

Die VIII. Gruppe des periodischen Systems umfasst die Elemente:

4. Eisen,	Nickel,	Kobalt,
6. Ruthenium,	Rhodium,	Palladium,
10. Osmium,	Iridium,	Platin. ¹⁾

Als mittlere Glieder der grossen Perioden bilden diese Schwermetalle naturgemäss einen Uebergang von den Metallen der paaren Reihen 4, 6, 10 zu jenen der unpaaren Reihen 5, 7, 11. Entsprechend dem Mangan, dessen höchste Oxyde, MnO_3 und Mn_2O_7 , Säureanhydride sind, liefern daher das Eisen, Ruthenium²⁾, Osmium³⁾ noch die Verbindungen FeO_4K_2 , RuO_4K_2 , OsO_4K_2 , die sich von den unbeständigen

VI VI VI

Trioxyden, FeO_3 , RuO_3 , OsO_3 , ableiten, während

¹⁾ Cf. pag. 37, Anm. 1.

²⁾ *Ruthenium*, $Ru = 103.5$ (nach Joly ist $Ru = 101.4$), findet sich gewöhnlich als Legirung mit Osmium und Iridium. Das durch Reduction im Wasserstoffstrom erhaltene Metall ist noch schwieriger schmelzbar als Iridium. Von Königswasser wird es kaum angegriffen; es verbindet sich aber mit Chlor zu $RuCl_2$ und Ru_2Cl_6 . Von seinen fünf Oxyden, RuO , Ru_2O_3 , RuO_2 , RuO_3 , RuO_4 , ist am wichtigsten das **Rutheniumtetroxyd**, RuO_4 . Dieses wird dargestellt durch Einleiten von Chlor in eine concentrirte wässrige Lösung von ruthensaurem Kalium, RuO_4K_2 ; es bildet leicht flüchtige, wie NO_2 riechende gelbe Krystalle, deren Dämpfe die Athmungsorgane heftig angreifen.

³⁾ *Osmium*, $Os = 190.5$, kommt natürlich vor als Legirung mit Iridium, die von Königswasser nicht angegriffen wird. Metallisches Osmium, welches unschmelzbar ist und beim stärksten Erhitzen nur zu einer spröden, schwarzblauen Masse zusammensintert, verflüchtigt sich beim Glühen an der Luft als **Osmiumtetroxyd**, OsO_4 . Letzteres bildet lange, farblose Krystalle, die unter 100° schmelzen, bei etwas höherer Temperatur destilliren und in Wasser reichlich löslich sind. Reducirende Substanzen scheiden aus der wässrigen Lösung pulverförmiges Osmium ab, worauf deren Anwendung in der Mikroskopie beruht. Der Dampf des Osmiumtetroxydes hat einen äusserst stechenden Geruch und greift die Augen furchtbar an. Weder OsO_4 noch RuO_4 liefern Salze. **Osmiumsaurer Kalium**, $OsO_4K_2 \cdot 2H_2O$, entsteht gleich dem ruthensaurem Kalium, RuO_4K_2 , beim Schmelzen des Metalls mit Aetzkali und Salpeter; ersteres wird, ebenso wie das OsO_4 , in der Medicin zu subcutanen Injectionen benützt.

weiterhin Nickel, Rhodium¹⁾, Iridium²⁾ und Kobalt, Palladium³⁾, Platin sich mehr an Kupfer, Silber, Gold anschliessen. Dann zeigen die in der gleichen Horizontalreihe befindlichen Glieder der VIII. Gruppe in ihren physikalischen Eigenschaften grosse Uebereinstimmung, so dass man dieselben in specielle Gruppen zusammengefasst hat: a) Eisengruppe (*Fe, Ni, Co*); spec. Gew. 7.8 bis 8.6; die drei Metalle sind magnetisch.

¹⁾ *Rhodium*, Rh = 104.1 (nach neueren Bestimmungen von Seubert ist Rh = 102.7), ein weisses, sehr sprödes Metall, schmilzt viel schwieriger als Platin. Das reine Metall löst sich nicht in Königswasser, wohl aber, wenn es mit Platin legirt ist. Mit Chlor verbindet es sich lediglich zu dem Chlorid, Rh₂Cl₆, eine braunrothe Masse, die mit Alkalichloriden schön krystallisirende rothe Doppelsalze liefert. Wird das pulverförmige Metall an der Luft erhitzt oder mit Salpeter geschmolzen, so oxydirt es sich zu Rhodiumdioxid, RhO₂, welches ein braunes, säureunlösliches Pulver vorstellt.

²⁾ *Iridium*, Ir = 192.6, findet sich in den natürlich vorkommenden Legirungen »Osmiridium« und »Platiniridium«. Es ist ein stahlgraues, sprödes, äusserst schwer schmelzbares Metall und bildet die Chloride, IrCl₃, Ir₂Cl₆ und IrCl₄. Das Tetrachlorid, IrCl₄, wird erhalten als schwarze, zerfliessliche Masse durch Auflösen des sehr fein vertheilten Metalles oder seiner Oxyde in Königswasser und Verdunstenlassen; mit Alkalichloriden verbindet es sich zu octaëdrischen Doppelsalzen, IrCl₆R₂; beim Kochen seiner Lösung mit Kalilauge entsteht Iridiumhydroxyd, Ir(OH)₃, als indigoblauer Niederschlag.

³⁾ *Palladium*, Pd = 105.6 (nach Keiser 106.7), kommt ausser im Platinerz, auch in Gold und Selen führenden Erzen vor. Zu seiner Darstellung wird die bei der technischen Aufarbeitung der Erze erhaltene Lösung, aus welcher das Platin durch Salmiak gefällt worden, neutralisirt und mit Quecksilbercyanid versetzt, worauf weisses **Palladiumcyanür**, Pd(CN)₂, sich ausscheidet. Letzteres hinterlässt beim Glühen im Wasserstoffstrom das fast silberweisse Metall, welches leichter schmilzt als Platin. Durch Lösen des Metalls in Königswasser resultirt Palladiumchlorid, PdCl₂, dessen dunkelbraune Lösung beim Eindampfen **Palladiumchlorür**, PdCl₂, als braune Masse zurücklässt; beide Chloride liefern mit Alkalichloriden krystallisirende Doppelsalze; aus der Lösung des Chlorürs fällt Jodkalium schwarzes **Palladiumjodür**, PdJ₂; *Trennung des Jods von Chlor und Brom*. Ueber **Palladiumwasserstoff**, Pd₂H, vgl. pag. 46. Von allen Platinmetallen wird Palladium am leichtesten und vollständigsten durch Schwefelwasserstoff aus den Lösungen seiner Oxydulsalze gefällt; beim Eindampfen des gebildeten **Palladiumsulfürs**, PdS, mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid, Verglühen des Rückstandes und darauffolgendes Erhitzen im Wasserstoffstrom entsteht quantitativ **Palladiummetall**; F. W. S.

b) Gruppe der leichten Platinmetalle (*Ru, Rh, Pd*); spec. Gew. 11.8 bis 12.1. c) Gruppe der schweren Platinmetalle (*Os, Ir, Pt*); spec. Gew. 21.1 bis 22.4. Den für die VIII. Gruppe charakteristischen Verbindungsformen, RO_4 resp. R_2H , genügen nur das Ruthenium und Osmium durch die Oxyde, RuO_4 und OsO_4 , sowie das Palladium durch seine Wasserstoffverbindung, Pd_2H ; cf. pag. 27, Anm. 2.

Eisen.

Fe = 55.9.

