

560. Fritz Ephraim: Über Kobaltooxalat-ammoniak und Ammonium-kobalto-oxalat.

(Eingegangen am 4. Oktober 1909.)

Während bekanntlich die Chemie der Kobaltammoniakverbindungen sehr ausführlich erforscht worden ist, sind die Angaben der Literatur über die Einwirkungsprodukte des Ammoniaks auf Kobaltoverbindungen noch recht lückenhaft, obwohl die Fähigkeit verschiedener Kobaltosalze, Ammoniak zu addieren, schon lange bekannt ist¹⁾.

Im Folgenden ist die Einwirkung des Ammoniaks auf Kobalto-oxalat²⁾ etwas näher untersucht. Es zeigte sich, daß dieses Salz bei gewöhnlicher Temperatur vier Moleküle Ammoniak zu addieren vermag, nicht sechs Moleküle, wie die meisten anderen Kobaltosalze. Da die Oxalsäurereste Ionenfunktion zeigen, so dürften die Anlagerungsprodukte nach den Wernerschen Anschauungen³⁾ zu den »koordinativ ungesättigten Eulagerungsverbindungen« zu zählen sein.

Das entstehende Produkt ist ein vorzügliches Beispiel für die stufenweise Vertretbarkeit des Ammoniaks durch Wasser. Läßt man nämlich die Verbindung $\text{CoC}_2\text{O}_4, 4\text{NH}_3$ an der Zimmerluft liegen, so wird progressiv alles Ammoniak durch Wasser ersetzt. Dies kann jedoch nur durch die Analyse erkannt werden, denn da Ammoniak und Wasser ein sehr ähnliches Molekulargewicht haben, so ändert sich das Gewicht der Verbindung scheinbar nicht. Es entsteht also aus $\text{CoC}_2\text{O}_4, 4\text{NH}_3$ schließlich das Hydrat $\text{CoC}_2\text{O}_4, 4\text{H}_2\text{O}$. Merkwürdigerweise ist dieses Hydrat bisher noch nicht beschrieben worden, sondern nur das Dihydrat, $\text{CoC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$. Besondere Versuche zeigten, daß das Tetrahydrat auch aus wäßriger Lösung leicht erhalten werden kann, daß es aber auch leicht 2 Mol. Wasser abgibt, ebenso wie das Salz $\text{CoC}_2\text{O}_4, 4\text{NH}_3$ leicht 2 Mol. Ammoniak verliert. Aus beiden Produkten, $\text{CoC}_2\text{O}_4, 2\text{NH}_3$ und $\text{CoC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$, kann dann scheinbar dieselbe Verbindung $\text{CoC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}, 2\text{NH}_3$ dargestellt werden, wie überhaupt alle Zwischenstufen zwischen $\text{CoC}_2\text{O}_4, 4\text{NH}_3$ und $\text{CoC}_2\text{O}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ erhältlich sind. z. B. $\text{CoC}_2\text{O}_4, 3\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CoC}_2\text{O}_4, \text{NH}_3, 3\text{H}_2\text{O}$, wobei vorläufig dahingestellt bleiben möge, inwieweit diese Zwischenstufen als chemische Individuen aufzufassen

¹⁾ Vgl. z. B. Frémy, Ann. chim. phys. [3] **35**, 257 [1852]. Rose, Pogg. Ann. **20**, 152 [1830]. Naumann, diese Berichte **37**, 4334 [1904]. Rammelsberg, Pogg. Ann. **48**, 155 [1839]; **55**, 245 [1842].

²⁾ Kurze, ganz unzureichende Angaben hierüber machten bereits Winkelblech, Ann. d. Chem. **13**, 273 [1835] und Langier.

³⁾ Dessen »Neuere Anschauungen«, 2. Aufl., S. 195

sind. Eine Änderung in der Ammoniak-Tension bei Erreichung der Zusammensetzung $\text{Co C}_2\text{O}_4, 3 \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$ scheint jedoch für die Existenz einer solchen Verbindung zu sprechen.

