

Atomgewichtsbestimmungen von Nickel.

Von

GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT.

Vor einigen Jahren versuchten wir, die Verbindungsgewichte des Nickels und Kobalts genau festzustellen. Es stand uns durch die Arbeiten von CL. ZIMMERMANN¹ das für Atomgewichtsbestimmungen sorgfältigst gereinigte und benutzte Nickel und Kobalt zur Verfügung, desgleichen durch die Untersuchungen von G. KRÜSS² reines Gold von genau ermitteltem Äquivalent; nach der von CL. WINKLER³ beschriebenen Methode⁴ sollten die Atomgewichte dieser Metalle auf dasjenige des Goldes bezogen werden. Unter den von uns benutzten Versuchsbedingungen beobachteten wir hierbei, wie sich aus bisher für rein gehaltenem Nickeloxyd ein Oxyd abscheiden liefs, das auffallende Eigenschaften besafs; wir berichteten hierüber kurz in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 11. In einer zweiten Notiz in den Berichten⁵ teilten wir mit, dafs gereinigtes Nickel in Teile mit niedrigerem und Teile mit höherem Atomgewicht als $\overset{\text{II}}{\text{R}} = 58.6$ zerlegbar war. Wie aus jener Mitteilung zu ersehen ist, beschränkten wir uns auf ungefähre Angaben jener Atomgewichte, denn trotz vieler Mühe war es nicht gelungen, die Körper soweit rein darzustellen, dafs irgendwie genauere Äquivalentbestimmungen vorgenommen werden konnten. Das war auch der Grund, weshalb wir in den beiden in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* veröffentlichten Mitteilungen den aus Nickel in geringer Menge abgeschiedenen Körper nicht mit einem besonderen Namen belegten; wir schrieben demselben weder ein bestimmtes Atomgewicht, noch bestimmte Stellung im System zu.

Da wir glaubten, dafs ein solches Ziel bei weiterer Untersuchung des Nickels zu erreichen sei, so wurden neben anderen Arbeiten auch diese Versuche fortgesetzt; dieselben haben bis jetzt nicht

¹ *Lieb. Ann.* **232**, 325. ² *Lieb. Ann.* **238**, 241.

³ *Zeitschr. anal. Chem.* **6**, 22.

⁴ Indem man Natriumgoldchloridlösung durch gewogene Mengen von Kobalt oder Nickel in Gold und die Halogenverbindungen dieser Elemente umsetzt.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 2026.

dazu geführt, ein neues Element in reinem Zustande zu isolieren. Sie zeigten jedoch, daß die Homogenität eines Nickelmaterials auch dann noch nicht erwiesen ist, wenn man nach sorgfältiger Reinigung des Materiales durch Reduktion von Oxyd zu Metall im Wasserstoffstrom für das Metall das übliche Atomgewicht $\overset{\text{II}}{\text{R}} = 58.6$ findet; es geht dieses aus der folgenden Mitteilung einiger Versuche über das Nickel hervor.

Bei einem Rückblick sieht man, wie zum mindesten fünfundzwanzig sorgfältig ausgeführte, umfangreiche Untersuchungen über die Atomgewichte des Kobalts und Nickels vorliegen;¹ die Atomgewichte weniger Elemente sind so oft einer Bestimmung unterworfen worden. Einmal waren es die Schwankungen zwischen den für diese Elemente gefundenen Werten, die immer wieder zu erneuten Versuchen aufforderten, andererseits bot es auch schon vor Aufstellung des periodischen Systems großes Interesse dar, festzustellen, ob die Atomgewichte zweier verschiedener Elemente gleich groß sein können oder nicht. Hatte man doch sonst die Erfahrung gemacht, daß die Werte für die Atomgewichte der Elemente stets um eine oder mehrere Einheiten von einander verschieden sind; lediglich Glieder der jetzigen achten Gruppe des natürlichen Systemes schienen Ausnahmen zu bilden. Jetzt wissen wir durch die Arbeiten von K. SEUBERT und anderen, daß auch die Atomgewichte der Elemente Osmium, Iridium, Platin, Gold sich um mehr als je eine Einheit voneinander unterscheiden, und so war man bis vor kürzerer Zeit nur in Bezug auf die Metalle Kobalt und Nickel geneigt, zwei Elementen gleiche Atomgewichte zuzuschreiben.² Es hatten gerade die Arbeiten, welche in Bezug auf Exaktheit das meiste Vertrauen fanden, diejenigen von W. J. RUSSELL,³ sowie von CL. WINKLER,⁴ für beide Elemente eine gleiche Zahl ergeben; allerdings war durch RUSSELL für Co und Ni ein $\overset{\text{II}}{\text{R}} = 58.59$, dagegen von CL. WINKLER für Co und Ni $\overset{\text{II}}{\text{R}} = 59.13$, oder 59.10, gefunden worden.

¹ Eine ausführliche Zusammenstellung aller bis 1883 in dieser Richtung ausgeführten Untersuchungen findet sich in der Arbeit: „Über die Atomgewichte des Kobalt und Nickel“ von CL. ZIMMERMANN, *Lieb. Ann.* **232**, 325.

² Vergleiche auch die Lehrbücher von ROSCOË und SCHORLEMMER, GMELIN-KRAUT, RICHTER nach den in den achtziger Jahren erschienenen Auflagen.

³ *Lieb. Ann.* **126**, 330; *Journ. chem. Soc.* [2], 1, 51.

⁴ *Zeitschr. anal. Chem.* **6**, 22.

Nach den zuletzt ausgeführten Bestimmungen dieser Elemente durch CL. ZIMMERMANN¹ ist jedoch ein Unterschied zwischen den Atomgewichten des Kobalts und des Nickels vorhanden, wie dieses nach den Prinzipien des periodischen Systems zu erwarten war. So sagt an späterem Orte auch CL. WINKLER: „das inzwischen erstandene Gesetz von der Periodizität der Elemente machte es nun allerdings wahrscheinlich, daß zwischen den Atomgewichten von Kobalt und Nickel eine kleine Abweichung besteht.“²

Immerhin blieb es höchst auffällig, daß die Atomgewichte des Kobalts und Nickels nicht von verschiedenen Autoren in wirklich gut übereinstimmender Weise ermittelt werden konnten, trotzdem diese Metalle leicht in großer Menge zugänglich sind, trotzdem zu den einzelnen Äquivalentbestimmungen beträchtliche Quantitäten zur Verwendung kommen konnten und auch schon eine Reihe der ausgezeichnetsten Forscher zum Teil jahrelange, mühevollen Arbeit zur Bestimmung gerade dieser Atomgewichte eingesetzt hatte. Diese auffällige Erscheinung war es, welche uns veranlafte, wie oben erwähnt, eine günstige Gelegenheit zu benutzen, die Atomgewichte von Kobalt und Nickel auf dasjenige des Goldes zu beziehen. Es sei zugleich darauf hingewiesen, daß auch in einer Arbeit von G. SCHROEDER³, welche im Jahre 1889 im Laboratorium des Herrn Prof. FINKENER ausgeführt wurde, sich Daten bezüglich der Umsetzung von Natriumgoldchlorid-Lösung mit Kobalt vorfinden.