Das Eisen besitzt von allen schweren Metallen die grösste praktische Bedeutung und allgemeineres Vorkommen, sowohl im Mineralreich, als auch (in geringen Mengen) im Pflanzen- und Thierreich. Gediegen findet es sich nur selten, fast ausschliesslich in den »Meteorsteinen«; cf. pag. 6, Anm. 4. Seine Erze dagegen zeigen sich weit verbreitet; die wichtigsten sind: Magneteisenstein, Fe_3O_4 , Eisenglanz, Rotheisenstein, Fe_2O_3 , Spatheisenstein, CO_3Fe , Brauneisenstein, $Fe_2O_3 \cdot 2Fe(OH)_3$ — eine thonige Varietät desselben ist der Gelbeisenstein, der Raseneisenstein enthält noch Ferriphosphat — ferner Eisenkies, Schwefelkies, Pyrit (regulär), Strahlkies, Markasit (rhombisch), FeS_2 , Magnetkies, $5FeS \cdot Fe_2S_3$ resp. $6FeS \cdot Fe_2S_3$ u. a. Silicate des Eisens kommen in den meisten Felsarten vor; durch deren Verwitterung gelangt das Eisen in den Boden, aus diesem in das Quell-, Fluss- und Meerwasser, sowie in die Pflanzen etc. Es bildet das Eisen einen nothwendigen Bestandtheil des Chlorophylls und des Hämoglobins.

Alle technisch dargestellten Eisensorten¹⁾ enthalten neben anderen Beimengungen stets Kohlenstoff,

¹⁾ Die Gewinnung des Eisens aus seinen Erzen geschieht durch den »Hochofenprocess«, welcher einen continuirlichen Betrieb gestattet. Die gerösteten Erze vermischt man mit Zuschlägen (Sand oder Kalk) sowie Brennmaterial und beschickt mit dieser Mischung den Hochofen durch dessen oberen Theil, »die Gicht«. Die Zuschläge werden derart gewählt, dass sie mit der Gangart der Erze

nach dessen Gehalt man unterscheidet: Guss- oder Roheisen mit 3 bis 6 Proc. C, Stahl mit 0.8 bis 1.8 Proc. C und Schmiede- oder Schweisseisen mit 0.2 bis 0.6 Proc. C. Chemisch reines Eisen erhält man durch

eine leicht schmelzbare Schlacke bilden, welche einerseits das Zusammenfließen der geschmolzenen Eisentheilchen erleichtert, andererseits das gebildete Roheisen durch Umhüllung vor der oxydierenden Wirkung der Gebläseluft schützt. Um nämlich die zur Durchführung des Processes notwendige Temperatur zu erreichen, wird in den unteren verengten Theil des Hochofens Luft durch ein starkes Gebläse eingepresst; in dieser »Verbrennungszone« verbrennt der Kohlenstoff vollständig zu Kohlendioxyd, das sich beim Passiren der darüber liegenden Schichten glühender Kohle in Kohlenoxyd verwandelt, welches letztere nun in der »Reductionszone« das Eisenoxyd zu metallischem Eisen reducirt: I. $\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}$; II. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO} = 2 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2$. Zugleich nimmt das niedergehende Eisen Kohlenstoff auf, das hierdurch gebildete **Roheisen** schmilzt und fließt in den Herd des Hochofens, aus dem es alle 8 bis 12 Stunden abgelassen wird, während man dementsprechend oben durch die Gicht des Hochofens neue Beschickungen nachgibt. Durch rasches Abkühlen des geschmolzenen Roheisens entsteht das »weisse Roheisen« oder »Spiegeleisen«, welches den grössten Theil seines Kohlenstoffs in chemischer Verbindung mit Eisen enthält; es schmilzt gegen 1200° und eignet sich besonders zur Herstellung von Stahl und Schmiedeeisen. Beim langsamen Abkühlen des Roheisens scheidet sich dagegen der grössere Theil des vorher gelösten Kohlenstoffs in Form von Graphitblättchen aus: »Graues Roheisen, Gusseisen«; es schmilzt gegen 1150° und dient hauptsächlich zur Herstellung von Gusswaaren. Beide Arten von Roheisen sind sehr spröde, so dass sie weder geschmiedet, noch geschweisst werden können.

Zur Ueberführung in **Stahl** resp. Schmiedeeisen wird dem so gewonnenen Roheisen die entsprechende Menge Kohlenstoff entzogen. Dies geschieht jetzt fast allgemein nach dem von J. Bessemer aufgefundenen Verfahren, welches darauf beruht, dass in geschmolzenes Roheisen Luft eingepresst wird, wodurch der Kohlenstoff desselben verbrennt; mit dem Kohlenstoff oxydiren sich noch die anderen im Roheisen enthaltenen Beimengungen, wie Silicium, Phosphor, Schwefel. Das geschmolzene Roheisen befindet sich in einer birnförmigen, über 3 m hohen Retorte aus feuerfestem Thon — »Bessemer-Birne«, »Converter« — in deren Boden ein System von Oeffnungen angebracht ist, durch welche die Druckluft einströmt. In dem schwedischen Verfahren wird hierbei die Entkohlung nur theilweise bis zur Stahlbildung fortgeführt; einfacher und sicherer gestaltet sich aber das englische Verfahren, nach welchem vollständig entkohlt und dann die nöthige Menge Kohlenstoff in Form von geschmolzenem Spiegeleisen dem Converter-Inhalt zugesetzt wird. Dies originelle und eminent praktische Verfahren haben Thomas und Gilchrist noch wesentlich dadurch verbessert, dass die Converter eine Ausfütterung

Erhitzen von reinem Eisenoxyd oder Ferrooxalat im Wasserstoffstrom bei hoher Temperatur als grauweisses Pulver: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H} = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_2\text{O}_4\text{Fe} = \text{Fe} + 2\text{CO}_2$ [Ferrum reductum, Ferrum Hydrogenio reductum]; nur, wenn die Reduction unterhalb Rothgluth vorgenommen wurde, ist das reducirte Eisen an der Luft selbstentzündlich und verbrennt: »Pyrophorisches Eisen«.

aus Thon, Kieselsäure, Kalk und Magnesia erhalten, welche im Stande ist, dem minderwerthigen phosphorhaltigen Roheisen den Phosphor fast völlig zu entziehen: »Entphosphorung des Roheisens«. Und die hierbei entstehende basische Schlacke besitzt einen Gehalt von ca. 15 bis 20 Proc. P_2O_5 , weshalb dieselbe, fein gemahlen, als werthvolles Düngemittel: »Thomasschlackenmehl«, weitere Verwendung findet. Früher wurde die vollständige Entkohlung des Roheisens ausgeführt durch Schmelzen bei Luftzutritt in offenen Herden, »Herdfrischstahl«, oder in Flammenöfen, wobei die Masse häufig umgerührt (gepuddelt) wird, »Puddelstahl«. Ausserdem stellte man Stahl dar aus dem Schmiedeeisen durch Cementirung, indem man in luftdicht verschlossenen Kästen aus feuerfestem Thon Stäbe von Schmiedeeisen, welche in Kohlepulver verpackt sind, längere Zeit erhitzt, »Cementstahl«. Wird letzterer in feuerfesten Tiegeln umgeschmolzen, so erhält man ein sehr gleichmässiges Product, »Gussstahl«. Ein neueres Verfahren zur Stahlgewinnung bildet das Zusammenschmelzen von Gusseisen mit Schmiedeeisen: »Martinstahl« oder »Flussstahl«. Im Stahl ist der Kohlenstoff grösstentheils chemisch mit dem Eisen verbunden. Stahl ist hellgrau, von feinkörniger Structur und schmilzt gegen 1400° . Durch rasches Abkühlen wird der Stahl sehr hart und spröde. Die Härte des Stahls, der zur Herstellung von Instrumenten dient, lässt sich reguliren durch Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur, »Anlassen«, worauf man rasch abkühlt; die hierzu nothwendige Temperatur kann leicht an den Farben (Blassgelb 220° , Strohgelb 230° , Braun 255° , Purpur 277° , Hellblau 288° , Dunkelblau 293° , Schwarzblau 316° : »Anlauffarben«) erkannt werden, mit welchen der Stahl beim Erhitzen anläuft; es bleiben nämlich die Gegenstände um so härter, je weniger hoch man sie beim Anlaufen erhitzt hat. Bei langsamem Erkalten erhält man dagegen weichen, geschmeidigen, schmied- und schweisbaren Stahl.

