

den neutrale Salze genannt werden (vergl. den Art. Salze, Neutral-  
salze). Wp.

Neutralsalze s. d. Art. Salze.

Niceinsäure, Nicensäure <sup>1)</sup>:  $\text{HO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_3$ . Durch Einwirkung von Chlor auf eine stark alkalische Lösung von Benzoësäure stellte St. Evre 1849 eine chlorhaltige Säure dar, die sich, wenn Chlor durch Wasserstoff substituirt wird, als die Essigsäure der Reihe betrachten lässt, deren Aldehyd das Phenyloxydhydrat  $\text{HO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}$  ist; diese Säure, die Niceinsäure, müsste dann  $\text{HO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_3$  seyn, sie ist bis jetzt noch nicht dargestellt. Die einfach gechlorte Niceinsäure ist:

$\text{HO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{Cl} \end{array} \right. \text{O}_3$ . Die Chloroniceinsäure oder Chloronicensäure ist 1849 von St. Evre entdeckt; er hat durch Umwandlung dieser Säure eine Reihe von Producten dargestellt, mit deren Eigenschaften und Verhalten seine Abhandlung uns nur sehr flüchtig und oberflächlich bekannt gemacht hat.

Chloroniceinsäure, Chloronicensäure:  $\text{HO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{Cl} \end{array} \right. \text{O}_3$ .

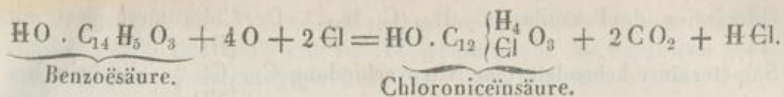
Zur Darstellung der Chloroniceinsäure wird in eine kalte Auflösung von 60 Gramm Benzoësäure mit 200 Gr. Kalihydrat in 300 bis 350 Gr. Wasser mittelst eines recht weiten Rohrs, um das Verstopfen zu verhüten, Chlorgas geleitet; es findet sogleich Zersetzung statt unter Bildung von Kohlensäure, die Flüssigkeit wird gelb, dann grünlich und zuletzt wieder hellgelb, wobei sich ein reichlicher, grauer, krystallinischer Absatz zeigt, der wenig benzoësaures Kali, hauptsächlich chloresäures Kali und chloroniceinsaures Kali enthält, während in der Lösung benzoësaures Kali und Chlorkalium ist. Das ausgeschiedene chloresäure Kali zeigt nicht die gewöhnliche Krystallform, sondern hat sich bei Anwesenheit der anderen organischen Substanzen in langen, harten und zerbrechlichen Säulen abgeschieden.

Die mit Chlor behandelte Masse wird nun, ohne den Niederschlag zu trennen, mit  $\frac{1}{2}$  Volum Wasser versetzt, das freie Alkali zuerst mit Kohlensäure, zuletzt mit wenig verdünnter Salzsäure gesättigt, und die Flüssigkeit dann langsam zum Sieden erhitzt; zuerst löst der Krystallbrei sich auf, und es scheidet sich eine ölarartige, hellbernsteingelbe Substanz ab, die beim Erkalten hart und spröde wird. Dieser Körper ist Chloroniceinsäure, mit Benzoësäure verunreinigt; er wird von der alkalischen Flüssigkeit getrennt, zuerst wiederholt in Wasser umgeschmolzen, und zuletzt einige Male aus Alkohol, oder aus Alkohol und Aether krystallisirt, um die Benzoësäure davon zu trennen. Die hierbei sich abscheidende Benzoësäure, wie auch die aus der neutralisirten Flüssigkeit abgeschiedene, enthält noch etwas Chloroniceinsäure, die man rein erhält durch Abwaschen der Benzoësäure, Pressen derselben zwischen Papier und Schmelzen im feuchten Zustande in einer Schale.

Die Chloroniceinsäure entsteht aus der Benzoësäure, indem diese 2 Aeq. Kohlenstoff in der Form von Kohlensäure, durch den Sauerstoff des Kalis, verliert und indem gleichzeitig 1 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzt wird:

<sup>1)</sup> St. Evre: Annal. de chim. et phys. [3] XXV, S. 484; Journal für prakt. Chem. XLVI, S. 449; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1849, S. 528; Pharm. Centralblatt 1848, S. 62 und 930.





Die reine Chloroniceinsäure ist gelblich, bildet mikroskopische Krystalle, vierseitige, nadelförmige Säulen, die zu blumenkohllartigen Massen vereinigt sind; sie riecht besonders in der Wärme stark und durchdringend, schmilzt bei + 150°, und hat, geschmolzen, ein specifisches Gewicht von 1,29, siedet bei + 215°, und destillirt hier unverändert über.

Die Säure wird selbst in der Wärme nicht durch Chlorgas zersetzt; rauchende Schwefelsäure löst sie und bildet eine gepaarte Schwefelsäure (wahrscheinlich Dithionsäure), die ein lösliches Barytsalz giebt. Durch Kaliumamalgam lässt sich ihr das Chlor nicht entziehen. Durch Einwirkung von Salpetersäure, wie beim Erhitzen mit Kalk oder Baryt, wird die Chloroniceinsäure zersetzt.

Von den chloroniceinsäuren Salzen ist wenig bekannt.

Das chloroniceinsäure Aethoxyd:  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{O}_3$ , entsteht durch die Einwirkung von Salzsäuregas auf die weingeistige Lösung der Säure; nach dem Abwaschen wird es über Bleioxyd rectificirt, um es säurefrei zu erhalten.

Es ist eine farblose Flüssigkeit von 0,98 specif. Gewicht, siedet bei + 230°. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die weingeistige Lösung des Aethers bildet sich Chloroniceinamid,  $\text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{O}_2 \cdot \text{NH}_2$ , welches beim Abdampfen der weingeistigen Lösung in farblosen, fettglänzenden Nadeln krystallisirt, die bei + 108° schmelzen.

Das chloroniceinsäure Ammoniak:  $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{O}_3$ , durch Sättigen der in Weingeist gelösten Säure mit Ammoniak dargestellt, krystallisirt in glimmerartigen Blättchen. Das reine Salz lässt sich ohne Zersetzung schmelzen und verflüchtigen (?); am Licht wird es braun und röthet dann Lackmus.

Chloroniceinsaurer Baryt:  $\text{BaO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{O}_3$ , ist ein weißes, krystallinisches Pulver, welches sich kaum in Wasser, aber leicht in Weingeist löst, beim Erhitzen wird es zersetzt; es entstehen flüchtige Kohlenwasserstoffe, im Rückstand bleibt Kohle.

Das chloroniceinsäure Silberoxyd:  $\text{AgO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{O}_3$ , schlägt sich, aus einer alkoholischen Lösung gefällt, in weißen Flocken nieder, welche beim Abwaschen und Austrocknen krystallinisch werden.

Verwandlungen der Chloroniceinsäure. Es ist hier besonders die Einwirkung der Salpetersäure und des Baryts oder Kalks untersucht. Die Chloroniceinsäure giebt mit Salpetersäure eine Nitro-

chloroniceinsäure:  $\text{HO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_3 \\ \text{Cl} \\ \text{NO}_4 \end{array} \right\} \text{O}_3$ , und eine zweite, nicht weiter untersuchte Nitrosäure.

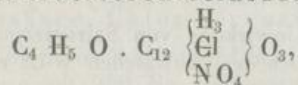
Mit Kalk oder Baryt destillirt, giebt die Chloroniceinsäure einen chlorhaltigen Kohlenwasserstoff, das Chloronicein,  $\text{C}_{10} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$ , und einen



chlorfreien, das Paranicen,  $C_{20} H_{12}$  ( $C_{20} H_{11}^?$ ). Der Chloroniceen giebt, mit Salpetersäure behandelt, eine Nitroverbindung  $C_{10} \left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ Cl \\ NO_4 \end{array} \right\}$ , die beim Be-

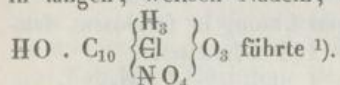
handeln mit Schwefelammonium in eine Base, Chloronicein,  $C_{10} \left\{ \begin{array}{c} H_6 \\ Cl \\ N \end{array} \right\}$ , verwandelt wird. Das Paranicen giebt, ähnlich dem Chloroniceen, mit Salpetersäure ein Nitro-Paranicen,  $C_{20} \left\{ \begin{array}{c} H_{11} \\ NO_4 \end{array} \right\}$ , und daraus durch Schwefelammonium eine Base, das Paranicin,  $C_{20} H_{13} N$ .

1) Chloroniceinsäure und Salpetersäure. Chloroniceinsäure löst sich in rauchender Salpetersäure leicht auf; es bildet sich Nitrochloroniceinsäure, deren Hydrat =  $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{array}{c} H_3 \\ Cl \\ NO_4 \end{array} \right\} O_3$ ; sie ist in Alkohol löslich und krystallisirt in glimmerartigen, breiten, fettglänzenden Schuppen; das nitrochloroniceinsäure Aethyloxyd,



krystallisirt in farblosen, breiten Schuppen.

Aus der salpetersauren Mutterlauge von der Darstellung der Nitrochloroniceinsäure krystallisirt beim Abdampfen eine andere Nitrosäure in langen, weissen Nadeln, deren Elementaranalyse zu der Formel:



2) Chloroniceinsäure und Baryt oder Kalk. Wird chloronicensaurer Baryt mit überschüssigem kaustischem Baryt oder Kalk destillirt, so geht zuerst ein flüssiges, bräunlich gefärbtes Oel über; wenn bei gleichbleibender Temperatur sich dieses Product nicht mehr bildet, so kommt bei erhöhter Temperatur ein citronengelber, fester Körper, der sich im Hals der Retorte condensirt, während in der Retorte ein kohligter Rückstand bleibt, der neben kohlensaurem Baryt auch Chlorbaryum enthält, welches sich in der letzten Periode neben dem gelben, festen, chlorfreien Kohlenwasserstoff, dem Paranicen, bildete, während im Anfange der Reaction sich ein chlorhaltiger, flüssiger Kohlenwasserstoff erzeugte, das gechlorte Nicen.

#### a) Chloronicein.

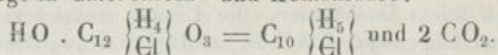
Um das Chloronicein darzustellen, kann man die rohe, mit Benzoësäure verunreinigte Chloroniceinsäure nehmen, wie sie ursprünglich aus der alkalischen Lauge, nach Behandeln mit Kohlensäure und Salzsäure, erhalten ist. Das flüssige, mit Baryt erhaltene Destillat enthält dann Benzol, welches im Wasserbade bei  $+ 90^\circ$  in einem Strom

<sup>1)</sup> Die Bemerkung von St. Evre (a. a. O.), dass die letztere Säure isomer sey mit einer Citronensäure ( $HO \cdot C_3 H_2 O_3$  nach Crasso), in welcher 2 Aeq. Wasserstoff, das eine durch Chlor, das andere durch Untersalpetersäure ersetzt sind, ist offenbar ein Irrthum.



von Kohlensäure oder Wasserstoff abdestillirt wird; Chloroniceen destillirt erst bei  $+290^{\circ}$  bis  $295^{\circ}$ , und im Rückstand bleibt das Paraniceen nebst nicht flüchtigen Zersetzungsproducten.

Das Chloroniceen ist  $C_{10} \left\{ \begin{smallmatrix} H_5 \\ Cl \end{smallmatrix} \right\}$ ; das Hydrat der Chloroniceinsäure ist zerlegt in Chloroniceen- und Kohlensäure:



Das Chloroniceen ist eine schwach bernsteingelbe Flüssigkeit von 1,14 specif. Gewicht bei  $+10^{\circ}$ ; es siedet bei  $+292^{\circ}$  bis  $294^{\circ}$ ; das specifische Gewicht des Dampfes ist 7,2 bis 7,5; bei einer Verdichtung auf 2 Volumen berechnet es sich zu 6,9. Es wird bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft allmählig braun; bei höherer Temperatur, mit der Luft in Berührung, zersetzt es sich noch schneller, daher muss es in einer sauerstofffreien Atmosphäre destillirt werden.

Rauchende Salpetersäure wirkt heftig aus Chloroniceen ein; wird die Lösung nach dem Verdunsten in Alkohol gelöst, so scheidet sich beim Verdampfen zuerst ein harzartiger Körper ab, später krystallisirt

Nitrochloroniceen,  $C_{10} \left\{ \begin{smallmatrix} H_4 \\ Cl \\ NO_4 \end{smallmatrix} \right\}$ ; durch Umkrystallisiren gereinigt, wird es in hellgelben, seidartigen Nadeln erhalten; es ist in Weingeist und Aether löslich.

### Chlornicin.

Sättigt man eine weingeistige Lösung von Nitrochloroniceen zuerst mit Ammoniakgas, dann mit Schwefelwasserstoff, so wird die Flüssigkeit zuerst braun, dann hyacinthroth; hat sich nach einigen Stunden kein Niederschlag gebildet, so leitet man nochmals Ammoniakgas und dann Schwefelwasserstoff in die Lösung, kocht diese siedend ein, und behandelt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure; die erhaltene goldgelbe Lösung enthält eine Chlorwasserstoffverbindung eines gechlorten Alkaloids des Chlornicins:  $C_{10} \left\{ \begin{smallmatrix} H_6 \\ Cl \end{smallmatrix} \right\} N$ ; die diesem entsprechende chlorfreie Base  $C_{10}H_7N$  müsste Nicotin, oder demselben isomer seyn, daher scheint der Name gewählt.

Das Chlornicin ( $C_{10} \left\{ \begin{smallmatrix} H_6 \\ Cl \end{smallmatrix} \right\} N$ ), entsteht ähnlich aus dem Nitrochloroniceen ( $C_{10} \left\{ \begin{smallmatrix} H_6 \\ Cl \end{smallmatrix} \right\} NO_4$ ), wie das Naphtalidin ( $C_{20}H_9N$ ) aus dem Naphtylnitrür ( $C_{20}H_7NO_4$ ), durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff.

Das Chlornicin ( $C_{10} \left\{ \begin{smallmatrix} H_6 \\ Cl \end{smallmatrix} \right\} N$ ) wird aus der salzsauren Lösung durch Fällen mit Ammoniak in braunen Flocken erhalten, die im luftleeren Raum im Dunkeln getrocknet werden müssen. Die Base ist nur schwierig in reinem Wasser löslich, die Lösung reagirt nicht alkalisch; sie zersetzt sich aber bald und reagirt dann ammoniakalisch. Das Chlornicin löst sich in Alkohol und in Aether; beim Verdampfen der ätherischen Lösung bleibt es als braunes Oel zurück, welches in Salzsäure ge-



löst und mit Ammoniak gefällt, einen Niederschlag giebt, der in seinen physikalischen Eigenschaften dem Paranicin ähnlich ist.

Chlorwasserstoffsäures Chloronicin:  $C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right\} N, HCl$ , krystallisirt in hellgelben, zarten Prismen, die gewöhnlich zu drei um einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt regelmässig gruppirt sind. Das Salz löst sich leicht in Wasser, die Lösung reagirt schwach sauer, bräunt sich bei Gegenwart von Luft am Licht; sie wird bei Zusatz von Ammoniak hyacinthroth und es schlagen sich dann braune Flocken von Chloronicin nieder. Das salzsaure Chloronicin wird durch Gerbsäure gefällt, wie auch durch Quecksilberchlorid und Platinchlorid.

Das Platinsalz:  $C_{10} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right\} N, HCl + PtCl_2$  wird aus der wässrigen Auflösung der chlorwasserstoffsäuren Base durch Platinchlorid gefällt, der tief gelb gefärbte Niederschlag mit Aether ausgewaschen, und dann in der Wärme, zuletzt im Vacuum getrocknet.

Essigsäures Chloronicin:  $C_{10} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right\} N, HO.C_4H_3O_3$ , wird durch Auflösen der Base in verdünnter Essigsäure und Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure dargestellt; es krystallisirt in hellgelben, vierseitigen Säulen, die sich an Luft und Licht bald verändern; ihre Lösung reagirt sauer.

### b) Paranicen.

nennt St. Evre den erst in einer späteren Periode der Destillation von Chloroniceinsäure mit Kalk oder Baryt übergehenden chlorfreien Kohlenwasserstoff, der zum Theil schon im Hals der Retorte erstarrt; er sieht diesen chlorfreien Körper für isomer an mit dem bis jetzt noch nicht dargestellten chlorfreien Nicen, doch giebt er dem Paranicen ein doppelt so hohes Atomgewicht als diesem, nämlich  $C_{20}H_{12}$ . Wenn diese Zusammensetzung richtig ist, so geht möglicherweise der Bildung dieses chlorfreien Kohlenwasserstoffs, die Bildung von chlorfreier Niceinsäure vorher, und die barythaltige Masse müsste, ehe sie Paranicen giebt, niceinsäuren Baryt enthalten, worauf sie nicht untersucht ist.

Uebrigens geben die Analysen des Paranicens und seine Abkömmlinge constant zu wenig Wasserstoff für die aufgestellten Formeln; mit den Resultaten würde die Formel  $C_{20}H_{11}$  viel besser stimmen, als die von St. Evre; die Untersuchung ist aber nicht vollständig genug, zum Theil sind die Substanzen zu unrein gewesen, um mit Sicherheit die Zusammensetzung angeben zu können. Die Ausbeute des Paranicens ist gering, da bei seiner Darstellung schon ein großer Theil wieder zersetzt wird.

Das rohe Paranicen, wie es im Halse der Retorte sich abgeschieden hat, enthält noch Chloronicein, es wird mit wenig kaltem Aether gewaschen, abgepresst und getrocknet, und dampfförmig durch ein Rohr mit sehr schwach glühendem Kalk geleitet <sup>1)</sup>.

Das Paranicen krystallisirt in breiten, gelben Schuppen von durch-

<sup>1)</sup> Es ist nicht angegeben, ob das Chloronicein durch glühenden Kalk zersetzt, und in Paranicen verwandelt wird, was wohl genauer zu untersuchen wäre.



dringendem Geschmack und Geruch; es hat ein specif. Gewicht von 1,24, löst sich in Alkohol und Aether, und siedet bei  $+ 365^{\circ}$ ; das specif. Gewicht seines Dampfes ist 4,7; dies entspricht einer Verdichtung auf 4 Volumen (berechnet 4,6).

Nitroparanicen,  $C_{20} \left\{ \begin{array}{l} H_{11} \\ NO_4 \end{array} \right.$  bildet sich bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Paranicen; es scheidet sich beim Erkalten der sauren Flüssigkeit in gelben, nadelförmigen Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol von einem harzartigen Körper gereinigt werden.

### Paranicin.

Formel:  $C_{20}H_{13}N$ . Ein Alkaloid, welches sich beim Behandeln einer weingeistigen Lösung von Nitroparanicen mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff bildet; die Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure behandelt und die Lösung mit Ammoniak gefällt.

Das Paranicin fällt hier in gelben Flocken nieder, es ist nicht in Wasser, aufser durch Zusatz von Säuren löslich, löst sich aber in Aether; wird die ätherische Lösung von frisch gefälltem Paranicin abgedampft, so scheidet sich die Base als ein bernsteingelbes Oel ab, das sich in verdünnter Salzsäure löst, und aus dieser Lösung durch Ammoniak jetzt in farblosen, schneeähnlichen Flocken gefällt wird; die hierbei gebildeten Modificationen der Base sind noch nicht untersucht.

Chlorwasserstoffsäures Paranicin,  $C_{20}H_{13}N, HCl$ . Dieses Salz krystallisirt in kleinen octaëdrischen Krystallen; es verändert sich leicht unter Einfluss von Luft, Licht oder Wärme, jedoch weniger leicht als das salzsaure Chloronicin. Es ist selbst in kaltem Wasser löslich, die Lösung reagirt sauer und wird durch Quecksilberchlorid und Platinchlorid gefällt.

Chlorwasserstoffsäures Paranicin - Platinchlorid,  $C_{20}H_{13}N, HCl + PtCl_2$ . Beim Fällen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Paranicin mit Chlorplatin wird diese Verbindung als krystallinischer Niederschlag erhalten, sie schmilzt nach längerer Zeit, zersetzt sich an der Luft und am Licht, und ist kaum löslich in Aether.

Das Paranicin bildet auch mit Essigsäure, Oxalsäure, in Salpetersäure und Wasser lösliche, krystallisirbare Salze. Fe.

### Nichtmetalle i. e. Metalloide.

Nicin nannte St. Evre eine künstliche organische Base, die mit dem Nicotin ( $C_{10}H_7N$ ) isomer seyn müsste, aber nur im gechlorten Zustande, als Chloronicin ( $C_{10} \left\{ \begin{array}{l} H_5 \\ Cl N \end{array} \right.$ ) dargestellt werden konnte; sie ist ein Zersetzungsproduct des Chloronicens (bei der Destillation von Chloronicensäure mit Baryt erhalten), durch die auf einander folgende Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelammonium (s. unter Nicotinsäure; Chloronicensäure, Verwandlungen durch Baryt, S. 541).

Nickel. Niccolum. Ein einfacher metallischer Körper, 1751 von Cronstedt entdeckt; sein Zeichen ist Ni, seine Aequivalentzahl = 369,3 oder 29,5.



Das Nickel findet sich gediegen nur im Meteoreisen (s. d. Art.), sonst nur vererzt, hauptsächlich durch Arsen, und meistens in Begleitung von Kobalt und Eisen. Die gewöhnlichsten Nickelminerale sind: Kupfernickel ( $\text{Ni}_2\text{As}$ ), Nickelglanz ( $\text{NiS}_2 + \text{NiAs}$ ), Nickelspiessglanz ( $\text{NiS}_2 + \text{NiSb}$ ), Haarkies ( $\text{NiS}$ ), Nickelocker ( $3\text{NiO} \cdot \text{AsO}_5 + 9\text{HO}$ ) u. a. Im südlichen Norwegen findet sich ein dem Magnetkies ähnliches Mineral, welches  $\text{NiS} + 2\text{FeS}$  enthält (Scheerer).

In wechselnder Menge findet sich Nickel in manchen Magnetkiesen, Mangan- und Kupfererzen, und fast in allen Kobalterzen; Nickelverbindungen sind die Ursache der grünen Färbung der Chrysoptase und mancher Olivine.

Nickel geht beim Verhütten von nickelhaltigen Kupfererzen zum Theil mit in das Metall über, so dass es sich (bis zu 10 und 12 Proc.) im Schwarzkupfer und selbst im Gaarkupfer findet <sup>1)</sup>.

Das reichste Nickelerz, das Kupfernickel, ist seit langer Zeit bekannt; es ward seiner Farbe wegen für ein Kupfererz gehalten, weil aber kein Kupfer daraus abgeschieden werden konnte, erhielt es den Namen Kupfernickel (Nickel ist in der Sprache des Volkes einiger Gegenden, besonders im Plattdeutschen, ein Schimpfwort). Als Cronstedt 1751 aus diesem Mineral ein neues Metall dargestellt hatte, behielt er den Namen Niccolum bei. Bergmann, Richter, Proust, Tupputi, Berthier u. A. haben sich später hauptsächlich mit Untersuchung seiner Verbindungen beschäftigt; H. Rose, Liebig und Wöhler fanden besonders die Mittel auf, es von anderen Metallen, namentlich von Kobalt, zu scheiden.

Nickel wird aus manchen Nickelerzen dargestellt, wo sich diese in größeren Massen finden; in Schweden wird es aus einem (etwa 3 Proc.) Nickel haltenden Magnetkies von Klefwa gewonnen, und im letzteren Fall mit Kupfer legirt erhalten. Das gewöhnlichste Material zur Abscheidung des Nickels ist, aufser Kupfernickel, die Kobaltspeise oder Nickelspeise (s. Bd. IV, S. 419 und d. Art. „Nickelspeise“), welche letztere Verbindung im Durchschnitt etwa die Hälfte ihres Gewichts an Nickel enthält. Bei der Verarbeitung dieser Verbindungen, die neben Nickel immer Kobalt, Eisen und Arsen enthalten, erhält man zuerst Nickel, das auch noch mit Eisen und Kobalt, zuweilen noch mit etwas Arsen gemengt ist, von welchen Metallen es erst durch weitere Operationen gereinigt werden muss.

Zur Abscheidung des Nickels aus den Erzen oder der Speise hat man sehr verschiedene Methoden:

1) Es ist zweckmäfsig, die Speise oder das Erz möglichst vollständig zu rösten, um das Arsenik auszutreiben; das einmal geröstete Erz wird, mit Kohlenpulver gemengt, wiederholt geröstet, um alle Arsensäure zu zersetzen und auszutreiben. Die gaar geröstete Masse wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wodurch Arsen, Kupfer, Antimon und Wismuth abgeschieden werden; das Filtrat davon fällt man nun mit kohlensaurem Natron, wobei basisch-kohlensaures Nickeloxydul mit Kobaltoxydul und Eisenoxyd niederfällt, das weiter zu reinigen ist (Laugier).

<sup>1)</sup> Analysen solcher nickelhaltiger Hüttenproducte von Wille und von Schnabel siehe Journ. für prakt. Chem. XLII, S. 189; Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1847 u. 1848, S. 1038 u. 1039; und Annal. der Phys. LXXI, S. 189; und Dingler's polyt. Journ. CV, S. 238.