SCHROEDER erhielt bei Anwendung von 2.5771 g Kobalt 5.5970 g Gold, was dem absonderlichen Atomgewicht von 60.38 für Co (Au = 196.7) entspräche.

Ebenso wie die Ergebnisse unserer ersten Versuche⁴, so weicht auch dieses Resultat von früheren Resultaten CL. WINKLERS ab, und wir sind Herrn CL. WINKLER zu Dank verpflichtet, durch eine eingehende neuere Untersuchung: „Zur Bestimmung der Atomgewichte von Kobalt und Nickel“⁵ auf einen wahrscheinlichen Grund für die Verschiedenheit des Ausfalles seiner und der unserigen Versuche über die Umsetzung von Goldchlorid-, bzw. Natriumgoldchlorid-Lösung mit Kobalt oder Nickel hingewiesen zu haben. WINKLER

¹ *Lieb. Ann.*, **232**, 324.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **22**, 891.

³ *Beiträge zur Kenntnis der Kobalt- und Nickeloxyde.*

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **22**, 11.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **22**, 890.

macht darauf aufmerksam, daß Kobalt- und Nickel-Metalle, welche sich nicht in geschmolzenem, regulinischem Zustande befinden, alkalisch reagieren, diese Eigenschaft jedoch verlieren, wenn sie auf einer Kalkunterlage eingeschmolzen werden. Nicht regulinische und zugleich doch nicht alkalisch reagierende Metalle erhält man nach WINKLER durch Sublimation der sorgfältig dargestellten Chloride im Chlorstrom und darauffolgende Reduktion des Sublimates im Wasserstoffstrom.

Derartige Metalle verwendete WINKLER bei seinen Atomgewichtsbestimmungen und zeigte ferner, daß eine nicht normale Umsetzung zwischen Natriumgoldchlorid und Kobalt-Nickel-Metallen eintritt, sowie die Metalle alkalische Reaktion besitzen. In der That reagierten unsere, durch Fällen gereinigter Nickelsalzlösungen mit reinem Quecksilberoxyd,¹ Glühen des Niederschlages und Reduktion im Wasserstoffstrom erhaltenen Metalle alkalisch, desgleichen mehrere auf anderem Wege dargestellte Präparate.

Sucht man nach dem Grund, weshalb solche Nickelmetalle schwach alkalisch reagieren, so muß berücksichtigt werden, daß die alkalische Reaktion verloren geht, sowie man die Metalle auf Kalk einschmilzt; für letztere Erscheinung läßt sich auf zwei Wegen Aufklärung finden. Entweder ist fein verteiltes Nickel in Wasser, analog Blei, in ganz geringen Mengen löslich, und das Metall zeigt im regulinischen Zustande diese Erscheinung nicht, oder das Nickel enthält einen in Wasser spurenweise löslichen, schwach alkalisch reagierenden Bestandteil, der sich beim Einschmelzen vor dem Gebläse teilweise verflüchtigt, oder hierbei eine stabilere Verbindung mit dem Nickel eingeht.

CL. WINKLER ist der Ansicht, daß derartiges Nickelmaterial, wie es von CL. ZIMMERMANN und auch von uns benutzt worden war, „ohne Zweifel einen kleinen Alkaligehalt besessen habe“.² WINKLER stellte dann Kobalt- und Nickel-Metalle möglichst unter Ausschluss von Alkalien und durch schließliche Reduktion der gewonnenen Oxyde im Wasserstoffstrom dar und fand, daß auch diese Metalle alkalisch reagierten, teilte aber mit, daß sogar durch spektral-analytische Untersuchung das Alkali nicht mit Sicherheit

¹ Dasselbe hinterließ beim Verdampfen größerer Mengen in einer Platinschale nicht den geringsten Rückstand. Die Methode, Nickelsalze mit reinem Quecksilberoxyd zu fällen, war auch von CL. ZIMMERMANN angewandt worden.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **22**, 896.

nachweisbar war, und daß auch Calcium, Baryum, Strontium nicht in nennenswerter Menge zugegen sein konnten.¹ Auch durch diese Versuche war es demnach nicht möglich, die Natur der Substanz, welche dem metallischen Nickel alkalische Reaktion verleiht, zu erkennen; immerhin ist gerade dieser Körper vielleicht identisch mit demjenigen, welcher früher von uns beschrieben wurde.² Dieser Körper war nach dem Glühen noch minimal in Wasser löslich und reagierte auf schwach rosafarbenes, befeuchtetes Lackmuspapier deutlich alkalisch.³ Da diese alkalisch reagierende Verunreinigung des Nickels, wenn auch in höchst geringem Grade, so doch in Wasser löslich ist, versuchten wir durch lang fortgesetztes Behandeln von Metall mit Wasser etwas greifbarere Mengen in Lösung zu bringen.

Mehrere Gramme, von CL. ZIMMERMANN für Atomgewichtsbestimmungen gereinigtes Nickel wurden fast ein Jahr lang mit destilliertem Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, das über dem Metall stehende Wasser zeitweise erneuert und alle wässerigen Auszüge vereinigt. Die Auszüge wurden dann zur Ausscheidung von Kieselsäure wiederholt mit Salzsäure zur Trockene verdampft,⁴ die grünlich gefärbte, saure Chloridlösung mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat nach Zusatz großer Mengen von Chlorammonium mit Ammoniumsulfhydrat gefällt. Das ausgefallene, schwarze Sulfid behandelte man lange Zeit mit 10—15%iger Salzsäure, oxydierte mit Salpetersäure, dampfte mit überschüssiger Schwefelsäure ein, so daß man eine stark schwefelsaure Lösung erhielt, die noch etwas Salpetersäure zurückgehalten hatte. Die Flüssigkeit wurde mit freier Flamme erhitzt, die Masse beim Festwerden gut umgerührt und die überschüssige Schwefelsäure

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **22**, 897.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **22**, 11.

³ Zu diesen Versuchen wurde stets nur solches Wasser verwendet, das aus Platinretorten frisch destilliert war.