Die Umwandlung des Roheisens in **Schmiedeeisen** wird im Allgemeinen nach den gleichen Verfahren, die bei dessen Verarbeitung auf Stahl in Anwendung kommen, durchgeführt, nur dass man die Entkohlung vollendet. Die nach der Entkohlung bleibende Masse, »die **Luppe**«, wird dann durch Walzen oder unter dem Eisenhammer zugute gemacht: »**Stabeisen**«. Das Schmiedeeisen (Schweiss-, Stabeisen) besitzt eine hellgraue Farbe, ist ziemlich weich, zähe, in der Rothgluth ohne Schwierigkeit schmiedbar, walz- und schweisbar; es schmilzt gegen 1500° .

Das officinelle Ferrum pulveratum ist fein gepulvertes Schmiedeeisen. Das reinste technische Eisen bildet der Klaviersaiten- und Blumendraht, welche 99.6 bis 99.7 Proc. Fe enthalten. Wird daher dieses Material in einem Kalktiegel mit dem Knallgasgebläse niedergeschmolzen, so erhält man einen Regulus von reinem Eisen, da die Verunreinigungen oxydirt und vom Tiegel aufgesogen werden. Das reine Eisen ist fast silberweiss, sehr politurfähig, ziemlich weich, hämmerbar und schweisssbar; spec. Gew. 7.8; es schmilzt noch schwerer als Schmiedeeisen, nämlich bei 1800°.

Ein Magnet zieht Eisen an; auch wird dasselbe leicht magnetisch. Das reine Metall, Guss- und Schmiedeeisen verlieren aber diese Eigenschaft, sobald man den Magneten entfernt, Stahl allein bleibt dauernd magnetisch; beim Glühen verschwindet jedoch der Magnetismus wieder. An trockener Luft hält sich Eisen unverändert; an feuchter Luft bedeckt es sich bald (unreines Eisen rascher, als reines) mit einer Schicht von rothem Eisenhydroxyd, »Rost«. Beim Glühen an der Luft überzieht es sich mit einer schwarzen, leicht abblätternen Kruste von Eisenoxyduloxyd, »Hammerschlag«. Das gleiche Oxyd bildet sich auch, neben Wasserstoff, beim Ueberleiten von Wasserdampf über rothglühendes Eisen: $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$; cf. pag. 40.

Das sog. »passive Eisen«, welches von Salpetersäure nicht angegriffen wird und auch kein Kupfer aus dessen Salzlösungen ausfällt, bildet sich, wenn man Eisen in concentrirte Salpetersäure eintaucht und dann abwäscht. Verdünnte Salpetersäure aber löst Eisen schon in der Kälte, und zwar zu *Ferronitrat*, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, neben Ammonnitrat, mit concentrirterer Salpetersäure erhält man *Ferrinitrat*, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, und Stickstoffoxyde, cf. pag. 151.

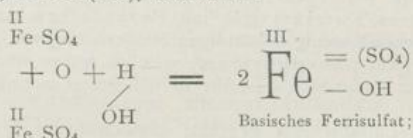
In den meisten anderen verdünnten Säuren, cf. pag. 150 f., löst sich das Eisen unter Entwicklung von Wasserstoff, der in diesem Falle gewöhnlich einen widerlichen Geruch besitzt. Dem entweichenden Wasserstoff mengen sich nämlich Kohlenwasser-

Alkalien fällen aus Ferrosalzlösungen einen voluminösen, anfangs fast weissen, bald aber schmutziggrün werdenden Niederschlag von **Eisenhydroxydul**, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, *Ferrohydroxyd*,¹⁾ der sich an der Luft allmählich zu

rothbraunem Eisenhydroxyd oxydirt: $2 \overset{\text{II}}{\text{Fe}}(\text{OH})_2 + \text{O} + \text{H-OH} = 2 \overset{\text{III}}{\text{Fe}}(\text{OH})_3$. **Eisenoxydul**, FeO , *Ferrooxyd*, bildet, durch Reduction von Eisenoxyd vermittelt Kohlenoxyd dargestellt, ein schwarzes, leicht oxydables Pulver; es ist die Basis der Eisenoxydul- oder Ferrosalze, FeX_2 , in welchen das Eisen zweiwerthig fungirt.

Alkalicarbonate erzeugen einen weissen, voluminösen Niederschlag von **kohlensaurem Eisenoxydul**, CO_3Fe , *Ferrocacbonat*, welcher an der Luft rasch in das Hydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, übergeht.²⁾

6 H_2O , das zur Titerstellung der Permanganatlösung benützt wird; cf. pag. 319, Anm. 1. An der Luft verwittert Eisenvitriol, wobei sich die Krystalle mit einer braunen Schicht von basischem Ferrisulfat, $\text{FeSO}_4(\text{OH})$, überziehen:



letzteres scheidet sich auch ab, wenn man eine Eisenvitriollösung an der Luft stehen lässt. Erhitzt man das Salz auf dem Wasserbade, dann resultirt ein weisses Pulver von $2 \text{SO}_4\text{Fe} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, [Ferrum sulfuricum siccum], welches 15 Proc. Wasser enthält. Das letzte Mol. Krystallwasser des Eisenvitriols entweicht erst gegen 300° ; beim Glühen von entwässertem und geröstetem Eisenvitriol bildet sich Schwefeltrioxyd; cf. pag. 292, Anm. 1.

¹⁾ Wird der Niederschlag des Ferrohydroxydes mit der Flüssigkeit gekocht, so entsteht ein schwarzes Pulver, *Aethiops martialis*, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Gegen Ammoniak verhalten sich die Ferrosalze, wie die Magnesiumsalze; cf. pag. 145, Anm. 3. Es unterscheidet sich aber die ammoniakalische Ferrosalzlösung von der entsprechenden Magnesiumsalzlösung dadurch, dass die erstere nach und nach alles Eisen als Hydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ausfallen lässt.

²⁾ In der Natur findet sich Ferrocacbonat als Spatheisenstein in gelblichen Rhomboëdern; cf. pag. 132, Anm. 1. Dasselbe ist in kohlesäurehaltigem Wasser etwas löslich unter Bildung

Mit Oxalsäure, $C_2O_4H_2$, entsteht in concentrirten Ferrosalzlösungen ein gelber Niederschlag von **oxalsaurem Eisenoxydul**, C_2O_4Fe , *Ferrooxalat*¹⁾: *charakteristisch für Ferrosalze*.