Bei dieser Gelegenheit wurden auch die Ammonium-kobalto-oxalate neu untersucht, über welche bisher nur eine ganz unzutreffende Notiz vorlag. Winkelblech¹⁾ will nämlich zwei Verbindungen, $9 (\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4, \text{Co C}_2\text{O}_4, 24 \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4, \text{Co C}_2\text{O}_4, \text{Co}(\text{OH})_2, 6 \text{H}_2\text{O}$, erhalten haben, während in Wirklichkeit zwei andere Salze, $(\text{NH}_4)_4 \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 6 \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2 \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ existieren, die übrigens durch Wasser sehr leicht in ihre Komponenten gespalten werden.

Versuche.

Die Verbindung $\text{Co C}_2\text{H}_4, 2 \text{NH}_3, 2 \text{H}_2\text{O}$ entsteht beim Lösen von $\text{Co C}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$ in konzentriertem Ammoniak und Fällen der Lösung mit Alkohol. Da aber bekanntlich Kobaltosalze in ammoniakalischer Lösung sehr leicht oxydiert werden, so sind bei der Darstellung besondere Vorsichtsmaßregeln notwendig:

Das fein gepulverte Oxalat wird in ein trocknes Kölbchen gebracht, das einen dreifach durchbohrten Stopfen trägt. Durch diesen ragt erstens ein Tropftrichter, zweitens ein Zuleitungsrohr für Wasserstoff und drittens ein \square -förmiges Ableitungsrohr, welches durch den Stopfen senkrecht auf- und abgeschoben werden kann, so daß es beliebig in die Flüssigkeit hineinragt oder dieselbe nicht berührt. Nun verdrängt man in dem Kolben die Luft durch Wasserstoff und läßt dann durch den Tropftrichter konzentriertes Ammoniak (D. 0.92) einfließen, dessen Menge etwa das 8—10-fache Volumen des angewandten Oxalats betragen soll. Letzteres löst sich anfangs leicht mit roter, wenig braunstichiger Farbe auf; später löst es sich recht schwierig, da es sich zu blauvioletten Klumpen zusammenballt, die nur durch andauerndes Schütteln in Lösung zu bringen sind. Ist schließlich alles gelöst, so fügt man durch den Tropftrichter soviel Alkohol hinzu, daß eine sehr deutliche Trübung entsteht. Diese Trübung scheint zuerst ölig zu sein, ballt sich aber nach kurzem Schütteln zu violetten Flocken zusammen, die sich in einigen Minuten zu Boden setzen. Die überstehende Flüssigkeit ist oft bräunlich und nicht ganz klar, sie enthält dann geringe Mengen von Oxydationsprodukten, die während des folgenden Verfahrens abgescblämt werden.

Um nun unter Luftabschluß auszuwaschen, senkt man das zweimal rechtwinklig gebogene Ableitungsrohr so tief in die Flüssigkeit, daß seine Mündung kurz über dem abgesetzten Niederschlage endet, verstärkt den Wasserstoffstrom und drückt durch diesen die Mutterlauge durch das Ableitungsrohr hinaus. Nun zieht man das Ableitungsrohr wieder in die Höhe, gibt durch den Tropftrichter neuen Alkohol hinzu, schüttelt um, läßt absitzen und

¹⁾ Ann. d. Chem. **13**, 158 [1835].

treibt den Alkohol abermals durch den Wasserstoffstrom hinaus. Hat man dies Verfahren 5—6 Mal wiederholt, so läßt sich nunmehr der Niederschlag an der Luft abfiltrieren, ohne sich zu oxydieren.

Der in violetten Flocken gefällte Niederschlag setzt sich um so leichter ab, je länger er ausgewaschen wird. Seine blauviolette Farbe geht beim Trocknen in Rotviolett über, bei nachherigem Befechten erscheint jedoch wieder der ursprüngliche Farbton. Getrocknet zerfällt der Körper zu einem feinen Pulver, das an feuchter Luft schwach nach Ammoniak riecht, dabei für das abgegebene Ammoniak Wasser aufnimmt, also trotz der Veränderung sein Gewicht kaum verändert.

