

entsteht; es zerfällt von selbst in Gegenwart von Hypochloriten oder Wasserstoffsperoxyd in Sauerstoff und Nickelhydroxydul. Seine katalysierende Wirkung wurde früher erwähnt (vgl. 157).

Die Nickelsalze sind schön grün; ihr wichtigstes ist das Sulfat, das in großen quadratischen $6\text{H}_2\text{O}$ enthaltenden Prismen kristallisiert. Es ist isodimorph, kann mit den wahren Vitriolen Mischkristalle und mit den Alkalisulfaten Doppelsalze liefern, die 6 Moleküle Kristallwasser enthalten.

Das Doppelsulfat von Nickel und Ammonium dient als Elektrolyt bei der Vernickelung. Die zu vernickelnden Gegenstände werden sorgfältig gereinigt und in das Nickelsulfatbad hineingehängt. Man verbindet sie mit dem negativen Pole einer Dynamomaschine; die Anode besteht aus einer Platte von reinem Nickel, von dem sich dieselbe Menge auflöst, die sich an der Kathode niederschlägt. Der Gehalt des Bades an Nickelsalz bleibt konstant; man muß nur darauf sehen, daß das Bad keine saure Reaktion annimmt, was man durch Zusatz von Borax vermeidet.

Nickelsulfür NiS entsteht als schwarzer Niederschlag bei der Einwirkung löslicher Sulfide auf die Nickelsalze. Diese fallen nicht bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes aus, obgleich Schwefelnickel in verdünnten starken Säuren unlöslich ist. Diese Abweichung, die auch für das Schwefelkobalt zutrifft, wird wahrscheinlich dadurch verursacht, daß im Augenblick des Ausfallens das Schwefelnickel eine molekulare Kondensation (vgl. auch die Oxyde 463) erleidet, die es der Einwirkung von Säuren gegenüber widerstandsfähiger macht.

Nickeltetra-carbonyl. Reduziertes Nickel verbindet sich zwischen 30° und 60° mit Kohlenoxyd zu Nickeltetra-carbonyl $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Dies ist eine farblose, sehr bewegliche, bei 43° siedende Flüssigkeit, die sich in organischen Lösungsmitteln auflöst. Bei 155° zerfällt sie in ihre Bestandteile. Aus dem Bestehen dieser interessanten Verbindung scheint die Achtwertigkeit des Nickels hervorzugehen. Nickelcarbonyl ist im Gegensatz zu den anderen Nickelverbindungen ein außerordentlich giftiger Körper.

Kobalt Co.

Atomgewicht 59,07.

639. Das Kobalt ist ein selteneres Metall als das Nickel, das es in vielen Mineralien begleitet. Die wichtigsten Kobalterze sind der Kobaltglanz CoAsS , eine Sulfoarsenverbindung des Kobalts, und das Kobaltmanganerz (Asbolan), ein kompliziertes Oxyd des Mangans, Eisens, Nickels, Kobalts und Calciums.

Die Metallurgie des Kobalts ist kompliziert und gleicht in ihren Grundzügen der des Nickels. Das erhaltene Metall enthält immer kleine Nickelmengen. Zur Reinigung verwandelt man das Kobalt in ein lösliches Salz und versetzt es mit Kaliumnitrit, das nur Kobalt ausfällt. Das Doppelnitrit des Kaliums und Kobalts wird in das Oxyd verwandelt

und dieses mit Wasserstoff reduziert. Trotz seiner in technischer Hinsicht wichtigen Eigenschaften ist das Kobaltmetall zu selten, um industriell verwendet zu werden.

Reines Kobalt ist ein graues Metall vom spezifischen Gewicht 8,5, das zähste aller Metalle. In dieser Hinsicht wird es nur von manchen Stählen übertroffen. Bei 1640° schmilzt es. Kobalt ist magnetischer als Nickel, etwas weniger als Eisen. An trockener Luft verändert es sich nicht, an feuchter oxydiert es sich etwas. In Salz- und Schwefelsäure löst es sich unter Wasserstoffentwicklung zu Oxydulsalz.