Cyankalium, CNK, gibt in Ferrosalzlösungen einen rothbraunen Niederschlag von *Ferrocyanid*, $Fe(CN)_2$, der sich in einem Ueberschuss von Cyankalium beim Erwärmen leicht auflöst; cf. pag. 203. Diese Lösung hinterlässt beim Verdunsten **gelbes Blutlaugensalz**, $Fe(CN)_6K_4 \cdot 3 H_2O$, *Ferrocyankalium*, Kalium ferrocyanatum flavum, gelbe monokline Prismen, löslich in 3 bis 4 Theilen Wasser. Das Salz hat seinen Namen davon, weil es im Grossen durch Glühen verkohlter stickstoffhaltiger, thierischer Abfälle, wie Blut, Horn, Leder etc., mit Potasche und Eisen dargestellt wird; man laugt die erhaltene Schmelze aus und lässt krystallisiren.²⁾ Bei 100° verliert das Salz sein Krystallwasser,

von *primärem Carbonat*, $(CO_2H)_2Fe$, weshalb es in vielen natürlichen Wässern vorkommt. Das officinelle *Ferrum carbonicum saccharatum* ist ein Gemenge von 20 Proc. Ferrocarbonat mit 80 Proc. Zucker; auch hier macht der Zuckerzusatz das Ferrosalz luftbeständiger. — Phosphorsaures Natrium gibt mit Ferrosalzen einen weissen, an der Luft ebenfalls wenig beständigen Niederschlag von *Ferrophosphat*, $(PO_4)_2Fe$, *Ferrum phosphoricum*, welches früher officinell war; mit 8 Krystallwasser findet sich dasselbe in bläulichen monoklinen Prismen als *Vivianit*.

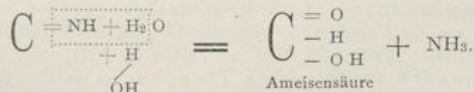
¹⁾ Unter Luftabschluss geglüht, hinterlässt das *Ferrooxalat* schwarzes *pyrophorisches Eisen*; cf. pag. 324. Oxalsäure fällt Ferrisalze nicht!

²⁾ Beim Glühen reducirt der Kohlenstoff der organischen Substanzen die Potasche zu metallischem Kalium, welches die Vereinigung von Kohlenstoff mit Stickstoff unter Bildung von Cyankalium herbeiführt. Der Zusatz von Eisen zu der Schmelze hat hauptsächlich den Zweck, eine Bildung von Rhodankalium, $CNSK$, hintanzuhalten, indem sich das Eisen mit dem Schwefel der organischen Substanzen verbindet zu Eisensulfür, FeS . Beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser geht nun Cyankalium in Lösung, welches einerseits mit dem Eisen: I. $Fe + O + OH_2 = Fe(OH)_2$, II. $Fe(OH)_2 + 2 CNK = Fe(CN)_2 + 2 KOH$, III. $Fe(CN)_2 + 4 CNK = Fe(CN)_6K_4$, andererseits mit dem Schwefeleisen: $FeS + 6 CNK = Fe(CN)_6K_4 + K_2S$, sich umsetzt zu *Ferrocyankalium*. Letzteres wird in neuerer Zeit auch vielfach gewonnen aus der Gasreinigungsmasse (Laming'sche Masse), deren Eisenhydroxyd aus dem rohen Leuchtgase die Schwefel-, Cyan- und Ammoniumverbindungen aufnimmt: Man erhitzt die durch Auslaugen von den Ammonsalzen

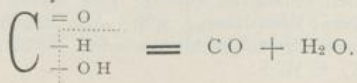
indem ein weisses Pulver zurückbleibt, das zur Herstellung von »absolutem Alkohol« dient. Bei Rothgluth zerfällt es in Cyankalium, Stickstoff und Kohleeisen: $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 = 4 \text{CNK} + \text{N}_2 + \text{FeC}_2$; *Darstellung von CNK.* Verdünnte Schwefelsäure entwickelt beim Erwärmen Blausäure, CNH, concentrirte dagegen Kohlenoxyd, CO; *Darstellung von CNH und CO.*¹⁾ Aus einer concentrirten Lösung des Salzes scheidet starke Salzsäure *Ferrocyanwasserstoffsäure*, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4$, als weisses krystallines Pulver aus, das an der Luft rasch blau wird. Oxydationsmittel, z. B. Chlor, führen

befreite Gasreinigungsmasse mit Aetzkalk, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, und führt das entstandene Ferrocyancalcium mittelst Chlorkalium in Ferrocyankalium über: $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Ca}_2 + 4 \text{ClK} = \text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 + 2 \text{CaCl}_2$. — Sowohl in dem Ferrocyankalium, als auch in dem Ferricyanalkalium ist das Eisen nicht mehr durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisbar; cf. pag. 203. Bei der Analyse von Eisencyanverbindungen muss man daher zunächst das Cyan zerstören, entweder durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder durch scharfes Glühen der trockenen Substanz.

¹⁾ Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird nur die Hälfte des Cyans aus dem Ferrocyankalium als Blausäure entwickelt, denn: I. $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 + 2 \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4 + 2 \text{SO}_4\text{K}_2$; II. $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4 + \text{SO}_4\text{H}_2 = 6 \text{CNH} + \text{SO}_4\text{Fe}$; das gebildete Ferrosulfat wirkt nun sofort auf ein zweites Mol. Ferrocyankalium ein, wobei ein weisses unlösliches Pulver von $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_2\text{Fe}$, **ferrocyanwasserstoffsäurem Eisenoxydalkalium** gebildet wird: $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 + \text{SO}_4\text{Fe} = \text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_2\text{Fe} + \text{SO}_4\text{K}_2$. Letzteres ist identisch mit dem weissen Niederschlag, den Ferrocyankalium in Ferrosalzlösungen hervorruft (siehe oben). — Die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Ferrocyankalium verläuft nach der Gleichung: $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 + 6 \text{SO}_4\text{H}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4\text{Fe} + 2 \text{SO}_4\text{K}_2 + 3 \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + 6 \text{CO}$. Auch hier bildet sich zunächst Blausäure, CNH, welche aber unter dem Einfluss der starken Schwefelsäure verseift wird in Ameisensäure und Ammoniak:



Das Ammoniak wird zu Ammonsulfat, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, und die Ameisensäure zerfällt in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure weiterhin in Kohlenoxyd und Wasser:



das Ferrocyankalium über in **rothes Blutlaugensalz**, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, *Ferricyankalium*, dunkelrothe monokline Prismen: $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 + \text{Cl} = \text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3 + \text{ClK}$. In Wasser löst sich das Salz mit braungelber Farbe; aus der concentrirten Lösung fällt starke Salzsäure, *Ferricyanwasserstoffsäure*, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_3$, braune, sich leicht zersetzende Nadeln.

Ferrocyankalium, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$, liefert nun mit Ferrosalzen einen weissen pulverigen Niederschlag von **ferrocyanwasserstoffsauerm Eisenoxydulkalium**, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_2\text{Fe}$, welcher an der Luft blau (Berlinerblau!) wird; vgl. vorige Seite, Anm. 1.

Ferricyankalium, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, dagegen gibt eine dunkelblaue Fällung von **Turnbull's Blau**, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\text{Fe}_3$ ¹⁾; *Nachweis der Ferrosalze*.

Schwefelammon bewirkt eine schwarze Fällung von **Eisensulfür**, FeS , *Ferrosulfid*²⁾ an der Luft oxydirt sich dasselbe leicht unter Bildung von Ferrosulfat resp. basischem Ferrisulfat. Durch Zusammenschmelzen von Eisen mit Schwefel erhält man das Eisensulfür als dunkelgraue, metallglänzende Masse, die im Laboratorium zur Darstellung von Schwefelwasserstoff benützt wird. Beim Befeuchten eines innigen Gemenges von Eisenpulver und Schwefel mit Wasser vereinigen sich beide Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur. Durch

¹⁾ Mit Kalilauge gekocht, zerfällt das Turnbull's Blau nach der Gleichung: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\text{Fe}_3 + 6 \text{KOH} = 2 \text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3 + 3 \text{Fe}(\text{OH})_2$. Daher ist das Turnbull's Blau das Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure.