0.6966 g Sbst.: nach 48 Stunden an der Zimmerluft 0.6968 g.
0.2042 » » : » sechs Tagen » » » 0.2051 ».

Daß sich die Substanz trotzdem verändert hatte, zeigen folgende Analysen. Mit Alkohol und Äther ausgewaschene Substanz, die sofort analysiert wurde, ergab:

0.2038 g Sbst.: 18.60 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. — 0.3192 g Sbst.: 0.1145 g Co₃O₄.
— 0.2200 g Sbst.: 0.0639 g KMnO₄. — 0.2222 g Sbst.: 20.20 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.
— 0.2908 g Sbst.: 0.0971 g Co₃O₄. — 0.2468 g Sbst.: 0.0722 g KMnO₄.

CoC₂O₄, 2 H₂O, 2 NH₃.

Ber. CoO 34.56, C₂O₃ 33.18, NH₃ 15.67.

Gef. » 34.45, 34.62, » 33.10, 33.30, » 15.60, 15.50.

Als die Substanz nur mit Alkohol gewaschen, dann $\frac{1}{2}$ Stunde an der Luft getrocknet, schließlich zwei Stunden im Wägglas aufbewahrt war, zeigte sie bereits ein Defizit von 1% Ammoniak (Analyse α). War sie in gleicher Weise behandelt, hatte sie jedoch 1 Stunde an der Luft und 2 Tage im Wägglas gelegen, so waren etwa 3% Ammoniak verschwunden (Analyse β); hatte sie aber drei Tage an der Luft gelegen, so hatte sie mehr als die Hälfte Ammoniak verloren (Analyse γ). Hier ist ungefähr der für die Verbindung CoC₂O₄, 3 H₂O, NH₃ verlangte Wert erreicht. Nach 6 Tagen (Analyse δ) war der Ammoniakverlust nicht beträchtlich größer geworden; es scheint also bei Erreichung der Formel CoC₂O₄, 3 H₂O, NH₃ eine Änderung in der Ammoniak-tension einzutreten, woraus geschlossen werden kann, daß diese Formel einer wirklichen Verbindung entspricht.

Substanz α) 0.1712 g Sbst.: 14.55 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. — 0.3496 g Sbst.: 0.1268 g Co₃O₄. — 0.1744 g Sbst.: 0.0502 g KMnO₄.

Substanz β) 0.3444 g Sbst.: 0.1253 g Co₃O₄. — 0.2502 g Sbst.: 0.0726 g KMnO₄. — 0.2056 g Sbst.: 15.4 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.

Substanz γ) 0.2167 g Sbst.: 8.6 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. — 0.2114 g Sbst.: 0.0617 g KMnO₄.

Substanz δ) 0.2042 g Sbst.: 0.0374 g H_2SO_4 .

Gef. Substanz α):	Co O	33.86,	C_2O_3	32.76,	NH_3	14.50.
» » β):	»	33.98,	»	33.01,	»	12.77.
» » γ):	»	34.64.	»	33.26,	»	6.77.
» » δ):	»	—	»	—	»	6.37.

Bei zweistündigem Erhitzen auf 77° verloren 0.3444 g Sbst. 0.0610 g, d. h. 17.71 % und blieben dann bei dieser Temperatur ganz konstant. Bei je zweistündigem Weitererhitzen auf

Temperatur	105°	120°	160°	170°	200°
war der Gesamtverlust	0.0630	0.0714	0.0904	0.0904	0.1144
in Prozenten	18.32	20.73	26.25	26.84	33.21

Die Formel $\text{CoC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}, 2\text{NH}_3$ verlangt einen Gesamtverlust von 32.26 %. Daß dieser etwas überschritten wird, liegt an einer sehr geringen Weiterzersetzung, die sich bei 200° durch geringe Schwärzung kundgibt. Bei 77° , wo mehr als die Hälfte des Gesamtverlustes bereits entwichen ist, enthält der Rest noch Ammoniak: nach dem Erhitzen auf 160° aber, wo $\frac{3}{4}$ des Gesamtverlustes eingetreten ist, war Ammoniakgeruch nicht mehr bemerkbar. Die Farbe des Produktes wird mit fortschreitender Entwässerung immer stärker violett.