In seinen Salzen ist das Kobalt zwei- und dreiwertig. Wiewohl es große Ähnlichkeit mit dem Nickel darbietet, unterscheidet es sich durch die größere Beständigkeit seiner Oxydverbindungen, fast alle Trennungsvorgänge beider Metalle beruhen auf dieser Tatsache. Das Bestreben des Kobalts, in den dreiwertigen Zustand überzugehen, ist jedoch weniger deutlich ausgesprochen als bei dem Eisen, und die Oxydulverbindungen verändern sich mit wenigen Ausnahmen nicht an der Luft.

Kobaltoxydulverbindungen leiten sich von dem zweiwertigen rosagefärbten Ion Co^{++} ab. Kobaltoxydul CoO entsteht durch Erhitzen des Karbonats oder Hydroxyduls. Es ist grüngrau und verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft. Dagegen wandelt es sich bei Rotglut durch Oxydation in Kobaltoxyduloxyd Co_3O_4 um. Das Oxyd Co_3O_4 ist schwarz und in Säuren unlöslich (ausgenommen H_2SO_4).

Kobalhydroxydul $\text{Co}(\text{OH})_2$ ist ein rosa gefärbter Niederschlag, den alkalische Oxydationsmittel in schwarzes Kobalhydroxyd verwandeln.

Kobaltchlorür CoCl_2 ist als wasserfreies Salz blau und in Wasser sehr löslich. Die Lösung ist rosagefärbt und gibt bei dem Verdunsten rosagefärbte Kristalle eines Hydrats $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Setzt man der Kobaltchlorürlösung einen großen Überschuß von Cl' -Ionen zu, so verringert man die Ionisation wesentlich, und wenn die Lösung konzentriert genug ist, verursacht die reichliche Bildung des wasserfreien Salzes eine Farbänderung der Flüssigkeit, die blau wird. Diese Erscheinung tritt sehr deutlich auf Zusatz konzentrierter Salzsäure ein.

Das Hydrat $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ verliert auch in trockener Luft Wasser und wandelt sich in ein violettes Hydrat $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ um. Die diese Wasserabspaltung begleitende Farbänderung wird zur Herstellung mancher Phantasie-Hygroskope verwendet (barometrische Blumen und Stoffe). Man tränkt ein Gewebe mit einer Kobaltchlorürlösung. Ist die Luft trocken, so wird das Gewebe violett, während es bei Feuchtigkeit rot wird.

Kobaltoxydulsulfat $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ist ein Vitriol.

Kobaltsulfür CoS zeigt dieselbe Eigentümlichkeit der Fällung und Lösung wie Nickelsulfür.

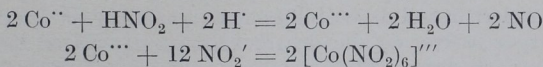
Kobaltoxydulnitrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ kristallisiert bei niedriger Temperatur mit 6 Molekülen Wasser; bei 56° verliert das Hydrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ drei Moleküle Wasser. Das Hydrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ verliert sein

Wasser erst bei der Temperatur der Zersetzung des Nitrats. Vorsichtig erhitzt geht das Kobaltoxydulnitrat in Kobaltoxyd Co_2O_3 über.

Kobaltsilikat dient in der Keramik als blauer Farbstoff. Es ist die Smalte.

Kobaltaluminat wird gleichfalls in der Keramik sowie für die Herstellung mancher Ölfarben (Kobaltultramarin oder Thenards-Blau) verwendet.