⁴ Das Nickel war in Porzellanschalen, bezw. in Kolben aus böhmischem Glas und nicht in Platingefäßen mit Wasser digeriert. Hierbei konnte außer der minimalen Wasserlöslichkeit eines Teiles des Metalles eventuell noch die Einwirkung verdünnter Alkalisilikatlösung auf das Metall gleichzeitig zur Wirkung kommen; ob eine solche jedoch überhaupt vorhanden ist, konnte nicht nachgewiesen werden. Jedenfalls löst sich Nickel nach WINKLERS und der Verfasser Versuche in Wasser, das aus Platingefäßen destilliert war, und diese Wasserlöslichkeit mußte auch beim Digerieren von Metall mit Wasser in Porzellangefäßen zur Geltung kommen.

abgeraucht, bis die Entwicklung weißer Dämpfe plötzlich schwächer zu werden begann. Dieses konnte als Zeichen dafür angesehen werden, daß nur mehr geringe Mengen von freier Schwefelsäure zugegen waren; zugleich konnte man sicher sein, durch derartiges Abtreiben der Schwefelsäure die letzten Spuren von Salpetersäure entfernt zu haben. Das rückständige, schwach saure Sulfat wurde in Wasser gelöst und die klare, schwach grünliche Lösung in einem HEMPEL - Exsiccator unter Phosphorpentoxyd zur Krystallisation gestellt. Nachdem der größte Teil des Sulfates auskrystallisiert und die überstehende, schwach saure Mutterlauge abgegossen war, wiederholten wir die Umkrystallisation aus Wasser in gleicher Weise noch zweimal, versetzten dann die konzentrierte, wässrige Lösung der Sulfatkrystalle mit Alkohol, durch welchen neutrales Metallsulfat ausgefällt wurde. Dieses wusch man mit absolutem Alkohol, bis derselbe schon einige Zeit nicht mehr die geringste saure Reaktion zeigte.

0.3955 g dieses Sulfates lieferten 0.1829 g Oxyd¹ und 0.3972 g BaSO₄; nach den beiden letzteren Daten enthielt das Sulfat ein Metall mit $\overset{\text{II}}{R}=91.1$. Auch weitere geringere Portionen von neutralem Sulfat, welches aus den soeben erwähnten, sauren Mutterlauge gewonnen war, lieferte ähnliche hohe Werte; dieselben waren noch etwas zu niedrig für den Fall, daß das aus schwach saurer Lösung mit Alkohol gefällte Sulfat geringe Schwefelsäuremengen eingeschlossen hatte. Als ferner ein aus obigen Nickelsulfaten gewonnenes Oxyd, das frei von basischem Sulfat und nach spektroskopischer Untersuchung frei von Kalium war, der Reduktion im Wasserstoffstrom unterworfen wurde, lieferten 0.1518 g Oxyd 0.1228 g Metall; hieraus berechnet² sich ein $\overset{\text{II}}{R}=67.8$.

¹ Zur Gewinnung des Oxydes wurde die verdünnte heiße Lösung des Sulfates mit geringem Überschuss von reiner Kalilauge längere Zeit gekocht, quantitativ filtriert und gewaschen, dann in Salzsäure gelöst und zur Entfernung von basischem Sulfat wiederholt in gleicher Weise mit Kalilauge gefällt. Alle Filtrate und Waschwässer von den Oxydfällungen wurden vereinigt, zunächst noch schwach alkalisch gelassen und eingedampft, um minime in Lösung gegangene Mengen von Hydroxyd auszuscheiden und diese mit der Hauptmasse von Oxyd zu vereinigen und nach dem Glühen zur Wägung zu bringen.

Das Gesamtfiltrat von Hydroxyd wurde nach dem Ansäuern in üblicher Weise zur Schwefelsäurebestimmung verwendet.

² Bei der Berechnung dieser und aller folgenden Analysen wurde schon wegen bequemerer Rechnung O = 16 gesetzt.

Aus dem weiteren Verlauf dieser Untersuchung ist ersichtlich, daß die Bestimmung von Ni durch Überführung von Oxyd in Metall unter Erhitzen im Wasserstoffstrom zunächst zu niedrige Werte liefert, so daß im soeben besprochenen Metall ein Körper vorlag, der ein $\overset{\text{II}}{\text{R}} > 67.8$ besitzt; das Verbindungsgewicht scheint nach diesen beiläufigen Bestimmungen zwischen 35 und 45 zu liegen, oder noch etwas höher zu sein.

Hierdurch war festgestellt, daß der aus dem Nickelmetall beim Kochen mit Wasser in höchst geringen Mengen in Lösung gehende Teil ein beträchtlich höheres Verbindungsgewicht besitzt, als für das gewöhnliche Nickel bisher angenommen ist. Der Hauptmasse des Nickels kommt also wahrscheinlich ein etwas unter den zumeist angenommenen Werten 58.6 — 58.8 liegendes Atomgewicht zu. Das Auskochen mit Wasser bewirkt keine quantitative Trennung und liefert höchst geringe Ausbeute. Auch wurde eine Reihe zeitraubender Versuche angestellt, Nickelhydroxyd fraktioniert mit Ammoniak zu lösen, oder ferner Nickelnitrate durch längeres Erhitzen partiell zu zersetzen; ebenso wurden größere Reihen von fraktionierten Hydroxydfällungen an gereinigten Nickelsalzlösungen durchgeführt. Stets wurde zu allen Versuchen sorgfältigst gereinigtes Nickelmaterial, dessen Atomgewicht zuvor ermittelt war, verwendet und dann immer das Atomgewicht der Teile des Ausgangsmateriales wieder bestimmt, sowie nur eine Operation mit dem Material vorgenommen war.

Im folgenden sei von einer größeren Anzahl derartiger Versuche eine Reihe wiedergegeben, welche besonders eigenartige Resultate ergab; sie beschäftigt sich mit einer fraktionierten Destillation des Nickels als Tetrakarbonylverbindung und den Atomgewichten der in den einzelnen Fraktionen enthaltenen Metalle.

In den letzten Jahren ist das Nickel einem eingehenderen Studium unterworfen worden, als dieses seit Jahrzehnten der Fall gewesen; die wichtigste Entdeckung auf diesem Gebiete ist die Darstellung des Nickel-tetrakarbonyls — $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — durch LUDWIG MOND, C. LANGER und F. QUINCKE.¹ Es zeigte sich ferner, daß auch das Eisen² und demgemäß wohl auch noch andere, dem Nickel

¹ *Journ. Chem. Soc.* (1890) 57, 749.