Ebenso, wie die Verbindung $\text{CoC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}, 2\text{NH}_3$ an feuchter Luft Ammoniak abgibt und dafür Wasser aufnimmt, ebenso gibt sie in einer trocknen Atmosphäre von Ammoniakgas Wasser ab und nimmt dafür Ammoniak auf. Bei 18-stündigem Stehen von $\text{CoC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ in trockenem Ammoniakgas war ungefähr eine Substanz von der Formel $\text{CoC}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}, 3\text{NH}_3$ entstanden:

0.3430 g Sbst.: 0.1244 g Co_3O_4 . — 0.2325 g Sbst.: 0.1497 g H_2SO_4 .

$\text{CoC}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}, 3\text{NH}_3$. Ber. Co O 34.72, NH_3 23.61.

Gef. » 33.86, » 22.40.

Hierbei war übrigens eine geringe Braunfärbung der Substanz infolge von Oxydation eingetreten. Dieselbe war aber unbedeutend, denn eine Analyse ergab nur 0.43 % aktiven Sauerstoff.

Schließlich wurde versucht, ob sich nicht aus gänzlich entwässertem Kobaltooxalat eine Verbindung $\text{CoC}_2\text{O}_4, 4\text{NH}_3$ gewinnen läßt. Die ist der Fall:

0.4736 g $\text{CoC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ verloren bei allmählichem Erhitzen bis 190° 0.0944 g H_2O .

$\text{CoC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 19.67. Gef. H_2O 19.93.

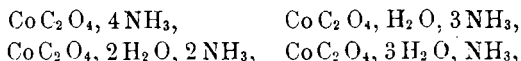
Die so erhaltenen 0.3792 g CoC_2O_4 addierten im Laufe einer Stunde in trockenem Ammoniakgas 0.1761 g NH_3 .

$\text{CoC}_2\text{O}_4, 4\text{NH}_3$. Ber. NH_3 46.26. Gef. NH_3 46.44.

Hierbei hatte sich die Verbindung etwas gelblicher gefärbt, aber nicht infolge von Oxydation, denn solche ließ sich quantitativ nicht nachweisen, und das Salz nahm auch beim Erhitzen auf 65° seine ursprüngliche Farbe wieder an. Bei dreistündigem Erhitzen auf 85°

verloren 0.5273 g Substanz 0.0869 g an Gewicht; der so erhaltene Körper enthielt aber dann nur 9.17% Ammoniak, sodaß also auch hier ein Teil des Ammoniaks gegen Wasser eingetauscht worden war.

Den hier beschriebenen Substanzen:



sollte sich nun eigentlich eine bisher unbekannte Verbindung $\text{CoC}_2\text{O}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ anschließen. Diese existiert wirklich, ist aber ziemlich labil und verliert bereits über Chlorcalcium in einem Tage etwa 1 Mol. Wasser, dann nur langsam mehr; nach 3 Wochen waren erst 12.5% Wasser, d. h. etwa $1\frac{1}{2}$ Mol., entwichen.

Gefälltes und bei 80° getrocknetes Kobaltooxalat enthält nur zwei Mol. Wasser.

0.2118 g Sbst.: 0.0732 g KMnO_4 .

$\text{CoC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. C_2O_3 39.34. Gef. C_2O_3 39.38.

Versetzt man aber eine kalte Lösung von Kobaltosulfat mit Ammoniumoxalat, filtriert den nur allmählich ausfallenden Niederschlag ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser und trocknet ihn an der Luft, so enthält er 4 Mol. Wasser.

0.3838 g Sbst.: 0.1410 g Co_3O_4 . — 0.3688 g Sbst.: 0.1024 g KMnO_4 .

$\text{CoC}_2\text{O}_4, 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. CoO 34.24, C_2O_3 32.88.

Gef. » 34.29, » 32.50.

