

eben nicht mehr verschwindet. Der geringe Überschuß von Kaliumpermanganat muß vor dem Zusatz des Kaliumjodids durch einige Tropfen Weinsäurelösung entfärbt werden, da das Permanganat ebenfalls mit Jodwasserstoff unter Jodausscheidung reagiert.

Kobalt und Nickel.

Die beiden Metalle Kobalt und Nickel schließen sich in vielen ihrer Eigenschaften dem Eisen an. Sie treten, wie dieses, zwei- und dreiwertig auf, doch sind nur die Salze mit zweiwertigem Jon beständig. Mit dem Eisen teilen sie das Vorkommen in Meteoriten und die Eigenschaft, vom Magneten angezogen zu werden. Im Kristallwassergehalt, der Kristallform und der Löslichkeit stimmen ihre Salze meistens mit den Ferroverbindungen überein. Die Atomgewichte der drei Elemente stehen sich sehr nahe (Fe 55,85, Ni 58,68, Co 58,97), so daß sie im periodischen System zu einer gemeinsamen Gruppe zusammengefaßt werden müssen (S. 266). Das Atomgewicht des Nickels steht zwischen dem des Eisens und Kobalts, doch stimmt das nicht, wie in ähnlichen Fällen bei andern natürlichen Familien, mit der Änderung der Eigenschaften überein, da das Kobalt in seinen Eigenschaften zwischen Eisen und Nickel steht.

Kobalt, Co.

Atomgewicht 58,97.

Das Kobalt kommt ziemlich spärlich in der Natur vor, gediegen nur in Meteorsteinen, als Erz besonders in Verbindung mit Arsen als Speiskobalt, CoAs_2 , oder mit Arsen und Schwefel als Kobaltglanz, CoAsS . Die Kobaltminerale finden sich meistens vergesellschaftet mit Nickel, es ist daher auch die technische Gewinnung der beiden Metalle in der Regel miteinander verbunden. Die Erze werden geröstet, dadurch von Arsen und Schwefel befreit, und das hierbei entstehende Kobaltoxyd wird durch Reduktion mit Kohle, Wasserstoff oder Aluminium zu Metall reduziert. Der Name des Elements stammt wahrscheinlich von Kobold, womit man im Mittelalter Mineralien bezeichnete, aus denen sich trotz ihres vielversprechenden Aussehens kein Metall gewinnen lassen wollte.

Das metallische Kobalt zeigt große Ähnlichkeit mit dem Eisen, ist aber an feuchter Luft viel widerstandsfähiger. Es besitzt einen rötlichen Schimmer, hat das spezifische Gewicht 8,9, schmilzt etwas niedriger als das Eisen und ist durch große Dehnbarkeit ausgezeichnet. Es ist gleich dem Eisen magnetisch und besitzt große Verwandtschaft zum Kohlenstoff und Silicium, mit denen es Verbindungen bildet, die sich in jeder Hinsicht dem grauen Roheisen ähnlich zeigen. Praktische Verwendung findet das Kobalt in elementarem Zustande nicht.

Das Kobalt bildet zwei Reihen von Verbindungen, die Kobalto- oder Kobaltoxydulverbindungen, in denen es zweiwertig, und die Kobalti- oder Kobaltoxydverbindungen, in denen es dreiwertig ist. Die Kobaltosalze sind in Lösung und in kristallwasserhaltigem Zustande rot, wasserfrei meist blau, im Kristallwassergehalt, der Kristallform und der Löslichkeit gleichen sie meistens den Salzen des Magnesiums. Die Kobaltisalze sind sehr unbeständig, so daß sie wenig bekannt

sind, hingegen besitzen sie eine große Neigung zur Bildung beständiger komplexer Salze, von denen man Gebrauch macht, um das Kobalt vom Nickel zu trennen.

Kobaltchlorid, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Kobaltchlorür, ist dunkelrot und dem Magnesiumchlorid isomorph. Die wasserfreie Verbindung ist blau, nimmt sie Wasser auf, so wird sie rot, während das kristallwasserhaltige rote Salz beim Erhitzen Wasser abgibt und blau wird. Das Salz dient wegen dieser Eigenschaft als sympathetische Tinte. Schreibt man mit der wässrigen Lösung auf Papier, so sind die blaßrötlichen Schriftzüge nicht zu erkennen, erwärmt man das Papier, so werden sie blau und heben sich deutlich ab. Diesen Farbenwechsel des Kobaltchlorids benutzt man auch zu Hygrometern, indem sich mit dem Salz imprägnierte Stoffe je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft rot oder blau färben.

