einige Tropfen Wasser in den Kolben und ließ über Nacht stehen. Am nächsten Tage wurde der Kolben vorsichtig angewärmt, so daß das Wasser verdampfte. War die Substanz in der mit

Wasserdampf gesättigten Atmosphäre weiß geworden, so konnte die Zersetzung mit Lauge in der üblichen Weise vorgenommen werden. Die Substanz löst sich dabei völlig in der Lauge, und in der Lösung wurde, da man halogenfreie Natronlauge zur Zersetzung benutzte, nach dem Abdestillieren des Ammoniaks, noch das Halogen bestimmt.

Die Analysen gaben folgende Werte. Die Prozentzahlen sowie die theoretisch berechneten Werte sind in der Tabelle auf S. 2531 zusammengestellt.

1. 0.7503 g  $\text{TeBr}_4$  gaben 0.2740 g Tellurstickstoff und lieferten 1.1773 g AgBr. Bei der direkten Analyse explodierte die Substanz.
2. 0.8549 g  $\text{TeBr}_4$ : 0.3098 g Tellurstickstoff, 1.3722 g AgBr. — 0.2716 g Tellurstickstoff verbrauchten 22.20 ccm  $n_{10}$ -HCl und gaben 0.0636 g AgBr.
3. 0.5930 g  $\text{TeBr}_4$ : 0.2122 g Tellurstickstoff, 0.9536 g AgBr. — Bei der direkten Analyse explodierte die Substanz.
4. 3.1310 g  $\text{TeBr}_4$ : 1.1310 g Tellurstickstoff, 5.0375 g AgBr. — 0.2547 g Tellurstickstoff: 0.2001 g Te. — 0.5240 g Tellurstickstoff: 44.91 ccm  $n_{10}$ -HCl, 0.1073 g AgBr.
5. 0.5712 g  $\text{TeBr}_4$ : 0.1958 g Tellurstickstoff, 0.9360 g AgBr. — 0.1100 g Tellurstickstoff: 8.85 ccm  $n_{10}$ -HCl, 0.0151 g AgBr.
6. 0.6720 g  $\text{TeBr}_4$ : 0.2447 g Tellurstickstoff, 1.0759 g AgBr. — 0.1980 g Tellurstickstoff: 16.94 ccm  $n_{10}$ -HCl, 0.0445 g AgBr.
7. 1.0645 g  $\text{TeJ}_4$ : 0.2739 g Tellurstickstoff, 1.5252 g AgJ. — 0.2274 g Tellurstickstoff: 19.71 ccm  $n_{10}$ -HCl, 0.0448 g AgJ.
8. 0.5762 g  $\text{TeJ}_4$ : 0.1326 g Tellurstickstoff, 0.8220 g AgJ. — 0.1312 g Tellurstickstoff: 11.87 ccm  $n_{10}$ -HCl, 0.0270 g AgJ.

#### Versuche mit dem Tellurstickstoff.

Für die präparative Darstellung des Tellurstickstoffs benutzt man am sichersten den für die indirekte Analyse angewandten Apparat. Statt der Filtrerröhre dient eine Soxhlet-Hülse zur Aufnahme der Substanz. Beim Umfüllen schiebt man über das untere Ende dieser Hülse eine etwas weitere, lange Papphülse, in deren oberem Ende sie festsetzt. Diese Papphülse dient zum Festhalten. Dadurch wird ein Druck auf die Substanz beim Umfüllen vermieden, und die Hand ist vor Verletzungen geschützt. Solange der Tellurstickstoff noch mit Ammoniak befeuchtet ist, ist seine Explosionsneigung gering; er wird sehr empfindlich, wenn man alles anhaftende Ammoniak im Hochvakuum entfernt. Eine Zerteilung der Substanzbröckchen gelingt bei einem solchen Präparat selbst auf Holzunterlage mit einem Holzstäbchen nur in den seltensten Fällen, und man muß beim Ausfüllen der Substanz aus der Hülse auch bei peinlichster Vorsicht immer auf eine Explosion gefaßt sein. Bei raschem Erhitzen explodiert das Präparat mit scharfem Knall und hoher Brisanz, desgleichen wenn man die Substanz auf einen über 200° erhitzten Bleiblock legt. Bei Versuchen zur Bestimmung der Explosions-temperatur zerfiel die Substanz beim langsamen Erhitzen im Bleiblock allmählich und gab ein dunkelrotes, lockeres Pulver, das nicht mehr explodierte, und dessen Untersuchung noch aussteht. Beim Behandeln mit Brom zeigte sich, daß wahrscheinlich eine bestimmte Konzentration erforderlich ist, um die Explosion zu bewirken. Beim Betupfen der Substanz mit flüssigem Brom erfolgt sofort Explosion; leitete man aber einen mit Bromdampf beladenen Kohlendioxid-Strom über Tellurstickstoff, der sich in einem Reagensglas befand, so trat die Explosion erst dann ein, wenn man den Gas-Strom abstellte und der schwere Bromdampf auf die Substanz herabsank. Gas-