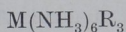
640. Abkömmlinge des dreiwertigen Kobalts. Das dreiwertige Kobalt bildet keine Co^{+++} -Ionen. Das Kobaltihydroxyd löst sich in Säuren unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von Kobaltoxydulsalzen auf. Aber das Kobalt-Ion gibt sehr leicht in Gegenwart positiver NH_4^+ -Ionen oder gewisser negativer Ionen wie Cl^- , NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ und unter der Einwirkung oxydierender Stoffe komplexe positive oder negative Ionen, die sich vom dreiwertigen Kobalt ableiten. Behandelt man z. B. eine Kobaltsalzlösung mit einem Nitrit in saurer Lösung, so entsteht dreiwertiges negatives Ion $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$, während sich gleichzeitig Stickoxyd entwickelt. Die salpetrige Säure dient zur Oxydation.



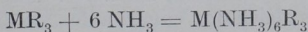
Das Kobaltinitrit-Ion $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$ ist gelb und bildet mit dem Kaliumion ein in Wasser sehr wenig lösliches Salz (1 : 10 000), das in Natriumnitritlösungen noch weniger löslich ist, und dessen Ausfällung sowohl zur Prüfung auf Kobalt wie auf Kalium dienen kann. Um Kobalt von Nickel zu trennen, scheidet man es gleichfalls als Kaliumkobaltinitrit ab.

641. Kobaltamine. Die interessantesten Ionenkomplexe des Kobalts sind die, die durch Vereinigung des dreiwertigen Kobaltatoms mit einer gewissen Zahl von Ammoniakmolekülen entstehen. Durch Verbindung mit negativen Radikalen bilden sie die wichtige Reihe der Kobaltammoniate. Von allen Ammoniummetallen sind die zahlreichsten und mannigfaltigsten die Kobaltiabkömmlinge; sie sind auch am vollständigsten bearbeitet worden. Ihr Studium, das parallel mit dem komplexer Ammoniumverbindungen anderer Metalle vorgenommen wurde, hat zu höchst interessanten Ergebnissen für die Kenntnis dieser besonderen Klasse von Metallderivaten geführt.

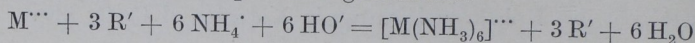
642. Eine gewisse Anzahl dreiwertiger Metalle wie Kobalt, Chrom, Rhodium, Iridium, können sich mit sechs Molekülen Ammoniak zu Ionenkomplexen stark positiven Charakters verbinden, deren Wertigkeit gleich drei ist. Ihre Salze sind die Hexamminsalze und haben die allgemeine Formel:



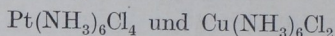
Ihre Bildung läßt sich so ausdrücken:



oder der Ionenlehre entsprechend geschrieben:

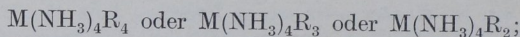


Eine analoge Reaktion kann sechs Ammoniakmoleküle an die Salze vier- oder zweiwertiger Metalle binden. Dann ist das komplexe Ion entweder vier- oder zweiwertig. Beispielsweise

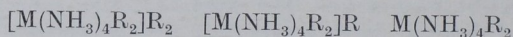


Diese Salze nennt man auch Luteosalze, weil die Kobaltamminsalze dieses Typus gelb sind.

In allen sind die salzbildenden Reste vollständig ionisierbar und gehören nicht dem komplexen Ion an. In den Hexamminsalzen kann ein Ammoniakmolekül verschwinden; dadurch entstehen Pentamminsalze der Formel $M(NH_3)_5R_3$, aber dieses Verschwinden ist von dem Eintritt eines der drei Radikale R in das komplexe Ion begleitet; die Zusammensetzung des Salzes ist also $[M(NH_3)_5R]^{+}R_2$; das komplexe Ion ist zweiwertig in dem Falle, daß M dreiwertig (Cr, Co) ist, dreiwertig, wenn M vierwertig ist (Pt), einwertig, wenn M zweiwertig ist (Ni). In der Chlorverbindung beispielsweise $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ sind zwei von den drei Chloratomen ionisierbar und durch Silbernitrat ausfällbar. Salze dieses Typus heißen Purpureosalze, da die derart zusammengesetzten Kobaltamminsalze purpurfarben sind. Eliminierung eines zweiten Ammoniummoleküls wird zum Typus führen



aber der Austritt eines Moleküls Ammoniak führt noch einmal den Eintritt eines neuen Radikal R in das komplexe Ion herbei, dessen Wertigkeit um eine Einheit abnimmt. Die Tetraammoniumverbindungen werden also die Strukturformel besitzen:

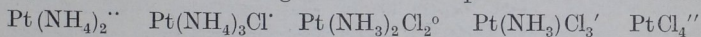


Die, die sich von einem vierwertigen Metall ableiten, werden zwei ionisierbare Gruppen R enthalten, das komplexe positive Ion wird zweiwertig sein. In den Tetramminen der dreiwertigen Metalle ist nur ein Radikal R ionisierbar. Könnten die Tetrammine der zweiwertigen Metalle isoliert werden, so könnten sie weder positive noch negative Ionen sein, die Substanz würde nicht ein neutraler Elektrolyt sein, die Funktion eines Salzes wäre verschwunden. Die neutralen Tetrammine zweiwertiger Elemente kennt man nicht, dagegen konnten die Triammine dreiwertiger Metalle isoliert werden. In diesen Verbindungen der allgemeinen Formel $M(NH_3)_3R_3$ hat der Austritt des dritten Ammoniakmoleküls das Verschwinden der Salzfunktion verursacht, das dritte Radikal R ist in den Komplex eingetreten, dessen Wertigkeit Null geworden ist. Ebenso sind die Diammine der vierwertigen Metalle $M(NH_3)_2R_4$ elektrisch neutral. Der Austritt jedes Moleküls Ammoniak ist also nur möglich, wenn es durch ein Radikal R ersetzt wird, das ein Halogen, Cyan, Nitro (NO_2) sein kann. Wenn die Zahl der durch diese Radikale substituierten Ammoniakmoleküle gleich der Valenz a des Metalls ist, so hat die Gruppe $M(NH_3)_mR_n$ ($m + n = a$) die Valenz 0. Solange $n < a$, ist die Gruppe

elektropositiv und $(a - n)$ -wertig. Wird jedoch $n > a$, so wechselt die Gruppe $M(NH_3)_mR_n$ ihr elektrochemisches Vorzeichen und wird elektronegativer. So bildet die Gruppe $Co(NH_3)_2(NO_2)_4$ ein einwertiges negatives Ion. Man kann wenigstens theoretisch diese Substitution bis zum völligen Ersatz des Ammoniaks durch negative Radikale verfolgen. Die vierwertigen Metalle werden so zweiwertige komplexe Anionen bilden wie $PtCl_6^{''}$, die dreiwertigen Metalle dreiwertige Anionen wie $Co(NO_2)_6^{'''}$ und $AlF_6^{'''}$, die zweiwertigen Metalle vierwertige Anionen wie $Fe(CN)_6^{''''}$.

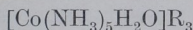
In all diesen komplexen Ionen, ob sie negativ oder positiv sind, ist das Metall mit sechs Gruppen vereinigt, wobei das Ammoniak für die Sättigung des Metalls denselben Wert besitzt wie ein Chloratom.

Andere Metalle bilden komplexe Ionen oder negative Radikale durch Bindung von vier Gruppen Ammoniak. Das findet für zweiwertiges Platin statt, das folgende Reihe komplexer Ionen bilden kann:



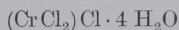
Ein Element besitzt also die Fähigkeit, sich mit einer konstanten Zahl von Molekülen oder einwertigen Radikale zu vereinigen, um Komplexe zu bilden, die je nachdem positive oder negative Ionen oder neutrale Moleküle sind. Diese Zahl ist von Werner als Koordinationszahl des Metalles bezeichnet worden; sie ist 6 für die Metalle Pt^{IV} , Cr^{III} , Al^{III} , Fe^{III} , Ni^{II} , Rd , Ir , Fe^{II} , Sn^{IV} , Pb^{IV} ; 4 für Pt^{II} , B (BFl_4)', Pb^{II} .