² Siehe: L. MOND und F. QUINCKE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1891) 24, 2248 und M. BERTHELOT, *Compt. rend.* (1891) 112, 1343.

verwandte Elemente beim Behandeln mit Kohlenoxyd flüchtige Kohlenoxydverbindungen liefern. Wir unterwarfen demnach sorgfältigst gereinigtes Nickelmetall im Kohlenoxydstrom einer fraktionierten Destillation und bestimmten die Atomgewichte der aus den einzelnen Destillaten gewonnenen Metalle.

Zu diesem Zweck wurde käufliches Nickelsalz zunächst gereinigt, indem man in die schwach saure Lösung stundenlang in der Kälte Schwefelwasserstoff einleitete, filtrierte und das Filtrat der gleichen Behandlung in der Wärme unterwarf. Das Filtrat der Schwefelwasserstoffgruppe wurde vom überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Erhitzen befreit, dann beträchtliche Mengen Chlorammonium hinzugefügt, mit Ammoniak übersättigt, erwärmt und in die klare, alkalische, zuvor filtrierte Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der erhaltene Sulfidniederschlag wurde von der Lösung abgesogen, etwas mit zwölfprozentiger Salzsäure gewaschen und dann zwei Tage lang zunächst durch Digestion, hierauf durch Waschen auf dem Filter mit zwölfprozentiger, etwas erwärmter Salzsäure behandelt, bis die ablaufende Säure nach dem Eindampfen in staubfreier Atmosphäre und Aufnehmen mit Wasser schon seit einigen Stunden keine Eisenrhodanreaktion mehr lieferte. Das jetzt noch rückständige Sulfid wurde nach Oxydation mit Königswasser und Eindampfen der Flüssigkeit in schwach saure Lösung übergeführt; dieselbe enthielt kein Mangan, Eisen oder andere Elemente der Schwefelammoniumgruppe. Diese Lösung wurde mit Bromwasser übersättigt und mit verdünnter, reiner Kalilauge Nickeloxydhydrat, gemengt mit etwas Kobaltoxyd, ausgefällt; die Fällung wurde durch Dekantation so lange gewaschen, bis in der überstehenden Flüssigkeit keine Schwefelsäure mehr nachweisbar war. Der Niederschlag enthielt jedoch noch Spuren von basischem Sulfat; er wurde deshalb nach dem Lösen in Salzsäure abermals in bromhaltender Lösung mit Kalilauge gefällt und gewaschen und diese Operation so oft wiederholt, bis nicht nur das Waschwasser, sondern auch der Niederschlag bei Untersuchung größerer Mengen sich als vollständig frei von Schwefelsäure erwies. Das Hydroxyd wurde nach langer Behandlung mit Wasser noch ausgekocht, bis im Niederschlag auch spektroskopisch kein Kalium mehr nachweisbar war, dann getrocknet, geglüht und zu den folgenden Versuchen verwendet. Geringe Mengen vorhandenen Kobaltoxydes liefs man dem Nickeloxyd beigemengt, da Kobalt beim Behandeln mit Kohlenoxyd sich nicht verflüchtigt und zunächst nur auf die Destillationsprodukte Rücksicht genommen wurde.

20 Gramm des in dieser Weise dargestellten, trockenen Nickeloxydes wurden in einem schwer schmelzbaren Rohre nach **MOND**, **LANGER** und **QUINCKE**¹ bei niederer Temperatur mit reinem, trockenem Wasserstoff reduziert und reines, trockenes Kohlenoxyd darüber geleitet; hierauf führte man abwechselnd Wasserstoff, sowie Kohlenoxyd durch das Rohr. Die austretenden, mit geringen Mengen von Kohlenoxydnickel beladenen Gase ließen wir mehrere **WINKLERSche** Absorptionsschlangen passieren, welche mit reinem Königswasser gefüllt waren, um die Gase wieder von Nickelkohlenoxyd zu befreien. Sowie nach längerem Durchleiten des Gases die vorgelegte Säure recht deutlich grün gefärbt war, entleerte man die Absorptionsgefäße, dampfte die sauren Lösungen zusammen ein, trocknete und reduzierte das rückständige Chlorid bei möglichst niedriger Temperatur im Schiffchen mittelst Wasserstoff bis zur Gewichtskonstanz. So wurde das Metall gewonnen, das beim Behandeln des angewandten Materiales im Kohlenoxydstrom zuerst überging; es wurde mit Destillat No. 1 bezeichnet. Das im Rohr zurückgebliebene Nickel wurde weiterhin in eben beschriebener Weise abwechselnd mit Wasserstoff und mit Kohlenoxyd behandelt und jeweils in Absorptionsschlangen, welche mit frischem Königswasser gefüllt waren, die übergehenden Anteile des Nickels zurückgehalten. Auf diese Weise wurden neun fernere Metallfraktionen, No. 2 bis No. 10, gewonnen.

Um die Atomgewichte der in diesen 10 Fraktionen vorliegenden Metalle zu bestimmen, versuchten wir anfangs, dieselben direkt auf Wasserstoff zu beziehen; dieser Weg wurde auch früher schon von **W. J. RUSSELL** eingeschlagen. Die vorliegenden Metalle waren durch Reduktion von Chlorid bei möglichst niedriger Temperatur erhalten und dann bei höherer Temperatur im Wasserstoff bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Dieselben wurden in abgewogenen Mengen unter Luftabschluss in Salzsäure zur Lösung gebracht in einem Apparat, aus welchem zuvor durch ungefähr zwölfstündiges Durchleiten von reiner Kohlensäure alle Luft vertrieben war. Den Wasserstoff führte man durch den ununterbrochenen Kohlensäurestrom vollständig in ein mit Kalilauge gefülltes Meßgefäß über. Trotz Einhaltung verschiedener Vorsichtsmaßregeln fanden wir auf diesem Wege nicht das durchschnittlich angenommene Atomgewicht für $\text{Ni} = 58.6$, sondern Werte wie 57.7, 57.2, 57.06 und in einigen

¹ l. c

Fällen auch unter 57 liegende Atomgewichtswerte. Ergiebt sich bei diesen Bestimmungen infolge irgend eines Einflusses ein zu großes Wasserstoffvolumen, so findet man bei der Berechnung ein zu kleines Atomgewicht. In der That enthält nach unseren und anderer Autoren Versuchen das ziemlich kompakte, frisch reduzierte Nickel Wasserstoff, der das Gewicht des Metalles allerdings nicht in merkbarer Weise beeinflusst, jedoch das Volumen des aus dem Metall und Salzsäure entwickelten Wasserstoffes in meßbarer Weise vergrößern kann. So entwickelte frisch reduziertes Metall im Eudiometer über Quecksilber beim Erwärmen sichtbare, wenn auch nicht beträchtliche Mengen von Wasserstoff. Die Methode, das Atomgewicht des Nickels direkt auf Wasserstoff zu beziehen, schien deshalb nicht für unsere Zwecke geeignet zu sein; wir griffen wieder zurück auf die früher benutzte und auch in den Händen anderer Autoren scheinbar so bewährte Methode der Reduktion von Oxyd zu Metall und Beziehung des Atomgewichtes auf Sauerstoff. Es ergaben sich hierbei folgende, sehr merkwürdige Erscheinungen.

