

Anschauung liegt darin, daß stets sechs Atomgruppen, die aus Ammoniak, Wasser oder Säureresten bestehen können, mit dem Kobalt zusammen einen nicht dissoziierbaren Komplex bilden. Es kann aber der Eintritt negativer Gruppen in das Kation noch weiter gehen. So kann in dem Triaminkobaltinitrit,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ , eine weitere Ammoniakmolekel durch  $\text{NO}_2$  ersetzt werden:  $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4$ , dann ist die vorher elektrisch neutrale Verbindung zu einem einwertigen Anion geworden und bildet das Kaliumsalz  $\text{KCo}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4$ . Werden auch die beiden letzten Ammoniakgruppen durch  $\text{NO}_2$ -Gruppen ersetzt, so entsteht das dreiwertige Kation  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3+}$ , dessen Kaliumsalz das oben beschriebene Kaliumkobaltinitrit  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  ist. In derselben Weise läßt sich die Formel des Kaliumkobaltcyanids  $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  ableiten. Daß das Ammoniak des Kations auch durch Wasser vertreten werden kann, wurde schon erwähnt, so kennt man die Verbindung  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_3$ , in der, da die Anzahl der Ammoniak- und Wassermolekeln zusammen fünf beträgt, noch ein Chloratom zum Kation gehört, in der also nur  $\frac{2}{3}$  des vorhandenen Chlors fällbar ist. Die Namen dieser Verbindungen werden nach A. WERNER so gebildet, daß die Atome oder Reste, die mit dem Kobalt zusammen das komplexe Radikal ausmachen, mit dem Suffix o vor den Namen des Metalls gestellt werden, und zwar erst die Säurereste, dann die dem Ammoniak ähnlich fungierenden Gruppen, und vor das Metall die Zahl der Ammoniakmolekeln, z. B. für  $[\text{Cl} \text{Co}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$  Chloroaquatetraminkobaltchlorid.<sup>1</sup>

**Analytisches.** Die Phosphorsalz- und die Boraxperle werden durch Kobaltverbindungen tiefblau gefärbt. Aus den Lösungen der Kobaltsalze fällt Natronlauge blaue, basische Verbindungen, beim Erwärmen rotes Kobaltohydroxyd. Ammoniak fällt ebenfalls blaues, basisches Salz, das sich im Überschuß des Ammoniaks löst. Ammoniumsalze verhindern diese Fällung aus den beim Magnesium erwähnten Gründen (S. 338). Sodalösung fällt hellrotes Kobaltkarbonat,  $\text{CoCO}_3$ . Schwefelwasserstoff ruft in sauren Lösungen der Kobaltsalze keine Fällung hervor, aus ammoniakalischer Lösung fällt es schwarzes Kobaltsulfid,  $\text{CoS}$ , das sich nicht in verdünnten Säuren löst. Zur Erkennung des Kobalts neben Nickel dient die Bildung des gelben, kristallinischen Niederschlags von Kaliumkobaltinitrit,  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  (S. 424), sowie auch die Überführung des Kobalts in Kaliumkobaltcyanid,  $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  (S. 425), aus dem Alkalien kein Kobalthydroxyd ausfallen, während Nickel unter gleichen Umständen gefällt wird.

## Nickel, Ni.

Atomgewicht 58,68.

Das Nickel ist gediegen bisher nur im Meteorisen aufgefunden worden. Als Erz findet es sich meistens in Verbindung mit Arsen, Schwefel oder Kieselsäure und begleitet von Kobalt. Die wichtigsten Nickelerze sind Kupfarnickel,  $\text{NiAs}$ , und Nickelblende,  $\text{NiS}$ . Der Name Nickel stammt daher, daß das Metall zuerst in größeren Mengen aus dem Kupfarnickel abgeschieden wurde, der die Zusammensetzung  $\text{NiAs}$

<sup>1</sup> Zeitschrift für anorganische Chemie 14, 21 (1897).



besitzt, den man aber wegen seiner hellkupferroten Farbe für eine Verbindung von Arsen mit Kupfer hielt. Da alle Versuche, Kupfer aus ihm zu gewinnen, vergeblich waren, erhielt es den Spottnamen Kupfernickel. Zur Gewinnung des metallischen Nickels werden die arsen- und schwefelhaltigen Erze geröstet, mit als Flußmittel für die Schlacke dienendem Quarz geschmolzen und durch Kohle reduziert. Die Hauptfundorte des Nickels befinden sich in Kanada, für Deutschland kommt auch sein Vorkommen bei Frankenstein in Schlesien in Betracht. Das Rohnickel ist durch Kupfer und Eisen, meistens auch durch Kobalt und Arsen verunreinigt, in reinem Zustande wird das Metall durch Reduktion seines Oxyduls im Wasserstoffstrome bei  $270^{\circ}$  als grauschwarzes, pyrophores Pulver oder durch elektrolytische Abscheidung aus der Lösung eines Nickelsalzes in zusammenhängender Schicht erhalten.