²⁾ Eisen gehört also zu den Schwefelammon-Metallen; das Eisensulfür löst sich in 4procentiger kalter Salzsäure: *Unterschied von CoS und NiS*. Da die Lösung in Salzsäure Eisenchlorür enthält: $\text{FeS} + 2 \text{ClH} = \text{FeCl}_2 + \text{SH}_2$, und das Eisen für die folgenden analytischen Trennungen in der Oxydform vorliegen muss, so darf man nicht vergessen, diese salzsaure Lösung mit Salpetersäure zu oxydiren, bevor man mit den Trennungen weiterfährt! — Auf Zusatz von Schwefelammon zu einer nur Spuren Eisen enthaltenden Flüssigkeit entsteht eine schön grüne Lösung, welche häufig dazu Veranlassung gibt, dass fälschlicher Weise auf die Anwesenheit von Chrom geschlossen wird. Es ist das eine *colloïdale Lösung von FeS*; F. W. S.

Syrupsdicke eingedampften Lösung krystallisirt aber $\text{FeCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in sehr zerfliesslichen, gelbrothen rhombischen Tafeln. Eisenchlorid löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether.¹⁾ Wasserfreies Eisenchlorid wird durch Erhitzen von Eisen im Chlorstrom dargestellt; es sublimirt bei 280 bis 285⁰ in schwarzen oder grünlich schillernden Blättchen, die an feuchter Luft zerfliessen.

Alkalien und Ammoniak fallen aus Ferrisalzlösungen einen voluminösen, braunrothen Niederschlag von **Eisenhydroxyd**, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, *Ferrihydroxyd*²⁾, unlös-

¹⁾ Der officinelle Liquor Ferri sesquichlorati ist eine wässrige Lösung mit 29 Proc. des Salzes (10 Proc. Eisen). Die ätherische Chloreisentinctur [Tinctura Ferri chlorati aetherea], eine Lösung von 2,9 Theilen des Salzes in 100 Theilen Aether-Alkohol, enthält also 1 Proc. Eisen. Die Tinctur wird durch Belichten entfärbt, wobei sich Eisenchlorür, Chloral und Chloräthyl bilden; sie nimmt aber im Dunkeln allmählich wieder eine gelbliche Farbe an. — Eisenchloridlösung löst frisch gefälltes Ferrihydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, in reichlicher Menge auf, indem basische Ferrichloride (Oxychloride) entstehen, [Liquor Ferri oxychlorati]; cf. pag. 181, Anm. Dialysirt man derartige Lösungen, so bildet sich eine braunrothe Flüssigkeit, welche Graham's lösliches Hydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, enthält.

²⁾ Auch geschlämmtes Baryumcarbonat fällt schon in der Kälte alles Eisen als Hydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$; *Unterschied von den Ferro-, Zink- und Manganosalzen*, die durch Baryumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur nicht gefällt werden! Ebenso wird durch Alkalicarbonate kein Ferricarbonat, welches letztere nicht existenzfähig ist, cf. pag. 179, Anm. 1, sondern Ferrihydroxyd ausgeschieden! Fügt man zu einer mit Soda möglichst neutralisirten Ferrisalzlösung Natriumacetat hinzu, so bildet sich unter Rothfärbung der Flüssigkeit Ferriacetat, z. B.: $\text{FeCl}_3 + 3 \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na} = \text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 3 \text{ClNa}$, und beim Kochen der verdünnten Lösung scheidet sich alles Eisen als Hydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ab: $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 3 \text{H}\cdot\text{OH} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; *Trennung von Mangan und Zink*; cf. pag. 183.

Die mit Wein- oder Citronensäure versetzte Ferrisalzlösung verhält sich gegen Kalilauge, wie ein Aluminiumsalz; cf. l. c.; doch scheidet Schwefelammon aus einer derartigen Lösung Eisensulfür ab! Analog diesen verhindern die meisten nicht flüchtigen organischen Säuren, sowie mehrwerthige Alkohole (Glycerin, Mannit etc.) und die Zuckerarten die Fällung von Eisenhydroxyd durch Alkalien!

Mit Rohrzucker, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, liefert Ferrihydroxyd den sog. **Eisenzucker**, $2 \text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ [Ferrum oxydatum saccharatum], der sich in Wasser leicht auflöst. Der officinelle Sirupus Ferri oxydati ist eine Lösung von Eisenzucker in verdünntem Sirupus simplex.

lich im Ueberschuss der Fällungsmittel; frisch gefällt dient es als Gegengift bei Arsenvergiftungen; cf. pag. 262. Eisenhydroxyd bildet sich als braunrother Ueberzug beim »Rosten des Eisens«. Durch Erhitzen geht es über in **Eisenoxyd**, Fe_2O_3 , *Ferrioxyd*, welches im Grossen bei der Darstellung des Nordhäuser Vitriolöls als Nebenproduct gewonnen wird; cf. pag. 292. Es ist ein braunrothes amorphes Pulver, das nach starkem Glühen in Säuren nur schwierig sich auflöst. Durch Schmelzen mit primärem Kaliumsulfat wird es in Säuren leicht löslich; cf. pag. 178.

Phosphorsaures Natrium erzeugt einen gelblichweissen voluminösen Niederschlag von **phosphorsaurem Eisenoxyd**, PO_4Fe , *Ferriphosphat*, leicht löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure.¹⁾

Ferrocyankalium, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$, gibt mit Ferrisalzen eine dunkelblaue Fällung von **Berlinerblau**, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{Fe}_4$, löslich in Oxalsäure und weisäurem Ammonium. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Ferrocyankalium und Ferrihydroxyd: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{Fe}_4 + 12 \text{KOH} = 3 \text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 + 4 \text{Fe}(\text{OH})_3$, weshalb das Berlinerblau als das Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure betrachtet werden muss;²⁾ *Nachweis der Ferrisalze.*

Mit Rhodankalium, CNSK, entsteht in Ferrisalzlösungen eine blutrothe Färbung: *Ferrirhodanid*, $\text{Fe}(\text{CNS})_3$. Beim Ausschütteln mit Aether geht das Ferrirhodanid in den Aether mit schön rother Farbe über: *Aeusserst empfindliche Reaction auf Ferrisalze.*³⁾

Schwefelwasserstoff bewirkt in Ferrisalzlösungen eine milchige Trübung — Schwefel, unter

¹⁾ Diese Reaction dient hauptsächlich zur Scheidung der Phosphorsäure von den alkalischen Erden, indem man die mit Natriumacetat, sowie Eisenchlorid versetzte Lösung des Erdalkaliphosphates in Essigsäure verdünnt und kocht, wodurch die Phosphorsäure als Ferriphosphat, das überschüssige Eisen als Hydroxyd gefällt werden.

²⁾ Ferricyankalium, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, liefert mit Ferrisalzen keinen Niederschlag; es tritt nur dunklere Färbung der Flüssigkeit ein.

³⁾ Rhodankalium färbt die oxydfreien Eisenoxydulsalze nicht; an der Luft wird die Mischung durch Oxydation des Ferrisalzes roth!

Entfärbung der Flüssigkeit, z. B.: $2 \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} = 2 \text{FeCl}_2 + \text{S} + 2 \text{ClH}$, Schwefelammon hingegen eine schwarze Fällung von Eisensulfür, FeS , gemengt mit Schwefel: I. $2 \text{FeCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} = 2 \text{FeCl}_2 + \text{S} + 2 \text{ClNH}_4$; II. $\text{FeCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{FeS} + 2 \text{ClNH}_4$!