Kobaltoxyde. Aus der Lösung einer Kobaltverbindung fällt Natronlauge blaues basisches Salz, das beim Erwärmen in rosenrotes Kobaltohydroxyd, $\text{Co}(\text{OH})_2$, übergeht. Dieses oxydiert sich an der Luft zu braunem Kobaltihydroxyd, $\text{Co}(\text{OH})_3$. Wird das Kobaltohydroxyd unter Luftabschluß erhitzt, so geht es in olivengrünes Kobaltoxyd (Kobaltoxydul), CoO , über, das beim Glühen an der Luft Sauerstoff aufnimmt und schwarzes Kobaltoxyduloxyd, Co_3O_4 (oder $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$) bildet. Diese Oxyde dienen als blaue Schmelzfarben in der Glas- und Porzellanmalerei. Auch das Kobaltioxyd, Co_2O_3 , ist bekannt, es entsteht beim Glühen von Kobaltnitrat und geht bei weiterem Erhitzen in Kobaltoxyduloxyd über.

Kobaltosulfid, CoS , fällt aus den Lösungen der Kobaltosalze durch Ammoniumsulfid als schwarzer Niederschlag. Obwohl Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen kein Kobaltsulfid fällt, löst sich das aus alkalischer Lösung einmal ausgefällte Sulfid in verdünnten Mineralsäuren nicht auf. Eine hinreichende Erklärung für diese Erscheinung ist noch nicht gefunden.

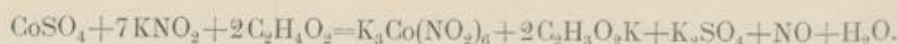
Kobaltonitrat, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, bildet rote Kristalle und dient in der Analyse zur Erkennung des Aluminiums (Bildung von THÉNARDS Blau, S. 385) und des Zinks (Bildung von RINMANN'S Grün, S. 348).

Kobaltosulfat, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ist isomorph mit Bittersalz und Zinksulfat.

Kobaltsilikate. Schmilzt man Glas mit Kobaltverbindungen zusammen, so färbt es sich blau. Dieses blaue Glas findet in fein gemahlenem Zustande unter dem Namen Smalte als Farbe Verwendung, die, da sie glühbeständig ist, vorzugsweise zum Färben von Glas und zum Bemalen von Porzellan dient. Kobaltglas wird in der Analyse zur Erkennung des Kaliums neben Natrium benutzt, da das blaue Glas die gelben Strahlen der Natriumflamme absorbiert, nicht aber die violetten der Kaliumflamme (S. 300).

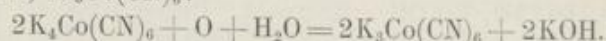
Komplexe Kobaltverbindungen. Die Kobaltisalze existieren nur in Lösung und sind äußerst leicht zersetzlich, hingegen bilden sie einige beständige und für Kobalt charakteristische komplexe Salze, von denen das Kaliumkobaltinitrit, $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$, und das Kaliumkobalticyanid, $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$, für die Analyse von Wichtigkeit sind.

Gibt man zu der essigsäuren Lösung eines Kobaltosalzes Kaliumnitrit, so fällt ein gelber, kristallinischer, sehr schwer löslicher Niederschlag von Kaliumkobaltinitrit:



Die Kobaltojone werden hierbei durch die oxydierende Wirkung der salpetrigen Säure in dreiwertige Kobaltjone übergeführt und das Kobaltinitrit tritt mit Kaliumnitrit zu dem komplexen Salz zusammen: $3\text{KNO}_2 + \text{Co}(\text{NO}_2)_3 = \text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$. Das Kaliumkobaltinitrit ist eins der wenigen sehr schwer löslichen Kaliumsalze, eine Lösung des leicht löslichen Natriumsalzes $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ kann daher als Reagens auf Kaliumjone dienen.

Ferner bildet das Kobalt zwei komplexe Cyanverbindungen, die dem gelben und roten Blutlaugensalz analog zusammengesetzt sind. Versetzt man die Lösung eines Kobaltosalzes mit Kaliumcyanid, so fällt rotbraunes Kobaltocyanid, $\text{Co}(\text{CN})_2$, das sich im Überschuß des Kaliumcyanids zu komplexem, braunem Kaliumkobaltocyanid löst: $4\text{KCN} + \text{Co}(\text{CN})_2 = \text{K}_4\text{Co}(\text{CN})_6$. Diese Verbindung oxydiert sich an der Luft bald, die Lösung färbt sich hellgelb und enthält dann Kaliumkobalticyanid, $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$:



Da die Lösung keine Kobaltjone mehr enthält, sondern das komplexe Jon $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, so ruft weder Ammoniumsulfid noch Natronlauge in ihr einen Niederschlag hervor. Die Bildung dieses Salzes ist wichtig für die Erkennung des Nickels neben Kobalt (s. Nickel).

Metallammoniake. Eine größere Zahl komplexer Salze leitet sich von den Kobaltisalzen durch Addition von Ammoniak ab. So kennt man das Triaminkobaltchlorid, $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$, das Tetraminkobaltchlorid, $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$, das Pentaminkobaltchlorid, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, und das Hexaminkobaltchlorid, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$. Man nennt diese Verbindungen Metallammoniake.