Das Nickel ist ein glänzendes, fast silberweißes Metall, das sich beinahe so gut wie Eisen hämmern und schweißen läßt. Es schmilzt sehr hoch, doch leichter als Eisen, ist hart und sehr politurfähig, wird vom Magneten angezogen und besitzt das spezifische Gewicht 9,1. In geschmolzenem Zustande löst es, wie das Eisen, Kohlenstoff und wird dadurch leichtflüssig. Das dichte Metall oxydiert sich an feuchter Luft fast gar nicht und selbst beim Glühen nur wenig. In verdünnter Salpetersäure ist es löslich, von verdünnter wie konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure wird es nur schwierig angegriffen. Wegen seiner großen Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse sowie gegen chemische Reagenzien findet das Nickel eine vielseitige Verwendung, die durch die Eigenschaft unterstützt wird, daß es sich durch den galvanischen Strom in dünner, glänzend weißer, fest zusammenhängender Schicht auf Eisen niederschlagen läßt, das hierdurch vor dem Rosten geschützt wird und an Ansehen gewinnt. Vernickelte Geräte finden daher im Haushalt vielfach Verwendung. Auch zahlreiche Legierungen des Nickels sind in Gebrauch. Legierungen des Nickels mit Kupfer sind Neusilber, Alfenid, Packfong, Christoflemetall, sowie die deutschen Nickelmünzen, die aus 25 T. Nickel und 75 T. Kupfer bestehen. Daß sie trotzdem die Farbe des Nickels und nicht die des Kupfers besitzen, zeigt die große färbende Kraft des Nickels. Dieses Münzmaterial hat den Vorteil, daß es sich wegen seiner großen Härte wenig abnutzt. Von technischer Bedeutung ist ferner wegen seiner großen Härte der Nickelstahl, eine Legierung von Eisen mit Nickel.

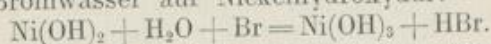
Das Nickel ist zwar, wie das Eisen, dem Sauerstoff gegenüber zwei- und dreiwertig, es bildet also die Oxyde  $\text{NiO}$  und  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , doch kennt man nur eine Reihe von Salzen, die sich von dem zweiwertigen Metall ableiten, die mithin die Ionen  $\text{Ni}^{++}$  bilden. Die Salze sind in kristallwasserhaltigem Zustande grün, besitzen einen herben, metallischen Geschmack und wirken, innerlich genommen, brechen-erregend. Vernickelte Gefäße werden durch Säuren, auch durch Essigsäure, angegriffen, was bei ihrer Verwendung als Kochgeschirre zu beachten ist, doch sind Vergiftungen, die hierdurch hervorgerufen wurden, nicht bekannt.

**Nickelchlorür,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,** ist ein grünes, in Wasser sehr leicht lösliches Salz. Die wasserfreie Verbindung ist gelb und wird durch Erhitzen von Nickelpulver im Chlorstrom erhalten.

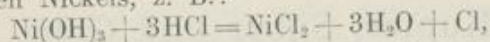


Nickelbromür,  $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Niccolum bromatum, hat eine beschränkte arzneiliche Anwendung als Schlaf- und Beruhigungsmittel gefunden. Es kristallisiert aus der Lösung des Nickelkarbonats in Bromwasserstoffsäure in grünen, zerfließlichen Kristallen.

**Nickeloxyde und -hydroxyde.** Aus der Lösung eines Nickel-salzes wird durch Natronlauge hellgrünes Nickelhydroxyd oder Nickelhydroxydul,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , gefällt, das beim Glühen in dunkelgrünes Nickeloxydul,  $\text{NiO}$ , verwandelt wird. Das Nickelhydroxyd,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , fällt aus den Lösungen der Nickelsalze durch Natronlauge bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie Chlor- oder Bromwasser, als schwarzbrauner Niederschlag. Es bildet sich auch bei der Einwirkung von Bromwasser auf Nickelhydroxydul:



In Säuren löst sich das Nickelhydroxyd unter Bildung von Salzen des zweiwertigen Nickels, z. B.:



es verhält sich also wie ein Superoxyd. Das Nickelioxyd,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , entsteht bei schwachem Glühen von Nickelnitrat, bei stärkerem Erhitzen zerfällt es in Nickeloxydul und Sauerstoff.

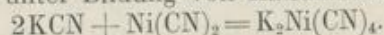
**Nickelsulfid,  $\text{NiS}$ ,** wird als schwarzer Niederschlag aus den Lösungen der Nickelsalze durch Ammoniumsulfid gefällt. Gegen Säuren verhält es sich wie das Kobaltsulfid.

**Nickelsulfat,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,** durch Auflösen von Nickelhydroxyd oder Nickelkarbonat in verdünnter Schwefelsäure und Auskristallisieren bei niedriger Temperatur erhalten, bildet grüne, mit Magnesiumsulfat isomorphe Kristalle. Oberhalb  $15^\circ$  scheidet sich aus der Lösung das Salz  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  aus. Nickelsulfat und Ammoniumsulfat bilden das Doppelsalz  $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , das in der Regel zur Herstellung der zur galvanischen Vernickelung dienenden Lösungen benutzt wird.

