Über einige Verbindungen des Iridiums.

Von

E. RIMBACH und F. KORTEN.

Gelegentlich einer Arbeit über Iridiumkörper sind von uns einige Verbindungen dieses Metalls neu hergestellt, andere bereits bekannte einer genaueren Untersuchung unterworfen worden. Nachstehend folgen diese Beobachtungen.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche, die sich zunächst auf Verbindungen des

Vierwertigen Iridiums

erstreckten, diente gut krystallisierter Iridiumsalmiak, $\text{IrCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, mit einem Metallgehalt von 43.68 % (ber. 43.71 % Ir)¹, der mit Ausnahme einer geringen, nur durch Umwandlung in komplexes Cyanid (s. unten) auffindbaren Spur Platin keinerlei andere Verunreinigungen erkennen liefs.

Über die Löslichkeit des Iridiumsalmiaks in Wasser findet sich in der Literatur nur eine ältere Angabe von VAUQUELIN², derzufolge ein Teil sich in 20 Teilen Wasser lösen soll. Die Zahl erscheint von vornherein zweifelhaft und wir haben, da eine genaue Kenntnis der Löslichkeit dieses wichtigen Ausgangsmateriales schon für präparative Zwecke nützlich ist, hierüber einige Versuche angestellt.

¹ Die Wägung des Iridiums hier und später erfolgte stets als Metall. Häufig genügte blofses Glühen des behufs späteren Auswaschens im Rose-Tiegel oder ALLIHNschen Röhrchen befindlichen Salzes im Wasserstoff-Kohlensäurestrom nach SEUBERT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **11** (1878), 1767. Manche Salze wurden vorteilhaft durch Glühen mit krystallisierter Oxalsäure zersetzt. Versuche, das Metall auf nassem Wege abzuscheiden, durch Natriumformiat oder elektrolytisch, lieferten wenig befriedigende Resultate.

² VAUQUELIN, *Ann. chim.* **89** (1814), 228.

Löslichkeit von $\text{IrCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$.

Nr.	t in °	Von 100 Gew.-Teilen Wasser gelöst Gew.-T. $\text{IrCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ S	In 100 Gew.-T. Lösg. enthalten Gew.-T. $\text{IrCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ P	P berechnet nach (1)
1	14.4	0.699	0.694	0.705
2	26.8	0.905	0.899	0.860
3	39.4	1.226	1.124	1.147
4	52.2	1.608	1.583	1.561
5	61.2	2.130	2.068	1.933
6	69.3	2.824	2.746	2.320

$$P = 0.680 + 0.0004 t (t - 10) \quad (1)$$

Die Einstellung des Gleichgewichtes wurde erzielt durch mehrstündiges starkes Schütteln von einem Überschuss des feingepulverten Salzes mit ca. 150 ccm Wasser in einem grossen, durch Thermoregulator auf Zehntelgrade konstant gehaltenen Wasserbade. Die gelöste Salzmenge ergab sich aus dem bei 100° getrockneten Eindampfdruckstand von ca. 30–40 g Lösung. — Wie die letzte Spalte der Tabelle darthut, ist der beobachtete Gang der Löslichkeit mit der Temperatur durch eine quadratische Interpolationsformel ziemlich befriedigend wiederzugeben.

Aus dem Iridiumsalmiak lassen sich einige Doppelchloride des vierwertigen Iridiums direkt darstellen, so das bekannte Kalium-iridiumchlorid K_2IrCl_6 durch Erhitzen mit Kalilauge bis zur Austreibung des Ammoniaks; meist jedoch bedarf es für die Gewinnung solcher Verbindungen der vorgängigen Darstellung des Iridium-tetrachlorids IrCl_4 . Einige hierzu in der Literatur angegebene Verfahren, die von Metall oder Iridiumhydroxyd ausgehen, befriedigten wenig hinsichtlich ihrer Ausbeute; am vorteilhaftesten erwies sich uns die unmittelbare Überführung des Iridiumsalmiaks auf dem alten, von VAUQUELIN¹ vorgeschlagenen Wege, durch Zersetzung des Ammoniaks im Iridiumsalmiak mittels gasförmigen Chlors. Bei ständiger Abkühlung der Flüssigkeit auf 4° ist Chlorstickstoffbildung nicht zu befürchten, und nachdem Wasser und Salzsäure unter ca. 15 mm Druck bei höchstens 40° abdestilliert sind, erhält man bei weiterem Stehen des Rückstandes über Ätzkalk fast säurefreies Tetrachlorid als glänzende, tiefbraune klingende krystallinische Masse. Die Verbindung wird meist als amorpher Körper ohne Spur von Krystallisation beschrieben; wir beobachteten unter der