2) Eine andere Methode ist die, das geröstete Erz in Salpetersalzsäure zu lösen, die Lösung, nöthigenfalls mit Eisenoxyd versetzt, wenn sie nicht genug Eisen enthält, abzdampfen, und den trockenen Rückstand in Wasser zu lösen; es bleibt dabei alles Arsen als basisch-arsensaures Eisenoxyd zurück, wenn die Flüssigkeit genug Eisenoxyd enthielt; das Filtrat wird sodann mit Schwefelwasserstoff behandelt, vorzüglich zur Fällung des Kupfers, worauf die filtrirte Flüssigkeit siedend mit kohlensaurem Natron niedergeschlagen wird. Der Niederschlag enthält noch etwas Kobalt und Eisen (Berthier). Statt die Speise in Salpetersalzsäure zu lösen, kann man sie auch mit concentrirter Salzsäure behandeln, die Lösung dann zur Trockne abdampfen, und, wie eben angeführt, weiter behandeln (Berzelius). Immer ist aber dafür zu sorgen, dass genug Eisenoxyd vorhanden sei, damit alle Arsensäure, mit Eisenoxyd verbunden, zurückbleiben kann, sonst hält die Säure Kobalt und Nickel zurück und geht zum Theil auch in Lösung über.

3) Die Lösung der gerösteten Speise in concentrirter Salzsäure wird mit Wasser verdünnt, um basisches Wismuthchlorid abzuscheiden, dann siedend mit Eisenchlorid versetzt und darauf nach und nach zu der siedenden Flüssigkeit eisenfreie Kalkmilch zugefügt, bis eine abfiltrirte Probe nicht mehr gelbgrün, sondern blaugrün erscheint und bis der Niederschlag aus dem Filtrat mit Kali, vor dem Löthrohr mit Borax auf der Kohle behandelt, einen unschmelzbaren Nickelschwamm giebt (Erdmann).

4) Nach einem anderen Verfahren (von Erdmann) wird zu der gerösteten Speise Vitriolöl gesetzt, und dieselbe damit zuerst gelinde, zuletzt bis zum Glühen erhitzt, die wässrige Lösung mit schwefelsaurem Kali versetzt und die Flüssigkeit zum Krystallisiren gebracht; es krystallisirt ein Doppelsalz, schwefelsaures Nickeloxydul mit schwefelsaurem Kali; dieses Salz wird gegläht, und wieder in Wasser gelöst, wobei noch etwas arsenigsaures Eisenoxyd zurückbleibt; aus der siedenden Lösung des umkrystallisirten Salzes wird durch kohlensaures Natron das Nickeloxydul gefällt.

5) Auf trockenem Wege erhält man das Nickel aus Kupfernickel oder Speise, indem man das Erz, mit 3 Thln. Pottasche und 3 Thln. Schwefel gemengt, schmilzt. (Dieses Verfahren ist im Artikel Kobalt Bd. IV, S. 392 beschrieben). — Oder die Speise wird mit 2 Thln. Salpeter und 1 Thl. kohlensaurem Kali gemengt, das Gemenge in einen rothglühenden Tiegel getragen und bis zum glühenden Schmelzen erhitzt, die geschmolzene Masse sodann mit Wasser ausgekocht, wobei arsensaures Kali sich löst und arsenfreies Nickel zurückbleibt (Wöhler).

Nach dieser Methode kann man auch im Großen das Nickel aus Erzen oder Speise scheiden, wenn man diese im Flammofen, unter öfterem Zusatz von Kohle, röstet, dann mit Zusatz von Soda und Chilisalpeter einschmilzt, und nun die gemahlne Masse mit kochendem Wasser auslaugt. Es bleibt unreines Nickeloxyd zurück.

6) In Birmingham wird ungarische Kobaltspeise (mit 6 Proc. Nickel und 3 Proc. Kobalt), die sehr reich an Schwefelarsenmetall ist, zuerst mit etwas Kreide und Flussspath im Flammofen bei Weißglühhitze durchgeschmolzen, die hiebei gebildete Schlacke abgezogen und fortgeworfen, die glühende flüssige Metallverbindung in dem Ofen abgesto-



chen, sogleich durch Aufgießen von Wasser abgeschreckt, dann fein zermahlen, und darauf in einem Ofen, unter beständigem Umrühren, bis zum Glühen erhitzt, ohne sie aber zu schmelzen; die Masse wird so lange calcinirt (etwa 12 Stunden), als noch arsenige Säure entweicht, der Rückstand sodann in concentrirter Salzsäure gelöst, wobei nur wenig ungelöst bleibt, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Chlorkalk versetzt, um alles Eisen zu oxydiren; durch Zusatz von etwas Kalkmilch schlägt man sodann arsensaures Eisenoxyd nieder und sättigt das Filtrat darauf vollständig mit Schwefelwasserstoff; dabei scheidet sich noch etwas Arsen, Kupfer u. s. w. aus. Wird das von den Schwefelmetallen abgeschiedene Filtrat nun erhitzt und dann mit etwas Chlorkalk versetzt, so schlägt sich zuerst Kobaltoxyd nieder, und die Lösung enthält Nickel, welches als Nickeloxydulhydrat durch Kalkmilch fällbar ist (Louyes)<sup>1)</sup>.

Das gewöhnliche Nickeloxydulhydrat stark getrocknet, dann mit Kohle gemengt und in Tiegeln geglüht, giebt Nickelmetall, welches nicht ganz rein ist, sondern noch die dem Oxyd beigemengten Metalle enthält, als: Eisen, Kobalt, Arsen, auch wohl Kupfer; es ist gewöhnlich eine schwammig zusammengepresste Masse; ein größerer Arsengehalt macht sie schmelzbarer.

Mehrere Nickelsorten des Handels gaben:

	Deutsches Nickelmetall <sup>2)</sup> .		Engl. Nickelmetall <sup>2)</sup> .	Nickel von Cassel <sup>3)</sup> .
Nickel	56,25	54,6	73,3	89,35
Kupfer	27,50	30,1	Spur	7,96
Kobalt	—	—	22,1	—
Eisen	12,55	11,3	1,6	2,69
Arsen	—	Spur	—	—
Thonerde	—	—	2,5	—
Kieselerde	3,70	4,0	0,5	—
	100,00	100,0	100,0	100,00

Das käufliche Metall ist wohl für die meisten technischen Zwecke brauchbar, wenn es nicht zu arsenhaltig ist.

Um aus nicht ganz reinem Nickeloxyd ein reines oder fast reines Metall zu erhalten, hat man sehr verschiedene Methoden.

1) Man setzt dem Nickeloxyd etwas weniger Kohle hinzu, als zu seiner Reduction nöthig ist, und schmilzt das Gemenge dann unter einer Decke von metallfreiem Glase; es wird in diesem Fall hauptsächlich das Nickel reducirt, während Kobaltoxyd und Eisenoxyd vorzugsweise in die Schlacke gehen.

2) Um käufliches Nickeloxydul oder Nickelmetall zu reinigen, wird es in einer zur vollständigen Lösung nicht hinreichenden Menge von concentrirter Salzsäure (das Metall mit Zusatz von wenig Salpetersäure) gelöst; es bleibt eisenhaltiges Nickel zurück; aus der salzsauren Lösung

<sup>1)</sup> Moniteur industr. 1849, p. 309. — Pharm. Centralbl. 1849, S. 250. — Journ. für praktische Chemie, XLVI, S. 244. — Polytechn. Journ. von Dingler, CXI, S. 272.

<sup>2)</sup> Laissagne, Jour. de chem. médic. (3) II, p. 596. — Pharm. Centralblatt 1847, S. 191.

<sup>3)</sup> Schnabel, Annal. der Phys., LXXI, S. 516. — Pharm. Centralblatt, 1847, S. 752.



entfernt man Kupfer, Arsen und Wismuth durch Fällen mit Schwefelwasserstoff, versetzt das Filtrat mit essigsäurem Kali und erhitzt, um das Eisenoxyd zu fällen; die Lösung enthält jetzt die Metalloxyde an Essigsäure gebunden; mit Schwefelwasserstoff behandelt, fällt Nickel mit einer Spur Kobalt nieder, während das meiste Kobalt, etwas Nickel und Mangan in Lösung bleiben (Wackenroder).

3) Enthält das Nickeloxydul nur Kobaltoxydul, Eisenoxyd und Spuren Arsenik, so wird die siedende salzsaure Lösung zuerst mit so wenig Kali versetzt, dass die Flüssigkeit noch schwach sauer reagirt, es fällt hiebei das Eisenoxyd nieder; zu dem Filtrat setzt man nun allmählig so viel Kalilauge, dass die neutrale Flüssigkeit noch grünlich erscheint und nicht vollständig gefällt ist, kocht darauf die Lösung längere Zeit, wobei alles Kobalt und etwas Nickel in Lösung bleiben, während reines Nickeloxydul niederfällt (Anthon). Es ist natürlich schwierig, hiebei das Eisen und das Kobalt ganz vom Nickel zu trennen.

4) Das frisch gefällte, unreine Nickeloxydulhydrat wird in Wasser vertheilt und Chlorgas durchgeleitet; es bildet sich Kobaltoxyd, vielleicht Spuren von Nickeloxyd und eine Lösung von reinem Nickelchlorür, die durch kohlen-saures Natron siedend gefällt wird (Berthier). Aehnlich lässt sich aus der chlorwasserstoffsäuren Lösung von Kobalt und Nickel das Kobalt als Oxyd durch Chlorkalk fällen (s. Bd. IV, S. 399). Die Trennung von Nickeloxydul und Kobaltoxydul, nach Laugier (s. Bd. IV, S. 393), ist früher beschrieben; sie liefert ein kobalthaltiges Nickel; die Methode von Phillipps, beide Oxyde zu trennen, wird im Artikel „Nickel“ (Bestimmung und Trennung von anderen Metallen) beschrieben werden.

Reines Nickelmetall kann durch Reduction von reinem Nickeloxydul oder Nickelchlorür mit Wasserstoff erhalten, und dann unter einer Decke von bleifreiem Glas geschmolzen werden, oder das kleesäure Nickeloxydul wird unter einer Decke von metallfreiem Glaspulver zusammengeschmolzen. Auch durch Glühen von Nickeloxyd, mit Oel zu einem steifen Teig angemacht, oder durch Glühen desselben im Kohlentiegel, erhält man bei gehöriger Hitze Nickelmetall. Das Metall wird je nach der Hitze, der es ausgesetzt war, als eine schwammige Masse, die in der Hitze durch Hämmern zusammenschweifst, oder als geflossener Regulus erhalten.

Das Nickel ist ein fast silberweißes Metall; es ist hart und politurfähig, lässt sich kalt oder glühend zu Platten strecken und zu Draht ziehen. Das specif. Gewicht des durch Wasserstoff reducirten Nickelmetalls ist (nach Rammelsberg) von 8,97 bis 9,26 gefunden, das des geschmolzenen Nickels ist 8,67 (Brunner), bis 9,00 (Vauquelin und Haüy), des geschmiedeten Metalls 8,6 bis 8,9 (Richter und Turte). Das Nickelmetall lässt sich etwas schweißen (Richter), es ist nicht so strengflüssig wie Mangan und Kobalt. Das unreine, Kohlenstoff oder Arsen haltende Metall ist nicht dehnbar, sondern spröde, aber etwas schmelzbarer als reines Metall. Das Nickel wird vom Magnet gezogen, fast eben so stark wie das Eisen; es wird dabei selbst attractorisch, und zwar durch die gleichen Mittel wie Eisen; beim Erhitzen auf 350° verliert es den Magnetismus.

Es verändert sich an der Luft kaum, selbst nicht bei Gegenwart von Feuchtigkeit; im Sauerstoff erhitzt, verbrennt es; dieses Metall löst sich sehr langsam in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, schneller



bei Zusatz von Salpetersäure; in wässriger schwefliger Säure löst es sich unter Bildung von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Oxydulsalz. In Cyankalium löst es sich auch, obgleich langsam, unter Entwicklung von Wasserstoff.

Es lässt sich mit verschiedenen Metallen legiren (s. Legirungen), und auch zum Ueberziehen von Kupfer, Messing und anderen Metallen benutzen; zu dem Ende kann man das zu vernickelnde Metall als den negativen Pol einer schwachen Batterie in eine Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammoniak bringen; der so erhaltene Nickelüberzug ist von glänzender, fast silberweißer Farbe. In der Hitze nimmt das Nickel Kohlenstoff auf, so beim Glühen und Schmelzen von Nickel mit Kohle, oder bei der Reduction von Nickel auf Kohle vor dem Knallgasgebläse. Das Nickel wird durch Aufnahme von Kohle spröde und gelblich, bleibt aber magnetisch; beim Auflösen von kohlehaltendem Nickel bleibt Graphit, ähnlich dem gewöhnlichen Eisengraphit, zurück.

*Fe.*

Nickel. Bestimmung desselben und Trennung von anderen Metallen. Das Nickel ist für sich und in seinen Verbindungen auf nassem Wege, wie vor dem Löthrohr, wohl zu erkennen, selbst wenn es in kleinen Mengen anderen Stoffen beigemischt ist (siehe Nickelsalze).

Um Nickeloxydul quantitativ zu bestimmen, wird es aus seinen Lösungen in der Wärme durch Kalihydrat gefällt; es schlägt sich hierbei grünes Nickeloxydulhydrat ganz vollständig nieder, selbst wenn die Lösung freies Ammoniak oder Ammoniaksalz enthält; der Niederschlag wird mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet, bei Zutritt von Luft geglüht und gewogen; der geglühte Niederschlag ist reines Nickeloxydul von constanter Zusammensetzung (NiO).

Kohlensaures Kali fällt das Nickeloxydulhydrat nur dann vollständig, wenn die Lösung mit überschüssigem kohlensauren Kali zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen wird; der geglühte Rückstand ist wieder Nickeloxydul.

Es ist schwierig, das Nickel aus seinen neutralen oder ammoniakalischen Lösungen als Schwefelmetall vollständig zu fällen, da das Schwefelnickel in Schwefelammonium, besonders in gelbem, und wenn die Lösung ammoniakalisch ist, sich in geringer Menge mit bräunlicher Farbe löst, oder selbst so viel, dass die Flüssigkeit undurchsichtig erscheint. Auch oxydirt sich das Schwefelnickel leicht an der Luft. — Um Nickellösungen mit Schwefelammonium zu fällen, versetzt man die neutrale Lösung, welche nicht zu viel Ammoniak enthalten darf, mit frisch herestem farblosen, ganz mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Schwefelammonium, wobei ein Ueberschuss des letzteren zu vermeiden ist. Die Lösung mit dem Niederschlag bleibt in einem mit Papier bedeckten Becherglase in ganz gelinder Wärme stehen, bis die über letzterem stehende Flüssigkeit farblos erscheint; sie wird dann schnell filtrirt und der Niederschlag mit ausgekochtem Wasser, das mit etwas Schwefelwasserstoff versetzt ist, schnell ausgewaschen. Das feuchte Schwefelnickel oxydirt sich sehr leicht an der Luft, löst sich, und indem dann das Nickelsalz haltende Waschwasser zu der Schwefelammonium haltenden abfiltrirten Flüssigkeit kommt, trübt diese sich wieder in Folge der Neubildung von Schwefelnickel. Es ist schwierig, hier eine Lösung



von Schwefelnickel durch Ueberschuss von Schwefelammonium, andererseits durch Oxydation zu vermeiden, doch gelingt es bei vorsichtiger Arbeit. Das getrocknete Schwefelnickel wird in ein Becherglas gebracht, das Filter auf dem Deckel eines Porcellan- oder Platintiegels verbrannt und die Asche dem Schwefelniederschlag zugesetzt, worauf das Sulfid in Salpetersalzsäure, zuletzt bei gelindem Erwärmen, gelöst und die Lösung danach mit Kali gefällt wird. Das Filter darf nicht mit in das Königswasser gebracht werden, weil sonst durch Einwirkung der Säuren auf das Papier lösliche Substanzen entstehen, welche die vollständige Fällung des Nickels durch Kali verhindern. Nickeloxyd wird durch Glühen in Nickeloxydul verwandelt; beim Auflösen in Salzsäure bildet sich Nickelchlorür, aus dem es dann ebenfalls als Nickeloxydul bestimmt werden kann.

Die Trennung des Nickeloxyduls von Kupfer, Arsen, Antimon und Wismuth bietet keine Schwierigkeit, da das Nickel nicht, wie die genannten Körper, aus seinen mit Salzsäure angesäuerten Lösungen durch Schwefelwasserstoff fällbar ist. Ebelmen glaubt, dass Arsen sich auch durch Behandlung des trockenen Oxyds mit Schwefelwasserstoff in der Wärme abscheiden und verflüchtigen lasse. Dagegen ist es schwierig, das Nickel von Eisen, Mangan, Zink und besonders von Kobalt vollständig zu trennen.

Zur Trennung von Nickeloxydul und Kobaltoxydul haben wir eine ältere Methode von Laugier (s. Band IV, S. 393), wonach eine ammoniakalische Lösung von oxalsaurem Nickeloxydul und Kobaltoxydul der Luft ausgesetzt wird, wobei grünes Nickelsalz sich zuerst abscheidet; dieses Verfahren liefert keine vollständige Scheidung, besonders wenn Kobaltoxydul in geringer Menge mit dem Nickeloxydul gemengt ist. In solchem Fall ist die Trennungsmethode von Phillipps zweckmäßiger. Hiernach wird die saure Lösung der Metalloxyde mit nicht zu viel Ammoniak übersättigt; sollte sich dabei etwas Oxyd abscheiden, so muss die Flüssigkeit wieder sauer gemacht, mit etwas Salmiak versetzt und dann von neuem mit Ammoniak übersättigt werden. Es ist hierbei nöthig, nur so viel Salmiak zuzusetzen, dass dadurch gerade die Fällung der Metalloxyde durch kaustisches Ammoniak verhindert wird; ein großer Ueberschuss von Salmiak erschwert nachher die Fällung des Nickeloxyduls durch Kali. Die klare ammoniakalische Lösung wird nun in einer verschließbaren Flasche mit ausgekochtem heißen Wasser verdünnt, die Flüssigkeit mit Kalihydrat versetzt, und das Gefäß verschlossen bei Seite gestellt. Es scheidet sich Nickeloxydulhydrat ab; zur vollständigen Trennung aber ist ein großer Ueberschuss von Kalihydrat erforderlich, besonders wenn die Flüssigkeit viel Ammoniak enthält. Wenn alles Nickeloxydul gefällt ist, so erscheint, nach dem Absetzen des Niederschlags, die darüberstehende Flüssigkeit schön roth. Dem niederfallenden Nickeloxydul mischt sich leicht etwas Kobaltoxyd bei, besonders wenn Luft zu der ammoniakalischen Koballlösung treten konnte, wobei sich das Kobaltoxydul höher oxydirt und als Oxyd niederfällt. Jedenfalls ist es nothwendig, das gefällte Nickeloxydul vor dem Löthrohr auf Kobalt zu prüfen und nöthigenfalls nochmals in Salzsäure zu lösen und mit Ammoniak und Kalihydrat zu behandeln, denn ein Ungeübter kann sonst leicht ein Nickeloxyd fällen, dem fast  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts Kobaltoxyd beigemengt ist.



Enthält das Gemenge von Kobaltoxyd und Nickeloxydul auch Magnesia, so fällt bei dem angegebenen Verfahren leicht Kobaltoxydul-Magnesia nieder, welche Verbindung eine grüne Farbe hat, ähnlich der des Nickeloxyduls. In diesem Fall ist es besser, Kobalt und Nickel durch Schwefelammonium zuerst von der Magnesia zu trennen. Besonders zweckmäßig zur Trennung von Nickel und Kobalt dürfte die neuere Methode von Liebig seyn, mit reinem cyansäurefreien Cyankalium oder Blausäure und Kali; so wie die Methode von Rose durch Behandlung mit Chlor und Fällen mit kohlensaurem Baryt (s. die Beschreibung der Methoden von Liebig und von H. Rose in Band IV, S. 399). Liebig hat auch noch eine andere Methode der Trennung vorgeschlagen, darin bestehend, dass das Gemenge von Kobaltoxydul und Nickeloxydul mit Blausäure und dann mit Ammoniak versetzt wird; es bildet sich eine Lösung von Kobaltidcyanammonium und Cyannickel-Cyanammonium, aus der durch Schwefel und Schwefelammonium alles Nickel als Schwefelnickel gefällt wird, während alles Kobalt als Kobaltidcyanammonium, gemengt mit Schwefelcyanammonium, in Lösung bleibt <sup>1)</sup>. Henry hat das Verfahren von Rose dahin verändert, dass er statt Chlor Brom anwendete <sup>2)</sup>.

Von Nickeloxydul lässt Eisenoxyd sich trennen durch Fällen aus der mit Salmiak versetzten Lösung mit Ammoniak, besser durch Fällen mit bernsteinsaurem Alkali aus der neutralen Lösung; die beste Methode zur Trennung beider Oxyde ist das Fällen des Eisenoxys mittelst kohlen-sauren Kalks oder Baryts (nach Fuchs); diese drei Trennungsweisen sind im Art. Kobalt, Band IV, S. 397 und 398 näher beschrieben. — Eine andere Methode der Scheidung von Nickeloxydul und Eisenoxyd besteht in der Behandlung der gefällten Oxyde mit Oxalsäure; das oxalsäure Eisenoxyd ist löslich, und lässt sich daher leicht von dem unlöslichen oxalsäuren Nickeloxydul trennen (s. Band IV, S. 393). Auch kann man die gelösten Oxyde zuerst mit Schwefelammonium fällen und die Schwefelmetalle mit verdünnter kalter Salzsäure digeriren; es löst sich zuerst das Schwefeleisen, während das einmal gebildete Schwefelnickel nur sehr langsam von Salzsäure verändert wird.

Ist Eisenoxydul mit Nickeloxydul gemengt, so kann das Eisen in Schwefeleisen verwandelt, und so getrennt werden, oder es wird zuerst oxydirt und das Eisenoxyd dann nach einer der angegebenen Methoden abgeschieden.

Um das Nickeloxydul von Manganoxydul zu scheiden, verfährt man auf ganz ähnliche Weise, wie bei der Trennung des Kobalts vom Mangan; die Chlorüre werden mit Wasserstoff behandelt, wobei nur das Nickel reducirt wird (H. Rose). Oder die durch Fällung mit Schwefelammonium erhaltenen Schwefelmetalle werden mit Essigsäure oder verdünnter Salzsäure kalt digerirt. Auch kann man so verfahren, wie bei der Trennung von Kobalt und Nickel (nach H. Rose), dass man in der sauren Lösung durch Einwirkung von Chlor das Mangan höher oxydirt und das Manganoxyd sodann mit kohlen-saurem Baryt ausfällt (H. Rose). Diese Trennungsmethoden sind früher schon näher beschrieben (s. Band IV, S. 398 und 399).

Man kann auch die trockenen Oxyde in einem Strom von Schwe-

<sup>1)</sup> Annalen der Chem. u. Pharm. LXV, S. 248.

<sup>2)</sup> Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1849, S. 974.



felwasserstoff zuletzt bis zum Dunkelrothglühen erhitzen, und das Gemenge der Schwefelmetalle einige Stunden mit kalter verdünnter Salzsäure stehen lassen, es löst sich dabei nur Mangan <sup>1)</sup>. Barreswill hätte früher angegeben, dass aus einer mit überschüssigem kohlen-sauren Baryt versetzten Lösung von Nickel und Mangan durch Schwefelwasserstoff nur das Nickel gefällt werde; nach Versuchen von H. Rose und Strecker fällt hierbei aber auch alles, oder fast alles Mangan mit nieder.

Nickel und Zink finden sich in manchen Metallegirungen. Um die Oxyde beider Metalle zu trennen, kann man aus dem Gemenge der Oxyde die Metalle durch Kohle reduciren und das Zink verflüchtigen (nach Berzelius Band IV, S. 400). Oder die gefällten Oxyde werden in überschüssiger Essigsäure gelöst und dann die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei Schwefelzink niederfällt, während das Nickel in der freien Essigsäure gelöst bleibt (nach H. Rose Band IV, S. 400). Hat man eine Kupfer-, Nickel-, Zinklegirung zu untersuchen, so wird das Metall zuerst in Salpetersalzsäure gelöst, aus dieser Lösung das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt, und aus dem Filtrat, nach dem Kochen zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs, werden die anderen beiden Oxyde durch kohlen-saures Kali in der Wärme ab-schieden und sodann in Essigsäure gelöst. Um aber Zinkoxyd und Nickeloxydul durch kohlen-saures Kali vollständig zu fällen, muss die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss an kohlen-saurem Alkali abgedampft und dann wieder in Wasser gelöst werden.

Durch reines Kalihydrat lässt sich das Zinkoxydhydrat, obgleich es für sich in Kali löslich ist, nicht vollständig von Nickeloxydul trennen, indem das letztere immer einen Theil Zinkoxyd zurückhält.

Wird aber das Gemenge von Nickeloxydul und Zinkoxyd in einer Kugelröhre in trockenem Wasserstoffgas bis zum anfangenden Glühen erhitzt, so lange sich Wasser bildet, so erleidet nur das Nickel eine Reduction; wird das Gemenge, nachdem es in einem Wasserstoffstrom erkaltet ist, dann in einem verschließbaren Glase mit einer concentrirten Lösung von kohlen-saurem Ammoniak 24 Stunden lang in einer Wärme von 40° behandelt, so löst sich das Zinkoxyd auf und Nickel-metall bleibt zurück.

Die Thonerde lässt sich von Nickeloxydul selbst durch kochende Kalilauge nicht vollständig trennen; wohl aber, wenn man das Gemenge der Oxyde mit Kalihydrat in einem Silbertiegel schmilzt und die geschmolzene Masse in Wasser löst; die Lösung enthält alle Thonerde, der Rückstand sehr dichtes Nickeloxydul, das noch etwas Kali zurückhält.