**Nickeltetrakarbonyl, Nickelkohlenoxyd,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .** Wie das Eisen, vereinigt sich auch das Nickel mit Kohlenoxyd zu einer leicht flüchtigen Verbindung. Das Nickelkohlenoxyd entsteht beim Überleiten von Kohlenoxyd über fein verteiltes Nickel bei  $30^\circ$ . Es ist eine farblose, bei  $43^\circ$  siedende Flüssigkeit, deren Dampf bei höherer Temperatur in Nickel und Kohlenoxyd zerfällt.

Komplexe Verbindungen des dreiwertigen Nickels, die denen des Kobalts entsprechen, gibt es nicht, was zur Trennung der beiden Elemente in der Analyse benutzt wird.

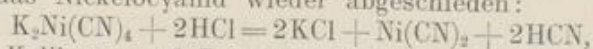
**Analytisches.** Phosphorsalz- und Boraxperle werden von Nickelverbindungen gelbbraun gefärbt. Aus den Lösungen der Nickelsalze fällt Natronlauge grünes Nickelhydroxydul,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , das durch Oxydationsmittel, wie Bromwasser und Natriumhypochlorit, zu braunschwarzem Nickelhydroxyd,  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ , oxydiert wird. Ammoniak fällt ein grünes basisches Salz, das sich im Überschuß des Ammoniaks zu einer blauen, komplexen Nickelammoniakverbindung löst. Ammoniumsalze verhindern die Fällung durch Ammoniak (S. 338). Kaliumcyanid fällt hellgrünes Nickelocyanid,  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ , das sich im Überschuß des Kaliumcyanids unter Bildung von Kaliumnickelocyanid löst:



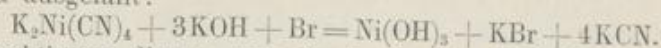
Dieses Salz bildet keine Nickeljonen, sondern die Ionen  $\text{K}^+$  und  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , aus seiner Lösung wird daher durch Ammoniumsulfid kein Nickelsulfid gefällt. Im Gegensatz zu den entsprechenden Kobalt-



verbindungen geht es nicht durch Oxydation in ein komplexes Cyanid des dreiwertigen Nickels über, hingegen wird aus der Lösung durch Salzsäure das Nickelocyanid wieder abgeschieden:



und durch Kalilauge und Bromwasser wird braunschwarzes Nickelhydroxyd ausgefällt:



Diese Reaktionen dienen zum Nachweis des Nickels neben Kobalt. Gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium verhalten sich die Nickelsalze ebenso wie die Kobaltsalze. Das Nickelsulfid gibt häufig in überschüssigem Ammoniumsulfid eine dunkelbraune, kolloide Lösung, wird aber durch Kochen mit Essigsäure daraus abgeschieden.

### Kupfer, Silber und Gold.

Diese drei Elemente bilden eine Untergruppe der Reihe I des periodischen Systems (S. 266). Sie haben mit den andern Gliedern dieser Reihe, den Alkalimetallen, nur gemeinsam, daß sie einwertig auftreten können, während aber die Alkalimetalle die typischen Vertreter einwertiger Metalle sind und keine andere Wertigkeit besitzen, bildet das Kupfer auch Verbindungen, in denen es zweiwertig, das Gold solche, in denen es dreiwertig ist, und gerade die Verbindungen, in denen sie einwertig auftreten, sind die unbeständigeren. Ferner unterscheiden sich diese drei Elemente von den Alkalimetallen durch ihr elektrochemisches Verhalten. Während der elektropositive Charakter der Alkalimetalle sehr stark ausgeprägt und ihre Tendenz, in den Ionenzustand überzugehen, so groß ist, daß sie in elementarem Zustande sehr unbeständig sind, haben Kupfer, Silber und Gold nur eine sehr geringe Ionisierungstendenz, sie sind daher in elementarem Zustande sehr beständig, und zwar steigt diese Eigenschaft mit zunehmendem Atomgewicht, also vom Kupfer über das Silber zum Gold. Auch durch ihre hohen spezifischen Gewichte, die in derselben Reihenfolge steigen, stehen sie im Gegensatz zu den Alkalimetallen, die die leichtesten Metalle darstellen.

### Kupfer, Cu.

Atomgewicht 63,57.

Da das Kupfer in großen Mengen in gediegenem Zustande in der Natur vorkommt und auch leicht aus seinen oxydischen Erzen zu gewinnen ist, so gehört es zu den am längsten bekannten Metallen und diente schon in vorgeschichtlicher Zeit zur Anfertigung von Geräten. Erst später lernte man, auch das Zinn aus seinen Erzen abzuscheiden und mit dem Kupfer zu legieren, so daß die „Kupferzeit“, die auf die „Steinzeit“ folgte, durch die „Bronzezeit“ abgelöst wurde. Die Römer nannten das Kupfer *aes cyprium* nach seiner Herkunft von der Insel Cypern, woraus der Name *Cuprum* und das deutsche Wort Kupfer entstanden sind.

Das elementare Kupfer findet sich in großen Lagern am Oberen See in Nordamerika und in Neu-Mexiko, sowie in geringerer Menge an