Atomgewichtsbestimmungen der Metalle aus den Destillaten No. 1—10.

Analyse der 1. Fraktion.

Das Material war nach Reduktion des Chlorides im Wasserstoffstrom zunächst viermal zur Bestimmung der äquivalenten Menge Wasserstoff benutzt worden. Hierbei hatte man das Metall in verdünnter, reiner Salzsäure, die beim Verdampfen keinen Rückstand hinterließ, gelöst, nach der Austreibung des Wasserstoffes die Chloridlösung unter Einhaltung von Vorsichtsmaßregeln gegen Staub eingedampft und den Rückstand nach dem Trocknen stets wieder durch Wasserstoff bei niederer Temperatur im Schiffchen zu Metall reduziert. Der Wasserstoff wurde in allen Fällen nach den in *Lieb. Ann.* **232**, 304, angegebenen Vorschriften gereinigt, zum Teil auch noch nach WINKLERS Vorschlag über längere Schichten von glühenden Eisenspiralen geleitet.

Das Metall lösten wir dann in einer Salpetersäure auf, die selbst destilliert, frei von Schwefelsäure war und sich ohne Rückstand verflüchtigte, dampften zur Trockene ein und zersetzten das Nitrat sehr langsam durch ganz allmähliches Erhitzen, was man bei einiger Sorgfalt ohne jegliches Spritzen der Masse durchführen kann. Das Nitrat schmilzt, wird teigig und läßt die nitrösen Dämpfe unter

Bildung von großen Blasen, die durch sehr zähflüssige Häute gebildet werden, entweichen. Nachdem der Rückstand schwarz geworden, steigert man die Temperatur und erhitzt schliesslich stundenlang auf einem Wasserstrahlgebläse bis zur beginnenden Weifsgluth. Hierdurch wird das Nitrat vollständig zersetzt, und es tritt Gewichtskonstanz ein; zugleich war in den auf diese Weise erhaltenen Produkten keine Spur von Salpetersäure mehr nachweisbar. So konnte quantitativ eingewogenes Metall in Oxyd übergeführt werden; es war dieses ein Weg, der früher zur Atomgewichtsbestimmung des Nickels nach der uns vorliegenden Litteratur noch nicht eingeschlagen worden ist. Bisher benutzte man stets das umgekehrte Verfahren, indem man gewogene Mengen von Oxyd durch Wasserstoff zu Metall reduzierte. Auf letzterem Wege erhielten wir mit dem Material aus Destillat No. 1 zunächst folgendes Resultat:

0.3722 g Oxyd lieferten 0.2926 g Metall;

Hieraus berechnet sich ein $\overset{\text{II}}{\text{R}} = 58.81$.

Dann führten wir in angegebener Weise vom selben Metall eine gewogene Menge quantitativ in Oxyd über und erhielten aus:

0.5870 g Metall 0.7471 g Oxyd.

$\overset{\text{II}}{\text{R}} = 58.66$.

Dieses Oxyd lieferte quantitativ das angewandte Metall zurück: 0.7471 g Oxyd ergaben bei der Reduktion 0.5870 g Metall;

$\overset{\text{II}}{\text{R}} = 58.66$.

Es war dieses ein Beleg dafür, dass bei beiden Methoden, Überführung von Metall in Oxyd und von Oxyd in Metall, keine Versuchsfehler vorgekommen sind. Immerhin erschien es auffällig, dass bei der zuerst vorgenommenen Reduktion von Oxyd zu Metall sich für Ni ein Wert von 58.81 und bei dem zweiten, in gleicher Weise durchgeführten Versuche ein Atomgewicht von 58.66 für scheinbar dasselbe Material ergeben hatte. Es wurden deshalb auch die Metalle, welche aus den ferneren Nickelkohlenoxyd-Destillaten erhalten waren, in obiger Weise stets abwechselnd auf den beiden entgegengesetzten Wegen analysiert.

Analyse der 2. Fraktion.

Das aus dem zweiten Kohlenoxydestillat erhaltene Nickel war, ebenso wie Metall No. 1, schon wiederholt zu Versuchen, Metall

auf Wasserstoff zu beziehen, benutzt und deshalb einige Male in oben angegebener Weise von Chlorid in Metall übergeführt worden.

Die weiteren Analysen ergaben dann folgende Resultate:

0.6011 g Metall lieferten 0.7659 g Oxyd; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 58.36$;

0.7659 g Oxyd ergaben 0.60085 g Metall; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 58.25$.

0.5961 g des soeben erhaltenen
Metalles ergaben 0.7606 g Oxyd; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 57.98$;

0.7606 g Oxyd lieferten 0.5961 g Metall; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 57.98$.

Analyse der 3. Fraktion.

0.7988 g Metall lieferten 1.0175 g Oxyd; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 58.44$;

1.0175 g Oxyd gaben 0.7984 g Metall; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 58.30$.

0.9913 g Metall lieferten 1.2631 g Oxyd; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 58.35$;

1.2631 g Oxyd „ 0.99065 g Metall; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 58.18$.

0.9868 g Metall ergaben 1.2582 g Oxyd; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 58.18$;

1.2582 g Oxyd „ 0.9868 g Metall; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 58.18$.

Analyse der 4. Fraktion.

0.4093 g Metall wurden übergeführt in 0.5193 g Oxyd; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 59.53$;

0.5193 g Oxyd „ „ „ 0.4076 g Metall; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 58.38$

Eine zweite Probe von Fraktion No. 4 ergab bei der Doppelanalyse ein gleiches Resultat; beide Metalle wurden vereinigt, gemeinschaftlich einmal von Chlorid in Metall übergeführt und weiteren Atomgewichtsbestimmungen unterworfen.

0.7216 g Metall gaben 0.9200 g Oxyd; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 58.19$;

0.9200 g Oxyd „ 0.7215 g Metall; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 58.16$.

Die Differenz im Gewicht des zuletzt angewandten und wieder erhaltenen Metalles um $\frac{1}{10}$ mg wurde als innerhalb der Versuchsfehler liegend betrachtet, weshalb wir von weiterer Atomgewichtsbestimmung dieses Materiales absahen.

Analyse der 5. Fraktion.