Von Magnesia trennt man das Nickeloxydul, indem man die mit Salmiak versetzte ammoniakalische Lösung beider so vorsichtig mit frisch bereitetem Schwefelammonium unter den im Anfang dieses Artikels beschriebenen Vorsichtsmaafsregeln behandelt, dass alles Nickel vollständig gefällt wird. Hierbei schlägt sich leicht etwas Magnesia mit nieder, die zum Theil, aber nicht ganz rein ausgezogen werden kann, wenn man das Schwefelnickel in Nickeloxydul verwandelt, dieses in Sal-

<sup>1)</sup> Ebelmen, Annales de chim. et Phys. [3] XXV, p. 92. — Annalen der Chem. u. Pharm. LXXII, S. 329. — Jour. für prakt. Chem. XLVI, S. 305. — Pharm. Centraltbl. 1849, S. 169. — Chem. Gaz. 1849, p. 82.



petersäure löst, zur Trockne abdampft und das Gemenge fast bis zum dunkeln Glühen erhitzt; es bildet sich dann Nickeloxyd und die beigemengte Magnesia kann mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure ausgezogen werden. Aus einer verdünnten neutralen essigsauren Lösung von Nickeloxydul und Magnesia wird das Nickel vollständig als Schwefelnickel gefällt, während die Magnesia gelöst bleibt.

Auch kann man Nickeloxydul von Magnesia durch Cyankalium trennen, wenn man die frisch gefällten Oxyde mit der Lösung dieses Salzes übergießt, kohlen-saures Kali zusetzt und die Flüssigkeit zur Trockne abdampft; beim Auflösen in Wasser löst sich Cyannickelkalium und die Magnesia bleibt zurück. Das gelöste Cyannickelkalium wird durch Erhitzen mit Salzsäure zersetzt, so lange sich noch Cyanwasserstoff entwickelt (Fresenius und Haidlen).

Nach dieser letzteren Methode kann man auch Baryt, Strontian und Kalk von Nickel trennen, oder auch durch Fällen der salmiakhaltigen, ammoniakalischen Lösung mit Schwefelammonium.

Baryt lässt sich auch leicht durch Schwefelsäure trennen, Kalk wird aus der ammoniakalischen Lösung auch durch Oxalsäure niedergeschlagen, nur muss hier die Luft beim Filtriren gut abgehalten werden, damit sich nicht auch Kobaltoxyd mit niederschlägt.

Von den Alkalien lässt sich das Nickeloxydulhydrat meistens durch Auswaschen mit Wasser trennen, oder wenn die Lösung in Salzsäure getrocknet und in der Wärme mit Wasserstoffgas reducirt wird; das Chlorid des Alkalimetalls lässt sich dann leicht durch Wasser vom metallischen Nickel trennen.

Vor dem Löthrohr giebt das Nickel, mit Borax oder Phosphorsalz in der äußeren Flamme behandelt, eine dunkelgelbe oder röthlichbraune Glasperle, die beim Erkalten heller und selbst farblos wird. Bei Zusatz von Salpeter oder kohlen-saurem Kali färbt sich die Boraxperle blau oder purpurfarben. In der Reductionsflamme wird das Oxyd mit Borax reducirt, im Phosphorsalz erst durch Zusatz von Zinn; die von Nickeloxydul gefärbte Perle erscheint nach der Reduction des fein vertheilten metallischen Nickels grau; bei fortgesetztem Blasen sammelt sich das Nickel zu einer Masse, ohne aber zu schmelzen, wenn es nicht arsenhaltig ist. Soda löst die Nickelverbindungen vor dem Löthrohr nicht auf, es reducirt sie beim Erhitzen auf der Kohle und es bildet sich graues metallisches Nickel, das vom Magnet gezogen wird.

Zur Trennung von Kobaltoxydul und Nickeloxydul vor dem Löthrohr, verfährt man so, dass man die Oxyde mit Arsen in einer Glasröhre erhitzt und die Arsenmetalle auf der Kohle in der inneren Flamme bis zur Verflüchtigung des Arsenüberschusses glüht; man hat jetzt ein Gemenge von Arsenkobalt ( $\text{Co}_4\text{As}$ ) und von Arsennickel ( $\text{Ni}_4\text{As}$ ), welche Arsenmetalle die angegebene Zusammensetzung haben. Die gewogenen Arsenmetalle werden jetzt mit Borax in der äußeren Löthrohrflamme erhitzt, bis alles Kobalt oxydirt und aufgelöst ist, der Rückstand von Arsennickel kann dann dem Gewicht nach bestimmt werden.

Um ganz geringe Mengen Nickel vom Kobalt (auch von Mangan oder Eisen) zu scheiden, wird das Oxydgemenge in nicht zu geringer Menge in Borax im Oxydationsfeuer gelöst; man erhält eine dunkle, undurchsichtige Glasperle, die nicht übersättigt seyn darf. Zwei oder drei solcher Perlen werden nun auf der Kohle mit einem Goldkörnchen (50 bis 80 Milligr. schwer) so lange im starken Reductionsfeuer



behandelt, bis alles Nickeloxydul zu Metall reducirt ist, welches in Berührung mit dem flüssigen Gold von diesem aufgenommen wird. Das Gold hat hierbei von dem beigemengten Nickel eine mehr oder weniger graue Farbe angenommen und ist härter geworden. Das Goldkorn wird mit Phosphorsalz auf der Kohle im Oxydationsfeuer behandelt; man erhält, wenn das Gold nur Nickel enthält, eine in der Hitze braunrothe, nach dem Erkalten röthlich gelbe Perle. War bei der ersten Probe auch Kobalt mit dem Nickel reducirt, so oxydirt sich dieses zuerst und man erhält daher anfangs eine blaue Perle; wird dann das Goldkorn mit einer neuen Phosphorsalzperle geschmolzen, so zeigt sich jetzt erst die Nickelreaction, wenn dieses Metall zugegen war (Plattner). Fe.

### Nickelamalgam s. Amalgame.

Nickelantimon (Antimonnickel), eine natürlich vorkommende, in tafelförmigen hexagonalen Säulen krystallisirende Verbindung von NiSb, hat sich bisher nur zu Andreasberg am Harz gefunden. Von lichteröthlichbrauner Farbe und starkem metallischem Glanze auf den basischen Endflächen der Säulen; die Seitenflächen derselben weniger lebhaft glänzend. Von Salpetersalzsäure leicht und vollständig auflösbar; von anderen Säuren wird es dagegen schwer angegriffen. In einer Glasröhre stark erhitzt, sublimirt es etwas Antimon. Nach Stromeyer, welcher es analysirte, ist es ganz frei von einem Arsenikgehalt. Findet sich selten in größeren Partien, gewöhnlich klein und fein eingesprengt. Th. S.

Nickelantimonglanz (Nickelspießglanzerz, Antimonnickelglanz). Verschiedene Varietäten dieses Minerals haben folgende chemische Zusammensetzungen ergeben:

	1.	2.	3.	4.	5.
Nickel . . .	23,50	26,10	23,33	27,36	29,43
Eisen . . .	3,15	—	—	—	1,83
Schwefel . .	14,25	16,40	14,16	15,98	17,38
Antimon . .	44,50	47,56	61,68	52,76	50,84
Arsenik . .	11,00	9,94	Spur	—	2,65
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	96,40	100,00	99,17	99,10	102,13

(1.) Nickelantimonglanz von Freusburg, nach Klaproth; (2.) N. von der Landskrone im Siegenschen, nach Ullmann; (3.) N. von Sayn-Altenkirchen, nach John; (4.) N. von der Landskrone, nach H. Rose; (5.) N. von Harzgerode, nach Rammelsberg. Aus diesen Analysen hat man die Formel  $NiS_2 + Ni(Sb_2As_2)$  abgeleitet, welche eine procentische Zusammensetzung von 26,84 Nickel, 14,61 Schwefel und 58,55 Antimon (welches mehr oder weniger durch Arsenik ersetzt vorkommen kann) verlangt. Richtiger ist es aber offenbar, mit Frankenheim anzunehmen, dass, da Schwefel und Antimon nicht genau in dem Verhältniss von 2 Aeq. zu 2 Aeq. vorkommen, beide einander theilweise ersetzen; denn in der Analyse von H. Rose ist das Atomgewichts-Verhältniss von Sb: S = 7:8, und in der von Rammelsberg = 7:8,6, während in diesen beiden Analysen das Atomgewichts-Verhältniss von Ni: (Sb, S) = 1:2 gefunden wurde. Die Formel für den Nickelantimonglanz wäre hiernach also eigentlich  $Ni(Sb_2, As_2, S_2)$  zu schreiben.



Ist dieselbe richtig, so müssen die Verbindungen  $\text{Ni Sb}_2$ ,  $\text{Ni As}_2$  und  $\text{Ni S}_2$  sämmtlich in gleicher Krystallform auftreten, und zwar in der des Nickelantimonglanzes. Dies verhält sich nun in der That so; denn letzteres Mineral krystallisirt, tesseral,  $\text{Ni As}_2$  (Weißnickelkies) ebenfalls tesseral und  $\text{Ni S}_2$ , welches isomorph mit  $\text{Fe S}_2$  (Schwefelkies) angenommen werden kann, desgleichen. — Der Nickelantimonglanz hat eine bleigrüne, ins Stahlgraue übergehende Farbe; mitunter ist er schwärzlich bleigrau und eisenschwarz angelauten. Specif. Gewicht = 6,2 — 6,5. Härte wie Apatit. Wird von concentrirter Salpetersäure heftig angegriffen, wobei sich Schwefel, Antimonoxyd und arsenige Säure ausscheiden.

Th. S.

**Nickelarsen.** Nickel verbindet sich beim Schmelzen leicht mit Arsen; es wird dadurch schmelzbarer, so dass es sich vor dem Löthrohr schmelzen lässt; bei Zusatz von wenig Arsen ist die Legirung noch ductil und magnetisch, bei größerem Arsengehalt wird sie spröde. Eine sehr constante Verbindung von Arsen und Nickel bleibt beim starken Erhitzen beider Metalle bei Abschluss der Luft zurück =  $\text{Ni}_4\text{As}$ . Die Nickelspeise ist hauptsächlich wohl  $\text{Ni}_2\text{As}$ ; das ist auch die Zusammensetzung des Plakodins (wenn dieses nicht selbst Nickelspeise ist), und des Kupfernickels. Auch der Weißnickelkies ist ein natürliches Arsennickel (vergl. den genannten Artikel); Antimon verhält sich gegen Nickel ähnlich wie Arsenik.

Fe.

**Nickelarsenglanz** (Arseniknickelglanz, Nickelglanz, Nickelarsenikkies). Die Zusammensetzung dieses Minerals wird von verschiedenen Chemikern folgendermaßen angegeben:

	1.	2.	3.	4.	5.
Nickel . . . . .	29,94	31,82	38,42	26,14	19,59
Eisen . . . . .	4,11	—	2,09	9,55	11,13
Kobalt . . . . .	0,92	—	—	—	14,12
Schwefel . . . . .	19,34	20,16	14,22	14,13	16,35
Arsenik . . . . .	45,37	48,02	42,52	49,83	39,04
Eingem. Quarz . . . . .	0,90	—	1,87	—	—
	100,58	100,00	99,12	99,65	100,23
	6.	7.	8.	9.	10.
Nickel . . . . .	27,90	28,62	30,30	28,75	32,66
Eisen . . . . .	14,97	12,19	6,00	8,90	2,38
Kobalt . . . . .	0,83	2,88	—	—	—
Schwefel . . . . .	16,11	16,91	18,83	16,25	18,94
Arsenik . . . . .	39,88	39,40	44,01	46,10	46,02
Eingem. Quarz . . . . .	—	—	0,86 Sb	—	—
	99,69	100,00	100,00	100,00	100,00

(1.) Nickelglanz, krystallisirter, von Loos in Schweden, nach Berzelius; (2.) N. krystallirter, von Lobenstein, nach Rammelsberg; (3.) N. derber, von Schladmig, nach Löwe; (4.) N. krystallisirter, von ebendaher, nach demselben; (5., 6., 7.) N. krystallisirter, von ebendaher, nach Pless; (8.) N. von Harzgerode, nach Rammelsberg; (9.) N. von Prakendorf in Ungarn, nach Löwe; (10.) M. krystallisirter, von Müsen, nach Schnabel. Die für den Nickelglanz aufgestellte Formel  $\text{Ni S}_2 + \text{Ni As}_2$  entspricht einer procentischen Zusammensetzung von 35,51 Nickel, 19,33 Schwefel und 45,16 Arsenik. Mehr oder weniger



genau stimmen hiermit nur die Analysen 1, 8 und 10 überein. Was die anderen Analysen betrifft, so scheint daraus hervorzugehen, dass der Nickelglanz, Schwefelnickel und Arseniknickel von anderer Zusammensetzung als  $\text{NiS}_2$  und  $\text{NiAs}_2$  beigemischt enthalten kann, ohne dass dadurch seine Krystallform verändert wird. Die Analyse (4) nähert sich der Formel  $\text{NiS}_2 + \text{NiAs}_3$ ; die Analyse (9) ebenfalls, doch scheint zugleich eine kleine Menge Arsenik durch Schwefel vertreten zu seyn (s. Nickelantimonglanz). Aus den Analysen (5, 6 und 7) lässt sich die Formel  $2\text{NiS} + \text{NiAs}_2$  ableiten und die Analyse (2) kann annäherungsweise durch  $4\text{NiS}_2 + 3\text{NiAs}_3$  ausgedrückt werden. Sind hierbei keine fehlerhaften Resultate im Spiele, so führt dies zur Annahme, dass  $\text{NiAs}_3$  und  $\text{NiS}$  isomorph mit  $\text{NiS}_2 + \text{NiAs}_2$  sind und vereint mit einander krystallisiren können. Der Nickelsarsenglanz besitzt, wie der Nickelantimonglanz, eine tesserale Krystallform; folglich müssen, wenn jene Annahme begründet ist,  $\text{NiAs}_3$  und  $\text{NiS}$  ebenfalls tesserale krystallisiren. Von  $\text{NiAs}_3$  lässt sich dies beweisen, indem der Tesseralkies (s. d.) =  $\text{CoAs}_3$  in regulären Octaëdern auftritt; dagegen findet sich die Verbindung  $\text{NiS}$ , als Haarkies (s. d.), in Krystallen, welche zum hexagonalen Systeme gehören. Möglicherweise ist dieselbe dimorph. — Der Nickelglanz hat eine licht bleigraue, ins Zinnweisse übergehende Farbe, metallischen Glanz, ein specif. Gew. von 6,73 — 6,87, und eine Härte zwischen Apatit und Feldspath. Im Kolben erhitzt, decrepitiert er stark, und giebt ein gelbbraunes Sublimat von Schwefelarsenik. Von Salpetersäure wird er unter Abscheidung von Schwefel und arseniger Säure zersetzt.

Th. S.

Nickelblüthe (Nickelockerz. Th. — *Nickel arséniate*. *Arsniate of Nickel*.) ist nach Kersten's Analyse =  $3\text{NiO} \cdot \text{AsO}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$ , hat also eine der Kobaltblüthe analoge Zusammensetzung. Wahrscheinlich ist auch die Krystallform beider Mineralien gleich, was jedoch bis jetzt, wegen der Undeutlichkeit der beobachteten Krystalle der Nickelblüthe, nicht dargethan ist. Theils in haarförmigen Krystallen, theils als erdiger Ueberzug, als Zersetzungsproduct von Arseniknickel (Kupfernichel) vorkommend zu Riechelsdorf und Bieber in Hessen, Wittichen in Baden, an verschiedenen Orten des Erzgebirges, zu Andreasberg am Harz, Allemont in Frankreich u. s. w. Von apfel- bis zeisiggrüner Farbe; als erdiger Ueberzug gewöhnlich grünlich weifs. Wird von Salpetersäure leicht gelöst.

Th. S.

Nickelbromür. Nickelbromid. Seine Zusammensetzung ist  $\text{NiBr}$ . Es bildet sich, wenn Bromdämpfe in der Glühhitze auf pulveriges Nickel einwirken, oder wenn Nickel mit Brom und Wasser zusammengebracht, oder wenn Nickeloxydul in Bromwasserstoff gelöst wird. Die aus Wasser krystallisirte Verbindung ist  $\text{NiBr} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Die Krystalle sind grün, wie die der Nickeloxydulsalze, und werden beim Trocknen gelb, aber erst bei etwa  $+200^\circ$  wasserfrei. Bis zum Dunkelrothglühen bei abgeschlossener Luft erhitzt, sublimirt es in glänzenden, gelben Schuppen. Beim Erhitzen, besonders des feuchten Salzes, bei Zutritt der Luft, bildet sich Nickeloxydul und Brom wird frei. Das trockene Salz nimmt an der Luft wieder Wasser auf und zerfließt. Das Nickelbromür ist auch in Alkohol und Aether löslich.

Nickelbromür-Ammoniak. Diese Verbindung ist  $\text{NiBr} + 3\text{NH}_3$ , und bildet sich, wenn wasserfreies Nickelbromür mit Am-



moniakgas gesättigt, oder wenn Nickelbromür in der Wärme in kautischem Ammoniak gelöst wird. Es ist ein blassviolettes Pulver, welches sich sehr leicht in Wasser mit blauer Farbe löst. Fe.

**Nickelchlorür. Nickelchlorid.** Dieser Körper ist NiCl. Die trockene Verbindung entsteht, wenn pulveriges oder schwammiges Nickel in einem Strom von trockenem Chlorgas erhitzt wird; die Vereinigung erfolgt hier unter Wärme- und Lichtentwicklung. Die wasserfreie Verbindung lässt sich auch erhalten beim Erhitzen des wasserhaltigen Chlorürs bei Abschluss der Luft. Das aus Chlor und Nickelmetall dargestellte Chlorür ist eine aus glänzenden Krystalschuppen bestehende Masse, die dem Musivgold (Zinnsulfid) ganz ähnlich und, wie diese, fettartig anzufühlen ist. Das durch Trocknen des wasserhaltigen Salzes erhaltene Chlorür ist gelb, unkrystallinisch, wird aber durch Sublimation dem ersten ähnlich. Das Chlorür lässt sich bei Abschluss der Luft durch anhaltendes Glühen vollständig in goldglänzenden Flitterchen sublimiren; bei Zutritt der Luft erhitzt, zerlegt sich ein Theil unter Aufnahme von Sauerstoff; es bildet sich zugleich Nickeloxydul und etwas Chlor wird frei. Durch Wasserstoff wird das Chlornickel leicht reducirt.

Das gelbe Chlornickel wird an der Luft durch Anziehung von Wasser grün, indem sich wasserhaltiges Chlorür bildet. Man stellt diese Verbindung dar durch Auflösen von Nickelmetall oder Nickeloxydul in Salzsäure; das Salz ist  $\text{NiCl} + 9\text{HO}$ ; es krystallisirt in smaragdgrünen Krystallen, die an trockener Luft verwittern, an feuchter dagegen zerfließen, sich in  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Thln. kaltem Wasser, schwierig in Weingeist lösen. Das wasserhaltige Chlornickel löst sich viel leichter in Wasser und wird kräftiger durch Kalilauge zersetzt, als das sublimirte wasserfreie.

Wird wässriges Nickelchlorür mit Nickeloxydulhydrat digerirt, so bildet sich schwer lösliches basisches Nickelchlorür, welches geröthetes Lackmuspapier blau färbt.

**Nickelchlorür-Ammoniak.** Nickelchlorür verbindet sich mit 3 Aeq. Ammoniak, zu  $\text{NiCl} + 3\text{NH}_3$ . Diese Verbindung entsteht durch Sättigung des trockenen Nickelchlorürs mit Ammoniakgas und wird hierbei als ein voluminöses, weißes, wasserfreies Pulver mit einem schwachen Stich in's Violette erhalten. Derselbe Körper bildet sich, wenn Nickelchlorür in wässrigem Ammoniak in der Wärme gelöst wird; das Chlornickel-Ammoniak krystallisirt aus der blauen Lösung in gleichfarbigen Octaëdern, deren Farbe in's Violette geht; durch Fällen der wässrigen Lösung mit Weingeist wird es als hellblaues Pulver erhalten. Diese Verbindung verliert an der Luft Ammoniak und wird gelb; beim Erhitzen bleibt metallisches Nickel mit etwas Chlornickel zurück; sie löst sich in Wasser, die wässrige Lösung zersetzt sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Nickeloxydulhydrat.

**Nickelchlorür-Ammoniak mit salpetersaurem Nickeloxydulammoniak.** Diese Verbindung, von der Zusammensetzung  $(\text{NiCl} \cdot 3\text{NH}_3) + 6(\text{NiO} \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{NH}_3 + \text{HO}) + 10\text{HO}$ , krystallisirt in azurblauen Octaëdern; die Krystalle werden an der Luft feucht und riechen schwach nach Ammoniak, zersetzen sich beim Auflösen in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, unter Abscheidung von Nickeloxydulhydrat, beim Kochen ist die Zersetzung vollständiger; als-



dann entweicht auch Ammoniak; in einer Glasröhre erhitzt, entweicht zuerst Wasser und Ammoniak, dann plötzlich Untersalpetersäure mit einem Stofs (Schwarz <sup>1)</sup>).

Nickelchlorür-Chlorammonium. Beim Vermischen von gelöstem Nickelchlorür mit Salmiaklösung erhält man durch Verdampfen grüne Krystalle, die neben Nickelchlorür Salmiak enthalten, aber keine ganz constante Zusammensetzung zeigen.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{NiCl} + 12\text{HO}$  wird erhalten, wenn 2 Theile Salzsäure mit Nickeloxydul und 1 Theil derselben Säure mit Ammoniak gesättigt, und beide Lösungen dann gemischt werden; wird darauf die Lösung langsam verdunstet, so krystallisiren nach einigen Tagen grofse, grüne, prismatische Krystalle des 1 und 1axigen Systems. Dieses Salz ist sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirt schon in feuchter Luft.

Nickelchlorid verbindet sich weiter noch mit Goldchlorid zu einer in rhombischen Prismen krystallisirenden Verbindung, deren Zusammensetzung  $\text{NiCl} + \text{Au}_2\text{Cl}_3 + 12\text{HO}$  ist. Eine ähnliche Verbindung entsteht mit Platinchlorid,  $\text{NiCl} + \text{PtCl}_2 + 6\text{HO}$ , sie krystallisirt in grünlichgelben, sechsseitigen Prismen; eine Verbindung von Nickelchlorid mit Quecksilberchlorid,  $\text{NiCl} + 5\text{HgCl} + 8\text{HO}$ , krystallisirt in apfelgrünen Tetraëdern. *Fe.*

Nickelcyanür. Nickercyanid. Einfach-Cyannickel. Dieses Cyanür ist dem Oxydul analog:  $\text{NiCy}$ . Es wird erhalten durch Fällen von essigsäurem Nickeloxydul mit Cyanwasserstoff, oder von schwefelsäurem und salpetersäurem Nickeloxydul durch reines Cyankalium. Der apfelgrüne Niederschlag ist nach dem Austrocknen bei  $+100^\circ$  lauchgrün und zeigt einen muschligen Bruch; das Cyanür enthält noch Wasser; es ist  $2\text{NiCy} + 3\text{HO}$ ; das Wasser entweicht erst bei  $180^\circ$  bis  $200^\circ$ ; das wasserfreie Cyanür ist gelbbraun; bei stärkerem Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen zeigt sich eine plötzliche Feuererscheinung, Stickgas und Cyangas entwickeln sich, und Nickel, gemengt mit Kohle, vielleicht auch Kohlennickel, bleibt zurück. Das wasserhaltige Nickercyanür ist so gut wie unlöslich in Wasser, es löst sich in reinem und in kohlen-säurem Ammoniak, in der Wärme auch in schwefelsäurem und bernsteinsäurem Ammoniak, schwierig in Chlorammonium. Es ist leicht löslich in den Cyanüren der Alkalimetalle, die Lösungen sind gelb; durch stärkere Säuren werden sie unter Entwicklung von Blausäure und Cyanalkalimetall und Fällen von Cyannickel zersetzt; durch Krystallisiren erhält man Verbindungen, welche auf 1 Aeq.  $\text{NiCy}$  1 Aeq.  $\text{MCy}$  enthalten.

Ammoniumnickelcyanür. Cyannickel löst sich in Cyanammonium auf, die gelbe Lösung zersetzt sich auch wieder beim langsamen Verdunsten größtentheils unter Abscheidung von Cyannickel; gleichzeitig bilden sich gelbe Nadeln von Ammoniumnickelcyanür.

Baryumnickelcyanür:  $\text{BaCy} \cdot \text{NiCy}$ . Die Verbindung krystallisirt in gelben, durchsichtigen Krystallen, verliert beim Erwärmen 3 Aequivalente Krystallwasser; ein weiterer Theil des Wassers scheint erst bei der Zersetzung des Salzes zu entweichen.

<sup>1)</sup> Sitzungsberichte der Wiener Akademie, März, S. 272, und Journ. für prakt. Chemie LI, S. 319; die Darstellungsmethode der Verbindung ist dort nicht angeführt.