¹ VAUQUELIN, *Ann. chim.* 89 (1814), 234.

oberen Kruste oft mehrere Zentimeter lange Nadeln, die allerdings an feuchter Luft rasch zu einer Flüssigkeit von der Farbe des Broms zerfließen.

Nach den Beobachtungen an den entsprechenden Platinverbindungen war zu vermuten, daß auch beim Iridium die Löslichkeit der Alkalidoppelchloride mit steigendem Atomgewicht des Alkalimetalls sinken würde. In der Tat ist das bislang noch nicht beschriebene

Rubidium-Iridium-Chlorid IrRb_2Cl_6

so schwer löslich, daß beim Vermischen vom Iridiumtetrachlorid- und überschüssiger Rubidiumchloridlösung, die über dem sofort sich abscheidenden tiefroten Niederschlag stehende Flüssigkeit unter Umständen fast farblos wird. Das Salz bildet mikroskopische, in heißem Wasser in geringer Menge mit orangeroter Farbe sich lösende Oktaeder.

IrRb_2Cl_6	Ber.: Ir	33.45	Cl	35.20
	Gef.: Ir	32.29	Cl	35.04

Die Fähigkeit des Iridiumtetrachlorides, Salze des Typus R_2IrCl_6 zu bilden, beschränkt sich jedoch nicht auf die Chloride der stark-basischen Alkalimetalle, auch mit Chloriden viel schwächerer einwertiger Basen vereinigt es sich zu analogen Komplexen. So kristallisiert das

Iridiumpyridinchlorid $\text{IrCl}_4 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})$

aus gemischten wässrigen Lösungen von Iridiumtetrachlorid und Pyridinchlorhydrat nach einiger Zeit in schwarzen Nadeln aus, die über Schwefelsäure getrocknet einen Stich ins Grüne zeigen.

$\text{IrCl}_4 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})$	Ber.: Ir	34.14	Cl	37.76
	Gef.: Ir	33.70	Cl	37.30

Die entsprechende Verbindung mit Anilin

Iridumanilinchlorid $\text{IrCl}_4 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})$

ist ebenfalls ziemlich schwer löslich. Beim Mischen von Iridiumtetrachlorid mit Anilinchlorhydratlösung ändert sich die Farbe des Gemisches rasch in tiefblaugrün und es setzt sich aus der Flüssigkeit ein feiner schwarzer Niederschlag ab, der auch unter dem

Mikroskop keinerlei krystallinische Struktur zeigt. Im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, wird der vorher klebrige Körper pulverisierbar; seiner Zusammensetzung nach entspricht er obiger Pyridinverbindung, ist aber nicht so beständig wie diese, sondern leicht zersetzlich.

$\text{IrCl}_4 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})$ Ber.: Ir 32.49 Gef.: Ir 33.85.

Chloride zweiwertiger Metalle sind hingegen, soviel unsere Versuche ergaben, nicht oder nur sehr schwer mit Iridiumtetrachlorid zu krystallisierten Verbindungen zu vereinigen. Mit den Chloriden des Cadmiums und Calciums zeigten sich allerdings nach mehrwöchentlichem Stehen in konzentrierten Lösungen Andeutungen von Krystallisation, aber die erhaltenen Mengen waren äußerst geringfügig, und auch Zusätze zum Lösungsmittel änderten daran nichts.