Ein Teil des vorliegenden Metalles ergab aus:

0.3194 g Metall.....	0.4052 g Oxyd;	$\frac{H}{R} = 59.56;$
0.4052 g Oxyd.....	0.3179 g Metall;	$\frac{H}{R} = 58.26.$

Der andere Teil von Fraktion No. 5 lieferte gleiches Resultat. Nach einer gemeinschaftlichen Reduktion beider Teile von Chlorid zu Metall wurde gefunden:

0.5111 g Metall.....	0.6518 g Oxyd;	$\frac{H}{R} = 58.12;$
0.6518 g Oxyd.....	0.5111 g Metall;	$\frac{H}{R} = 58.12.$

Analyse der 6. Fraktion.

0.4415 g Metall ergab.....	0.5623 g Oxyd;	$\frac{H}{R} = 58.48;$
0.5623 g Oxyd „.....	0.4399 g Metall;	$\frac{H}{R} = 57.50.$

0.4350 g Metall lieferten.....	0.5556 g Oxyd;	$\frac{H}{R} = 57.71;$
0.5556 g Oxyd „.....	0.4350 g Metall;	$\frac{H}{R} = 57.71.$

Analyse der 7. Fraktion.

0.7752 g Metall lieferten.....	0.9831 g Oxyd;	$\frac{H}{R} = 59.66;$
0.9831 g Oxyd „.....	0.7724 g Metall;	$\frac{H}{R} = 58.65.$

0.7667 g Metall ergaben.....	0.9765 g Oxyd;	$\frac{H}{R} = 58.47;$
0.9765 g Oxyd „.....	0.7646 g Metall;	$\frac{H}{R} = 57.73.$

0.7558 g Metall ergaben.....	0.9639 g Oxyd;	$\frac{H}{R} = 58.11;$
0.9639 g Oxyd „.....	0.7557 g Metall;	$\frac{H}{R} = 58.07.$

Analyse der 8. Fraktion.

Während die Metalle aus den Destillaten 1—7 zunächst einige Male benutzt waren, um das Verhältnis von Metall zu Wasserstoff ausfindig zu machen, und dann erst in Oxyd und von Oxyd zu Metall übergeführt wurden, bestimmten wir die Atomgewichte der Fraktionen 8, 9 und 10 auf letzterem Wege direkt, sowie die Metalle

nach dem Eindampfen der Königswasserlösungen und Reduktion der Chloride im Wasserstoffstrom konstantes Gewicht angenommen hatten.

Angew. Metall = 0.4555 g, gef. Oxyd = 0.5756 g; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 60.68$;

„ Oxyd = 0.5756 g, „ Metall = 0.4538 g; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 59.61$.

Angew. Metall = 0.4456 g, gef. Oxyd = 0.56765 g; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 58.42$;

„ Oxyd = 0.56765 g, „ Metall = 0.4451 g; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 58.11$.

Angew. Metall = 0.44415 g, gef. Oxyd = 0.5663 g; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 58.18$;

„ Oxyd = 0.5663 g, „ Metall = 0.4438 g; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 57.97$.

Angew. Metall = 0.4423 g, gef. Oxyd = 0.5642 g; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 58.06$;

„ Oxyd = 0.5449 g, „ Metall = 0.4272 g; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 58.07$.

Analyse der 9. Fraktion.

Angew. Metall = 0.2508 g, gef. Oxyd = 0.3174 g; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 60.25$;

„ Oxyd = 0.3174 g, „ Metall = 0.2491 g; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 58.35$.

Nachdem das soeben erhaltene Metall nochmals qualitativ nach der Nitratmethode in Oxyd übergeführt und dann wieder zu Metall reduziert war, ergab eine fernere quantitative Bestimmung die folgenden Werte:

Angew. Metall = 0.2467 g, gef. Oxyd = 0.3148 g; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 57.96$;

„ Oxyd = 0.3148 g, „ Metall = 0.2467 g; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 57.96$.

Analyse der 10. Fraktion.

Angew. Metall = 0.3918 g, gef. Oxyd = 0.4976 g; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 59.25$;

„ Oxyd = 0.4976 g, „ Metall = 0.3904 g; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 58.27$.

Angew. Metall = 0.3891 g, gef. Oxyd = 0.4961 g; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 58.18$;

„ Oxyd = 0.4961 g, „ Metall = 0.3891 g; $\frac{\text{II}}{\text{R}} = 58.18$.

Aus dieser zusammenhängenden Reihe von Atomgewichtsbestimmungen sieht man, wie die so zuverlässig scheinende Methode

der Reduktion von Oxyd zu Metall keineswegs unbedingt zuverlässige Resultate liefert. Die Untersuchung aller Fraktionen ergab bei Ausführung der ersten Doppelanalysen stets eine Gewichtsabnahme des angewandten Metalles; es wurden weniger Gramm Metall bei der Reduktion des Oxydes erhalten, als zur Darstellung des Oxydes angewandt waren. Gewichtsverluste bis über 2 Milligramm wurden beobachtet, und es ist nicht möglich, daß solche Differenzen durch mangelhafte Ausführung der Versuche hervorgerufen wurden. Die zu den Bestimmungen angewandten Metalle waren stets sorgfältigst bis zur Gewichtskonstanz im Wasserstoffstrom reduziert, eine Einwirkung von Flammgasen auf die Metalle bei der Reduktion ferngehalten, sowie durch Einschaltung eines fein durchlochten Platinsiebes in den Reduktionstiegel dafür Sorge getragen, daß der in den Tiegel eintretende Gasstrom von Wasserstoff sich sanft über das Oxyd verteilte und nichts vom Oxyd fortführte. Die obigen Versuche enthalten selbst die besten Belege für die sorgfältige Ausführung der Bestimmungen, indem die von den Analysen der einzelnen Fraktionen stets zuletzt ausgeführten Versuche fast ohne Ausnahme exakt dieselbe Menge Metall bei der Reduktion des Oxydes lieferten, wie zur Darstellung des Oxydes angewandt war. Es ergibt sich in diesen Fällen also auch stets dasselbe Atomgewicht, ob man nun Metall in Oxyd verwandelt, oder das Umgekehrte vornimmt; dieses war bei den ersten Analysen der obigen Fraktionen stets nicht der Fall.

Beim Glühen des Oxydes bis zur Gewichtskonstanz konnten wir keinerlei Anzeichen für Verflüchtigung von Oxyd wahrnehmen; hieraus folgte zunächst, daß die quantitative Überführung von Metall in Oxyd das wirkliche Äquivalent, bzw. Atomgewicht des vorliegenden Metalles ergab.