förmiges Chlor bewirkt sofortige Explosion. Konz. Schwefelsäure bringt sogar noch nicht völlig reine Präparate von Tellurstickstoff sofort zur Detonation. Mit Salpetersäure und Salzsäure explodiert nur das reine Präparat sicher. Mit Eisessig erfolgte augenscheinlich keine Reaktion. Bei Zusatz eines Tropfens Brom entstand ein rotes Pulver, das nach dem Abgießen der Flüssigkeit beim trocknen Erhitzen nicht mehr detonierte. Ob es möglich ist, auf diesem Wege zu Bromderivaten zu gelangen, soll noch untersucht werden. Mit absol. Äther und mit trockenem Benzol trat keine Veränderung der Tellurstickstoff-Präparate ein.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Beschaffung des Tellurs und die Überlassung einer Hochvakuum-Pumpe nebst Manometer zu Dank verpflichtet.

Marburg, Chemisches Institut.

#### 456. Karol Dziewoński und Tadeusz Lityński: Über Biacen (Biacenaphthyliden) und seine Keto-Derivate.

[Vorgelegt der Polnischen Akademie der Wissenschaften.]  
(Eingegangen am 30. September 1925.)

Ausgehend vom Acenaphthen bzw. von dessen Oxo-Derivaten: Acenaphthenon und Acenaphthenchinon haben seinerzeit C. Graebe und seine Mitarbeiter<sup>1)</sup> zwei interessante sauerstoff-haltige Verbindungen: das sog. Biacenaphthyliden-on (I) und Biacenaphthyliden-dion (II) dargestellt, und zwar das erste aus Acenaphthenon durch Wasser-Abspaltung (Einwirkung von Natriumalkoholat bzw. Acetylchlorid, IV  $\rightarrow$  I), das andere durch gemäßigte Oxydation des Acenaphthens (V  $\rightarrow$  II) bei niedriger Temperatur (Einwirkung von Chromsäure) bzw. durch Reduktion des Acenaphthenchinons (mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor oder schwefliger Säure, VI  $\rightarrow$  II).

Beide bimolekularen Oxo-Derivate des Acenaphthens, für die wir, um ihre bisherige etwas zu komplizierte Benennung zu verkürzen, die Bezeichnungen Biacenon (statt Biacenaphthyliden-on) und Biacendion (statt Biacenaphthyliden-dion) vorschlagen, gehören zu der Körperklasse der cyclischen, ungesättigten Ketone. Wegen der in ihrem Molekelbau vorhandenen kombinierten Chromophorgruppen  $-\text{CO}:\text{C}:\text{C}:\text{CH}_2-$  und  $-\text{CO}:\text{C}:\text{C}:\text{CO}-$  in einer Anordnung, die indigoid bzw. nach St. Kostanecki streptostatisch<sup>2)</sup> genannt wird, zeichnen sie sich durch intensive Farben-Eigenschaften aus, die bereits in Substanz (Biacenon: goldgelbe Nadeln, Schmp. 262<sup>0</sup>, korr.; Biacendion: orangerote bzw. bronzerote Nadeln, Schmp. 295<sup>0</sup>, korr.) besonders deutlich aber in Lösung, speziell in konz. Schwefelsäure, hervortreten.

Die Synthese der Muttersubstanz dieser Verbindungen, des sogen. Biacenaphthylidens oder verkürzt, nach unserem Vorschlag, Biacens (III) war von C. Graebe und E. Gfeller seinerzeit auf dem Wege der Reduktion des Biacendions mit Zinkstaub bzw. Jodwasserstoff versucht worden<sup>3)</sup>, konnte aber nicht verwirklicht werden. Sie gelang indessen auf eine andere, von

<sup>1)</sup> A. 276, 1—20 [1893], 290, 195—204 [1896].

<sup>2)</sup> B. 41, 1335 [1908]

<sup>3)</sup> A. 276, 1—20 [1893].