Ebensowenig konnten wir zum

Iridiumrhodanid,

bzw. Doppelverbindungen desselben gelangen. Zahlreiche, auf das mannigfaltigste variierte, auf nassem und trockenem Wege angestellte, von den verschiedensten Materialien und Umsetzungen ausgehende Versuche lieferten uns nie eine faßbare Rhodanverbindung. Von der Mitteilung der Einzelheiten mag daher abgesehen werden.

Über das

Iridisulfat $\text{Ir}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_2$

findet sich in der Literatur nur die kurze, von BERZELIUS¹ herührende Notiz, daß sich Schwefeliridium in konzentrierter Salpetersäure auflöse unter Bildung dieses Körpers. Auch ANTONY² macht dieselbe Angabe, ohne nähere Mitteilung oder Analyse. Wir haben daher diesen Körper auf die angegebene Art dargestellt. Übergießt man trockenes Schwefeliridium mit konzentrierter Salpetersäure, so tritt schon bei gelindem Erwärmen heftige Reaktion ein und beim Erkalten sondert sich ein hellbrauner flockiger Körper ab. Man vertreibt die Salpetersäure durch wiederholtes Aufnehmen mit Wasser und Eindampfen und erhält so die Substanz als eine amorphe, nicht in krystallinische Form überführbare Masse, die sich in Wasser mit

¹ BERZELIUS, *Pogg. Ann.* **13** (1828), 487.

² ANTONY, *Gazz. chim.* **23** I (1893), 190.

gelber Farbe löst. Sie ist, wie die Analyse zeigt, in der Tat Iridisulfat.

$\text{Ir}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_2$	Ber.: Ir 50.13	SO_4 49.87
	Gef.: Ir 49.9	SO_4 50.2

Doppelverbindungen dieses Sulfats mit Alkalisulfaten darzustellen gelang nicht. Erhitzt man jedoch den Körper oder auch eine andere Iridiumverbindung mit konzentrierter Schwefelsäure eine Zeitlang zum Sieden, so ändert sich die Farbe der Lösung in tiefgrün. Schon BOISBEAUDRAN¹ erwähnt diese grüne Farbe der Kaliumsulfatschmelze. Zusätze von gelösten Alkalisulfaten zu der grünen Lösung rufen jetzt die Bildung krystallinischer grüngefärbter Niederschläge hervor, welche die Zusammensetzung der Iridiumalaune haben, von denen bis jetzt der Rubidiumalaun von MARINO² beschrieben wurde.

$\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cs}(\text{SO}_4)_2$	Gef.: Ir 35.2	SO_4 36.5	Cs 28.3
entsprechend dem Atomverhältnis Ir : SO_4 : Cs = 1 : 2.06 : 1.17.			

Analoge Verbindungen erhält man mit den Sulfaten des Rubidiums, Kaliums, Ammoniums, aber infolge der Darstellung aus stark schwefelsaurer Lösung enthalten sie stets mehr oder weniger Alkalisulfat beigemengt. Die Analysen ergaben aber immer das Atomverhältnis zwischen Iridium und Schwefelsäure nach Abzug des Alkalisulfats zu $\text{Ir} : \text{SO}_4 = 1 : 1.5$. Das Iridium wurde also durch das Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure ganz oder zum größten Teile aus dem vierwertigen in den dreiwertigen Zustand übergeführt und nur dem letzteren scheint die Fähigkeit, Alkalidoppelsulfate zu bilden, eigen zu sein.

Von Verbindungen des

Dreiwertigen Iridiums

wurden das Kalium- bzw. Bariumiridiumsdesquicyanid $\text{Ir}(\text{CN})_6\text{K}_3$ bzw. $\text{Ir}_2(\text{CN})_{12}\text{Ba}_3$ dargestellt, um die Frage zu prüfen, ob diese komplexen Doppelcyanide, den Platincyanylverbindungen entsprechend, noch Halogen zu addieren vermöchten. Wir benutzten zur Gewinnung

¹ BOISBEAUDRAN, *Compt. rend.* **96** (1883), 1407.