Kaliumnickelcyanür:  $KCy \cdot NiCy + HO$ . Nickelsalze werden durch Zusatz von Cyankalium gefällt, ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst den Niederschlag wieder auf. Zur Darstellung des reinen Salzes wird das frisch gefällte Cyannickel durch Schütteln in Cyankalium gelöst, die gesättigte Lösung filtrirt und zum Krystallisiren gebracht. Auch kann diese Verbindung dargestellt werden, indem ein Gemenge von gepulvertem Nickelmetall und Ferrocyankalium in einem bedeckten Tiegel einige Zeit sehr schwach geglüht wird. Die Masse muss dann ausgelaugt, filtrirt und abgedampft werden. Die harzigen gelben Krystalle sind durchsichtige rhombische Säulen; zuweilen bilden sich pomeranzengelbe Krystalle, die nur halb so viel Wasser enthalten als die helleren Krystalle, und daher  $2(KCy \cdot NiCy) + HO$ , sind. Das krystallisirte Salz verliert das Wasser durch längeres Erhitzen auf 100°: das wasserfreie Salz ist hellgelb und undurchsichtig; es schmilzt vor der Glühhitze und wird beim Glühen zersetzt in ein Gemenge von Kaliumcyanür und kohlehaltiges Nickel. — Aus der Lösung von Cyannickelkalium fällt verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure Cyannickel, welches erst beim Erwärmen mit überschüssiger Säure weiter zerlegt wird.

Calciumnickelcyanür:  $CaCy \cdot NiCy$ . Das Salz krystallisirt in dunkelgelben Krystallen; dieselben werden beim Erhitzen faßgelb, und verlieren dabei 4 Aeq. Wasser; bei fernerm Erhitzen geht noch ein weiterer Antheil Wasser fort, aber erst bei beginnender Zersetzung des Salzes. In der Lösung von Cyannickelcalcium bringen kohlen- und oxalsaure Alkalien Niederschläge hervor.

Natriumnickelcyanür.  $NaCy \cdot NiCy + 3HO$ . Das Salz wird durch Lösen von Cyannickel und Cyannatrium dargestellt. Die Verbindung krystallisirt in gelben, langen, sechsseitigen Säulen, die ihr Krystallwasser unter 150° verlieren; der gelblichweiße, undurchsichtige Rückstand schmilzt bei stärkerer Hitze; die Natriumverbindung zersetzt sich leichter, als die des Kaliums.

Die Lösungen von Kalium- oder Natriumnickelcyanür geben bei Zusatz einer Bleizuckerlösung nach einigen Tagen ein gelbliches Krystallpulver von Bleinickelcyanür; mit einer Lösung von schwefelsaurem Kadmium weisses Kadmiumnickelcyanür, mit der Lösung eines Kobaltoxydulsalzes einen blasseröthen Niederschlag von Kobaltnickelcyanür.

Fe.

Nickelerze. Die bekanntesten Nickelreze sind:

Haarkies . . . . .	= NiS	
Kupfernichel (Rothnickelkies) . . . . .	= NiAs	
Nickelantimon . . . . .	= NiSb	
Weißnickelkies . . . . .	= NiAs <sub>2</sub>	
Nickelarsenglanz . . . . .	= NiS <sub>2</sub>	+ NiAs
Nickelantimonglanz . . . . .	= NiS <sub>2</sub>	+ NiSb <sub>2</sub>
Eisennickelkies . . . . .	= NiS	+ 2FeS
Nickelhaltiger Magnetkies . . . . .	= $\begin{matrix} \text{Fe} \\ \text{Ni} \end{matrix} \text{S}$	+ $\begin{matrix} \text{Fe}_2 \\ \text{Ni}_2 \end{matrix} \text{S}_3$
Nickelblüthe . . . . .	= 3NiO.AsO <sub>5</sub>	+ 8HO
Kohlensaures Nickeloxydul (Nickel- smaragd) . . . . .	= (NiO.CO <sub>2</sub> + 4HO)	+ 2NiO.HO.

Hierzu kommen noch der seltene Nickelwismuthglanz und die sehr problematischen Seltenheiten Herrerit und Tombazit. Breit-



haupt's Plakodin =  $Ni_2 As$  ist, wie neuerlich von Schnabel darge-  
 gethan wurde, kein Mineral, sondern ein Hüttenproduct (Nickelspeise).  
 Ferner ist bei der Aufzählung der Nickelerze zu berücksichtigen, dass  
 die Kobalterze häufig nickelhaltig vorkommen, wie denn auch gewisse  
 Nickelerze kobalthaltig zu seyn pflegen. So z. B. besteht der krystalli-  
 sirte Speiskobalt von Riechelsdorf, nach Sartorius, aus 9,17 Kobalt,  
 14,06 Nickel, 2,24 Eisen, 73,53 Arsenik, 0,94 Schwefel und ist folglich  
 eigentlich mit gröfserem Rechte =  $Ni As$ , als =  $Co As$  zu setzen. Von  
 den oben aufgezählten Erzen sind es besonders Kupfernichel, Weifs-  
 nickelkies und nickelhaltiger Magnetkies, welche in so großer Menge  
 vorkommen, dass sie zu einem besonderen Bergbau Veranlassung geben.  
 Ein bedeutender Theil des im Handel vorkommenden Nickels wird bei  
 der Zugutemachung nickelhaltiger Kobalterze (aus der sich bei der Smalte-  
 bereitung bildenden Speise), so wie bei der Verschmelzung anderer  
 nickelhaltiger Erze als Nebenproduct gewonnen. Das kohlen-saure Nickel-  
 oxydul, welches zuerst in Pennsilvanien aufgefunden wurde, hat man  
 in neuerer Zeit auch in der Gegend von Malaga entdeckt, woselbst es  
 in nicht unbeträchtlicher Menge vorzukommen scheint. — Das Haupt-  
 vorkommen der Nickelerze ist auf Gängen im älteren (Ur- und Ueber-  
 gangs-) Gebirge. Nur Eisennickelkies (s. d.) und nickelhaltiger Magnet-  
 kies (s. Magnetkies), so wie kohlen-saures Nickeloxydul machen hiervon  
 eine Ausnahme. Erstere beiden finden sich bei Lillehammer in Norwe-  
 gen als lagerartige Zonen (Fallbänder) im Urgebirge; nickelhaltiger Mag-  
 netkies, ohne Begleitung von Eisennickelkies, wird unter gleichen Verhält-  
 nissen an noch mehreren anderen Orten Norwegens und Schwedens  
 (wahrscheinlich auch anderer Länder) angetroffen. Das kohlen-saure  
 Nickeloxydul kommt mit Chromeisenstein und Serpentin vor. *Th. S.*

**Nickelfluorür.** Nickelfluorid:  $NiF_2$ ; bildet sich beim  
 Auflösen von Nickeloxydul in Fluorwasserstoffsäure, und schieft un-  
 regelmäfsig in grünen Krystallen an. Es ist in Wasser nur mittelst  
 freier Säure löslich. Werden die Krystalle ohne Zusatz freier Säure  
 mit Wasser übergossen, so bildet sich eine unlösliche basische Verbin-  
 dung, während in der Flüssigkeit freie Säure ist. Das Nickelfluorür ver-  
 bindet sich mit Ammoniumfluorid oder Kaliumfluorid zu leicht löslichen  
 Doppelsalzen, welche beim Abdampfen in körnigen Krystallen anschiefsen.

Ein Doppelsalz von Nickelfluorür mit Aluminiumfluorid wird erhal-  
 ten durch Mischen beider Lösungen und Abdampfen der Flüssigkeit; es  
 krystallisirt in langen, apfelgrünen Nadeln, die sich zwar langsam, aber  
 vollständig in Wasser lösen.

**Kiesel-Nickelfluorür:**  $3NiF_2 \cdot 2SiF_4$  entsteht beim Auflösen  
 von Nickeloxydul oder dessen Hydrat in Kieselflussäure; die Verbin-  
 dung krystallisirt aus der Lösung in grünen, sechsseitigen Prismen, mit  
 Krystallwasser. *Fe.*

**Nickelglanz** s. Nickelarsenglanz.

**Nickeljodür.** Nickeljodid:  $NiI_2$ . Es bildet sich direct,  
 wenn Joddampf in der Wärme über, durch Reduction mittelst Wasser-  
 stoff dargestelltes, pulveriges Nickelmetall geleitet wird; man erhält ein  
 Gemenge von Jodnickel mit metallischem Nickel und Nickeloxydul, aus  
 dem bei Abschluss der Luft das reine Nickeljodür sublimirt. Auch durch  
 Erhitzen von auf nassem Wege dargestelltem, getrocknetem Jodnickel er-



hätt man wasserfreies Nickeljodür. Das sublimirte Jodür bildet eisenschwarze, metallisch glänzende Schuppen; es wird an der Luft feucht, giebt mit wenig Wasser eine rothbraune, mit gröfseren Mengen desselben eine grüne Lösung. Gelöstes Jodnickel kann leicht durch Behandlung von Nickeloxydhydrat mit Jodwasserstoff oder durch Zusammenbringen von pulverigen Nickel mit Wasser und Jod erhalten werden. Aus der wässerigen Lösung schiefsen beim Abdampfen blaugrüne, an der Luft zerfließende Krystalle an, welche 6 Aeq. Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen an der Luft verlieren die Krystalle etwas Jod, es sublimirt Jodnickel und Nickeloxydul bleibt zurück. Die wässerige Lösung von Nickeljodür löst noch reichlich Jod auf und färbt sich dadurch braunroth.

Wird eine wässerige Lösung von Jodnickel zur Trockne eingedampft, so bleibt beim Wiederauflösen der trockenen Masse im Wasser ein rothbraunes Pulver zurück; dieses ist ein wasserhaltiges basisches Jodnickel. Es bildet sich auch durch Digestion von Nickeloxydulhydrat mit einer Lösung von Nickeljodür und enthält Jodnickel, Nickeloxydul und Wasser.

Nickeljodür-Ammoniak enthält  $\text{NiI} + 3\text{NH}_3$ . Diese Verbindung scheidet sich beim Erkalten ab, entweder als ein hellblaues, schweres Krystallpulver, oder beim langsamen Erkalten der nicht zu concentrirten Lösung in kleinen, glänzenden, hellbraunen Octaëdern, wenn Jodnickel in der Wärme in Ammoniak gelöst, oder wenn eine concentrirte Lösung von Jodnickel in Wasser mit Ammoniak gesättigt wird.

Das blaue Jodnickelammoniak verliert bei  $100^\circ$  etwas Wasser, in höherer Temperatur Ammoniak und wenig Wasser, und es bleibt reines Jodnickel, das zuerst rothbraun ist, bei stärkerem Erhitzen schwarzgrün wird. An der Luft verliert die Verbindung Ammoniak, und wird erst grün, dann braun. In Wasser löst sie sich sehr schwierig, und unter theilweiser Zersetzung und Abscheidung von wenig grünem Oxydulhydrat; auch ist sie wenig löslich in kaustischem Ammoniak; Alkohol fällt aus dieser Lösung einen grünen, ammoniakhaltigen Körper. Nickeljodür absorhirt nur in der Wärme Ammoniakgas, schwillt dabei auf, und giebt eine gelblichweifse Masse, deren Zusammensetzung  $\text{NiI} + 2\text{NH}_3$  ist.

Fe.

Nickelkies s. Kupfernichel.

Nickelkobalt s. Legirungen.

Nickelkupfer  
Nickellegirungen } s. Legirungen u. Neusilber.

Nickelmulm s. Nickelocker und Nickelschwärze.

Nickelocker (Nickelmulm z. Th.) nennt man vorzugsweise die erdige, mitunter durch eingemengte fremde Substanzen verunreinigte Nickelblüthe.

Th. S.

Nickeloxyd. Diese Bezeichnung war früher allgemein für die Verbindung  $\text{NiO}$  gebräuchlich, welche jetzt meistens als Oxydul bezeichnet wird; Berzelius und Rose haben diese Bezeichnung auch noch



beibehalten. Derselbe Name wird aber auch gleichbedeutend mit Nickel-superoxyd genommen, so in L. Gmelin's Handbuch.

*Fe.*

Nickeloxydul, früher als Nickeloxyd bezeichnet. Sein Zeichen ist NiO. Nickel verändert sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, in höherer Temperatur läuft es stahlartig an, bei längerem Glühen oxydirt es sich. Es zersetzt nur in der Glühhitze den Wasserdampf langsam, oxydirt sich durch Wasserzersetzung bei Gegenwart von Säuren, auch beim Auflösen in Salpetersäure oder schwefeliger Säure und beim Schmelzen mit salpetersauren Salzen.

Das Nickeloxydul findet sich zuweilen krystallinisch auf Gaarkupfer aus nickelhaltigen Kupfererzen. Um es darzustellen, wird Nickelmetall mit Salpeter geschmolzen, die Masse ausgelaugt und der Rückstand nochmals erhitzt; oder man glüht Nickeloxydulhydrat oder kohlen-saures Nickeloxydul.

Das krystallinische Nickeloxydul bildet mikroskopische Krystalle von grauschwarzer Farbe, mit einem Stich in's Röthliche; sie sind undurchsichtig, zeigen metallischen Glanz, haben ein specifisches Gewicht von 6,605 (Genth), lösen sich weder in Salzsäure noch in Salpetersäure und nur langsam in concentrirter Schwefelsäure, besser aber beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali.

Das pulverige Nickeloxydul, aus dem Hydrat oder dem kohlen-sauren Salz durch Glühen dargestellt, ist ein aschgraues, zuweilen mehr grünliches oder dunkles Pulver, von 6,66 specif. Gewicht (Rammelsberg), welches sich in Säuren leicht auflöst, und um so leichter, je weniger stark es geglüht war; es bildet die Nickeloxydulsalze.

Das Nickeloxydul wird durch Wasserstoff leicht reducirt; das bei niedriger Temperatur reducirte Metall ist pyrophorisch wie das auf gleiche Weise dargestellte Eisen. Das Oxydul wird auch leicht durch Kohlenoxydgas reducirt, weshalb auch schon im Porcellanofen, ohne dass es mit Kohle gemengt ist, eine Reduction stattfindet, aus welchem Grunde Richter das Nickel früher zu den sogenannten edlen Metallen zählte. Wird Nickeloxydul in einem Strom von Ammoniakgas bei  $+ 260^{\circ}$  erhitzt, so bildet sich ein Stickstoffnickel, das nicht näher beschrieben ist. Auch Kalium und Natrium wirken reducirend auf das Nickeloxydul schon wenig über ihren Schmelzpunkt, unter lebhafter Lichtentwicklung. Wird Nickeloxydul mit Chlorammonium geglüht, so bleibt Nickelmetall zurück. Vor dem Löthrohr lässt das Nickeloxydul sich auf der Kohle mit Soda, und auch in der inneren Flamme mit Borax leicht reduciren. Es verbindet sich mit Säuren zu den Nickeloxydulsalzen, hat keine stark basischen Eigenschaften, hebt die sauren Eigenschaften der stärkeren Säuren nicht vollständig auf und wird aus seinen löslichen Verbindungen durch viele andere Basen, selbst auch durch Kobaltoxydul, abgeschieden. Beim Fällen von in Ammoniak gelösten Nickeloxydulsalzen durch fixe Alkalien soll der Niederschlag etwas Alkali gebunden halten.

*Fe.*

Nickeloxydulhydrat, früher Nickeloxydhydrat. Das Oxydulhydrat wird als ein apfelgrüner Niederschlag gefällt beim Versetzen einer Nickeloxydulsalzlösung mit Kali- oder Natronhydrat; getrocknet, bildet dieser Niederschlag dunkel braune, gummiartige Stücke, die zer-



rieben ein grünes Pulver geben. Der bei  $+ 100^{\circ}$  bis  $120^{\circ}$  getrocknete Niederschlag enthält auf 4 Aeq. Nickeloxydul 5 Aeq. Wasser, ist also  $4 \text{ NiO} + 5 \text{ H}_2\text{O}$ . Dieses Hydrat verliert das Hydratwasser erst bei höherer Temperatur und geht dann in wasserfreies Oxydul über. Das Hydrat löst sich leicht in Säure auf.

Natürliches Nickeloxydulhydrat =  $\text{NiO} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ , von anderer Zusammensetzung als das gefällte, hat sich in Amerika gefunden, als smaragdgrüne Incrustation auf Chromeisenstein von Texas und Pennsylvanien. Dieses Hydrat ist krystallinisch, durchsichtig, von 3,05 specif. Gewicht (Silliman) <sup>1)</sup>. Fe.

Nickelsalze. Nickeloxydulsalze. Von den beiden Oxyden des Nickels ist nur das Oxydul bis jetzt mit Säuren verbunden worden (vergl. bei Nickeloxyd). Den Oxydulsalzen analog sind die Verbindungen von 1 Aeq. Nickel mit 1 Aeq. eines Salzbilders, wie Chlor u. s. w.

Die Oxydulsalze, sowie die entsprechenden Haloide, entstehen häufig durch Auflösen von Nickelmetall in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung, so z. B. wenn das Metall mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w. zusammen gebracht wird; es löst sich selbst in Cyankalium unter Wasserstoffentwicklung, in schwefliger Säure und Salpetersäure ohne Bildung von Wasserstoff. Die Salze entstehen noch beim Auflösen von Nickeloxydul, Nickeloxydulhydrat, oder kohlen-saurem Salz, so wie beim Lösen von Nickeloxyd oder dessen Hydrat in Säuren.

Die Nickeloxydulsalze sind im wasserhaltigen Zustande meist smaragdgrün oder apfelgrün, wasserfrei haben sie in der Regel eine gelbe Farbe, daher Schriftzüge, mit solchen Salzlösungen auf Papier gemacht, beim Erwärmen jedes Mal gelb werden. Die in Wasser löslichen Salze röthen noch schwach Lackmus, schmecken herb metallisch und wirken brechen-erregend. Durch Glühen werden sie fast durchgängig zersetzt; aus den Verbindungen mit unorganischen Säuren bleibt meistens Nickeloxydul, zuweilen Nickeloxyd, aus den Verbindungen mit organischen Körpern metallisches Nickel zurück. Die in Wasser unlöslichen Nickeloxydulsalze lösen sich fast alle in verdünnten Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w.

Aus den Lösungen von schwefelsaurem Nickeloxydul oder von Nickelchlorür fällt überschüssiges Zinkpulver beim Kochen pulveriges Nickelmetall unter Entwicklung von Wasserstoff (Becquerel). Gewöhnliches Zink in Stücken fällt aus Nickeloxydullösungen nur bei Zutritt der Luft wenige Flocken von Oxydulhydrat (Tupputi).

Kali- und Natronhydrat fällt aus den gelösten Nickeloxydulsalzen apfelgrünes Oxydulhydrat, das im überschüssigen Alkali nicht löslich ist, sich an der Luft auch nicht höher oxydirt. Kohlensaures Kali und Natron schlagen hellgrünes, basisch-kohlensaures Nickeloxydul nieder, das sich in ganz concentrirten Lösungen der kohlensauren Alkalien etwas löst. Auch doppelt kohlensaures Alkali fällt basisch-kohlensaures Oxydul. Viele nicht flüchtige organische Säuren, besonders Weinsäure, verhindern die Fällung der Nickeloxydulsalze durch Alkalien.

Ammoniak, in geringer Menge zu Nickeloxydulsalzen gesetzt, trübt sie wenig, der grünliche Niederschlag löst sich bei Zusatz von weiterem

<sup>1)</sup> Sillim. Americ. Journ. Ser. II, Vol. III, p. 407. — Pharm. Centrallblatt, 1847, S. 606.



Ammoniak leicht auf und die Lösung erhält eine schöne blaue Farbe, zuweilen mit einem Stich in's Violette, das letztere tritt besonders dann ein, wenn das Nickeloxydulsalz sehr sauer war, oder schon vor dem Zusatz von Ammoniak Ammoniaksalze beigemischt enthielt. Ist dem Nickeloxydulsalz auch Kobaltoxydulsalz beigemischt, so zeigt die ammoniakalische Lösung eine grüne Farbe. Durch Zusatz von Kalihydrat zu der ammoniakalischen Lösung wird das Nickeloxydulhydrat gefällt, je größer der Gehalt der Lösung an Ammoniak oder Ammoniaksalzen war, desto mehr Kalihydrat ist zur Abscheidung des Nickeloxyduls erforderlich. Enthält die ammoniakalische Lösung auch Kobaltoxydul, so ist die Farbe der Lösung nach dem Fällen mit Kalihydrat roth, da das Kobaltoxydul in Lösung blieb. — Kohlensaures Ammoniak fällt aus Nickeloxydulsalzen hellgrünes Nickeloxydulsalz, das im Ueberschuss des Ammoniaksalzes sich mit blaugrüner Farbe löst.

Schwefelwasserstoff schlägt die neutralen Lösungen der Nickeloxydulsalze, welche schwache Säuren enthalten, wie Essigsäure, vollständig nieder; ist die Auflösung mit überschüssiger Säure, z. B. Essigsäure, versetzt, so wird kein Niederschlag entstehen. Aus Auflösungen von Nickeloxydulsalzen mit stärkeren Säuren, wie Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. wird, wenn sie ganz neutral sind, durch Schwefelwasserstoff im Anfang in wenig Schwefelnickel gefällt; ein sehr geringer Gehalt an freier Säure macht, dass diese Lösungen durch Schwefelwasserstoff gar nicht verändert werden. Schwefelammonium fällt aus neutralen Lösungen schwarzes Schwefelnickel. Ueberschüssiges, vorzüglich gelbes, mehrfach Schwefelammonium und solches mit freiem Ammoniak, löst etwas Schwefelnickel mit dunkler Farbe auf, bei Zutritt von Luft scheidet es sich wieder ab. Nicht flüchtige organische Säuren, wie Weinsäure, verhindern die Fällung von Nickelsalzen durch Schwefelammonium nicht. Feuchtes Schwefelnickel oxydirt sich etwas an der Luft und löst sich nicht oder nur sehr langsam, bei Zutritt von Luft, in verdünnter Salzsäure.

Gelöste Nickeloxydulsalze werden durch kochendes schwefligsaures Ammoniak gefällt als gelblich-grünes basisches Salz.

Phosphorsaures Natron giebt einen schwach grünlich-weißen Niederschlag. — Kohlensaurer Baryt fällt Nickeloxydulsalze in der Kälte nicht, aber vollständig beim Kochen. — Beim Kochen fällt auch Kobaltoxydulhydrat, so wie Bleioxyd, Zinnoxidulhydrat und Quecksilberoxyd die Nickeloxydullösungen, besonders aus Nickelchlorür.

Oxalsäure fällt aus neutralen Nickeloxydullösungen, nicht sogleich, aber nach einiger Zeit, alle Base als grünlich-weißes oxalsaures Nickeloxydul; der Niederschlag löst sich in Ammoniak, die Lösung nimmt dabei erst nach und nach eine blaue Färbung an, schneller bei Gegenwart von Ammoniaksalzen. Aus der Lösung scheidet sich das oxalsaure Nickeloxydul beim Stehen wieder ab, während das oxalsaure Kobaltoxydul, wenn solches zugegen war, gelöst bleibt, und sich beim Stehen an der Luft durch die rothe Färbung der Flüssigkeit zu erkennen giebt; durch diese Färbung kann man die geringste Spur Kobaltoxydul in Nickelsalzen erkennen.

Cyanwasserstoff fällt nur das neutrale essigsaure Nickeloxydul vollständig; Cyankalium schlägt auch die anderen Nickeloxydulsalze nieder, ein Ueberschuss löst das Cyannickel mit gelblicher Farbe zu Cyannickel-Cyankalium, Schwefelsäure fällt aus dieser Lösung das Cyan-



nickel. — Ferrocyanalium fällt aus Nickeloxydullösungen weißes Ferrocyanickel; Ferridcyanalium fällt gelbgrünes Ferridcyanickel; beide Verbindungen sind in Salzsäure unlöslich.

Galläpfeltinctur trübt die Nickeloxydulsalze nicht, mit Ausnahme des essigsauren Nickeloxyduls, welches braungelb gefällt wird.

Vor dem Löthrohr lassen sich die Nickeloxydulverbindungen leicht erkennen; mit Soda werden sie auf der Kohle zu einem grauen, magnetischen Pulver reducirt; mit Borax oder Phosphorsalz in der äufseren Flamme behandelt, geben sie eine in der Hitze röthliche Perle, deren Farbe beim Erkalten abnimmt und oft ganz verschwindet. Die Boraxperle färbt sich in der inneren Löthrohrflamme grau, durch Abscheidung von metallischem Nickel, welches bei fortgesetztem Blasen sich in der farblosen Boraxperle zu einem Metallkorn vereinigt, ohne aber zusammenzuschmelzen. Die Reduction geht auf Kohle leichter vor sich. Bei Zusatz von Zinn oder Gold erhält man ein nickelhaltiges Metallkorn. Das Nickeloxydul reducirt sich hierbei früher als das Kobaltoxydul, und wenn letzteres eine geringe Menge Nickel enthält, so lässt dieses sich durch Reduction und Behandeln mit einem Goldkorn entziehen; das mehr oder weniger graue Goldkorn ist dann hart, und giebt mit Phosphorsalz in der äufseren Löthrohrflamme die Reaction auf Nickel (siehe diese Probe im Art. „Nickel“ Bestimmung und Trennung).

Sehr geringe Mengen von Nickel lassen sich (nach Genth) auch erkennen, wenn eine Boraxperle an einem sehr feinen Platindraht mit dem unreinen Oxyd (Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer, natürlich darf kein Eisen zugegen seyn) gesättigt wird. Die Perle wird dann einem anhaltenden sehr gutem Reductionsfeuer ausgesetzt, worauf man sie in der Flamme erkalten lässt. War nicht zu wenig Nickel vorhanden, so ist die Perle grau von Nickelmetall; um geringere Mengen desselben zu erkennen, hängt man den Draht in der Mitte an einem Coconfaden auf, die Perle wird jetzt, bei Gegenwart von Nickel, vom Magnet gezogen werden.