Kobaltooxalat ist bekanntlich in Wasser so gut wie unlöslich; kocht man es aber mit Ammoniumoxalat, so geht es mit wachsender Konzentration dieses Salzes mehr und mehr in Lösung, und zwar wächst die Löslichkeit viel schneller als die Konzentration des Ammoniumsalzes, und beim Verdünnen einer solchen Lösung mit Wasser wird wieder Kobaltooxalat ausgefällt. Da also das Wasser auf event. vorhandenes Doppel- oder Komplexsalz spaltend wirkt, so mußte man versuchen, die Verbindung aus sehr konzentrierter Lösung zu isolieren. Dies gelang allerdings, aber bei den ersten Versuchen entstanden stets zwei verschiedene Körper, ein rosa gefärbter und ein brauner, die sich nicht durch ihre Löslichkeit, eher durch mechanisches Auslesen unter der Lupe trennen ließen. Nachdem dann ihre Zusammensetzung wenigstens ungefähr festgestellt war, ließen sich auch Methoden finden, sie einzeln zu erhalten:

$2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{CoC}_2\text{O}_4, 6\text{H}_2\text{O}$. — Man übergießt Ammoniumoxalat mit etwa dem fünffachen Volumen siedendem Wasser, wobei es sich nicht löst. Nunmehr fügt man in kleinen Anteilen in der Siedehitze, event. unter Ersatz des verdampfenden Wassers, Kobaltooxalat hinzu, so lange sich dieses noch leicht löst. Hierbei geht auch das Ammoniumoxalat völlig in Lösung, und die Flüssigkeit färbt sich immer

dunkler, schließlich fast schwarzviolett. Nunmehr filtriert man durch einen Hei3wassertrichter und läßt erkalten, wobei die ganze Masse fast ohne Hinterlassung von Mutterlauge erstarrt; daher ist es vorteilhaft, auf Ton abzupressen, bevor alles fest geworden ist. Man kann auch die Substanz umkrystallisieren, wenn man sie mit etwa dem gleichen Volumen Wasser auf dem Wasserbad erhitzt; hierbei scheidet sich infolge von Zersetzung durch das Wasser anfangs Kobaltooxalat in ziemlichen Mengen aus, das sich aber bei mehrstündigem Digerieren zum sehr großen Teil wieder löst. Nach abermaligem Filtrieren läßt man etwas abkühlen und preßt, ohne auszuwaschen, auf Ton ab.

Die Verbindung zeigt unter dem Mikroskop die Form schlecht ausgebildeter Blättchen. Sie ist rosafarben, etwa vom gleichen Farbton wie Kobaltooxalat, aber ihre konzentrierte wäßrige Lösung ist ganz tief dunkelviolett. Durchfeuchtet man sie mit wenig Wasser, so kann man sie fast unzersetzt in ihrem Krystallwasser schmelzen; bei höherem Erhitzen färbt sie sich unter Wasserverlust violett und zersetzt sich schließlich. Daß Wasser sehr weitgehend in die Komponenten spaltet, wurde bereits erwähnt.

*0.3590 g Sbst.: 0.0541 g CoO. — 0.3576 g Sbst.: 0.0542 g CoO. —
 *0.2858 g Sbst.: 0.1096 g $KMnO_4$. — 0.2780 g Sbst.: 0.1057 g $KMnO_4$. —
 0.2652 g Sbst.: 0.1006 g $KMnO_4$. — 0.1983 g Sbst.: 0.0774 g H_2SO_4 .

$2(NH_4)_2C_2O_4, CoC_2O_4, 6H_2O$.

Ber. CoO 14.91, C_2O_3 42.94, $(NH_4)_2O$ 20.68.

Gef. » *14.07, 14.15, » *43.64, 43.15, 43.26, » 20.76.

Die mit * bezeichneten Werte aus einmal umkrystallisiertem Material, die anderen aus zweimal umkrystallisiertem.