² MARINO, *Gazz. chim.* **32** II (1902), 512.

dieser zuerst von WOEHLER und BOOTH¹ und von RAMMELSBERG² beschriebenen Verbindungen das von MARTIUS³ angegebene Verfahren. Nachdem durch Zusammenschmelzen von Iridiumsalmiak und Cyankalium die komplexe Cyanverbindung gebildet ist, wird sie durch Versetzen der Schmelzlösung mit Kupfersulfat von den begleitenden Salzen in Form des unlöslichen $\text{Ir}_2(\text{CN})_{12}\text{Cu}_3$ abgetrennt, und letzteres dann durch Kochen mit Kali- und Barytlauge in die gewünschte Verbindung umgewandelt. Beide, Barium- wie Kaliumsalz schießen in großen, völlig weißen Krystallen an; zwischen diesen lagerten in ganz minimaler Menge, jedoch durch ihre Farbe leicht aussonderbar, feine Nadelchen von grüner Farbe mit blauer Fluoreszenz der Endflächen. Dieselben erwiesen sich als Kaliumplatingcyanür; Umwandlung in die Cyanverbindung ist danach wohl die sicherste und genaueste Methode zum Nachweis bzw. zur Entfernung kleinster das Iridium begleitender Platinmengen.

Da in der Literatur keine oder auseinandergehende Angaben über die krystallographischen Konstanten der vorliegenden Verbindungen sich finden⁴, so hatte Herr Privatdozent Dr. Fock in Berlin, dem auch hier dafür bestens gedankt sei, die Freundlichkeit, dieselben zu untersuchen. Seine Beobachtungen folgen nachstehend.

Hexagonal; $a : c = 1 : 1.3319$.

Beobachtete Formen: $p = (10\bar{1}1)$; $m = (10\bar{1}0)$; $n = (11\bar{2}0)$; $o = (30\bar{3}2)$.

Die farblosen glänzenden Krystalle waren bis zu 2 mm groß und zeigten vorherrschend die Flächen der Bipyramide p ; nur bei zwei Individuen erreichte das Prisma m fast die gleiche Ausdehnung. Die Flächen des Prismas n und die Pyramide o traten nur untergeordnet und unregelmäßig auf, so daß hier nach nicht auf die Symmetrieverhältnisse zu schließen war.

	beob.	berechn.
$m : p = (10\bar{1}0) : (10\bar{1}1) =$	$33^\circ 2'$	—
$m : o = (10\bar{1}0) : (30\bar{3}2) =$	$23^\circ 20'$	$23^\circ 26'$
$p : p = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) =$	$49^\circ 42'$	$49^\circ 34'$
$o : o = (30\bar{3}2) : (03\bar{3}2) =$	—	$54^\circ 37'$

Die Winkel der Prismenzone zeigen ein erhebliches Schwanken, wie man es sonst bei Grenzformen findet. Die Herstellung einer Platte nach der Basis zur Prüfung der optischen Verhältnisse konnte nicht durchgeführt werden.

¹ WOEHLER und BOOTH, *Pogg. Ann.* **31** (1834), 167.

² RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.* **42** (1837), 140.

³ MARTIUS, *Ann. Chem.* **117** (1861), 370.

⁴ CLAUS beschreibt das Kaliumsalz als triklin, MARTIUS als rhombisch.

$\text{Ir}_2(\text{CN})_{12}\text{Ba}_3$.

Monoklin. $a : b : c = 1.2434 : 1 : 1.3113$. $\beta = 87^\circ 33'$.

Beobachtete Formen: $b = (010)$; $s = (101)$; $r = (\bar{1}01)$; $m = (110)$; $n = (210)$; $o = (\bar{2}12)$; $p = (212)$.