Das Eisenoxyd gleicht in seinem chemischen Verhalten am meisten dem Aluminium- und Chromoxyd. Wie die letzteren ist es eine nur sehr schwache Base, so dass die Lösungen seiner Salze, selbst seiner wasserlöslichen basischen Salze sauer reagiren; vgl. pag. 108, Anm. 2. Reduktionsmittel führen die Eisenoxydsalze wieder in Eisenoxydulsalze über.¹⁾

Leitet man Chlor in eine Suspension von Ferrhydroxyd in Kalilauge oder schmilzt man Eisenfeile mit Salpeter und zieht die Schmelze mit Wasser aus, so bildet sich eine rothe Lösung, aus der sich **eisensaures Kalium**, FeO_4K_2 , *Kaliumferrat* in dunkelrothen, dem Chromat und Sulfat isomorphen Prismen abscheidet; das Eisen ist also in dieser Verbindung sechswerthig. Die dunkelrothe Lösung des Salzes zersetzt sich bald; auch existirt die Eisensäure nicht in freiem Zustande.

Mit Kohlenoxyd geht das Eisen eine flüchtige gasförmige Verbindung ein, **Eisenkohlenoxyd**, welche *Eisentetracarbonyl* zu sein scheint; cf. pag. 196.

Eisenverbindungen färben die Borax- oder Phosphorsalzperle in der Reduktionsflamme grün, in der Oxydationsflamme braun bis gelbroth, nach dem Erkalten fast farblos. Beim Erhitzen mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohr und Zerreiben der Schmelze mit Wasser liefern alle Eisenverbindungen ein schweres graues metallisches Pulver, das vom Magneten angezogen wird; *Nachweis des Eisens*.

¹⁾ Wichtig ist vor Allem die Umsetzung der Ferrisalze mit Alkalijodiden: $\text{FeCl}_3 + \text{KJ} = \text{FeCl}_2 + \text{ClK} + \text{J}$; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2 \text{KJ} = 2 \text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{J}$; es entspricht demnach $1 \text{Fe} : 1 \text{J}$; das ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfat titrirt: *Jodimetrische Eisenbestimmung*. Nach K. Seubert verfährt man am besten derart, dass man auf 0.1 g gelösten Eisens 10 ccm verdünnter Schwefelsäure, sowie 3 g Jodkalium hinzugibt und bei gewöhnlicher Temperatur eine Stunde stehen lässt. Die Reaction ist auch von Bedeutung für den Nachweis des Chlors neben Brom und Jod; cf. pag. 295, Anm. 1.

Nickel und Kobalt.

Ni = 58.5. Co = 58.7.

Die beiden Metalle finden sich in der Natur nur in Verbindungen: Arsennickel, NiAs_2 , Speiskobalt, CoAs_2 , Nickelglanz, NiAsS , Kobaltglanz, CoAsS , Nickelantimonglanz, NiSbS , Kupfernichel, NiAs , Kobaltnickelkies, $(\text{CoNiFe})_3\text{S}_4$ etc. Die Abscheidung der Metalle aus ihren Erzen, in welchen sich dieselben meist isomorph vertreten und die gewöhnlich noch von Eisen, sowie Mangan begleitet werden, ist eine ziemlich umständliche; das schliesslich erhaltene Oxyd wird dann entweder durch scharfes Glühen mit Kohle oder durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt.

Das stark glänzende, fast silberweisse, sehr zähe Nickel hat, direct reducirt, das spec. Gew. 9.1, geschmolzen ein solches von 8.8. Es dient zur Herstellung von Legirungen, cf. pag. 101, Anm. 1, ferner wegen seiner silberhellen Farbe und Luftbeständigkeit zum Ueberziehen anderer Metalle: »Vernickelung«. Das metallische Kobalt besitzt eine röthlich weisse Farbe und ist dem Nickel sehr ähnlich; spec. Gew. 8.9. Beide Metalle sind magnetisch, schwer schmelzbar; sie lösen sich in nicht oxydirenden Säuren unter Wasserstoffentwicklung, in Salpetersäure unter Bildung von Stickoxyden zu Oxydulsalzen, NiX_2 , CoX_2 ¹⁾, in welchen

¹⁾ **Nickelchlorür**, NiCl_2 , *Nickelchlorid*, krystallisirt mit 6 Mol. Wasser in grünen monoklinen Prismen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen.

Kobaltchlorür, CoCl_2 , *Kobaltchlorid*, bildet mit 6 Mol. Wasser rothe monokline Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Salpetersaures Nickeloxydul, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Nickelnitrat*, krystallisirt in grünen monoklinen Tafeln.

Salpetersaures Kobaltoxydul, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Kobaltonitrat*, flache, rothe monokline Prismen, zerfliesst an der Luft; in der Analyse wird es als Löthrohrreagens benützt: »Kobaltsolution«.

Schwefelsaures Nickeloxxydul, $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *Nickelosulfat*, grüne rhombische Prismen, ist isomorph mit den Sulfaten der Magnesium-Reihe und liefert Doppelsalze, $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot \text{SO}_4\text{R}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Schwefelsaures Kobaltoxydul, $\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *Kobaltosulfat*, dunkelrothe monokline Prismen, ändert beim Erhitzen seine Farbe nicht (siehe oben).

die beiden Metalle zweiwerthig fungiren; cf. pag. 150 ff. Die Nickelosalze sind wasserhaltig grün, wasserfrei aber gelb, die Kobaltosalze roth resp. blau¹⁾; nur das Kobaltosulfat ist wasserhaltig und wasserfrei rosenroth; ihre Lösungen reagiren sauer, weshalb Nickelo- und Kobaltooxyd schwache Basen sind.

Alkalien fällen aus Nickelosalzen apfelgrünes **Nickelhydroxydul**, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, *Nickelohydroxyd*, aus Kobaltosalzen zunächst blaues basisches Salz, $\text{CoX}(\text{OH})$, das mit mehr Alkali, namentlich beim Erwärmen in rosenrothes **Kobalthydroxydul**, $\text{Co}(\text{OH})_2$, *Kobaltohydroxyd*,²⁾ übergeht; im Ueberschuss des Fällungsmittels sind beide Niederschläge unlöslich. Beim Glühen an der Luft hinterlässt das Nickelohydroxyd, sowie die andern Nickeloxyde fein pulveriges hell graugrünes **Nickeloxydul**, NiO , *Nickelooxyd*, dagegen entsteht hellbraunes **Kobaltoxydul**, CoO , Kobaltooxyd nur beim Glühen des Hydroxyduls oder der anderen Oxyde in einem indifferenten Gase (N , CO_2); durch Glühen an der Luft erhält man schwarzes **Kobaltoxyduloxyd**, Co_3O_4 .³⁾ Werden die Oxyde im Wasserstoffstrom erhitzt, so resultirt metallisches Nickel resp. Kobalt;
Unterschied von Mangan.

Ammoniak bewirkt, in geringer Menge zugesetzt, dieselben Erscheinungen, wie Alkalien. Ueberschüssiges Ammoniak aber löst den Nickelniederschlag mit

¹⁾ Daher finden diese Salze auch Anwendung als »sympathetische Tinte« und zur Herstellung von »Chamäleonwetterbildern«. — Kobaltosalze ändern die rothe Farbe schon auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in Blau um!

²⁾ Das Kobaltohydroxyd färbt sich an der Luft durch Oxydation braun, während das Nickelohydroxyd luftbeständig ist. Schon hierbei zeigt sich also der *charakteristische Unterschied des Co vom Ni*, dass ersteres bei gewissen Reactionen leicht in die Oxydform (dreiwerthiges Kobalt) übergeht, während das Nickel unverändert (zweiwerthig) bleibt. — Alkalicarbonate fällen aus Nickelosalzen grünliches, aus Kobaltosalzen violettrothes basisches Carbonat von wechselnder Zusammensetzung; Analogie mit Magnesium und Zink.