643. Bemerkenswerterweise kann Wasser mehr oder weniger vollständig das Ammoniak oder ein einwertiges Radikal ersetzen. Den Hexamminsalzen des Kobalts $[Co(NH_3)_6]R_3$ entsprechen die Salze

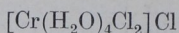


die Roseokobalt- oder Aquapentammino-Kobaltsalze, die Diaquatetrammino-Kobaltsalze $[Co(NH_3)_4 \cdot 2H_2O]R_3$ usw.

Vollständiger Ersatz des Ammoniaks durch Wasser in den Hexamminmetallsalzen würde für die Metalle, deren Koordinationszahl sechs ist, die Bildung der Körper der Form $M(H_2O)_6R_n$ bedeuten, die man auch $MR_n \cdot 6H_2O$ schreiben kann, indem man sie als Additionsverbindungen auffaßt. Es ist klar, daß derartige Körper Hydratsalze sind, und es ist eigentümlich genug, daß eine große Zahl von Salzen mit sechs Molekülen Wasser kristallisieren. Nach Werner würde dieses Kristallwasser eben so gut wie das Ammoniak einen Teil des komplexen Ions ausmachen. Diese Anschauung scheint dadurch bestätigt zu sein, daß die Wassermoleküle ebenso wie die Ammoniakmoleküle durch Radikale R ersetzt werden können mit entsprechender Abnahme der Valenz des komplexen Ions und folglich der Zahl der ionisierbaren Radikale R . So kristallisiert Chromchlorid $CrCl_3$ mit $6H_2O$; das Salz ist blau, und die drei Chlorionen sind durch das Ag^+ -Ion fällbar (vgl. 604). Erhitzt man jedoch, so verliert es zwei Moleküle Wasser, wird grün, und $\frac{2}{3}$ des Chlors gehen in das komplexe Ion, das Salz nimmt also die Formel an:



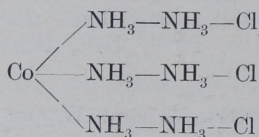
oder nach der Schreibweise von Werner



Die Zusammensetzung dieser komplexen Ionen, die nicht mehr allein durch Vereinigung eines Metalls und mehrerer salzbildender Reste, sondern durch Anfügung von Radikalen und sogar Molekülen, von denen einige wie das Wasser als gesättigt angesehen werden, an ein mehrwertiges Element entstehen, bildet noch eine große Streitfrage. Sicher ist, daß man den Ersatz eines Molekül Wassers durch ein Atom Chlor nur erklären kann, wenn man annimmt, daß im Wasser der Sauerstoff überschüssige Valenzen in Tätigkeit setzen kann. Übrigens ist die Zweiwertigkeit des Sauerstoffs kein Dogma mehr, aus der organischen Chemie ergibt sich, daß es Verbindungen gibt, in dem dieses Element zweifels- ohne vierwertig ist.

Die Konstitution der Ammoniumverbindungen ist folgendermaßen erklärt worden. Das Metall ist an alle negativen nicht ionisierbaren Radikale und an ein Ende der mehr oder minder langen oder zahlreichen Ammoniakkette der Struktur $\text{—NH}_3\text{—NH}_3\text{—}$ gebunden.

Das freie Ende der Kette ist durch ein Elektron oder, wenn das Molekül nicht ionisiert ist, durch ein negatives Radikal gesättigt. Demnach hat Hexammin-Kobaltchlorid die Formel:



Die Chlorverbindung des Pentamminkobaltchlorids