Fe.

Nickelschwärze (Nickelmulm z. Th.). Eine graulich schwarze, erdige Masse, welche Nickeloxyd, Kobaltoxyd (Kobaltsesquioxyd?) und arsenige Säure (Arsenik?) enthält. Findet sich derb, eingesprengt und als Anflug mit Speiskobalt und Kupfernickel zu Riechelsdorf in Hessen.

Th. S.

Nickelspeise syn. mit Kobaltspeise (s. d. Art.). Als Nachtrag zu dem früher Gesagten mögen hier zwei neuere Analysen solcher Speise gegeben werden:

	Schneider <sup>1)</sup>	Schnabel <sup>2)</sup>
Nickel . . .	43,25 . . .	55,57
Kobalt . . .	3,26 . . .	—
Kupfer . . .	1,57 . . .	2,92
Eisen . . .	0,97 . . .	0,60
Schwefel . .	2,18 . . .	7,95
Arsen . . .	35,32 . . .	31,98
Wismuth . .	13,18 . . .	—

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. XLIII, S. 317. — Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1847, S. 1639. — <sup>2)</sup> Annal. der Phys. LXXI, S. 516, und Pharm. Centralbl. 1847, S. 816.



Nach Schnabel und Gustav Rose <sup>1)</sup> ist das Plakodin von Breithaupt auch wahrscheinlich kein natürliches Mineral, sondern ein Hüttenproduct, eine eigentliche Nickelspeise. *Fe.*

Nickelspiessglanzerz s. Nickelantimonglanz.

Nickelsulfocyanür. Schwefelcyanickel. Rhodanickel. Die Verbindung ist  $\text{Ni} \cdot \text{C}_2\text{NS}_2$ ; sie bildet sich beim Auflösen von frisch gefälltem Nickeloxydulhydrat, oder kohlensaurem Nickeloxydul in Sulfocyanwasserstoffsäure; die Lösung wird beim freiwilligen Verdunsten syrupartig, und beim Austrocknen über Schwefelsäure erhält man ein gelbliches Krystallpulver, welches  $2(\text{Ni} \cdot \text{C}_2\text{NS}_2) + \text{H}_2\text{O}$  ist; bei  $+150^\circ$  verliert es Wasser, bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol sowie auch in Ammoniaklöslich; aus der letzteren blauen Lösung werden beim Verdunsten, wobei von Zeit zu Zeit wieder etwas starkes Ammoniak hinzugefügt werden muss, blaue Krystalle erhalten: Nickelsulfocyanür-Ammoniak,  $\text{Ni} \cdot \text{C}_2\text{HS}_2 + 2\text{NH}_3$ . Dieser Körper verwittert an der Luft unter Verlust von Ammoniak und wird in Wasser, unter Zersetzung und Abscheidung von Nickeloxydulhydrat, gelöst. *Fe.*

Nickelsulfurete. Schwefel verbindet sich in drei Verhältnissen mit Nickel.

a. Nickelsubsulfuret. Halb-Schwefelnickel.  $\text{Ni}_2\text{S}$ . Diese Verbindung entsteht, wenn Wasserstoff über glühendes, trockenes schwefelsaures Nickeloxydul geleitet wird; zuerst entwickelt sich schweflige Säure und Wasser. Das Halb-Schwefelnickel, so dargestellt, ist eine blassgelbe, metallisch-glänzende Masse, die sich in Glasgefäßen schmelzen lässt und spröde und magnetisch ist.

Beim Weissglühen von schwefelsaurem Nickeloxydul mit Kohle bildet sich wahrscheinlich auch Halb-Schwefelnickel.

b. Nickelsulfuret. Einfach-Schwefelnickel.  $\text{NiS}$ . Diese Verbindung findet sich natürlich als Haarkies; sie wird künstlich dargestellt durch Erhitzen von Schwefel mit pulverigem Nickelmetall; die Verbindung erfolgt unter Feuererscheinung. Es bildet sich auch beim Glühen von Nickeloxydul mit Schwefel, oder in einem Strom von Hydrothiongas. Auf nassem Wege entsteht Nickelsulfuret durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf neutrale Verbindungen von Nickeloxydul mit schwachen Säuren (Essigsäure), oder beim Fällen anderer Nickeloxysalze mit Schwefelammonium.

Das auf trockenem Wege dargestellte Nickelsulfuret ist spröde, speisgelb, nicht magnetisch, schwieriger schmelzbar als das Halb-Schwefelnickel; es wird nur beim Glühen an der Luft zersetzt, indem es sich oxydirt, Chlor zerlegt es auch in der Hitze nur langsam, durch Wasserstoff wird es selbst in der Glühhitze nicht zersetzt. Es löst sich langsam in erlitzter Salpetersäure oder Salpetersalzsäure, nicht aber in Salzsäure oder Schwefelsäure.

Das auf nassem Wege dargestellte Schwefelnickel ist ein fein vertheiltes schwarzes Pulver, das sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verändert; bei höherer Temperatur oxydirt es sich rasch; bei Abschluss der Luft erhitzt, verliert es Wasser, schmilzt zusammen

<sup>1)</sup> Annal. der Phys. LXXXIV, S. 585 und 589.



und hat dann alle Eigenschaften des auf trockenem Wege dargestellten Sulfurets. Das frisch gefällte, noch feuchte Sulfuret löst sich wenig in schwefliger Säure, auch in geringer Menge in Ammoniak oder Schwefelammonium, Schwefelkalium u. s. w.; die gelb oder braun gefärbte Lösung wird beim Aussetzen an die Luft, unter Abscheidung von Schwefelnickel, wieder farblos.

Das gefällte Schwefelnickel löst sich, einmal gebildet, kaum in Essigsäure oder verdünnter Salzsäure, leichter in Salpetersäure oder Salpetersalzsäure, obgleich eine sehr geringe Menge von freier Salzsäure oder Schwefelsäure und selbst freie Essigsäure seine Entstehung aus Nickeloxydulsalzen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff verhindert.

c. Nickelpersulfuret. — Zweifach-Schwefelnickel,  $\text{NiS}_2$ . Diese Verbindung wird erhalten durch starkes Glühen von kohlen-saurem Nickeloxydul mit kohlen-saurem Kali und einer hinreichenden Menge Schwefel und Auswaschen der geglühten Masse. Es bleibt dabei als ein zartes, dunkleisengraues Pulver zurück und wird durch Chlor in der Wärme zersetzt unter Bildung von Chlorschwefel und Chlornickel. Fe.

Nickelsuperoxyd. Nickelsesquioxid. Nickeloxyd. Es hat die Zusammensetzung:  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , und wird dargestellt durch Erhitzen von salpetersaurem Nickeloxydul bis zum schwachen Glühen. Es ist ein schwarzes Pulver, von 4.84 specif. Gew. (Herapath), welches sich nicht mit Säure verbindet, aber durch einzelne Säuren zersetzt wird, und sich dabei ganz wie ein Superoxyd verhält. Es wird durch Glühen zersetzt in Nickeloxydul und Sauerstoff, löst sich in Salpetersäure und Schwefelsäure unter Entwicklung von Sauerstoff, in Salzsäure unter Entwicklung von Chlor, in Ammoniak unter Freiwerden von Stickgas. Fe.

Nickelsuperoxydhydrat. Nickeloxydhydrat. Das Hydrat enthält gleich viel Sauerstoff im Oxyd und im Wasser, seine Zusammensetzung ist  $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Es bildet sich, wenn durch im Wasser vertheiltes Oxydulhydrat oder kohlen-saures Oxydul Chlorgas geleitet wird, oder wenn das Hydrat oder das kohlen-saure Salz mit einer Lösung von unterchlorigsurem Natron oder Kalk digerirt, oder wenn ein lösliches Nickeloxydulsalz mit unterchlorigsurem Natron zersetzt und mit kaustischem Alkali gefällt wird. Es bildet sich auch bei der Einwirkung von Chlor auf Nickeloxydulhydrat. Im Wasser vertheilt ist das Nickelhydroxydhydrat dunkelbraun, trocken bildet es eine schwarze, glänzende Masse. Beim Erhitzen für sich verliert es leicht Wasser und Sauerstoff; gegen Säure verhält es sich wie das Superoxyd, nur wird es noch leichter zersetzt als dieses; mit wässriger Oxalsäure zersetzt es sich in Kohlensäure und oxalsaures Nickeloxydul. —

Ein anderes Nickelsuperoxydhydrat von schmutzig hellgrüner Farbe wurde (von Thénard) bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Nickeloxydulhydrat erhalten. Diese Verbindung ist nicht näher untersucht. Fe.

Nickelwismuthglanz (Wismuthnickelkies). Dieses zuerst von Kobell <sup>1)</sup> beschriebene Mineral besteht nach dem genannten

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. Bd. 6, S. 332.



Forscher hauptsächlich aus einem Nickel- Wismuth-Sulphuret, in welchem noch einige andere Metalle als isomorphe Elemente aufzutreten scheinen. Eine neuere Untersuchung Schnabel's <sup>1)</sup> gab ziemlich dasselbe Resultat, jedoch unter beträchtlich abweichendem Verhältniss der Bestandtheile. Die Ergebnisse der betreffenden Analysen sind folgende:

	v. Kobell.	Schnabel.	
Schwefel . . . . .	38,46	31,99	33,10
Wismuth . . . . .	14,11	10,49	10,41
Nickel . . . . .	40,65	22,03	22,78
Kobalt . . . . .	0,28	11,24	11,73
Eisen . . . . .	3,48	5,55	6,06
Kupfer . . . . .	1,68	11,59	11,56
Blei . . . . .	1,58	7,11	4,36
	100,24	100,00	100,00

Welcher Bestandtheil bei den beiden letzten Analysen aus dem Verlust bestimmt wurde, ist nicht angegeben. Dass v. Kobell und Schnabel nicht dasselbe Mineral analysirt haben, kann wohl mit Sicherheit angenommen werden. Wahrscheinlich waren beide Arten mehr oder weniger durch eingemengte fremde Bestandtheile (Bleiglanz, Kupfer- oder Schwefelkies?) verunreinigt; obwohl der Annahme einer solchen Beimengung der Einwurf gemacht werden kann, dass das Fossil von keinen anderweißigen Blei-, Kupfer- und Eisenerzen begleitet wird. Eine mit der gefundenen Zusammensetzung hinreichend übereinstimmende Formel lässt sich aus keiner der angeführten Analysen ableiten. Am nächsten schließt sich die v. Kobell'sche Analyse einer von Frankenheim aufgestellten Formel:  $= NiS + (Ni_2S_3, Bi_2S_3)$  an, bei welcher eine Isomorphie von  $Ni_2S_3$  und  $Bi_2S_3$  vorausgesetzt wird. Hiernach hätte der Nickelwismuthglanz eine dem Kobaltkies ( $CoS + Co_2S_3$ ) analoge Zusammensetzung, wofür auch seine Krystallform (Octaëder und Würfel, jedoch mit octaëdrischer Spaltbarkeit) zu sprechen scheint. Inzwischen würde die Annahme einer Isomorphie von  $Ni_2S_3$  und  $Bi_2S_3$ , durch G. Rose's Nachweisung der rhomboëdrischen Krystallform des Wismuths, auch noch die Annahme einer Dimorphie dieses Metalles bedingen. — Der Nickelwismuthglanz ist licht stahlgrau bis silberweiß, oft gelblich oder grau angelauten. Im frischen Zustande metallisch glänzend. Specif. Gewicht ist 5,13. Härte zwischen Flussspath und Apatit. Hat sich bisher, als große Seltenheit, nur auf der Grube Grünau bei Schutzbach in der Grafschaft Sayn-Altenkirchen gefunden.

Th. S.

**Nicotianin.** Nach Hermbstädt enthalten die Tabacksblätter einen eigenthümlichen scharfen, nicht basischen Stoff, das Nicotianin, das nach Posselt und Reimann <sup>2)</sup> auf folgende Weise abgeschieden werden kann: Man destillirt 16 Pfund Tabacksblätter mit 12 Pfund Wasser und fängt etwa 6 Pfund der übergelassenen Flüssigkeit auf. Auf dem Destillat schwimmt das Nicotianin; es bildet fettähnliche Flocken, die den Geruch des Tabackdampfs und einen aromatischen, etwas bittern Geschmack haben. Es lässt sich ohne Zersetzung verflüchtigen, löst

<sup>1)</sup> Rammelsberg's Handwörterb. Supplem. IV, S. 164.

<sup>2)</sup> Magaz. für Pharmac. XXIV, S. 138.



sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren, leicht in Weingeist, Aether und Kali. Von 16 Pfund Taback wurden 11 Gran Nicotianin erhalten.  
Str.

Nicotin, das Alkaloid der Tabackspflanze, wurde zuerst von Vauquelin <sup>1)</sup> im unreinen Zustande erhalten, dann von Posselt und Reimann <sup>2)</sup> aus verschiedenen Tabacksarten, *Nicotiana Tabacum*, *Macrophylla rustica* und *Macrophylla glutinosa*, rein dargestellt. Es scheint in diesen Pflanzen an Aepfelsäure und Citronensäure gebunden vorzukommen. Nach übereinstimmenden Analysen von Melsens und Schlösing ist die Formel des Nicotins:  $C_{10}H_7N$ .

Der Nicotiningehalt des Tabacks ist verschieden nach der Beschaffenheit des Klimas und des Bodens, auf welchem er gewachsen ist. Amerikanische Tabacke scheinen durchschnittlich weniger Nicotin zu enthalten wie französische und deutsche. Schlösing <sup>3)</sup> fand im Taback von Lot 7.96 Proc., von Garonne 7.34 Proc., von Pas de Calais 6.29 Proc., aus dem Elsass 3.21 Proc., aus Virginien 6.87 Proc., von Kentucky 2.09 Proc., von Maryland 2.29 Proc., von Havanna 2 Proc. und weniger Nicotin. Auch im Tabacksdampf ist Nicotin enthalten, und ist die wesentlichste Ursache der schädlichen Wirkungen, welche man bei Anfängern im Rauchen wahrnimmt; Melsens <sup>4)</sup> gelang es, durch langsames Verbrennen von rohem virginischen Taback und Condensation der basischen Producte gegen  $\frac{3}{4}$  Proc. vollkommen reinen Nicotins darzustellen. Trockener Schnupftaback soll, nach Schlösing, gegen 2 Proc. Nicotin enthalten. — Mit der Untersuchung des Nicotins haben sich, außer den schon genannten Chemikern, hauptsächlich Liebig, Barral, Ortigosa, J. Bödeker und Raewsky beschäftigt <sup>5)</sup>.

Zur Darstellung des Nicotins eignet sich am besten folgende Methode: Zerschnittener Taback oder Tabacksstaub, der leicht in großen Quantitäten in Tabacksfabriken zu erhalten ist, wird 24 Stunden lang mit schwefelsäurehaltigem Wasser digerirt, die abgepresste Flüssigkeit, nach Abstumpfung des größten Theils der freien Säure, zur Syupsconsistenz verdampft und mit etwa  $\frac{1}{6}$  seines Volums starker Kalilauge der Destillation unterworfen, wobei man von Zeit zu Zeit dem Retorteninhalte etwas Wasser zufügt. Das Destillat, welches Nicotin und Ammoniak enthält, wird mit Oxalsäure neutralisirt, zur Trockne verdampft, und die erhaltene braune krystallinische Masse mit siedendem absoluten Alkohol ausgezogen, der das Nicotinsalz aufnimmt und oxalsaures Ammoniak zurücklässt. Die zur Syrupsdicke verdampfte Lösung wird darauf mit Kali zersetzt, und das Nicotin durch wiederholtes Schütteln mit Aether ausgezogen. Nach Entfernung des Aethers wird das Nicotin in eine tubulirte Retorte gegossen, und in einem Strom von trockenem Wasserstoff zuerst anhaltend auf  $140^{\circ}$  erhitzt, wodurch Wasser, Ammoniak und zurückgehaltener Aether ausgetrieben werden. Destillirt bei

<sup>1)</sup> Annal. de Chim. et de Phys. LXXI, p. 139.

<sup>2)</sup> Magaz. für Pharmac. XXIV, S. 138.

<sup>3)</sup> Compt. rend. XXIII, p. 1142. — Annal. der Chem. und Pharm. LX, S. 257.

<sup>4)</sup> Annal. de Chim. et de Phys. [3] IX, p. 465. — Annal. der Chem. u. Pharm. XLIX, S. 333.

<sup>5)</sup> Annal. der Chem. und Pharm. XVIII, S. 66, XLI, S. 114, XLIV, S. 281, XLIX, S. 253, LXXXIII, S. 372. — Journ. f. prakt. Chem. XLI, S. 466, XLVI, S. 470. — Annal. de Chim. et de Phys. [3] XIX, p. 230, XX, p. 345, XXV, p. 332. — Compt. rend. XIV, p. 224, XXIV, p. 818.



dieser Temperatur nichts mehr über, so erhöht man sie auf  $180^{\circ}$ , wobei das Nicotin als farbloses Liquidum übergeht.

Deutsche Tabacke werden in Fabriken selten ohne Weiteres zu Rauchtbacken verschnitten; man pflegt sie vorher mit Wasser auszulaugen, und zwar benutzt man dieselbe Flüssigkeit zum Anziehen sehr bedeutender Mengen von Taback. Es wird dadurch eine concentrirte trübe Lauge erhalten, die als nutzlos weggeschüttet wird, aber ihres großen Nicotingehaltes wegen mit Vortheil zur Gewinnung der Base angewandt werden kann. Man vermischt die dunkle trübe Flüssigkeit mit Kalkhydrat bis zur Zerlegung der Ammoniaksalze, lässt das in Freiheit gesetzte Ammoniak, ohne Anwendung von Wärme, abdunsten, und trennt die geklärte, gelblichrothe Lösung mittelst eines Hebers vom Niederschlag. Sie wird darauf mit Schwefelsäure schwach übersättigt und über gelindem Feuer abgedampft, wobei man von Zeit zu Zeit den ausgeschiedenen Gyps entfernt. Zuletzt verdampft man im Wasserbade, schüttet die möglichst concentrirte Flüssigkeit in einen verschließbaren Cylinder, fügt festes Kali bis zur vollständigen Zersetzung des Nicotinsalzes hinzu, und extrahirt das Nicotin durch wiederholtes gelindes Schütteln mit Aether. Die gelb gefärbte ätherische Lösung wird durch Destillation von Aether befreit; das zurückbleibende unreine Nicotin, in oxalsaures Salz verwandelt, wird, wie oben angegeben, gereinigt.

Die quantitative Bestimmung des Nicotins im Taback gelingt, nach Schlösing, sehr genau auf folgende Weise: 10 Gramme Taback werden im Robiquet'schen Extractionsapparat mit ammoniakhaltigem Aether ausgezogen, die ätherische Lösung zur Verflüchtigung des Ammoniaks aufgeköcht und der Aether in gelinder Wärme verdunstet. Den Rückstand neutralisirt man genau mit verdünnter Schwefelsäure und berechnet aus dem Volum der angewandten Säure den Gehalt an Nicotin. Zur vollständigen Neutralisation von 2 Aeq. Nicotin soll, nach Schlösing, 1 Aeq. Schwefelsäure erforderlich seyn.

Das reine Nicotin ist ein farbloses, ziemlich leichtflüssiges Liquidum von unangenehmem Tabacksgeruch und brennend scharfem, lange anhaltendem Geschmack. Es reagirt alkalisch, brennt mit heller rufsender Flamme und erzeugt auf Papier verschwindende Fettflecken.

Sein specif. Gewicht ist, nach Barral, bei  $+4^{\circ} = 1.033$ , bei  $15^{\circ} = 1.027$ , bei  $30^{\circ} = 1.018$ , bei  $50^{\circ} = 1.0006$ , bei  $101,5^{\circ} = 0,9424$ ; das specif. Gewicht des Dampfes beträgt im Mittel von zwei Bestimmungen: 5,618. Das Nicotin erstarrt nicht bei  $-10^{\circ}$ . Bei  $+100^{\circ}$  bildet es in der Luft einen sichtbaren Rauch, und lässt sich zwischen  $100 - 200^{\circ}$ , ohne zu sieden, überdestilliren. Es kocht bei  $250^{\circ}$ , wird dabei aber theilweise zersetzt; mit Wasser kann es ohne Zersetzung destillirt werden. Es wird vom Wasser in bedeutender Menge aufgenommen, und lässt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischen. Im Baumöl ist es löslich, in Terpentinöl unlöslich. An der Luft absorbiert es rasch Feuchtigkeit, nach Schlösing nimmt es in einem Tage  $\frac{1}{10}$  seines Gewichts, nach Barral in drei Wochen 177 Proc. Wasser auf, das in einer trockenen Atmosphäre vollständig wieder abdunstet. Beim Zutritt der Luft färbt es sich durch Aufnahme von Sauerstoff braun und verdickt sich. Es löst bei  $100^{\circ}$  gegen  $10\frac{1}{2}$  Proc. Schwefel und bildet damit eine dunkle Lösung; Phosphor wird nicht davon aufgenommen. — Das Nicotin ist ein heftig wirkend Gift, ein Tropfen ist hinreichend, um einen Hund zu tödten.



Vom Chlorgas wird das Nicotin, nach Barral, unter Chlorwasserstoff-Entwicklung und Bildung einer bluthrothen Flüssigkeit, die im Sonnenlicht farblos wird, zersetzt; das Product krystallisirt unter  $+ 8^\circ$  in farblosen Nadeln, auf Zusatz von Wasser scheidet sich daraus ein weißer, unlöslicher, nicht näher untersuchter Körper ab. — Salpetersäure zersetzt das Nicotin mit großer Heftigkeit; Schwefelsäure zerstört es beim Erhitzen vollständig. Nach Ortigosa soll das Nicotin auch beim Erhitzen mit concentrirter Kalilösung zersetzt werden.

Die Nicotinsalze sind geruchlos und haben einen unangenehmen, brennenden Tabacksgeschmack. Sie sind zum Theil krystallisirbar, lösen sich mit wenigen Ausnahmen leicht in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether.

Nicotinplatinchlorid:  $C_{10}H_7N, HCl + PtCl_2$ , scheidet sich als gelblicher krystallinischer Niederschlag ab, wenn mäßig concentrirte Lösungen von chlorwasserstoffsauerm Nicotin und Platinchlorid vermischt werden. Aus verdünnten Lösungen schießt es nach einigen Stunden in gelbrothen, langen, geschobenen vierseitigen Prismen an, die sich in Weingeist und Aether nicht auflösen.

Nicotinplatinchlorür. Mit Platinchlorür bildet das Nicotin, nach Raewsky, zwei Doppelsalze. Trägt man Nicotin in kleinen Portionen in eine lauwarme, saure Lösung von Platinchlorür, und vermeidet dabei starke Erhitzung, so krystallisirt eine orange gelbe Verbindung, die von der Mutterlauge leicht getrennt werden kann. Beim Verdampfen der letzteren krystallisirt ein Salz in rothen geraden Prismen. a) Orange gelbes Nicotinplatinchlorür:  $C_{10}H_7N, 2HCl + PtCl$ , ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure. Bei der Auflösung in heißem Wasser hinterläßt es einen amorphen Rückstand. Aus salpetersaurer Lösung krystallisirt es unverändert in kleinen, gelben Krystallen, aus salzsaurer Lösung in prachtvoll orange gelben rhombischen Prismen. (Vielleicht identisch mit Nicotinplatinchlorid). — b) Rothes Nicotinplatinchlorür:  $C_{10}H_7N, HCl + PtCl$ . Es ist unlöslich in kaltem Wasser, in Alkohol und in Aether; von verdünnter Salzsäure und Salpetersäure wird es gelöst. Aus heiß gesättigter wässriger Lösung krystallirt es in blassgelben Schuppen, die sich in der Zusammensetzung nicht von der rothen Verbindung unterscheiden.

Nicotinquecksilberchlorid. Das Nicotin verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Quecksilberchlorid; zwei von diesen Verbindungen sind näher untersucht worden. a) Nach Ortigosa besteht der Niederschlag, welcher in einer Sublimatlösung durch eine Auflösung von Nicotin hervorgebracht wird, aus:  $C_{10}H_7N + HgCl$ . Er ist weiß, krystallinisch, unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Weingeist. Er schmilzt und zersetzt sich schon unter der Siedhitze des Wassers. b) Vermischt man eine Auflösung von Nicotin in verdünnter Salzsäure mit einer gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid, bis sich der entstehende Niederschlag beim Umschütteln nicht wieder auflöst, so krystallisirt in Verlauf von 24 Stunden eine Verbindung mit 3 Aeq. Quecksilberchlorid:  $C_{10}H_7N + 3HgCl$ , in farblosen oder schwach gelblichen, oft zolllangen Prismen. Sie sind in salzsäurehaltigem Wasser ohne Zersetzung löslich; von Wasser und Weingeist werden sie in der Kälte wenig gelöst, beim Erhitzen lösen sie sich unter Abscheidung einer braunen harzähnlichen Materie.



Nicotinquecksilberchlorid mit Quecksilbercyanid:  
 $C_{10}H_7N + \left\{ \begin{array}{l} 2 Hg Cl \\ Hg Cy \end{array} \right\} ?$ , krystallisirt in farblosen, büschelförmig vereinigten, seidenglänzenden Prismen, die in Wasser und Weingeist unzersetzt löslich sind, wenn eine neutrale Lösung von salzsaurem Nicotin mit dem gleichen Volum einer gesättigten Lösung von Cyanquecksilber vermischt wird.