³⁾ Wird das Erhitzen über dem Gebläse im Porzellantiegel derart ausgeführt, dass die Verbrennungsgase nicht mit dem Tiegelinhalt in Berührung kommen, dann erhält man schwarzes Co_3O_4 ; F. W. S.

schön blauer, die Kobaltfällung mit rother, durch Oxydation rasch braun werdender Farbe;¹⁾ cf. pag. 109, Anm. 2.

Cyankalium erzeugt in Nickelosalzlösungen einen grünlichen Niederschlag von **Nickeleyanür**, $\text{Ni}(\text{CN})_2$, *Nickelocyanid*, löslich in überschüssigem Cyankalium zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit, unter Bildung von **Nickeleyanüreyankalium**, $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{CNK}$, *Kaliumnickelocyanid*, welches beim Kochen seiner Lösung sich nicht verändert! Dagegen geht die Lösung des bräunlichen **Kobalteyanürs**, $\text{Co}(\text{CN})_2$, *Kobaltocyanides* in einem Ueberschuss von Cyankalium, nämlich das **Kobalteyanüreyankalium**, $\text{Co}(\text{CN})_2 \cdot 4 \text{CNK}$, *Kaliumkobaltocyanid* beim Kochen leicht über in *Kobalticyankalium*, $\text{Co}(\text{CN})_6\text{K}_3$: Die anfänglich braungrüne cyanalische Lösung wird beim Kochen rein gelb; aus derselben ist jetzt das Kobalt, ohne Zerstörung der Cyanverbindung, nicht mehr auf gewöhnliche Weise abscheidbar; cf. pag. 203 f.; *Trennung des Kobalts vom Nickel.*²⁾

¹⁾ Unter Anwendung der Sulfate enthält die blaue ammoniakalische Nickellösung $\text{NiSO}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$, die rothe ammoniakalische Kobaltlösung $\text{CoSO}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$. Letztere nimmt an der Luft Sauerstoff auf und wird braun, indem das Kobalt unter Bildung von *Kobaltiak*- oder *Kobaltaminsalzen* aus der zweiwerthigen in die dreiwertige Form übergeht; die entsprechende Nickellösung ist luftbeständig. Die normalen Chloride dieser Kobaltiake, welche eine sehr umfangreiche Körperklasse repräsentiren, bilden folgende Reihe:

Dichrokobaltchlorid, $\text{CoCl}_2 \cdot 3 \text{NH}_3$

Praseokobaltchlorid, $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$

Roseo- u. Purpureokobaltchlorid, $\text{CoCl}_2 \cdot 5 \text{NH}_3$

Luteokobaltchlorid, $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$.

²⁾ Cf. pag. 204, Anm. 1. — Zur qualitativen Trennung benützt man Natronlauge und Bromwasser, welche aus der cyanalischen Lösung das Nickel als schwarzes Nickelhydroxyd, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, abscheiden: I. $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{CNK} + 8 \text{Br} = \text{NiBr}_2 + 4 \text{BrCN} + 2 \text{BrK}$, II. $\text{NiBr}_2 + 2 \text{NaOH} = \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2 \text{BrNa}$, III. $2 \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OBrNa} + \text{H-OH} = 2 \text{Ni}(\text{OH})_3 + \text{BrNa}$. Quantitativ fällt man mit geschlammtem Quecksilberoxyd: $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{CNK} + \text{HgO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Hg}(\text{CN})_2 + 2 \text{CNK}$; und $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{CNK} + \text{HgO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{CN})_2 + \text{Hg}(\text{CN})_2 + 2 \text{KOH}$. Der aus $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und $\text{Ni}(\text{CN})_2$ bestehende Niederschlag wird abfiltrirt und gegläht: *NiO*; aus dem Filtrat fällt man das Kobalt mittelst Mercuronitrat:

Schmidt, Kurzes Lehrbuch der Chemie.

Fügt man zur Lösung der Nitrats essigsäures Natrium, etwas Essigsäure und Kaliumnitrit, oder besser ein molekulares Gemenge von Natriumnitrit mit Chlorkalium, so fällt beim Erwärmen gelbes **salpetrigsaures Kobaltoxydkalium**, $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3 \text{NO}_2\text{K}$, *Kobaltkaliumnitrit*, Fischer'sches Salz, unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickoxyd, NO ,¹⁾ während etwa vorhandenes Nickel in Form von *Nickelokaliumnitrit*, $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4 \text{NO}_2\text{K}$, gelöst bleibt: *Trennung des Kobalts vom Nickel*.

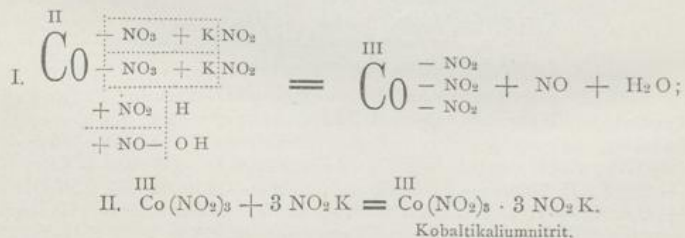
Alkalilaugen und Bromwasser rufen schwarze Fällungen von **Nickelhydroxyd**, $\text{Ni}(\text{OH})_3$, *Nickelhydroxyd*, resp. **Kobalhydroxyd**, $\text{Co}(\text{OH})_3$, *Kobalhydroxyd*, hervor; diese Verbindungen, in welchen das Nickel und Kobalt dreiwertig fungirt, entwickeln beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor.²⁾

Betreffs **Kohlenoxydnickel** vergl. pag. 196.

Schwefelammon fällt schwarzes **Nickelsulfür**, NiS , *Nickelosulfid*, resp. **Kobaltsulfür**, CoS , *Kobaltosulfid*, welche Niederschläge in kalter, 4procentiger Salz-

$\text{Co}(\text{CN})_6 \text{K}_3 + 3 \text{NO}_3 \text{Hg} = \text{Co}(\text{CN})_6 \text{Hg}_3 + 3 \text{NO}_3 \text{K}$; das abfiltrirte kobaltcyanwasserstoffsäure Quecksilberoxydul, $\text{Co}(\text{CN})_6 \text{Hg}_3$, hinterlässt beim Glühen $\text{Co}_3 \text{O}_4$ resp. $\text{Co}_5 \text{O}_6$. Auch diese Trennung beruht auf der Umwandlung einer Kobalto- in eine Kobaltiverbindung!

¹⁾ Da durch den Zusatz von Essigsäure die Flüssigkeit freie salpetrige Säure enthält, führt letztere das Kobaltsalz über in Kobaltisalz, wobei Stickoxyd entwickelt wird:



²⁾ **Nickeloxyd**, $\text{Ni}_2 \text{O}_3$, und **Kobaltoxyd**, $\text{Co}_2 \text{O}_3$, hinterbleiben beim Erhitzen der entsprechenden Nitrats als schwarze Pulver; die Körper besitzen mehr den Charakter von Superoxyden und sind sehr schwache, unbeständige Basen.

säure nahezu unlöslich sind:¹⁾ *charakteristisch für Ni und Co!*

Die Borax- und Phosphorsalzperle wird von Nickelverbindungen in der Oxydationsflamme bräunlichgelb, in der Reductionsflamme durch Metallausscheidung grau gefärbt, Kobaltverbindungen geben hingegen nur blaue²⁾ Perlen. Mit Soda, auf Kohle vor dem Löthrohr erhält man graue magnetische Metallpulver; *Nachweis von Ni und Co.*