$(NH_4)_2C_2O_4, CoC_2O_4, 6H_2O$. — Man verfährt wie zur Darstellung des vorigen, setzt aber einen Überschuß von Kobaltooxalat zu und kocht eine Stunde am Rückflußkühler. Die zweite Hälfte des Kobaltooxalats löst sich wesentlich langsamer als die erste. Die filtrierte, tiefviolette Lösung krystallisiert beim Erkalten, doch setzt sich die Krystallisation noch mehrere Tage fort, wobei die Mutterlauge immer heller, schließlich bläulich himbeerrot wird.

Krystallisiert das Salz mit dem vorigen zusammen, so bildet es Drusen von braunen Blättern, die dünn, durchsichtig und regelmäßig vierseitig sind. Ist das Salz nicht durch Fremdsalze verunreinigt, so bildet es Krusten, die sehr fest an dem Krystallisationsgefäß haften, herausgelöst aber leicht zerbröckeln. Sie enthalten glänzende, mehrere Millimeter große Krystalle, verwittern nicht an der Zimmerluft, sondern behalten ihren Glanz. Auch diese Verbindung läßt sich nach Zusatz von sehr wenig Wasser in ihrem Krystallwasser schmelzen und verhält sich beim Umkrystallisieren und gegen mehr Wasser wie das vorige Salz.

0.1800 g Sbst.: 0.0474 g H_2SO_4 . — 0.2132 g Sbst.: 0.0446 g Co_3O_4 . —
 0.2020 g Sbst.: 0.0425 g Co_3O_4 . — 0.1954 g Sbst.: 0.0661 g $KMnO_4$. —
 0.2132 g Sbst.: 0.0715 g $KMnO_4$.

$(NH_4)_2C_2O_4$, CoC_2O_4 , $6H_2O$.

Ber. CoO 19.79, $(NH_4)_2O$ 13.72, C_2O_3 38.00.

Gef. » 19.53, 19.61, » 13.68, » 38.49, 38.19.

Ein Teil der obigen Analysen wurde von Hrn. stud. J. Abelin ausgeführt, dem ich für seine freundliche Hilfe bestens danke.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

561. Fritz Ephraim und Theodor Schmidt: Über die Ammoniak-Additionsprodukte der Zinnjodide.

(Eingegangen am 4. Oktober 1909.)

Die Angaben, welche sich in der Literatur über die Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf Zinnjodide finden, verdienen wenig Vertrauen. So will Rammelsberg¹⁾ eine Verbindung $SnJ_2, 4NH_3$ erhalten haben; das hierzu notwendige Stannojodid bereitet er aber durch Zusammenschmelzen von Zinn und Jod, nach welcher Methode auch bei Überschuß von Zinn nur Stannijodid erhalten wird²⁾. Rammelsbergs Produkt kann also unmöglich eine Stannoverbindung sein, worauf übrigens bereits Jörgensen³⁾ aufmerksam gemacht hat. Außerdem existiert nur noch eine Angabe von Personne, welcher durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Stannijodid in Äther oder Schwefelkohlenstoff drei verschiedene Körper, SnJ_4 mit 3, 4 und 6 NH_3 erhalten haben will, ohne spezielle Angaben über ihre Darstellung zu machen.

Die nachfolgende Untersuchung zeigt, daß bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck eine Verbindung des Stannijodids, nämlich $SnJ_4, 8NH_3$, sowie eine solche des Stannojodids, $SnJ_2, 2NH_3$ erhalten werden können. Die Verbindung $SnJ_4, 8NH_3$ ist durch die große Menge der addierten Ammoniak-Moleküle bemerkenswert. Sie ist in dieser Beziehung den Ammoniak-Additionsprodukten des Thorium- und Zirkontetrachlorids sowie des Strontium- und Calciumchlorids an die Seite zu stellen. Das Stannijodid scheint sogar noch erheblich mehr als 8 Mol. Ammoniak addieren zu können, doch sind diese Additionsprodukte unter den gegebenen Verhältnissen nicht stabil.

¹⁾ Pogg. Ann. **48**, 169 [1839].

²⁾ Personne, Compt. rend. **54**, 171 [1862].

³⁾ Gmelin-Friedheim, Bd. IV, I, 333.