Nicotinquecksilberjodid:  $C_{10}H_7N, HI + HgI$ , bildet sich beim Vermischen einer Auflösung von jodwasserstoffsäurem Nicotin mit einer gesättigten Lösung von Quecksilberjodid in Jodwasserstoffsäure, und krystallisirt allmählig in kleinen, gelblichen Prismen, die sich im kalten Wasser und Weingeist wenig, beim Erwärmen, unter Zurücklassung eines braunen harzähnlichen Körpers, auflösen.

Chlorwasserstoffsäures Nicotin:  $C_{10}H_7N, HCl$ , wird in langen, haarfeinen Krystallen erhalten, wenn Nicotin mit salzsaurem Gas gesättigt und ein Ueberschuss des letzteren im luftleeren Raum über Kali verdunstet wird. Das Salz ist leichter flüchtig als Nicotin, zerfließt an der Luft, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether.

Essigsäures Nicotin bildet eine nicht krystallisirende syropförmige Masse.

Oxalsäures Nicotin schießt in Krystallen an, die sich leicht in Wasser und heissem Weingeist, nicht in Aether auflösen.

Phosphorsaures Nicotin krystallisirt aus der syropdicken Lösung in breiten, dem Cholesterin ähnlichen Blättern.

Schwefelsäures Nicotin bildet eine unkrystallisirbare, in Wasser und Weingeist lösliche Masse.

Weinsaures Nicotin ist leicht löslich und krystallisirt in Körnern.

Str.

### Niederschlag s. Fällung.

Niederschlagsarbeit nennt man eine besondere Art der hüttenmännischen Zugutemachung der Bleierze (des Bleiglanzes), bei welcher der Schwefel durch eisenhaltige Zuschläge, vorzugsweise durch Eisengranalien, als Schwefeleisen abgeschieden und dadurch reines oder silberhaltiges Blei dargestellt — niedergeschlagen — wird. Man sehe hierüber den Artikel Bleiarbeit, Bd. 1, S. 812.

Th. S.

Niello. Niellen. Niellum (von *nigellum* von *niger* schwarz) ist eine eigenthümliche Art schwarzer Emaillirung auf Gold- oder Silberarbeiten, vorzüglich auf Tabacksdosen, Uhrzifferblättern u. dgl.; dieser Email ist aber nicht, wie der eigentliche Email, ein Glasfluss, sondern ein Gemenge von Schwefelsilber, Schwefelkupfer und Schwefelblei in wechselnden Verhältnissen, mit welchem Gemenge gravirte oder gepresste Zeichnungen ausgefüllt werden, und welches durch Einschmelzen darin befestigt ist.

Zur Bereitung von Niello wird zuerst Silber, Kupfer und Blei zusammengeschnitten, oder man setzt auch das Blei den anderen beiden Metallen, nachdem sie geschmolzen, zu. Die Metalllegirung wird dann in einen zweiten Tiegel gebracht, der das doppelte Gewicht der Legirung an Schwefel enthält, und wird hier erhitzt, bis aller überschüssiger Schwefel sich verflüchtigt hat. Die Schwefelmetalle werden sodann nach dem Erkalten gepulvert, und mit Salmiaklösung zu einem Teig



angemacht, welcher in die Gravirungen oder eingepresste Zeichnungen eingerieben wird; wenn die Masse getrocknet ist, wird sie in Muffeln bis zum Schmelzen erhitzt, nach dem Erkalten die ganze Oberfläche abgeschliffen und polirt. Durch das Schmelzen hat sich das Schwefelmetall so fest mit der Unterlage vereinigt, dass es auch beim Biegen nicht leicht abspringt.

Die Verhältnisse von Silber, Kupfer und Blei, welche angewendet werden, sind sehr verschieden; folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung über gebrauchte Verhältnisse <sup>1)</sup>:

	Silber	Kupfer	Blei
Nach Plinius . . . . .	75,0	25,0	—
» Theophilus Presbyter . . .	66,7	22,2	11,1
» Benvenuto Cellini	16,7	33,3	50,0
» Blaise de Vigmière }			
» Perez de Vargas	7,7	38,5	53,8
» Georgj . . . . .	19,5	48,8	31,7
» Wagner und Mention . . .	5,9	35,3	58,8
» Knowly . . . . .			

Die Kunst des Niellirens ist sehr alt; Plinius spricht schon von einem in Egypten zur Verzierung silberner Geräthe gebräuchlichen schwarzen Schmelz, der aus Silber und Kupfer mit Schwefel dargestellt wurde. Die Kunst kam später nach dem Orient, wo sie sich noch erhalten hat. Im 15ten und 16ten Jahrhundert wurden niellirte Kupferarbeiten namentlich in Italien verfertigt; Benvenuto Cellini hat Kunstgegenstände der Art geliefert, und uns auch eine genaue Anweisung über das Nielliren hinterlassen.

In Russland ist die Kunst des Niellirens seit Jahrhunderten zu Hause, und wahrscheinlich aus dem Oriente dahin gekommen; sie ist dort unter dem Namen der »schwarzen Kunst« bekannt; die niellirten Arbeiten, besonders silberne Tabacksdosen von Tula (Tulaarbeiten) kommen häufig nach Deutschland; noch schönere Arbeiten liefern die Arbeiter in Wolodga und Ustjug-Welicki; Georgj hat das dort übliche Verfahren des Niellirens beschrieben.

Trotzdem, dass das Nielliren seit Jahrtausenden bekannt ist, sind doch 1826 in England von Knowly und 1831 in Frankreich von Wagner und Mention Patente darauf genommen und ertheilt.

In Deutschland werden auch wohl Niello-Fabrikate verfertigt, im Ganzen ist aber die Fabrikation eine sehr beschränkte, und auch wohl keiner großen Ausdehnung fähig; die bedeutendste Fabrikation der Art ist in Russland.

Fe.

### Nierensteine s. Art. Concretionen.

Nigellin <sup>2)</sup> nennt Reinsch einen eigenthümlichen Stoff, den er auf folgende Art aus dem Schwarzkümmelsamen (von *Nigella sativa* L.) dargestellt hat. Der Samen wird gröblich zerkleinert und mit Alkohol von 80 Proc. ausgezogen. Die grünliche, im reflectirten Lichte blau schillernde Tinctur unterwirft man der Destillation, bis der größte

<sup>1)</sup> Hausmann, Geschichte der Nielloarbeit in Karsten's und Dechen's Archiv 1849 S. 432, und in Dingler's polytechnischem Journal 114, S. 292.

<sup>2)</sup> Jahrb. f. prakt. Pharmacie 1841, S. 385.



Theil des Weingeistes übergangen ist. In der Retorte bleibt eine ölige Flüssigkeit, die sich in zwei Schichten sondert, wovon die untere braun, die obere grün gefärbt ist. Man scheidet sie mittelst des Scheidetrichters. Die braune Schicht enthält das Nigellin. Sie wird durch Abdampfen völlig von Weingeist befreit und hierauf mit Aether geschüttelt, bis dieser nichts mehr auszieht. Den Rückstand mischt man mit dem zwölffachen Volum Wasser; wodurch Harz abgeschieden wird. Die wässerige Lösung wird alsdann mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und aus dem Filtrate das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Nach dem Abdampfen bleibt eine extractartige Masse, die nochmals mit Alkohol von 90 Proc. behandelt wird. Beim Verdunsten der alkalischen Lösung bleibt das Nigellin zurück.

Es hat die Consistenz des venetianischen Terpentins, sieht gelblich aus, riecht schwach nach Schwarzkümmel und schmeckt stark bitter. In Wasser und Weingeist ist es in jedem Verhältniss löslich, in Aether löst es sich nicht. Jene Lösungen reagiren schwach und vorübergehend sauer. Bei starker Erhitzung entzündet es sich und brennt unter Aufblähen mit heller Flamme, wobei sich ein scharfer Geruch verbreitet. Es bleibt nur eine Spur Asche zurück. Ohne Zersetzung lässt sich das Nigellin nicht destilliren. An der Luft färbt es sich nach und nach braunroth. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich alsdann braune Flecken ab. Concentrirte Schwefelsäure bildet damit eine rothbraune Flüssigkeit, die durch Zusatz von kohlen-saurem Kali erst rosenroth wird, dann grün zu schillern beginnt. Kalte Salpetersäure löst es mit rothbrauner Farbe, beim Kochen bildet sich Oxalsäure und ein gelber Körper. Brechweinstein, essigsäures Kupferoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul und Jodtinctur zeigen keine Reaction auf Nigellin; Eisenchlorür fällt langsam einige weisse Flocken. Auch mit Bleiessig entsteht erst nach einiger Zeit ein pulveriger Niederschlag, ebenso mit Silberlösung ein Niederschlag von reducirtem Silber. Salpetersaures Quecksilberoxydul und Sublimat bewirken sogleich reichliche Niederschläge, Galläpfeltinctur bildet erst nach und nach einen gelben, flockigen Niederschlag. Sehr verdünnte Nigellinlösungen zeigen auf Zusatz von Alkalien oft ein sehr schönes Schillern, doch scheint dies von einer Verunreinigung herzurühren. Eine Auflösung von Nigellin in Aetzkali wird beim Erhitzen dunkelbraun und bildet einen huminähnlichen Niederschlag.

Wp.

Nigrin, eine durch ihre schwärzliche bis schwarze Farbe charakterisirte Varietät des Rutil (s. d.), welche sich durch ihren beträchtlichen, bis 14,2 Proc. betragenden Eisenoxydul-Gehalt auszeichnet<sup>1)</sup>.

Th. S.

Nigrinsäure. Eine humusartige Säure, von Löwig und Weidmann 1840 entdeckt; sie entsteht, wenn die braune alkalische Lösung von der Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Oxaläther mit Wasser zusammengebracht wird.

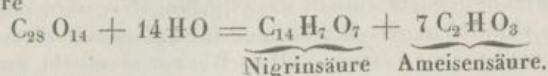
Die Nigrinsäure ist =  $\text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_7$ .

Die braune alkalische Lösung, welche durch die Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Oxaläther entsteht, enthält nach dem Abdestilliren von Kohlensäureäther eine Verbindung von Natron mit Kohlen-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. 57, S. 183.



stoff und Sauerstoff im Verhältniss von 2 Aeq. Kohlenstoff auf 1 Aeq. Wasserstoff. Beim Hinzutreten von Wasser nimmt dieses Kohlenstoffsuboxyd die Elemente von Wasser auf und zerfällt in Nigrinsäure und Ameisensäure



Zur Darstellung der Nigrinsäure wird die angegebene schwarze alkalische Lösung mit essigsauerm Bleioxyd gefällt, und das schwarze Bleisalz, in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt; die erhaltene gelbliche Lösung wird in flachen Gefäßen langsam an der Luft verdampft, wobei sie sich braun färbt, und ein schwarzes Pulver, Nigrinsäure, sich abscheidet. Der eingedampfte Rückstand hinterläßt beim Behandeln mit Wasser die Nigrinsäure, von der sich bei wiederholtem Abdampfen der braunen Lösung noch mehr bildet; der erhaltene pulverige Körper wird zuerst mit Wasser, dann getrocknet mit Aether ausgezogen, und der unlösliche Rückstand in Weingeist gelöst, welche Lösung beim Verdunsten die Nigrinsäure als ein amorphes, schwarzes Pulver zurückläßt; sie ist unlöslich in Wasser und Aether, löst sich aber leicht in Weingeist, und diese Lösung röthet schwach Lackmus.

Wird eine weingeistige Lösung der Nigrinsäure mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so entfärbt sich beim Stehen in einer gut verschlossenen Flasche die Flüssigkeit unter Abscheidung von Schwefel; die Nigrinsäure ist hiebei in einen in Wasser löslichen Körper verwandelt worden, sey es durch Abgeben von Wasserstoff, oder durch Aufnahme von Sauerstoff. Wird die entfärbte Lösung schnell an der Luft eingedampft, so entsteht zuerst ein in Wasser unlöslicher, aber in Aether löslicher Körper, und erst durch weitere Oxydation, bei wiederholtem Abdampfen an der Luft, entsteht die schwarze, in Wasser und in Aether unlösliche Nigrinsäure.

Von den nigrinsäuren Salzen ist nur das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz in Wasser löslich; die Lösungen sind im concentrirten Zustande schwarz, verdünnt braun, beim Verdunsten derselben bleiben schwarze, spröde, nicht krystallisirte Massen. Das Bleisalz  $\text{PbO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_7$  ist in Wasser unlöslich. Fe.

Nihilum album, Pompholyx, weißes Nichts, ist ein unreines Zinkoxyd, welches sich nebst der sogenannten Tutia beim Schmelzen der Zinkerze und bei der Messingbereitung an die Wände der Oefen anlegt. Es bildet eine weiße, leichte, lockere Masse und wird noch hin und wieder in Salben als äußerliches Arzneimittel angewendet. Nicht selten kommt es verfälscht vor, zuweilen enthält es sogar keine Spur Zinkoxyd. Wp.

Ninaphtas, Ninaphtes u. s. w. Die Bezeichnung des Naphtylnitrür nach Laurent. Fe.

Niobium, ein im Jahre 1844 von H. Rose <sup>1)</sup> in einem bayerischen Minerale, dem Tantalit, oder Columbit von Bodenmais entdecktes Metall, welches seitdem noch in anderen Mineralien, z. B. im ame-

<sup>1)</sup> Annalen der Physik, Bd. 63, S. 317; Bd. 69, S. 115; Bd. 71, S. 151; Bd. 74, S. 85 u. 285.



rikanischen und sibirischen Columbit, im Samarskit, und Aeschynit aufgefunden worden ist. Der Name ist von Niobe, der Tochter des Tantalus hergenommen, um damit die Aehnlichkeit des Metalls mit dem Tantal anzudeuten, mit welchem das Niobium bislang verwechselt worden war, obwohl man bereits wusste, dass der amerikanische und bayerische Columbit oder Tantalit sich im specif. Gewicht von dem finnländischen, welcher wirkliches Tantal enthält, unterscheidet. Zeichen Nb. Atomgewicht nicht bestimmt.

Das Niobium findet sich in den obigen Mineralien als Säure nebst Wolframsäure und der Säure eines anderen, auch von Rose entdeckten Metalls, des Pelopiums.

Die Darstellung des Niobiums ist von Rose in folgender Weise angegeben: Chlorniobium (s. weiter unten) wird einem Strome von trockenem Ammoniakgas ausgesetzt. Unter Absorption des letzteren nimmt es eine gelbe Farbe an und erhitzt sich. Erhöht man nun die Temperatur, so wird sogleich Chlorammonium gebildet und Niobium reducirt. Es stellt so ein schwarzes Pulver dar, welches anfängt sich in dem Waschwasser aufzuschlämmen, sobald dieses keinen Salmiak mehr aufgelöst enthält. Durch einige Tropfen Alkohol kann dies verhütet werden.

Von den Eigenschaften des Niobiums ist sonst weiter nichts bekannt, als dass es, an der Luft erhitzt, unter starkem Glühen zu weißer Niobsäure verbrennt und in allen Säuren, selbst in Königswasser, unlöslich ist. Nur von einem Gemisch aus Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure wird es unter Entwicklung von Stickstoffoxyd aufgelöst.

#### Verbindungen des Niobiums.

Von den Verbindungen des Niobiums mit anderen Elementen sind bis jetzt nur wenige untersucht.

Niobchlorid. Die Darstellung desselben geschieht auf folgende Art: die sehr fein gepulverten und geschlämmten niobhaltigen Mineralien (s. oben) werden im Platintiegel mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen. Darauf behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, wodurch die elektropositiven Metalloxyde, Eisenoxydul, Manganoxydul etc., in Verbindung mit Schwefelsäure aufgelöst werden, während die elektronegativen, Niobsäure, Pelopsäure und Wolframsäure, ungelöst zurückbleiben. Dieser Rückstand wird mit Ammoniak und Schwefelammonium übergossen. Von einer Spur Eisen, welches der Wirkung des schwefelsauren Kalis entgangen ist, schwärzt es sich, zugleich löst das Schwefelammonium etwas Schwefelzinn auf. Das schwarze Schwefeleisen zieht man mit Salzsäure aus. Der so gereinigte Rückstand der metallischen Säuren wird hierauf mit Kohle gemengt, und in einer Kugelhöhle bei höherer Temperatur mit Chlorgas behandelt, nachdem zuvor die atmosphärische Luft aus dem Apparate durch Kohlensäure vertrieben worden ist. Zuerst verflüchtigt sich rothes Wolframchlorid, dann kommt ein Sublimat, bestehend aus Pelop- und Niobchlorid. Durch Behandlung mit Wasser führt man beide in die entsprechenden Säuren über und unterwirft diese abermals dem Glühen mit Kohle in Chlorgas. Es ist schwierig, eine völlige Trennung der Chloride zu erreichen. Das gelbe, leicht schmelzbare Pelopchlorid ist zwar flüchtiger als das Niobchlorid und kann deshalb durch allmä-



liges gelindes Erhitzen von demselben abgetrieben werden, es bildet sich aber später und bei höherer Temperatur als dieses, und daher kommt es, dass das durch Erhitzen gereinigte Niobchlorid zuletzt immer wieder durch später erzeugtes Pelopchlorid verunreinigt wird.

Das mit Berücksichtigung dieser Umstände möglichst rein dargestellte Niobchlorid hat folgende Eigenschaften: es ist, wie schon die Darstellung zeigt, flüchtig. Bei der Behandlung mit vielem kochenden Wasser wird es zersetzt, indem sich Chlorwasserstoffsäure bildet und Niobsäure, dem Chlorsilber ähnlich, in weissen Flocken auscheidet. In kalter Chlorwasserstoffsäure ist es unlöslich und giebt damit keine Gallerte, wie Tantal- und Pelop-Chlorid. Fügt man Wasser hinzu, so scheidet sich Niobsäure aus, und nur ein sehr kleiner Theil derselben geht in die Flüssigkeit über. Kochende Salzsäure wirkt zwar auch nicht auflösend auf das Niobchlorid, aber bei Verdünnung mit Wasser löst sich alles auf und auch beim Kochen der Flüssigkeit scheidet sich keine Niobsäure ab. Dies geschieht erst durch Zusatz von Schwefelsäure.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Chlorniobium beim gelinden Erwärmen vollkommen klar aufgelöst. Die Auflösung trübt sich nicht durch Kochen oder beim Verdünnen mit kaltem Wasser, wohl aber, wenn sie im verdünnten Zustande gekocht wird. Hierdurch scheidet sich Niobsäure ab und zwar vollständig.

Aetzkali löst das Niobchlorid in der Kälte vollständig, kohlen-saures Kali erst beim Kochen.

Niobsäure. Die Niobsäure entsteht, wenn metallisches Niobium an der Luft erhitzt wird, oder aus dem Chlorid, wie schon angegeben ist, durch Behandlung desselben mit kochendem Wasser, im letzteren Falle als Hydrat. Nimmt man diese Behandlung gleich nach Darstellung des Chlorids vor, so erhält man sie im amorphen Zustande von voluminöser Beschaffenheit. Im krystallinischen Zustande wird sie gewonnen, entweder wenn das frisch bereitete Chlorid längere Zeit der feuchten Luft ausgesetzt ist, wobei es langsam Wasser anzieht und unter Entwicklung von Salzsäure in krystallisirte Niobsäure übergeht, die dann noch von einem Rest anhängender Salzsäure befreit werden muss, oder wenn man die amorphe Säure eine Zeitlang in die heftigste Glühhitze des Porcellanofens bringt. Merkwürdiger Weise hat die amorphe Säure eine bedeutend höheres specif. Gewicht, als die krystallinische. Bei jener ist es nämlich = 5,254 bis 5,262, bei dieser = 4,602, bei der sich allmählig an feuchter Luft bildenden krystallinischen Modification = 4,664. Demnach differiren die Dichtigkeiten um ein Achtel.

Die Niobsäure ist weifs, beim Glühen wird sie stark gelb und zeigt eine Feuerscheinung. Die gelbe Farbe verschwindet beim Erkalten wieder. Setzt man Niobsäure unter starker Erhitzung einem Strome von Wasserstoffgas aus, so wird sie zwar reducirt und nimmt eine schwarze Farbe an, allein die Reduction ist nur ganz oberflächlich, da die Schwärzung beim Glühen an der Luft sehr leicht wieder verschwindet und darnach eben keine Gewichtszunahme bemerklich ist. Besser gelingt die Reduction durch Glühen der Niobsäure im Ammoniakgas, was man an dem gebildeten Wasser erkennt.

In Schwefelwasserstoffgas erhitzt, verwandelt sich die Niobsäure, unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Schwefel, in schwarzes Schwefelniob.

Schmilzt man geglühte Niobsäure im Silbertiegel mit Kalihydrat



oder kohlen-saurem Kali zusammen, so erhält man eine klare, geschmolzene Masse, welche sich in Wasser ohne Rückstand auflöst. Diese Auflösung enthält indess kein reines niob-saures Kali; wenn kohlen-saures Kali angewendet wird, bekommt man ein krystallisirtes Doppelsalz aus kohlen-saurem und niob-saurem Kali. Anders verhält es sich mit Natron-hydrat oder kohlen-saurem Natron. Das beim Schmelzen mit diesen sich bildende niob-saure Salz ist nämlich in einem Ueberschuss derselben unlöslich. Erst wenn man durch kleine Portionen Wasser den Ueberschuss entfernt hat, bekommt man eine klare Auflösung, die sich aber durch Zusatz von Natron-hydrat oder kohlen-saurem Natron sogleich wieder trübt. Bei sehr vorsichtigem Zusatz kann man reines niob-saures Natron in schönen Krystallen erhalten. Diese sind in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter löslich. Die Auflösung kann ohne Zersetzung gekocht, ja selbst abgedampft werden. Bei einem, den Siedpunkt des Wassers nicht übersteigenden Hitzgrade lassen sich die Krystalle vom Krystallwasser befreien.

Leitet man Schwefelwasserstoffgas über rothglühendes niob-saures Natron, so wird dasselbe zwar schwarz von gebildetem Schwefelniob, aber es entsteht kein Schwefelsalz. Bei Behandlung der Masse mit Wasser löst sich Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium auf und schwarzes, krystallinisches Schwefelniob bleibt zurück. Letzteres wird nicht gebildet, wenn man der glühenden Masse einen Ueberschuss von kohlen-saurem Natron zugesetzt hat. Wasser lässt dann saures, niob-saures Natron vollkommen weiß zurück.

Eine mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuerte Auflösung von niob-saurem Natron oder Kali giebt mit Galläpfel-tinctur einen dunkel-oranien-rothen, Ferrocyankalium einen rothen Niederschlag.

Die niob-sauren Alkalien werden durch Salmiak und schwefelsaures Ammoniak gefällt. Der Niederschlag löst sich in einem Ueberschuss von Alkali wieder auf und entsteht gar nicht, wenn die Lösung zuvor alkalisch gemacht worden war. Leitet man Kohlensäure in die Auflösung der niob-sauren Alkalien, so entsteht erst nach sehr langer Zeit ein Niederschlag, der schon durch Zusatz von Wasser wieder aufgelöst wird.

Die Niob-säure lässt sich durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali leicht zu einer vollkommenen klaren Flüssigkeit auflösen, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch sehr langes Waschen lässt sich aus dieser alles schwefelsaure Kali und alle Schwefelsäure entfernen, so dass reine Niob-säure zurückbleibt.

Stellt man eine Zinkstange in eine mit etwas Salzsäure angesäuerte Auflösung von niob-saurem Alkali, so nimmt die abgeschiedene Niob-säure alsbald eine schöne blaue Farbe an, die allmählig schmutzig wird und in Braun übergeht.

Vor dem Löthrohr zeigt die Niob-säure folgendes Verhalten: in der äußeren Flamme löst sie sich im Phosphorsalz zu einem klaren, farblosen Glase auf, welches auch in der inneren Flamme so bleibt, wenn der Zusatz von Niob-säure nicht sehr bedeutend ist. Erhöht man denselben nach und nach, so erhält man in der inneren Flamme eine violette, zuletzt schön blaugefärbte Perle, die sich in der äußeren Flamme nicht farblos blasen lässt. Mit Eisenvitriol wird die Perle in der inneren Flamme tief blutroth. Von Borax wird die Niob-säure klar aufgelöst. Bei größerem Zusatz kann das Glas unklar geflattert, darnach aber wieder klar geblasen werden. Vermehrt man die Menge der Niob-säure so be-



trächtlich, dass das Glas, in der äußeren Flamme behandelt, beim Erkalten von selbst unklar wird, so nimmt es in der inneren Flamme eine violette oder bläulichgraue Farbe an.

Wp.

### Nitracrol s. Choloidinsäure Suppl.

Nitran nennt Graham ein hypothetisches Radical nach der Formel  $\text{NO}_6$ , welches, mit 1 At. Wasserstoff verbunden, die concentrirteste wasserhaltige Salpetersäure darstellt.  $\text{HO} \cdot \text{NO}_5$ , die gewöhnliche Formel der wasserhaltigen Salpetersäure, ist  $= \text{H} \cdot \text{NO}_6$ , d. h. Nitranwasserstoffsäure. — Die Verbindungen jenes Radicals heißen Nitranide.

Durch die Entdeckung der wasserfreien Salpetersäure verliert jene Hypothese ihren Werth.