Bei der Reduktion von Oxyd im Wasserstoffstrom sah man jedoch das austretende Gas mit einer eigentümlich rot-violetten, äußerst schwach leuchtenden Flamme brennen; es verflüchtigten sich bei solchen Reduktionen innerhalb ein bis zwei Stunden einige Zehntel Milligramm Substanz, weshalb die Flammenfärbung zu schwach war, um mit Sicherheit spektroskopisch untersucht werden zu können. Immerhin war diese Erscheinung, wie obige Analysen zeigen, sicher durch die Wage verfolgbar.

Nachdem die Überführung von Metall in Oxyd und die Reduktion des letzteren im Wasserstoffstrom mehrfach wiederholt war, schien bei abermaliger Reduktion von Oxyd der austretende Wasserstoff

immer noch schwach rötlich-violett, jedoch noch weniger intensiv als bei der ersten Reduktion, zu brennen. Jedenfalls ist zu berücksichtigen, daß die Überführung von Metall in Oxyd, wobei keine Verflüchtigung eintrat, zunächst höhere Werte für \bar{R} als späterhin ergab, nachdem ein Teil des Materiales im Wasserstoffstrom flüchtig gegangen war. Hieraus kann man den Schluss ziehen, daß in dem überdestillierenden Kohlenoxydnickel eine schwer entfernbare Beimengung irgend eines anderen Körpers vorhanden war, dessen Metall unter der Voraussetzung der Verbindungsform $\bar{R}O$ ein höheres Atomgewicht als 58.5 besitzt und in höchst geringem Grade bei der Reduktion von Oxyd im Wasserstoffstrom flüchtig ist.

Bei Äquivalentbestimmungen kann man mit Sicherheit nachweisen, ob von einem oder mehreren Decigramm Metall ein Milligramm, oder auch nur einige Zehntel Milligramm flüchtig gehen. Schwerlich wird man jedoch bei Untersuchung anorganischer Verbindungen durch Siedepunktsbestimmungen stets feststellen können, ob eine destillierbare Substanz, wie das Kohlenoxydnickel, durch geringe Mengen eines anderen Körpers verunreinigt ist oder nicht, man müßte denn ganz beträchtliche Quantitäten der flüchtigen Verbindung zur Verfügung haben. Man denke beispielsweise an die Darstellung von Tantal- und Titan-Verbindungen, zu deren Trennung man sich am besten immer noch der MARIIGNACSchen Methode der Krystallisation von Fluorsalzen bedient, obgleich Tantalchlorid bei 241.6° und Titanchlorid schon bei 136° siedet. Trotz der mehr als 100° betragenden Differenz der Siedepunkte der Chloride können diese Körper durch fraktionierte Destillation nicht von einander getrennt werden; das Tantalchlorid verflüchtigt sich beträchtlich schon gut 100° unterhalb seines Siedepunktes und geht mit dem Titanchlorid konstant über. Noch undurchführbarer ist auf diesem Wege beispielsweise eine Trennung von Niob und Titan, da Niobchlorid trotz eines Siedepunktes von 240° schon bei 125° anfängt sich zu verflüchtigen, und Nioboxchlorid sogar unterhalb seines Schmelzpunktes vollständig verdampft.

Der konstante Siedepunkt, wie man ihn an einigen Hundert Gramm einer destillierbaren anorganischen Verbindung beobachtet, ist noch kein sicherer Beleg dafür, daß nicht mit dem Hauptprodukt geringe Mengen einer Substanz, die weit unter ihrem Siedepunkt flüchtig ist, konstant mit übergehen.

Bei Untersuchung der oben beschriebenen 10 Fraktionen hinterblieb

schliesslich zumeist ein Metall vom ungefähren Atomgewicht 58.1. Entweder kann man annehmen, daß irgend eine flüchtige Beimengung bei der angewandten Versuchstemperatur im Wasserstoffstrom quantitativ sich verflüchtigt hat, und daß das zurückbleibende Nickel ein Element mit dem Atomgewicht 58.1 ist. Oder es tritt unter den benutzten Versuchsbedingungen ein Gleichgewichtszustand nach einiger Zeit ein, und bei beträchtlich höherer Temperatur würde abermals teilweise Verflüchtigung des Metalles stattfinden. — Die Untersuchung der Nickelkohlenoxydfractionen deutete ferner darauf hin, daß bei fortschreitender Destillation etwas mehr von dem im Wasserstoff flüchtigen Anteile übergeht. So wiesen besonders die letzten Fractionen anfangs ein hohes \bar{R} bei Überführung von Metall in Oxyd auf, und vor allem fiel hier das Atomgewicht bei Überführung von Oxyd in Metall verhältnismäßig schnell; es hatte den Anschein, als ob sich ein Körper mit höherem Gewicht im Rückstand etwas angehäuft hatte. Wir untersuchten deshalb das Metall, welches nach Ausführung obiger 10 Kohlenoxydestillationen noch im Rohre zurückgeblieben war. Dasselbe enthielt entsprechend den Angaben von L. MOND vornehmlich Kobalt und außerdem noch einen Teil des angewandten, nach oben mitgeteilter Methode¹ gereinigten Nickels.

Das Metall wurde in schwacher Salzsäure gelöst, geringe Flocken von Kohle und von aufgenommenener Kieselsäure abgeschieden, die Lösung mit überschüssigem Cyankalium und einigen Tropfen Salzsäure gekocht. Durch Hinzufügen von Bromwasser wurde dann in fünf Fractionen gefällt; die lange ausgewaschenen Niederschläge erwiesen sich als vollständig kobaltfrei und wurden von den letzten Mengen Alkalisalz befreit, indem man das getrocknete Oxyd bei möglichst gelinder Wärme zu Metall reduzierte und dieses mit Wasser bis zum Verschwinden der letzten Spuren von Kaliumsalz auskochte. Die Metalle wurden dann im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

Die 1. Fällung, welche in dieser Weise aus dem Rückstand der Kohlenoxydestillationen erhalten wurde, lieferte bei der Atomgewichtsbestimmung folgende Werte:

0.3903 g Metall ergab 0.4938 g Oxyd; $\bar{R} = 60.34$
 0.4938 g Oxyd „ 0.3887 g Metall; $\bar{R} = 59.17$.

¹ Diese Zeitschr. 2, 242.

Die 5. Fällung aus dem Rückstand der Kohlenoxydestillation ergab aus:

0.0620g Metall 0.0775g Oxyd; $\overset{\text{II}}{\text{R}} = \mathbf{64.00}$

0.0775g Oxyd 0.0618g Metall: $\overset{\text{II}}{\text{R}} = \mathbf{62.98}$.