Die farblosen Krystalle sind tafelförmig nach dem Pinakoid b (010) und bis zu 2 mm lang bzw. breit und $\frac{1}{2}$ mm dick. Von den angegebenen Formen treten neben (010) regelmässig nur $m = (110)$, $r = (\bar{1}01)$ und $s = (101)$ auf, die übrigen erscheinen vereinzelt und ganz untergeordnet.

	beob.	berechn.
$b : m = (010) : (110) = 38^\circ 50'$	—	—
$r : m = (\bar{1}01) : (\bar{1}10) = 63^\circ 30'$	—	—
$r : s = (\bar{1}01) : (101) = 86^\circ 57'$	—	—
$m : s = (110) : (101) = 62^\circ 25'$	62° 23'	
$b : n = (010) : (210) = 58^\circ 0'$	58° 9'	
$b : o = (010) : (\bar{2}12) = 66^\circ 2'$	66° 11'	
$b : p = (010) : (212) = 65^\circ 19'$	65° 33'	

Spaltbarkeit vollkommen nach (010); Auslöschungsrichtung des Lichtes auf der Symmetrieebene b (010) ungefähr 10° gegen die Vertikalachse geneigt.

Zur Feststellung des Grades der Komplexität der Verbindungen wurden ihre Äquivalentleitfähigkeiten in verschiedener Verdünnung gemessen.

$\text{Ir}(\text{CN})_6\text{K}_3$. Äquival. = 466.5/3. $t = 25^\circ$.									
$v =$	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048
$A =$	111.7	122.0	136.0	144.4	154.3	161.8	168.9	173.3	180.1
$A_{1024-32} = 37$.									
$\text{Ir}_2(\text{CN})_{12}\text{Ba}_3$. Äquival. = 1110/6. $t = 25^\circ$.									
$v =$	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048
$A =$	90.1	92.9	96.6	103.2	109.3	116.3	123.6	129.4	137.4
$A_{1024-32} = 33$.									

Aus den Zahlen ergibt sich, dass diese Doppelverbindungen in hohem Grade komplex sind, ein Zerfall der Salze in ihre Komponenten bei steigender Verdünnung findet nicht statt. Die Grössenordnung der Äquivalentleitfähigkeiten entspricht den bei ähnlichen Platinverbindungen beobachteten¹, und der OSTWALDSchen Regel ist so genügt, dass beide Körper als Verbindungen einer stabilen dreibasischen Iridiocyanwasserstoffsäure erscheinen.

Versucht man nun an diese Verbindungen noch Halogen anzulagern, so gelangt man nicht, wie beim Platin, zu wohl definierten

¹ WALDEN, *Zeitschr. phys. Chem.* 1 (1887), 536; 2 (1888), 74.

Verbindungen¹, im Gegenteil, alle Verfahren, die beim Platin zum Ziele führen, versagen beim Iridium. Erwärmen mit Chlorwasser, Bromwasser, Jodlösung, mit Gemischen der drei Halogene, Behandeln mit starkem Königswasser ließen die Salze unverändert. — Wohl erhielten wir aber einige Additionsprodukte mit Ammoniak an diese komplexen Cyanide, wenn man das Kalium oder Barium der Salze durch Kupfer oder Silber ersetzt. Diese Ammoniakaddition hat jedoch mit einer Entwicklung weiterer Valenzen seitens des Iridiums offenbar gar nichts zu tun, es handelt sich hier wohl lediglich um eine neue Komplexbildung zwischen Ammoniak und dem als Kation fungierenden Metallatom.

Kupferammoniakiridiumsescuicyanid $\text{Ir}_2(\text{CN})_{12}\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_6 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Übergießt man das oben angeführte, bei der Darstellung des Kaliumiridiumsescuicyanids als Zwischenprodukt benutzte Kupferiridiumsescuicyanid, einen bläulichen, in Wasser unlöslichen, schleimigen Niederschlag, mit Ammoniak, so löst er sich zuerst mit tiefblauer Farbe auf. Die Lösung tritt nur ein in nicht zu konzentriertem Ammon; 25% iges Ammoniak löst nicht vollkommen, erst auf Zusatz von Wasser erfolgt Lösung. Aus dieser krystallisiert dann ein Salz aus in gutausgebildeten, blauen glänzenden Krystallen, die an der Luft unter Abgabe von Wasser und Ammoniak allmählich zu einer hellblauen Masse verwittern. Bei Aufbewahren in einer feuchten Ammoniakatmosphäre behalten sie Glanz und Farbe; in trockenem Ammoniakgas verwittern sie allmählich, jedoch ohne ihre Farbe zu ändern. Die Analysen ergaben die oben angeführte Zusammensetzung.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{Ir}_2(\text{CN})_{12}\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:		I	II
Iridium	35.20	35.32	34.98
Kupfer	17.97	18.02	—
Ammoniak	9.60	9.28	8.84
Wasser	6.77	6.88	—