Die Metallammoniake, die sich in derselben Weise auch von vielen andern Metallen, wie Nickel, Chrom, Kupfer, Silber, Platin, ableiten, sind komplexe Verbindungen, in denen das Metall und das Ammoniak zusammen das Kation bilden, aber auch das Chlor ist nicht immer vollständig durch Silbernitrat fällbar, das nicht fällbare Chlor kann also nicht als Anion vorhanden sein, sondern muß einen Teil des komplexen Kations bilden. A. WERNER erklärt das Verhalten dieser Verbindungen durch die folgende Anschauung. Die Verbindung $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ besteht aus den Jonen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ und 3Cl^- , in ihr ist also das gesamte Chlor durch Silbernitrat fällbar, während weder Kobalt noch Ammoniak ihre gewöhnlichen Reaktionen zeigen. Die Ammoniakmolekeln können aber durch die gleiche Anzahl Wassermolekeln oder durch Säurereste, wie Cl , NO_3 , SO_4 , vertreten werden. In der Verbindung $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ ist ein Ammoniak durch Chlor ersetzt worden, wodurch eine der positiven Ladungen des Kations neutralisiert worden ist, die Verbindung enthält also das zweiwertige Kation $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ und nur noch zwei Chloratome sind dissoziierbar und durch Silbernitrat fällbar. Im Tetraminkobaltchlorid, $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$, sind zwei Ammoniak durch zwei Chloratome ersetzt, es bleibt mithin nur noch ein jonisierbares und fällbares Chlor übrig. Im Triaminkobaltchlorid endlich, $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$, sind alle drei Chloratome an Stelle dreier Ammoniakgruppen in das Kation eingetreten und die Verbindung dissoziiert in wässriger Lösung überhaupt nicht, es kann mithin kein Chlor gefällt werden und die Lösung zeigt auch kein elektrisches Leitvermögen. Das Wesentliche dieser

Anschauung liegt darin, daß stets sechs Atomgruppen, die aus Ammoniak, Wasser oder Säureresten bestehen können, mit dem Kobalt zusammen einen nicht dissoziierbaren Komplex bilden. Es kann aber der Eintritt negativer Gruppen in das Kation noch weiter gehen. So kann in dem Triaminkobaltinitrit, $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$, eine weitere Ammoniakmolekel durch NO_2 ersetzt werden: $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4$, dann ist die vorher elektrisch neutrale Verbindung zu einem einwertigen Anion geworden und bildet das Kaliumsalz $\text{KCo}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4$. Werden auch die beiden letzten Ammoniakgruppen durch NO_2 -Gruppen ersetzt, so entsteht das dreiwertige Kation $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3+}$, dessen Kaliumsalz das oben beschriebene Kaliumkobaltinitrit $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ ist. In derselben Weise läßt sich die Formel des Kaliumkobaltcyanids $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ ableiten. Daß das Ammoniak des Kations auch durch Wasser vertreten werden kann, wurde schon erwähnt, so kennt man die Verbindung $\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_3$, in der, da die Anzahl der Ammoniak- und Wassermolekeln zusammen fünf beträgt, noch ein Chloratom zum Kation gehört, in der also nur $\frac{2}{3}$ des vorhandenen Chlors fällbar ist. Die Namen dieser Verbindungen werden nach A. WERNER so gebildet, daß die Atome oder Reste, die mit dem Kobalt zusammen das komplexe Radikal ausmachen, mit dem Suffix o vor den Namen des Metalls gestellt werden, und zwar erst die Säurereste, dann die dem Ammoniak ähnlich fungierenden Gruppen, und vor das Metall die Zahl der Ammoniakmolekeln, z. B. für $[\text{Cl} \text{Co}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$ Chloroaquatetraminkobaltchlorid.¹

Analytisches. Die Phosphorsalz- und die Boraxperle werden durch Kobaltverbindungen tiefblau gefärbt. Aus den Lösungen der Kobaltsalze fällt Natronlauge blaue, basische Verbindungen, beim Erwärmen rotes Kobaltohydroxyd. Ammoniak fällt ebenfalls blaues, basisches Salz, das sich im Überschuß des Ammoniaks löst. Ammoniumsalze verhindern diese Fällung aus den beim Magnesium erwähnten Gründen (S. 338). Sodalösung fällt hellrotes Kobaltkarbonat, CoCO_3 . Schwefelwasserstoff ruft in sauren Lösungen der Kobaltsalze keine Fällung hervor, aus ammoniakalischer Lösung fällt es schwarzes Kobaltsulfid, CoS , das sich nicht in verdünnten Säuren löst. Zur Erkennung des Kobalts neben Nickel dient die Bildung des gelben, kristallinischen Niederschlags von Kaliumkobaltinitrit, $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ (S. 424), sowie auch die Überführung des Kobalts in Kaliumkobaltcyanid, $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ (S. 425), aus dem Alkalien kein Kobalthydroxyd ausfallen, während Nickel unter gleichen Umständen gefällt wird.

Nickel, Ni.

Atomgewicht 58,68.

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

¹ Zeitschrift für anorganische Chemie 14, 21 (1897).