Der Rückstand von der Nickelkohlenoxydestillation enthielt also in der That ein $\overset{\text{II}}{\text{R}} > 58.6$. Es steht dieses Ergebnis in Übereinstimmung mit der Mitteilung, welche wir zuletzt über das Nickel machten.¹ Auch die in jener Abhandlung mitgetheilten Versuche ergaben, gleich den oben beschriebenen Auskochungen² von Nickel mit Wasser, dafs das gereinigte Nickel vom gewöhnlichen Atomgewicht 58.6, welches Metall uns als Ausgangspunkt diente, einen Körper mit beträchtlich höherem Atomgewicht in geringen Mengen enthält.

Ob diese Erscheinungen veranlaßt werden durch die Anwesenheit irgend eines bekannten selteneren Elementes, von welchen geringe Beimengungen in verschiedenen Fällen nur schwierig wirklich vollständig vom Nickel entfernt werden können, oder ob sie durch das Vorhandensein eines unbekanntes Elementes bewirkt werden, liefs sich durch obige Versuche nicht feststellen. Dieselben zeigten jedoch, dafs das Nickel ein Atomgewicht besitzt, welches wahrscheinlich nicht gröfser als 58.1 ist.

Ohne Zweifel kann man durch Reinigung eines Nickelmaterials verhältnismäfsig leicht zu einem Metall gelangen, welches bei der Reduktion von Oxyd zu Metall ein Atomgewicht von 58.4, 58.5 oder auch 58.6 -- 58.8 aufweist. So haben auch L. MOND, C. LANGER und FR. QUINCKE,³ als sie das Atomgewicht eines Teiles des als Kohlenoxydverbindung übergehenden Metalles bestimmten, die Zahl 58.5 für Nickel erhalten. Man ist bisher bei Atomgewichtsbestimmungen ja häufig so vorgegangen, dafs man lediglich beliebige, wechselnde Mengen eines gereinigten Atomgewichtsmaterials zu den einzelnen Bestimmungen verwendete. In irgendwie zweifelhaften Fällen darf man sich jedoch dieses bequemerem Weges nicht bedienen, sondern mufs die Erfahrungen verwerten, welche vornehmlich bei Untersuchung seltener Elemente gemacht worden sind. Für das gereinigte Material, das zur Untersuchung dienen

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 2027.

² Siehe pag. 239—241 dieser Mitteilung.

³ Journ. chem. soc., (1890), 58, 749.

soll, ist zunächst durch Fraktionierung nach verschiedensten Methoden und viele sorgfältige Äquivalentbestimmungen der einzelnen Fraktionen der Beweis der Einheitlichkeit beizubringen, d. h. in unserem Falle, daß das Material in allen Teilen ein Nickel von gleichem Verbindungsgewicht enthält. Dann erst ist für ein derartiges Material das Äquivalentgewicht in üblicher Weise nach mehreren Methoden möglichst exakt zu ermitteln, nachdem man zugleich eingehendst die Zuverlässigkeit der anzuwendenden Methoden geprüft hat.

Die oben mitgeteilte Untersuchung über das Nickel ist ein Versuch, in dieser Richtung vorzugehen.

Zugleich möchten wir die Gelegenheit benutzen, um auf zwei Veröffentlichungen von P. SCHÜTZENBERGER hinzuweisen, da in denselben ähnliche Versuche mitgeteilt sind, wie auch wir sie im Laufe der Nickeluntersuchung angestellt haben. SCHÜTZENBERGER zeigte im vergangenen Jahre,¹ daß bei der Reduktion von Nickelchlorid im Wasserstoffstrom ein Teil des Metalles zugleich mit der entstehenden Salzsäure flüchtig ging.

Er sprach die Vermutung aus, daß bei dieser Reaktion geringe Mengen einer flüchtigen Verbindung NiH_2 , oder $NiHCl$, oder $NiCl_2 (HCl)$ entstehen. Auch wir beobachteten vor längerer Zeit beträchtliche Verflüchtigung bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Nickelchlorid und können die von SCHÜTZENBERGER beschriebene Erscheinung bestätigen. Zur Auslegung derselben ist vielleicht in Betracht zu ziehen, daß W. SPRING² vor kurzem gezeigt hat, wie bei der Reduktion von Nickelchlorid durch Wasserstoff in der Hitze ein Teil des entstehenden Metalles im Moment der Reduktion sich in einer Art von „allotropischem“ Gaszustand befindet. Vielleicht werden geringe Mengen des im Gaszustand befindlichen Metalles durch den überschüssigen Wasserstoff mechanisch mit fortgeführt,³ oder es wird trotz der Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff die Bildung einer der von SCHÜTZENBERGER vermuteten Verbindungen erleichtert, weil Gelegenheit zur Einwirkung von Salzsäuregas auf Nickel im Gaszustande gegeben ist.

¹ *Compt. rend.*, **113**, 177—179.

² *Diese Zeitschr.* **1**, 240.

³ Es ist bekannt, wie schwer in manchen Fällen auch sehr verschiedenartige Gase wirklich quantitativ voneinander zu trennen sind.

Nach einer zweiten, vor kurzem erschienenen Mitteilung¹ stellte SCHÜTZENBERGER Nickeloxyd durch Erhitzen von Sulfat dar und ermittelte das Nickelatomgewicht durch vollständige Reduktion solchen Oxydes. War das Oxyd bei Rotglut dargestellt, so lieferte es bei der Reduktion ein $\overset{\text{II}}{\text{R}} = \text{ca. } 58.5$, wurde es dagegen bis zur Weißglut erhitzt, dann gewogen und reduziert, so ergab es ein $\overset{\text{II}}{\text{R}} = 60.0$. SCHÜTZENBERGER giebt der ersteren Zahl den Vorzug, da nach seinen Versuchen bei Rotglut erhitztes Nickeloxyd Sauerstoff verliert, wenn es ohne Beeinflussung reduzierender Flammengase zur Weißglut erhitzt wird.

Sauerstoffverlust konnten wir durch irgend eine direkte Methode nicht bestätigen, möchten jedoch darauf hinweisen, daß ein Oxyd, welches durch schwaches Glühen von Nickelsalz dargestellt ist, zumeist ein feines Pulver bildet, das häufig hygroskopisch ist, daß dagegen Nickeloxyd beim Erhitzen auf Weißglut zusammenbackt und dann weniger hygroskopisch und exakter wägbare ist. Sicherlich tragen auch die Beobachtungen von SCHÜTZENBERGER dazu bei, zur allmählichen Erreichung eines unanfechtbaren Atomgewichtswertes für das Nickel zu verhelfen.

Chemisches Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.

¹ *Compt. rend.*, **114**, 1149—1154.