Diese sehr kompliziert zusammengesetzte Verbindung erleidet in verdünnter, wässriger Lösung in gewissem Grade eine Zerlegung, wie sich aus dem starken Anstieg der Leitfähigkeit mit der Verdünnung schliessen läßt.

¹ Vergl. Zusammenstellung derselben bei DAMMER, Handbuch d. anorg. Chemie III, S. 835. 836.

Verwendet: $\text{Ir}_2(\text{CN})_{12}\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_3$ wasserfrei. Äquival. = 989/6. $t = 25^\circ$.

$v =$	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048
$A =$	39.2	41.1	44.5	50.1	57.1	60.7	89.4	99.3	141.3

Die Bestimmungen sind in geschlossenem Gefäß in ammoniakalischer Lösung ausgeführt; die spezifische Leitfähigkeit des Ammoniakwassers ist jedesmal in Abzug gebracht.

In etwas konzentrierterer Flüssigkeit scheint jedoch, wenigstens nach der Gefrierpunktserniedrigung zu schließen, die Molekel im großen und ganzen bestehen zu bleiben.

Prozentgehalt an wasserfreier Substanz: 2.102. — Gefrierpunktserniedrigung in mehreren Versuchen: 0.043° . — Molekulargew. gefunden 904; berechn. 989.

Die Substanz wurde in Ammoniakwasser aufgelöst, dessen Gefrierpunkt vorher bestimmt war; Herstellung einer konzentrierteren Lösung war wegen der Schwerlöslichkeit des Körpers nicht angängig.

Silberammoniakiridiumsescuicyanid $\text{Ir}(\text{CN})_6\text{Ag}_3(\text{NH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Versetzt man eine Lösung von Kaliumiridiumsescuicyanid mit Silbernitratlösung, so entsteht sofort ein weißer, flockiger Niederschlag von Silberiridiumsescuicyanid, der im Tageslicht bald braun wird. Auch er ist, wie der entsprechende Kupferniederschlag, in Ammoniak von hinreichender Stärke löslich, wenn auch nicht so leicht wie dieser. Aus der ammoniakalischen Lösung krystallisiert ein Salz in farblosen, glänzenden Krystallen, die sich ebenfalls am Licht allmählich zersetzen.

	Berechnet für $\text{Ir}(\text{CN})_6\text{Ag}_3(\text{NH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:	
		I	II
Iridium	26.98	26.62	—
Silber	45.38	43.51	—
Iridium + Silber	72.36	—	72.34
Ammoniak	4.75	4.89	4.96
Wasser	8.13	8.00	—

Die Silberverbindung enthält also ein Mol weniger Ammoniak addiert, als die ihr entsprechende Kupferverbindung.

Es wurde weiter noch versucht, analoge Verbindungen mit solchen Schwermetallen herzustellen, deren Neigung mit Ammoniak Komplexe zu bilden, bekannt ist, also mit Nickel, Kobalt, Mangan, Zink und Kadmium. Diese Versuche führten jedoch nicht zum

Ziel. Die Lösungen der genannten gaben allerdings alle mit Kaliumiridiumsescuicyanid teils weisse, teils gefärbte Metallniederschläge, die sich auch mit Ausnahme des Cadmiumniederschlages, der in Ammoniak nicht löslich ist, in Ammoniak auflösen. Aber aus der Zinklösung war ein krystallisiertes Produkt nicht zu erhalten, die Nickellösung lieferte wohl ammoniakhaltige Ausscheidungen, jedoch von stets wechselnder Zusammensetzung, und die ammoniakalischen Lösungen des Kobalt- und Mangansalzes erlitten bald Oxydation unter Bräunung und Zersetzung.

Bonn, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Januar 1907.