Wp.

### Nitranide s. d. Art. Nitran.

### Nitranidin syn. mit Xyloidin.

Nitricum nannte Berzelius einen hypothetischen Körper, welcher, nach seiner Meinung, mit Sauerstoff verbunden den Stickstoff bildete. Diese Ansicht ist jetzt aufgegeben.

Wp.

Nitrile, Nitryle<sup>1)</sup>, sind Stickstoffverbindungen, nach der Formel  $\text{C}_n \text{H}_m \text{N}$  zusammengesetzt. Sie entstehen aus den Ammoniaksalzen oder den Amidn der Säuren,  $\text{C}_n \text{H}_m \text{O}_3$ , unter Abscheidung von 4 Aeq. oder 2 Aeq. Wasser:  $(\text{NH}_4 \text{O} \cdot \text{C}_n \text{H}_m \text{O}_3) - 4 \text{HO}$  oder  $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_n \text{H}_m \text{O}_2) - 2 \text{HO} = \text{C}_n \text{H}_m \text{N}$ . Die Abscheidung des Wassers erfolgt zuweilen durch bloßes Erhitzen des Ammoniaksalzes für sich (Benzonitril, Cuminonitril), theils erst beim Behandeln der Salze oder der Amide mit wasserfreier Phosphorsäure (Acetonitril), oder wenn die Dämpfe der genannten Verbindungen über glühenden Kalk oder Baryt geleitet werden.

Identisch mit den Nitrilen, welche aus den Ammoniaksalzen der Säuren ( $\text{C}_n \text{H}_m \text{O}_3$ ) erhalten werden, sind die Cyanverbindungen der Aetherradiale ( $\text{C}_{n-2} \text{H}_m$ ), welche 2 Aeq. Kohlenstoff weniger enthalten als die Säuren der Ammoniaksalze; so ist das Acetonitril ( $\text{C}_4 \text{H}_3 \text{N}$ ) identisch mit dem Cyanmethyl ( $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{Cy}$ ). Hiernach entstehen die Nitrile also auch durch Verbindung von Cyan mit den Aetherradicalen, so bei der Destillation von einem ätherschwefelsaurem Kali mit Cyankalium.

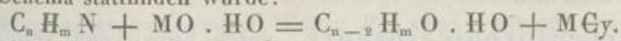
Bis jetzt kennen wir nur Nitrile der Säuren  $\text{C}_n \text{H}_m \text{O}_3$ .

Die Nitrile sind flüchtige Körper, ihr Siedepunkt liegt um 49° bis 50° niedriger als der der Säuren, woraus sie entstanden sind. Sie zerfallen bei Einwirkung starker Basen oder Säuren, unter Aufnahme der Elemente des Wassers, in Ammoniak und die Säure  $\text{C}_n \text{H}_m \text{O}_3$ ; die Producte sind dieselben, ob das Nitril aus dem Ammoniaksalz der Säure selbst, oder aus dem Aetherradical ( $\text{C}_{n-2} \text{H}_m$ ) durch Vereinigung mit Cyan gebildet ist. Der Benzonitril ( $\text{C}_{14} \text{H}_5 \text{N}$ ) zerfällt in Benzoësäure ( $\text{C}_{14} \text{H}_3 \text{O}_3$ ) und Ammoniak; das Acetonitril oder Cyanmethyl ( $\text{C}_4 \text{H}_3 \text{N}$ ) giebt Essigsäure ( $\text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_3$ ) und Ammoniak; das Cyanamyl (Capronitril) giebt Capronsäure ( $\text{C}_{12} \text{H}_{11} \text{O}_3$ ) und Ammoniak. Es ist noch ungewiss, ob es gelingen wird, wie Dumas glaubte, bei dieser Zersetzung der Nitrile durch eine Base, auf der einen Seite ein Cyanmetall, auf der ande-

<sup>1)</sup> m ist hier zuweilen n — 1, kann jedoch auch einen anderen Werth haben.



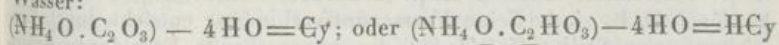
ren Seite einen Alkohol zu erhalten, eine Zersetzung, die nach folgendem Schema stattfinden würde:



Nitril. Metalloxyhydrat. Alkohol. Cyanmetall.

Kalium zersetzt die meisten Nitrile unter Bindung von Cyankalium und Abscheidung von Aethyl, Methyl u. s. w., welche letztere aber häufig in Wasserstoff und Kohlenwasserstoff zerfallen.

Das Benzonitril wird nicht leicht durch Kalium zersetzt. Schwefelwasserstoff verbindet sich mit einigen Nitrilen; die Verbindungen sind in der Zusammensetzung analog den Amidn, in denen aber der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. — Dem Verhalten nach, so wie nach der Entstehung, sind Cyan und Cyanwasserstoff die Anfangsglieder der Reihe der Nitrile, sie entstehen durch Zersetzung von oxalsaurem oder Ameisensaurem Ammoniak in der Hitze, unter Abscheidung von 4 Aeq. Wasser:

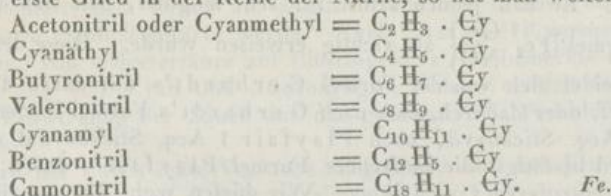


Oxals. Ammoniak.

Ameisens. Ammoniak.

Dem Verhalten wie der Entstehung nach, muss man aber auch die Nitrile als Cyanverbindungen betrachten, worauf Frankland, Kolbe und Dumas aufmerksam gemacht haben. Hierfür spricht die Identität des aus essigsäurem Ammoniak dargestellten Acetonitrils ( $C_2 H_3 N$ ) mit dem Cyanmethyl ( $C_2 H_3 \text{Cy}$ ), das Zerfallen des Cyanäthyls ( $C_4 H_5 \text{Cy}$ ) in Propionsäure ( $C_6 H_5 O_3$ ) und Ammoniak, des Cyanamyls ( $C_{10} H_{11} \text{Cy}$ ) in Capronsäure ( $C_{12} H_{11} O_3$ ) und Ammoniak. Diesem Verhalten nach betrachtet Kolbe weiter die Säuren  $C_n H_m O_3$  (die fetten Säuren, die Benzoësäure, Cuminsäure u. s. w.) als die Oxyde kohlenstoffgepaarter Radicale von der allgemeinen Formel:  $(C_{n-2} H_m)^{\wedge} C_2$ .

Betrachtet man die Nitrile als Cyanverbindungen, und Cyanwasserstoff als das erste Glied in der Reihe der Nitrile, so hat man weiter:



Nitrobenzid s. Benzol, Abkömmlinge.

Nitrobenzinsäure s. Benzoësäure, Substitutionsproducte.

Nitrobenzol, -phenylsäure, -salicylsäure etc.

<sup>1)</sup>Literatur. Fehling: Annal. der Chem. u. Pharm. XLIX, S. 91; Pharm. Centralbl. 1844, S. 135. — Frankland und Kolbe: Annal. der Chem. u. Pharm. LXV, S. 288; Journ. für prakt. Chem. XLVI, S. 301; Pharm. Centralbl. 1847, S. 810; Phylotoph. Magaz. [3] XXXI, p. 266; Chem. society Mem. III, p. 386; Journ. de Pharmacie, et de Chim. [3] XIV, p. 294. — Dumas: Compt. rend. de l'acad. XXV, p. 283, 442, 473, 656; Pharm. Centralbl. 1847, S. 813, 824; und 1848, S. 121; Annal. der Chem. u. Pharm. LXIV, S. 332. — Cahours: Compt. rend. de l'acad. XXVII, p. 239; Journ. für prakt. Chem. XLV, S. 354; Pharm. Centralbl. 1848, S. 780. — Brazier u. Gossleth: Annal. der Chem. u. Pharm. LXXV, S. 250; Pharm. Centralbl. 1851, S. 289.

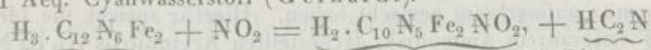


s. unter Benzol, Phenylsäure, Salicylsäure, Substitutionsproducte derselben.

Nitrochloroniceinsäure, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Chloroniceinsäure entstandene Nitrosäure (s. unter Niceinsäure; Chloroniceinsäure, Verwandlungen durch Salpetersäure).

Nitrochloronicein entsteht bei der Behandlung von Chloronicein (s. unter Niceinsäure; Chloroniceinsäure, Verwandlungen durch Baryt) mit Salpetersäure.

Nitroferrocyanide. Nitroprusside<sup>1)</sup>. Diese Verbindungen sind zuerst von Playfair 1849 rein dargestellt worden. Das in denselben enthaltene gemeinschaftliche Radical ist höchst wahrscheinlich, nach Gerhardt,  $\text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_2$ ; es verbindet sich mit 2 Aeq. Wasserstoff oder 2 Aeq. Metall, so dass die Verbindungen  $\text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_2 \text{R}_2$  sind. Seine Wasserstoffverbindung entsteht durch Einwirkung von Stickstoffoxyd auf die entsprechende Ferridcyanverbindung und zwar, indem 1 Aeq. Ferridcyanwasserstoff sich mit 1 Aeq. Stickoxyd zerlegt, unter Bildung von 1 Aeq. Nitroferrocyanwasserstoff und 1 Aeq. Cyanwasserstoff (Gerhardt).



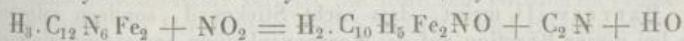
Ferridcyanwasserstoff. Nitroferrocyanwasserstoff. Blausäure.

Playfair hatte für das Nitroferrocyan die weniger wahrscheinliche Formel:  $\text{Fe}_5 \text{Cy}_{12} \text{N}_3 \text{O}_3 + 5\text{R}$  gegeben, und glaubte diese Verbindungen betrachten zu können als Ferrocyanide enthaltend, in welchen der fünfte Theil des Cyans durch Stickoxydul ersetzt ist:  $\left( \text{Fe}_5 \begin{matrix} \text{Cy}_{12} \\ (\text{NO})_3 \end{matrix} \right)$ . Diese Formel stimmte nach seiner Ansicht am besten mit seinen Analysen. Er hält jedoch selbst für sehr möglich, dass sich die einfachere Formel  $\left( \text{Fe}_2 \begin{matrix} \text{Cy}_5 \\ \text{NO} \end{matrix} \right)$  als richtig erweisen würde. Diese letztere unterscheidet sich von der Formel Gerhardt's nur durch 1 Aeq. Sauerstoff, oder dadurch, dass nach Gerhardt's Formel in der Verbindung 1 Aeq. Stickoxyd, nach Playfair 1 Aeq. Stickoxydul enthalten ist. Kyd bestätigte die einfachere Formel Playfair's durch eine Analyse des Nitroferrocyanatriums. Wir dürfen wohl die ursprüngliche Formel Playfair's, als wenig wahrscheinlich, bei Seite lassen, dann haben wir für Nitroferrocyan:  $\text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}$  (Playfair und Kyd) oder:  $\text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_2$  (Gerhardt). Welche von diesen beiden Formeln die richtige ist, geht aus dem vorhandenen Analysen nicht unzweifelhaft hervor, da die Verbindungen mehr oder weniger leicht sich zersetzen und man daher nicht sicher ist, dass sie ganz frei von fremden Beimengungen sind.

<sup>1)</sup> Literatur. Playfair: Philosoph. Transactions 1849, II, p. 477. Philosoph. Magazine [3], XXXVI, p. 197, 271, 348. Annalen der Chemie u. Pharm. LXXIV, S. 317. Journ. für prakt. Chem. I, S. 36. Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849, S. 292. Laurent et Gerhardt's Compt. rend. 1850, p. 170 u. 262. — Gerhardt: Laurent et Gerhardt's Compt. rend. 1850, p. 147. Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849, S. 300. — Kyd: Annalen der Chemie und Pharm. LXXIV, S. 340. Philosoph. Magazin XXXVII, S. 289. — Journal für prakt. Chem. LI, S. 315. Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850, S. 359. — Barreswil: Journ. de pharm. et de Chimie [3] XVII, p. 441. Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1850, S. 359.



Doch stimmt die Gerhardt'sche Formel besser mit den vorhandenen Analysen als die zweite; ist sie die richtige, so muss sich Blausäure neben Nitroferrocyanwasserstoff bilden; Playfair hat nur die Bildung von Cyan, Cyansäure und Stickgas bemerkt, das müssten dann secundäre Zersetzungsproducte seyn. Wäre die zweite Formel von Playfair und Kyd die richtige, so müsste sich aus Ferridecyanwasserstoff und Stickoxyd nur Nitroferrocyanwasserstoff, Cyan und Wasser bilden:



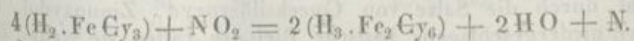
Ferridecyanwasserstoff. Nitroferrocyanwasserstoff.

Weitere Untersuchungen, besonders über die Zerlegungsproducte, müssen erst die Formel unzweifelhaft feststellen. Da die Gerhardt'sche Formel den vorhandenen Analysen am besten entspricht, so stellen wir dieselbe als die wahrscheinlichere voran.

Dass Salpetersäure verändernd auf Ferrocyanverbindungen einwirkt, war schon früher bemerkt worden; Thomson beobachtete zuerst, dass gelbes Blutlaugensalz, mit überschüssiger Salpetersäure erhitzt, dasselbe zerlege unter Entwicklung von Stickstoff, Stickoxyd, Kohlensäure und Cyan, während die rückständige Lösung ein Eisenoxydsalz und salpetersaures Kali enthält. Döbereiner gab an, dass Blutlaugensalz, mit nicht zu starker Salpetersäure erhitzt, vor der vollständigen Zersetzung eine kaffeebraune Flüssigkeit gebe, die Eisenoxydsalze blau fälle. — L. Gmelin studirte die Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyankalium näher; er fand, dass die unter Entwicklung von Cyan und Kohlensäure sich bildende dunkelbraune Lösung neben Salpeter einen eigenthümlichen, beim Verdampfen als braunes Extract zurückbleibenden Körper enthält; er bemerkte, dass die Lösung, mit Alkali neutralisirt, nach dem Absetzen des Eisenoxydhydrats, durch ein Schwefelalkalimetall eine prächtige Purpurfarbe, die später in Blau übergeht, bekommt; dass ferner die alkalische Flüssigkeit auch durch schwellige Säure röthlich gefärbt werde. Auch Campbell versuchte die Einwirkung von Salpetersäure auf Blutlaugensalz, er bemerkte nur die Entwicklung von Cyan und Stickoxydgas; Smee endlich fand, dass bei der Einwirkung der Säure auf das genannte Salz Ferridecyankalium entstehe.

Playfair hat durch seine Versuche dargethan, dass bei Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyankalium in der Wärme sich im Anfang neben Cyan und Kohlensäure auch Stickoxydgas bildet, dass später aber nur die beiden ersten Gase sich entwickeln. Stickoxydgas wirkt auf Ferrocyankalium oder ähnliche Ferrocyanverbindungen nicht ein, wenn nicht vorher eine Säure zugesetzt ist, welche die Base aufnimmt und freie Ferrocyanwasserstoffsäure erzeugt, die dann von Stickoxyd leicht zersetzt wird. Auch von Cyankalium wird das Stickoxydgas aufgenommen, es bildet sich eine rothe Lösung, welche nach Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul eine Ferrocyanverbindung giebt, die mit löslichen Schwefelmetallen eine prächtige Purpurfarbe annimmt.

Wird Stickoxydgas in eine Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure geleitet, so entsteht zuerst, unter Entwicklung von Stickstoff, Ferridecyanwasserstoff:



Ferrocyanwasserstoff. Ferridecyanwasserstoff.



Diese Lösung fällt die Eisenoxydulsalze blau und färbt die Eisenoxydsalze, ohne sie zu fällen. Wird weiter Stickoxyd in diese Lösung geleitet, so nimmt die Flüssigkeit eine röthliche Färbung an, der Niederschlag mit Eisenoxydulsalzen ist weniger intensiv blau und zuletzt nur hellröthlich (lachsfarben); die mit Alkali neutralisirte Flüssigkeit enthält dann salpetersaures Salz und Nitroferrocyanmetall. Wie das Stickoxyd die Ferridcyanwasserstoffsäure zersetzt, ist früher besprochen. Barreswill meint, dass nicht Stickoxyd, sondern salpetrige Säure bei dieser Reaction auf das Ferrocyankalium zersetzend einwirke.

Die vortheilhafteste Methode der Darstellung ist immer durch Einwirkung von überschüssiger Salpetersäure auf Ferrocyankalium. Käufliche Salpetersäure wird mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, und von dieser Säure dann so viel, als zur Sättigung von 63 Theilen trockenem kohlsaurem Natron erforderlich ist, auf einmal zu 100 Thln. gepulvertem krystallisirten Blutlaugensalz gegossen (dies entspricht 5 Aeq. Säure auf 2 Aeq. Salz). Die Mischung nimmt ein milchiges Ansehen an, erwärmt sich und muss deshalb sorgfältig abgekühlt werden; das Salz löst sich mit kaffeebrauner Farbe auf und es findet eine reichliche Gasentwicklung Statt von Cyan und Kohlensäure, zuerst auch von Stickoxyd. Sobald das Salz gelöst ist, wird die Flüssigkeit im Wasserbade erwärmt, bis sie mit Eisenvitriol einen dunkelgrünen oder bläulichen Niederschlag giebt. Man lässt sie sodann langsam erkalten; dabei krystallisirt salpetersaures Kali, mit Oxamid gemengt, aus. Die kaffeebraune Mutterlauge wird mit kohlsaurem Natron gesättigt und dann gekocht, wobei ein grünlicher oder braun gefärbter Niederschlag sich abscheidet; das Filtrat ist rubinroth und enthält jetzt salpetersaures Natron neben Nitroferrocyanatrium, die sich durch Krystallisiren trennen lassen.

Statt mit kohlsaurem Natron kann die Flüssigkeit mit kohlsaurem Kali gesättigt werden, wenn man das Kalisalz darstellen will, was aber weniger gut krystallisirt. Kaustische Alkalien zum Sättigen anzuwenden, ist unzuweckmäfsig, weil ein Ueberschuss derselben beim Kochen zersetzend auf das Nitroferrocyanatrium einwirkt. Auch weniger als 5 Aeq. Salpetersäure (auf 2 Aeq. Ferrocyankalium) bewirken die angegebene Zersetzung, selbst bei 1 Aeq. Salpetersäure erhält man noch Nitroferrocyanmetall, und sogar mehr als  $\frac{1}{5}$  von dem, was bei Anwendung von 5 Aeq. Salpetersäure sich bildet; die absolut grösste Ausbeute in Bezug auf das verwendete Blutlaugensalz erhält man jedoch bei Anwendung von 5 Aeq. Säure.

Bei Anwendung der gröfseren Menge Säure bildet sich viel mehr Kohlensäure, aber weniger Oxamid, als wenn weniger Säure genommen wird.

Wie aus dem Ferrocyankalium, wird auch aus dem Ferridcyankalium durch Einwirkung von Salpetersäure Nitroferrocyan gebildet.

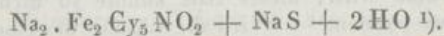
Die Eigenschaften des Nitroferrocyan sind sehr charakterisch, und diese Verbindungen daher leicht zu erkennen; die Verbindungen des Radicals mit Kalium, Natrium, Ammonium, Baryum und Calcium sind rubinroth und mit dunkelrother Farbe in Wasser löslich; diese Lösungen werden durch Alkohol nicht gefällt, die wässerigen Lösungen werden nicht durch die Salze von Quecksilberoxyd, Zinnoxidul, oder Eisenoxyd niedergeschlagen; basische Bleisalze fällen sie weifs, Zinkoxyd- und Eisenoxydulsalze röthlich weifs, Kobaltoxydulsalz fleisch-



farbig, Nickeloxydulsalz schmutzig weifs und Kupferoxydsalz hellgrün.

Einige Nitroferrocyanverbindungen sind sehr beständig, ihre Lösungen werden weder an der Luft, noch bei Einwirkung von Wärme zersetzt, andere sind viel zersetzbarer; die Lösungen der Nitroferrocyanide von Ammonium, Baryum oder Calcium zersetzen sich langsam schon in der Kälte, schnell in der Wärme, wobei die Zersetzungsproducte zum Theil von dem noch unzersetztem Salz in Lösung erhalten werden.

Schwefelwasserstoff zersetzt die löslichen Nitroferrocyanide unter Abscheidung von Berlinerblau und Schwefel, und Bildung einer eigenthümlichen Schwefelverbindung. Auf Zusatz eines löslichen Schwefelmetalls erhalten die gelösten Salze eine prächtige Purpurfarbe, welche sie leicht, selbst in geringer Menge, erkennen lässt, da die Färbung auch in grosser Verdünnung noch sichtbar ist. Durch diese intensive Färbung sind die Nitroferrocyanide das empfindlichste Reagens zur Erkennung selbst geringer Mengen von löslichen Schwefelmetallen; doch verschwindet die Purpurfarbe bald, da die Verbindung, die dieser Farbe angehört, sehr unbeständig ist. Man kann dieselbe in fester Form erhalten, wenn eine concentrirte wässrige Lösung von Nitroferrocyanium mit dem 5 bis 6fachen Volum Alkohol versetzt und mit einer weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelnatrium gefällt wird. Es scheiden sich am Boden der Lösung ölartige Tropfen ab; diese werden einige Mal mit Alkohol abgewaschen und dann im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. In diesem Zustande ist die Masse, wenn unzersetzt, schön blau; beim Trocknen in der Wärme zersetzt der Körper sich jedesmal, zuweilen selbst auch beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur; die zersetzte Masse ist ein schmutziggrünes Pulver; die unzersetzte blaue Masse löst sich mit blauer Färbung in Wasser. Diese Verbindung enthält  $\text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_4 \text{S Na}_3 \text{H}_2$ , danach kann man sie wohl ansehen als eine Verbindung von 1 Aeq. Nitroferrocyanium mit Schwefelnatrium und 2 Aeq. Wasser:



Da, nach Gregory's, Beobachtung Schwefelstickstoff durch ätzende Alkalien vorübergehend amethystartig gefärbt wird, so könnte hiernach die Schwefelverbindung möglicherweise den Schwefel als Schwefelstickstoff enthalten, und wäre dann:  $\text{Na}_2 \cdot \text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NSO} + \text{NaO} + 2 \text{HO}$  (Playfair).

Die schön gefärbte Lösung dieser Verbindung wird durch Eisenoxydulsalze prächtig purpurfarben gefällt, der Niederschlag zersetzt sich aber beim Auswaschen; Bleisalze fällen die Lösung der Natriumverbindung bräunlichgelb, Kupfersalze braun, die Niederschläge sind schon Zersetzungsproducte.

1) Diese Formel passt auf die gefundenen Zahlen besser, als die Formel von Playfair mit  $\text{Fe}_5$ , oder die von Kyd (mit  $\text{NO}$  statt  $\text{NO}_2$ ), die obige Formel giebt:

	Berechnet:	Gefunden:
$\text{Fe}_2$	17,6	16,8
$\text{C}_{10}$	18,8	17,0 bis 17,5
$\text{N}_6$	26,3	
$\text{Na}_3$	21,6	21,3 bis 23,8
$\text{S}$	5,0	5,5 bis 5,9
$\text{H}_2$	0,6	0,7 bis 0,8
$\text{O}_4$	10,1	
	100,0	



Die wässrige Lösung des Nitroferrocyan-Schwefelnatriums färbt sich bald roth, es fällt dann Eisenoxydhydrat und Schwefel nieder, und die entfärbte Flüssigkeit enthält Ferrocyanatrium, Schwefelcyannatrium und salpetrigsaures Natron, zugleich entsteht Ammoniak, Blausäure und etwas Stickstoffgas; die in der Kälte langsam stattfindende Zersetzung geht beim Kochen augenblicklich vor sich.

Kaustisches Kali oder Natron zersetzt das Nitroferrocyanid, die Lösung wird orange und enthält ein basisches, leicht zerlegbares Nitroferrocyanid; sie zersetzt sich beim Kochen vollständig unter Bildung von Ferrocyanmetall, salpetrigsaurem Alkali und Stickstoff.

Ammoniak zersetzt auch die neutralen Nitroferrocyanide schon in der Kälte, dabei bildet sich eine schwarze, unlösliche Verbindung und Stickgas entweicht.

Berlinerblau löst sich in manchen Nitroprussidsalzen mit blauer Farbe; im Ueberschuss entzieht es den Lösungen einen Theil des gelösten Salzes; durch Kochen mit Wasser wird dieses Salz ihm wieder entzogen.

Schweflige Säure, die schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze zeigen keine merkliche Reaction auf die Nitroprusside; auch ein Strom von Chlorgas scheint die Lösungen nicht zu verändern; concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie jedoch vollständig, es zeigt sich dabei während der Einwirkung die purpurne Färbung, wie sie durch Schwefelalkalimetalle hervorgebracht wird.