Von den übrigen Metallen der VIII. Gruppe besitzt das

Platin

Pt = 194.5

die grösste Bedeutung, da Platin-Gefässe für chemische Arbeiten, sowohl im Laboratorium (Tiegel, Schalen etc.), als auch im Grossbetrieb (Platin-Apparate zur Darstellung concentrirter Schwefelsäure u. a.) unentbehrlich geworden sind. In der Natur findet sich das Platin verhältnissmässig selten und stets gediegen als »Platinerz«, dessen kleine Körner im angeschwemmten Sande des Ural, in Brasilien, Kalifornien, Australien, auf der Insel Sumatra vorkommen.³⁾ Zur Darstellung des Platins

¹⁾ Diese Eigenschaft dient zur qualitativen Trennung des Ni und Co vom Al, Cr, Fe, Zn, Mn. Schwefelwasserstoff fällt Ni und Co nur aus essigsaurer Lösung, nicht aber aus rhodanwasserstoffsaurer Lösung; *Trennung von Zink* nach Zimmermann. Da NiS und auch CoS in Schwefelammon, namentlich bei Anwesenheit von Ammoniak, colloïdal sich lösen, so fällt man quantitativ nach folgendem Verfahren: Zur reichlich mit Ammonnitrat versetzten Nitratlösung fügt man nur so viel Ammoniak hinzu, dass eben gerade ein Farbenumschlag eingetreten ist, und fällt siedend heiss mit Schwefelwasserstoff. Die abfiltrirten und im Platintiegel mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid eingedampften Sulfide ergeben beim Glühen des Erhitzungsrückstandes über dem Gebläse quantitativ NiO und CoO; F. W. S.

²⁾ Kobalt ertheilt auch Glasflüssen diese Blaufärbung; so ist Smalte gepulvertes Kaliumkobaltosilicat, das als blaue Farbe Verwendung findet. — Ueber Thénard's Blau vgl. pag. 181, Anm. 1 und über Rinmann's Grün pag. 153, Anm.

³⁾ Das Platinerz enthält gewöhnlich Platin (50 bis 80 Proc.), Palladium (bis zu 2 Proc.), Iridium (bis zu 7 Proc.), Osmium (bis zu 1½ Proc.), Ruthenium (bis zu 1½ Proc.), ferner noch andere Metalle, wie Gold, Kupfer, Eisen.

behandelt man Platinerz mit Königswasser, versetzt die saure Lösung mit Salmiak und glüht den getrockneten Niederschlag von Platinsalmiak, $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$; das zurückbleibende poröse Metall, der Platinschwamm, wird dann stark zusammengepresst und im glühenden Zustande ausgehämmert, oder man schmilzt das Platin im Kalktiegel vermittelst Knallgas und giesst das geschmolzene Platin in Formen.¹⁾ Das Platin hat eine zinnweisse Farbe, ist vollkommen luftbeständig, schmilzt nur im Knallgasgebläse; spec. Gew. 21.5. In Säuren, abgesehen von Königswasser, ist es unlöslich. Aetzalkalien, Aetzbaryt, Silber-, Zinn-, Blei-, Arsen-, Antimon-, Wismuthverbindungen etc. dürfen jedoch nicht in Platin-Gefässen erhitzt werden, da sie letztere stark angreifen resp. zerstören. Platin hat, besonders in fein vertheiltem Zustande, die Eigenschaft, Gase auf seiner Oberfläche zu verdichten. Platinschwamm kommt in Knallgas bald in's Glühen und entzündet das Gasgemisch; Wasserstoff entzündet sich beim Leiten auf Platinschwamm; cf. pag. 45; in Gegenwart von fein vertheiltem Platin verbindet sich Schwefeldioxyd mit Sauerstoff bei 100° zu Schwefeltrioxyd; cf. pag. 287, Anm. 1²⁾.

Platinchlorid, PtCl_4 , *Platinichlorid*, das wichtigste Platinsalz, dient meist als Ausgangsmaterial für die übrigen Platinverbindungen. Beim Abdampfen der Lösung des

¹⁾ Beim Auskochen des Platinerzes mit Königswasser gehen Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium und etwas Iridium in Lösung, ungelöst bleiben metallische Körner oder Blättchen des Osmiridiums; cf. pag. 321, Anm. 2. Auf Zusatz von Salmiak fällt das Iridium zusammen mit dem Platin als Doppelchlorid, $\text{RCl}_6(\text{NH}_4)_2$, aus, weshalb das so dargestellte Platin stets iridiumhaltig ist. Neuerdings schmilzt man auch zur Gewinnung des Platins das Platinerz direct in einem Kalktiegel durch das Knallgasgebläse, wobei eine Legirung von Platin mit Iridium und Rhodium zurückbleibt, während die übrigen Gemengtheile des Platinerzes sich entweder verflüchtigen oder vom Kalk des Tiegels aufgesaugt werden. Die so erhaltene Legirung ist härter als reines Platin und wird selbst von Königswasser nur schwierig angegriffen.

²⁾ In noch erhöhtem Masse besitzt diese absorbirende Eigenschaft das Platinschwarz, welches man durch Kochen von Platinchlorid-Lösung mit Traubenzucker und viel Natriumcarbonat als schwarzes Pulver erhält.

Metalls in Königswasser hinterbleibt **Platinchlorwasserstoffsäure**, $\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, braunrothe, sehr zerfliessliche Prismen, welche Verbindung gewöhnlich »Platinchlorid« genannt wird¹⁾; cf. pag. 76, Anm. 4. Die Salze der Platinchlorwasserstoffsäure, die *Chloroplatinate*, sind theilweise in Wasser sehr schwer löslich, wie das gelbe, octaëdrische PtCl_6K_2 , $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$; letzteres hinterlässt beim Glühen Platinschwamm: *Nachweis des Platins*.

Platinsäure, $\text{Pt}(\text{OH})_4$, *Platinhydroxyd* stellt man dar durch Kochen von Platinchlorid mit Natronlauge und darauffolgende Fällung mit Essigsäure; es ist ein gelblicher Niederschlag, der sich leicht in Natronlauge zu Natriumplatinat und in Säuren zu Platinisalzen löst; gelindes Erhitzen führt ihn über in schwarzes pulveriges **Platindioxyd**, PtO_2 .²⁾

Bei 200° verwandelt sich Platinchlorid in **Platinchlorür**, PtCl_2 , *Platinchlorid*, ein in Wasser unlösliches grünes Pulver.³⁾

Mit Alkalien erwärmt geht es in *Platinhydroxyd*, $\text{Pt}(\text{OH})_2$, über, welches durch behutsames Erhitzen graues *Platinooxyd*, PtO , liefert. Aus der Lösung des Platinchlorürs in Cyankalium krystallisirt **Platinocyankalium**, $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, in grossen, prachtvoll dichroitischen Prismen; im durchfallenden Lichte erscheinen dieselben gelb, im auffallenden blau. Die entsprechende **Platinocyanwasserstoffsäure**, $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{H}_2$, krystallisirt in goldgelben Nadeln; cf. pag. 204; ihre Salze mit Metallen der alkalischen Erden und Schwermetallen sind ebenfalls durch wunderbares Farbenspiel ausgezeichnet.

¹⁾ Das eigentliche Platinchlorid, $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, rothe, luftbeständige Krystalle, erhält man aus der gelbrothen Lösung, welche entsteht auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung der Platinchlorwasserstoffsäure, wobei zugleich Chlorsilber und Silberplatinchlorid gefällt werden.

²⁾ Schwefelwasserstoff fällt aus Platinchlorid schwarzes **Platindisulfid**, PtS_2 , welches sich in Schwefelalkalien zu *Sulfoplatinaten* auflöst; *Nachweis des Pt*.

³⁾ Durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür erhält man eine Reihe interessanter *Platinaminverbindungen*, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_4$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_4$, deren Constitution aber noch nicht ganz aufgeklärt ist.