Nitroferrocyanammonium:  $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_2 + 5 \text{ aq.}$   
Die Ammoniumverbindung wird durch Versetzen des Nitroferrocyan-eisens mit Ammoniak erhalten, es scheidet sich Eisenoxyd ab und etwas Stickstoff entweicht; die rothe Lösung giebt beim Abdampfen unter der Luftpumpe ein schwierig krystallisirbares Salz, wahrscheinlich Nitroferrocyanammonium, das auch getrocknet in der Wärme sich leicht zersetzt und blau wird; dieses Salz konnte so nicht rein genug zur Analyse erhalten werden. — Wird die Lösung desselben erhitzt, so scheidet sich etwas Berlinerblau ab und aus dem Filtrat erhält man beim Abdampfen dunkelrothe, schwarz scheinende, rhombische Krystalle ( $\infty \text{ P} \cdot \infty \text{ P} \infty \cdot \text{P} \infty \cdot \text{O P}$ ; die Neigung von  $\infty \text{ P} : \infty \text{ P} = 91^\circ 56'$ ;  $\text{P} \infty : \text{P} \infty$  im makrodiagonalen Hauptschnitt  $= 69^\circ 45'$ ). Das Salz ist leicht in Wasser löslich und selbst etwas zerfließlich, es verliert im Wasserbade 5 Aeq. oder 15 bis 16 Proc. Wasser (auch Ammoniak?).

Nitroferrocyanbaryum:  $\text{Ba}_2 \cdot \text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_2 + 4 \text{ HO} + 8 \text{ aq.}$   
(Gerhardt);  $\text{Ba}_5 \cdot \text{Fe}_5 \text{Cy}_{12} (\text{NO})_3 + 15 \text{ HO} + 20 \text{ aq.}$  (Playfair). Zur Darstellung des Salzes wird Nitroferrocyankupferlösung durch kaustischen Baryt gefällt, so aber, dass ein Ueberschuss des letzteren vermieden wird. Aus dem dunkelrothen Filtrat krystallisiren beim Verdampfen im Vacuum dunkelrothe quadratische Krystalle ( $\text{P} \cdot \text{O P} \cdot \infty \text{ P} \infty$ ;  $\text{P} : \text{P}$  in den Endkanten  $= 120^\circ 30'$ ;  $\text{P} : \text{O P} = 135^\circ 25'$ ). Das Salz verliert bei  $100^\circ$  8 Aeq. oder 15 Proc. Wasser, ist in Wasser löslich, aber nicht zerfließlich; die wässrige Lösung wird beim Kochen zersetzt unter Bildung eines braunen, eisenoxydähnlichen, barythaltigen Niederschlags; das Filtrat von diesem Niederschlag giebt beim Abdampfen Krystalle von gleicher Form wie das normale Barytsalz, aber von verschiedener und unter sich wechselnder Zusammensetzung.

Nitroferrocyan-eisen:  $\text{Fe}_2 \cdot \text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_2 + 2 \text{ HO} + 8 \text{ aq.}$ ;  
 $\text{Fe}_5 \cdot \text{Fe}_5 \text{Cy}_{12} (\text{NO})_3 + 8 \text{ HO} + 20 \text{ aq.}$  Dieses unlösliche Salz scheidet



det sich ab, wenn ein lösliches Nitroferrocyanmetall mit schwefelsaurem Eisenoxydul gefällt wird; der Niederschlag entsteht in verdünnten Lösungen erst allmählig, ist in reinem Wasser fast ganz unlöslich, in Wasser, welches freie Säuren enthält, löst es sich; kaustische Alkalien zersetzen das Salz und bilden wieder lösliches Nitroferrocyanmetall. Bei 100° verliert das Salz 20 bis 21 Proc. Wasser, entsprechend 8 Aequivalenten.

Nitroferrocyankalium:  $K_2 \cdot Fe_2 Cy_5 NO_2 + HO + 4 aq.$   
 $Fe_5 \cdot Fe_5 Cy_{12} (NO)_3 + 3HO + 12 aq.$  Das Nitroprussidkalium kann direct aus der Flüssigkeit, die durch Kochen von Salpetersäure mit Ferrocyankalium erhalten ist, durch Sättigen mit kohlensaurem Kali und Umkrystallisiren erhalten werden; reiner erhält man es, wenn Nitroferrocyankupfer mit kaustischem Kali zersetzt wird, so dass noch ein kleiner Theil des Kupfersalzes unzerlegt bleibt. Das Salz ist sehr leicht in Wasser löslich und schwierig krystallisirbar, es scheidet sich leicht amorph aus. Die dunkelrothen Krystalle gehören dem monoklinometrischen System an, mit vorherrschenden Flächen  $\infty P.(\infty P \infty)$ . —  $P.$  —  $P \infty \cdot (\frac{1}{2} P \infty)$ ;  $\infty P.(\infty P \infty) = 130^\circ 14'$ ; —  $P.(\infty P \infty) = 125^\circ 55'$ ; —  $P \infty$  zur Hauptachse =  $57^\circ 56'$ . — Das rothe, etwas zerfließliche Salz wird am Licht grünlich; es löst sich bei  $+ 16^\circ$  in seinem gleichen Gewicht Wasser; die Lösung zersetzt sich beim längeren Aufbewahren unter Abscheidung von Berlinerblau; die frische Lösung wird durch Wasserstoff, Chlor oder schweflige Säure weder in der Kälte, noch in der Wärme verändert. Bei 100° verliert das krystallisirte Salz 12 Procent Wasser = 4 Aequivalenten.

Basisches Nitroferrocyankalium:  $K_2 \cdot Fe_2 Cy_5 NO_2 + 2(KO.HO)$ ; oder nach Playfair:  $K_5 \cdot Fe_5 Cy_{12} (NO)_3 + 4(KO.HO) + 4 HO$ , entsteht bei Einwirkung von freiem kaustischen Kali auf das neutrale Salz. Zu seiner Darstellung wird eine concentrirte wässrige Lösung von Nitroferrocyankalium mit dem doppelten Volum Alkohol gemengt und dann mit Kalilauge versetzt; es fällt ein gelber, flockiger Niederschlag, der nach dem Abfiltriren mit Alkohol abgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet wird. Die so dargestellte basische Verbindung ist nie ganz frei von neutralem Nitroferrocyankalium oder von anhängendem kaustischen Kali, welches sich nicht vollständig durch Auswaschen entfernen lässt.

Das Nitroferrocyankalium-Kali ist ein hellgelber, etwas krystallinischer Körper, leicht löslich in Wasser, die Lösung reagirt stark alkalisch; in Alkohol löst es sich wenig. Die wässrige Lösung des Salzes fällt Bleisalze hellgelb, Eisensalze gelblich braun und Kupfersalze braun. Säuren entziehen der Verbindung das Kalihydrat und bilden neutrales Nitroferrocyankalium. Durch Kochen wird die wässrige, alkalische Lösung vollständig zerlegt, es bildet sich Ferrocyankalium, salpetrigsaures Kali neben Spuren von oxalsaurem Kali(?), Stickstoffgas entweicht und Eisenoxyd scheidet sich ab. Selbst beim Verdunsten der Lösung im luftleeren Raum über Schwefelsäure zersetzt sie sich, unter Ausscheidung von Eisenoxyd und Entweichung eines Gases, welches die Schwefelsäure roth färbt.

Beim Erhitzen des trockenen basischen Salzes in einer Glasröhre bildet sich Stickgas und Ammoniakgas, während ein schwarzer Rück-



stand bleibt, dessen wässerige Lösung alkalisch ist und Ferrocyanium enthält.

Nitroferrocyanalcium:  $\text{Ca}_2 \cdot \text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_2 \cdot 2 \text{HO} + 6 \text{aq.}$ ;  $\text{Ca}_5 \cdot \text{Fe}_5 \text{Cy}_{12} (\text{NO})_3 \cdot 5 \text{HO} + 15 \text{aq.}$  Das Salz wird durch Zersetzung des Eisen- oder Kupfersalzes mit Kalkmilch dargestellt, wobei aber ein kleiner Ueberschuss der Eisen- oder Kupferverbindung bleiben muss; die rothe Flüssigkeit setzt auch beim langsamen Verdampfen etwas Berlinerblau ab; bei hinlänglicher Concentration bilden sich dunkelrothe, glänzende monoklinometrische Krystalle:  $\infty \text{P} \cdot \infty \text{P} \cdot \infty \text{OP}$ ; die Neigung von  $\infty \text{P} \cdot \infty \text{OP} = 82^\circ$ ;  $\infty \text{P} \cdot \infty \text{P}$  im orthodiagonalen Hauptschnitt = (annähernd)  $140^\circ$ .

Das Salz ist wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht leicht rein zu erhalten; es verliert bei  $100^\circ$  6 Aequivalente, oder nahe 18 Procent Wasser; ist sehr leicht in Wasser löslich.

Nitroferrocyankupfer:  $\text{Cu}_2 \cdot \text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_2 + 4 \text{aq.}$ ;  $\text{Cu}_5 \cdot \text{Fe}_5 \text{Cy}_{12} (\text{NO})_3 + \text{HO} + 10 \text{aq.}$  Dieses Salz wird durch Fällen von Nitroferrocyanatrium mit einem gelösten Kupferoxydsalz erhalten; es ist ein hellgrünlicher, im Licht schiefergrau werdender Niederschlag, der sich gut auswaschen lässt, da er in kaltem Wasser, wie in Alkohol unlöslich ist, auch in heissem Wasser ist er kaum löslich; durch kaustisches Alkali wird er zersetzt, unter Abscheidung von Kupferoxyd und Bildung eines löslichen Nitroferrocyanmetalls. Das Salz verliert bei  $100^\circ$  11 Proc., d. i. 4 Aeq. Wasser.

Nitroferrocyanatrium:  $\text{Na}_2 \cdot \text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_2 + 4 \text{HO}$ ;  $\text{Na}_5 \cdot \text{Fe}_5 \text{Cy}_{12} (\text{NO})_3 + 10 \text{HO}$ . Das Nitroferrocyanatrium kann durch Zersetzung der Kupfer- oder Eisenverbindung mittelst kaustischen Natrons erhalten werden; es wird zweckmäfsig dargestellt durch Sättigen der mit Salpetersäure und aus Blutlaugensalz erhaltenen braunen Lösung mit kohlen-saurem Natron; die Lösung enthält dann salpetersaures Natron neben Nitroferrocyanatrium; wird sie auf dem Sandbad eingedampft, so scheiden sich beim Abdampfen rothe, prismatische Krystalle aus, welche sogleich von der warmen Lösung getrennt, in warmem Wasser gelöst und durch Abkühlen krystallisirt werden. Da die Natriumverbindung gut krystallisirt und leichter als ein anderes der Nitroferrocyanide, so kann man es von salpetersauren Salzen vollständig reinigen; man stellt daher aus der ursprünglichen salpetersauren Lösung zweckmäfsig zuerst das Nitroferrocyanatrium dar, um daraus weiter, durch Zersetzung mittelst doppelter Wahlverwandtschaft, die anderen Verbindungen zu erhalten.

Dieses Salz krystallisirt in rubinrothen, monoklinometrischen Prismen, mit vorherrschenden Flächen  $\infty \text{P} \cdot \infty \text{P} \cdot \infty \text{P} \cdot \infty \text{P}$ . Die Neigung von  $\infty \text{P} \cdot \infty \text{P} = 105^\circ 17'$ ;  $\text{P} \cdot \text{P}$  im brachydiagonalen Hauptschnitt =  $136^\circ 32'$ ;  $\text{P} \cdot \text{P}$  im makrodiagonalen Hauptschnitt =  $124^\circ 52'$ .

Das Salz sieht dem aus alkalischer Lösung krystallisirten Ferridcyanium ähnlich; es ist luftbeständig; bei  $+ 16^\circ$  löst es sich in  $2\frac{1}{2}$  Theilen Wasser, in der Siedhitze ist es löslicher; es scheint bei einer dazwischen liegenden Temperatur weniger löslich zu seyn, da es beim Verdampfen auf dem Sandbade in der Wärme leicht krystallisirt, während es beim Abkühlen der siedenden Lösung weniger Neigung zur Krystallisation zeigt. Das lufttrockene Salz verändert sein Gewicht bei  $100^\circ$  nicht.



Nitroferrocyan Silber:  $\text{Ag}_2 \cdot \text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_2 + \text{aq.}$ ;  $\text{Ag}_5 \cdot \text{Fe}_5 \text{Cy}_{12} (\text{NO})_3 + 2 \text{aq.}$  (Playfair). Das Silbersalz wird erhalten durch Fällen einer löslichen Nitroferrocyanverbindung mit salpetersaurem Silberoxyd, der Niederschlag ist, getrocknet, fleischfarben, verliert über  $100^\circ$  1 Aeq. Wasser. Es ist in Wasser, Alkohol und Salpetersäure unlöslich, löst sich aber in Ammoniak; aus dieser Lösung krystallisirt Nitroferrocyan-Silber-Ammoniak in weissen Krystallen, die in Wasser unlöslich sind, aber von demselben zersetzt werden in Ammoniak und unlösliches Nitroferrocyan Silber. Durch Kochen mit Ammoniak wird die Silberverbindung vollständig umgewandelt, auch die fixen, kaustischen Alkalien zersetzen es unter Abscheidung von Silberoxyd und Bildung löslicher Nitroferrocyaniden. Salzsäure zerlegt sich mit der Silberverbindung in Chlorsilber und Nitroferrocyanwasserstoff.

Nitroferrocyanwasserstoff:  $\text{H}_2 \cdot \text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_2 + 2 \text{HO.}$ ;  $\text{H}_5 \cdot \text{Fe}_5 \text{Cy}_{12} (\text{NO})_3 + 6 \text{HO}$  (Playfair). Die freie Säure wird durch vorsichtiges Zersetzen der Silberverbindung mit Salzsäure, oder der Baryumverbindung mit Schwefelsäure erhalten; die rothe, stark saure Lösung wird im Vacuum über Schwefelsäure verdampft, wobei man dunkelrothe Krystalle erhält. Die trockene Säure verändert sich bei  $100^\circ$  nicht, verliert etwas Wasser, wahrscheinlich nur hygroskopisches, ist sehr zerfließlich, und in Wasser, wie in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösung zersetzt sich bald schon in der Kälte unter Entwicklung von Blausäure und Abscheidung von Eisenoxyd; die durch Verdampfen aus dieser Lösung erhaltenen Krystalle des Nitroferrocyanwasserstoffs enthalten einen fremden Körper, wahrscheinlich Cyaneisen. Beim Sieden wird die wässrige Lösung sogleich zersetzt.

Nitroferrocyanzink:  $\text{Zn}_2 \cdot \text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_2 + \text{HO.}$ ;  $\text{Zn}_5 \cdot \text{Fe}_5 \text{Cy}_{12} (\text{NO})_3 + 2 \text{HO}$ . Das Zinksalz wird dargestellt durch Fällen von Nitroferrocyanatrium mit einem löslichen Zinksalz; es ist ein hellröthliches Salz, welches sich kaum in kaltem, und auch nur wenig in heissem Wasser löst und durch kaustische Alkalien zersetzt wird. Fe.

### Nitrogenium i. e. Stickstoff.

Nitrolin, von Nitrogenium und lignum, nennt Herrmann <sup>1)</sup> einen stickstoffhaltigen Bestandtheil des faulen Holzes, welcher auf die Art dargestellt wird, dass man das faule Holz pulvert, in Leinen eingeschlagen unter Wasser knetet und den aus dem Wasser sich bildenden Absatz mit kohlsaurem Kali auskocht. Dabei bleibt das Nitrolin zurück. Es besteht aus 57,2 Proc. Kohlenstoff, 6,3 Proc. Wasserstoff, 24,3 Proc. Sauerstoff und 12,2 Proc. Stickstoff, ist braun, ohne Geschmack, hornartig und löst sich weder in Wasser, noch in Säuren und Alkalien.

Später hat Herrmann <sup>2)</sup> noch ein anderes Nitrolin gefunden, aus 57,1 Proc. Kohlenstoff, 6,0 Proc. Wasserstoff, 32,9 Proc. Sauerstoff und 4,0 Proc. Stickstoff zusammengesetzt, welches viel häufiger seyn soll. Wp.

### Nitromarinsäure s. Pimarsäure.

Nitromesidin. Eine von Maule 1849 entdeckte organische

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. XXIII, S. 379.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. XXVII, S. 165.



Base <sup>1)</sup>. Ihre Zusetzung wird durch die Formel:  $C_{18} \left\{ \begin{matrix} H_{12} \\ NO_4 \end{matrix} \right\} N$  ausgedrückt; sie ist also dem Nitrocumidin isomer. Sie entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das dem Binitrocumol isomere Binitromesitylol:  $(C_{18} \left\{ \begin{matrix} H_{10} \\ 2NO_4 \end{matrix} \right\})$ , wobei wie bei ähnlichen Reductionen  $H_2N$  an die Stelle von  $NO_4$  tritt, welche Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel erfolgt.

Zur Darstellung des Nitromesidins wird Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Binitromesitylol geleitet; die Flüssigkeit färbt sich und setzt nach und nach bedeutende Mengen Schwefel ab, wobei der Geruch von Schwefelwasserstoff verschwindet. Die Flüssigkeit wird sodann mit Salzsäure versetzt, wobei sich neue Portionen Schwefel abscheiden; aus dem Filtrat fällt man durch Kali oder Ammoniak unreines Nitromesidin als einen gelben Niederschlag. Um die Base von etwas anhängendem Schwefel zu reinigen, wird sie einige Mal in Salzsäure gelöst, und durch Kali oder Ammoniak daraus gefällt, und zuletzt noch ein oder zwei Mal aus Alkohol krystallisirt.

Das Nitromesidin krystallisirt in langen, nadelförmigen, goldgelben Krystallen; schmilzt schon unter  $100^\circ$  zu einer, beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrenden Masse; bei  $100^\circ$  ist es ohne Zersetzung flüchtig, und sein Dampf brennt mit blauer Flamme. Es löst sich äusserst wenig in Wasser, doch ist die Lösung blass gelb gefärbt; in Alkohol oder Aether ist es leicht löslich; die Lösung schmeckt unangenehm bitter, reagirt ganz neutral.

Chlor zersetzt das Nitromesidin in alkoholischer Lösung; es bildet sich ein fleischfarbener, fester Körper, der in siedendem Aether löslich ist, beim Erkalten sich aber fast vollständig daraus wieder abscheidet.

Brom wirkt sehr energisch auf Nitromesidin ein, wobei sich eine dunkle ölige Substanz bildet.

Das Nitromesidin ist eine schwache Base; die Salze bilden sich beim Lösen derselben in verdünnten Säuren, sie sind meistens krystallisirbar, zeigen saure Reaction, lösen sich in Alkohol; in Berührung mit Wasser zersetzen sich die meisten derselben unter Abscheidung der Base.

Chlorwasserstoffsaurer Nitromesidin:  $C_{18} \left\{ \begin{matrix} H_{12} \\ NO_4 \end{matrix} \right\} N, HCl$   
Das Salz wird erhalten beim Verdampfen einer Lösung der Base in verdünnter Salzsäure, beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung krystallisirt es in farblosen Nadeln. Es zersetzt sich in Berührung mit Wasser.

Aus seiner salzsauren Lösung ist es durch Zusatz von Platinchlorid fällbar; der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol krystallisirt. Die Verbindung =  $C_{18} \left\{ \begin{matrix} H_{12} \\ NO_4 \end{matrix} \right\} N, HCl + PtCl_2$  krystallisirt in gelben Nadeln, die durch Wasser nicht zersetzt werden.

Phosphorsaures Nitromesidin:  $3(C_{18} \left\{ \begin{matrix} H_{12} \\ NO_4 \end{matrix} \right\} N, HO) \cdot PO_5$ .

Dieses Salz bildet sich beim Lösen der Base in verdünnter Phos-

<sup>1)</sup> Quarterly Journ. of the Chem. Society of London, II, 116. Annal. der Chem. und Pharm. LXXI, S. 137. Pharm. Centralbl. 1850, S. 69.



phorsäure; es krystallisirt in Blättchen von schön orangegelber Farbe, wird durch Wasser nicht zersetzt. Beim Auflösen der Base in überschüssiger Phosphorsäure bildet sich ein saures Salz.

Salpetersaures Nitromesidin entsteht beim Lösen der Base in verdünnter Salpetersäure. Wird die Lösung des Salzes mit überschüssiger Säure abgedampft, so findet Zersetzung Statt, es bilden sich salpetrige Säure und eine rothe ölige Substanz.

Schwefelsaures Nitromesidin entsteht beim Auflösen der Base in siedender verdünnter Schwefelsäure; es scheidet sich beim Erkalten in weissen, seideglänzenden Krystallen ab, die beim Behandeln mit Wasser zersetzt werden unter Abscheidung der Base. *Fe.*

Nitronaphtal nennt Laurent eine isomere Modification des Binitronaphtylnitriirs, welche er mit GL bezeichnet (s. Naphtylnitriüre, c) Binitronaphtylnitriür). *Fe.*

Nitronaphtalas, Nitronaphtales sind die Namen der Nitriüre des Naphtyls nach Laurent. *Fe.*

Nitronaphtaleinsäure. Nitronaphtalesinsäure. Nitronaphtalisinsäure. Humusartige Säuren, welche von Laurent entdeckt und bis jetzt nur unvollständig untersucht sind; sie entstehen bei Einwirkung weingeistiger Kalilösung auf Naphtylnitriüre (s. d. Art. Verwandlungen 5) durch weingeistige Kalilösung). *Fe.*

Nitronaphtalen, nach Gerhardt Nitronaphtalid, syn. mit Nitronaphtalin und Naphtylnitriür (s. d. Art.)

Nitronaphtalesinsäure, Nitronaphtalisinsäure und Nitronaphtaleisinsäure sind Producte, welche durch Einwirkung weingeistiger Kalilösung auf Naphtylnitriüre (s. d. Art., Verwandlungen) entstehen (Laurent).

Nitronaphtalinsäure syn. mit Nitrophtalsäure.

Nitronaphtyldithionsäure entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtyldithionsäure, wie bei der Zersetzung von Naphtylnitriür durch Schwefelsäure.

Nitroparanicen, eine Nitroverbindung, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Paranicen entsteht (s. unter Niceinsäure; Chloroniceinsäure, Verwandlungen durch Baryt, S. 540).

Nitrophenessäure, -phenissäure u. s. w., s. unter Phenylsäure.

Nitrophloretin, -phloretinsäure s. Phlorizin u. Phloretin.

Nitrophtalsäure s. Phtalsäure.

Nitroprusside s. Nitroferrocyanide.



Nitrosalicyd s. Salicylige Säure.

Nitroschwefelsäure s. Schweflige Säure, Verwandlung durch Stickoxyd.

Nitrosulfnaphthesinsäure, Name für Nitronaphtyldithionsäure (s. Naphtyldithionsäuren).

Nitrum i. e. Salpeter.

Nitrum antimoniatum, Spießglanzsalpeter; ist ein nicht mehr gebräuchliches Präparat, welches als Nebenproduct bei der Bereitung des gewaschenen, schweifstreibenden Spießglanzoxydes (*Antimonium diaphoreticum ablutum*, s. d. Art.) gewonnen wurde und wesentlich aus salpetrigsaurem Kali, verunreinigt mit Salpeter und schwefelsaurem Kali, bestand. Das Verfahren war dies: 4 Thle. Schwefelantimon wurden mit 10 Thln. trockenem Salpeter in einem glühenden Tiegel nach und nach verpufft. Nachdem die Masse noch eine halbe Stunde, unter Vermeidung des Schmelzens, geglüht worden war, wurde sie so lange mit kochendem Wasser behandelt, bis dieses nichts mehr daraus aufnahm. Diese Auflösung gab durch Abdampfen und Krystallisiren den Spießglanzsalpeter, durch bloßes Eintrocknen aber den sogenannten eingedickten Spießglanzsalpeter (*Nitrum antimoniatum inspissatum*). Wp.

Nitrum cubicum, s. d. Art. Salpetersaures Natron.

Nitrum fixum ist ein veralteter Name für das durch Verpuffen von reinem Salpeter mit Kohle erhaltene kohlen-saure Kali. (S. den Art. »Kohlensaures Kali«). Wp.

Nitrum tabulatum, Sal prunellae, getäfelter Salpeter, Mineralkrystall; ist nichts anderes, als geschmolzener Salpeter in Tropfen- oder Zeltchenform. Man bereitet dieses Präparat, indem man eine am Boden fein durchlöcherete irdene Pfeife in geschmolzenen Salpeter eintaucht und dann den Inhalt über einem kalten Bleche durch die Oefnung in der Pfeife abtropfen lässt. Man setzt dem fließenden Salpeter auch wohl etwas Schwefel zu. Dadurch entsteht eine Verpuffung und das Präparat enthält dann etwas schwefelsaures Kali. Wp.

Nomenclatur, chemische. Es ist für eine jede Wissenschaft eines der ersten Erfordernisse, die Namen ihrer einzelnen Begriffe so zu wählen, dass sie das Wesen derselben in einer leicht verständlichen Weise bezeichnen und eine übersichtliche, systematische Anordnung erleichtern. Die Chemie, welche erst in der Mitte des siebenzehnten Jahrhunderts von ihrer frühern Rolle eines bloßen Hilfsmittels der Alchemie und der Medicin zum Range einer selbständigen Wissenschaft erhoben wurde, hat gegen das Ende des achtzehnten Jahrhunderts eine vollständige Umänderung von ihren Grundprincipien aus erfahren, wie niemals eine andere Wissenschaft; und es haben aus dieser Veranlassung auch die wissenschaftlichen Namen der vor Lavoisier bekannten chemischen Begriffe so radicale Veränderungen erlitten, wie es auf anderen Gebieten des Wissens nie vorgekommen ist. Der Charakter des phlogistischen Zeitalters lässt sich kurz im Wesentlichen