

37. Kobalt.

Co = 59.6.

Das Kobalt findet sich in der Natur spärlich vor und wurde als gediegenes Metall bisher nur in Meteoriten und durch die Spectralanalyse in der Sonnenphotosphäre nachgewiesen. Die beiden wichtigsten Kobalterze sind der regulär krystallisirende Speiskobalt, CoAs_3 , der bis zu 25 Proc. Kobalt daneben aber stets Eisen und Nickel enthält; und der gleichfalls reguläre röthlich silberweisse Kobaltglanz, $\text{CoAs}_2 \cdot \text{CoS}_2$ (in welchem das Kobalt theilweise durch Eisen, auch durch Nickel vertreten ist) mit 30 bis 35 Proc. Kobalt. Der Name des Metalls leitet sich von „Kobold“ ab, welche geringschätzende Bezeichnung die Bergleute Erzen gaben, aus denen man sehr lange trotz ihres schönen Glanzes kein Metall abzuschneiden vermochte. Als eigenthümliches Metall wurde das Kobalt 1735 von dem schwedischen Chemiker Brandt charakterisirt und obwohl noch unrein, dargestellt; seine Verwendung zu Glasflüssen kannte man schon im Alterthum, die eigentliche Fabrication der „Smalte“, eines durch Kobalt intensiv blau gefärbten Glases, welches man fein gemahlen als Anstrichfarbe benutzt, ist jedoch neueren Datums.

Unter „Safflor“ versteht man die durch Rösten unter Zusatz von Kohle vom Schwefel und Arsen grösstentheils befreiten Kobalterze, welche neben Kobaltoxyd noch Arsen und Nickel, sowie etwas Mangan, Wismuthoxyd etc. enthalten. Reines Kobalt lässt sich durch verschiedene Verfahren gewinnen. Man kann z. B. erst die übrigen Metalle theils auf trockenem, theils auf nassem Wege (durch Schwefelwasserstoff) abscheiden, dann das Kobalt vom Nickel trennen, indem man Kaliumkobaltinitrit ausfällt; dieses führt man durch Kochen mit Natronlauge in das Oxydhydrat über und reducirt letzteres, oder auch das Chlorid, durch Erhitzen im Wasserstoffstrom. Lässt man die ammoniakalische Lösung von Kobaltosalat und Nickelosalat an der Luft stehen, so scheidet sich letzteres vollständig aus, während die kobalthaltige Lösung nach dem Eindampfen und Glühen des Rückstandes unter Luftabschluss reines Kobalt liefert. Durch Chlor oder Chlorkalk wird aus Lösungen zuerst Kobaltoxyd ausgefällt und hierauf erst das Nickel, was man gleichfalls vortheilhaft zur Trennung beider Metalle benutzt.

Metallisches Kobalt bildet ein graues Pulver oder krystallinische, metallglänzende Blättchen, vom specif. Gew. 8.5; es besitzt magnetische Eigenschaften und behält den Magnetismus auch beim Glühen. Kobalt schmilzt etwas leichter als Eisen, zeigt polirt eine ähnliche Farbe wie dieses mit einem Stich in's Rothe; Kobalt übertrifft das Eisen jedoch an Härte und ist das festeste aller Metalle, welches sich u. a. zu feinem Draht ausziehen lässt, der fast die doppelte Belastung trägt, wie gleich starker Eisendraht. Das Herstellen grösserer Gussstücke stiess bis in die neueste Zeit in Folge der Absorption von Kohlenoxyd und Sauerstoff durch das schmelzende Metall auf Schwierigkeiten; auf Zusatz von sehr wenig Magnesium lässt sich jedoch ein in der Hitze leicht schmelzbares Metall, von grosser Festigkeit und Politurfähigkeit, herstellen.

Während das feinertheilte Kobalt sich an der Luft leicht oxydirt, mitunter sogar wie das Eisen pyrophorisch ist, und in verdünnten Säuren leicht zu Kobaltoxydulsalzen löst, bleibt das dichte Metall an der Luft

völlig unverändert und wird von Säuren nur langsam angegriffen. In der Weissglut verbrennt Kobalt mit rother Flamme zu Oxyduloxyd.

Die meisten Verbindungen des Kobalts entsprechen dem Oxydul CoO und sind mit den analogen Derivaten des Eisens isomorph; weit weniger beständig sind die vom Kobaltoxyd Co_2O_3 abgeleiteten Salze. Wasserfrei erscheinen die Kobaltoxydulsalze gewöhnlich blau; krystallwasserhaltig oder in Lösung sind sie roth (hierauf beruht die „sympathetische Tinte“, die beim Erwärmen des mit blassrother kaum sichtbarer Kobaltoxydullösung beschriebenen Papiers die Schrift in blauer Farbe zeigt).

Sauerstoffverbindungen des Kobalts.

Kobaltoxydul, Kobaltmonoxyd, CoO . Durch Glühen des Carbonats oder Oxydulhydrats bei völligem Luftabschluss, als hellbraunes, bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständiges, in Säuren leicht lösliches Pulver. Aus den Oxydulsalzen wird das Kobaltoxydulhydrat, $\text{CoO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei Luftabschluss durch Alkalien als rosenrother, sich an der Luft leicht oxydirender Niederschlag gefällt, dessen Bildung in der Kälte mitunter diejenige von blauem, basischem Salz vorhergeht.

Kobaltoxyd, Kobaltsesquioxyd Co_2O_3 . Bei gelindem Glühen von trockenem Kobaltnitrat als braunschwarzes Pulver. Durch sehr starkes Erhitzen an der Luft geht es, wie auch das Oxydul in das Verbrennungsproduct des Kobalts, das Kobaltoxyduloxyd Co_3O_4 über, dessen mikroskopische, metallisch glänzende Octaeder nicht magnetisch sind; das Kobaltoxydhydrat entsteht durch Oxydation des feuchten Oxydulhydrats an der Luft.

Kobaltoxydhydrat, $\text{Co}_2(\text{OH})_6$, bekommt man als braunschwarzen Niederschlag beim Fällen der Kobaltsalze durch alkalische Hypochloritlösung, oder bei Einwirkung von Chlor auf Kobaltoxydulhydrat, am besten in Gegenwart von Alkalien. Ein kobaltsaures Kali, dünne glänzende, sechsseitige Krystalle, entsteht aus den Oxyden mit schmelzendem Kali.

Die höheren Oxyde des Kobalts zeigen die gewöhnliche Eigenschaft der „Peroxyde“, indem sie sich in Salzsäure unter Entwicklung von Chlorgas zu Kobaltchlorür CoCl_2 auflösen.

Halogenverbindungen des Kobalts.

Kobaltfluorür, $\text{CoF}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, rosenrothe Krystalle, durch kochendes Wasser zersetzlich.

Kobaltchlorür, CoCl_2 . Durch Verbrennen von Kobaltpulver in Chlorgas in blauen Krystallschuppen, in Chlorgas sublimirbar. Auf nassem Wege aus dem Oxydul durch Auflösen in Salzsäure erhalten, bildet es dunkelrothe, monocline Prismen $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, die bei 50° einen Theil, bei 140° alles Krystallwasser verlieren und blau werden. Derselbe Farbenwechsel tritt aus dem nämlichen Grunde auch beim Erwärmen der concentrirten Lösung, oder beim Hinzufügen wasserentziehender Schwefelsäure oder Salzsäure ein.

Das grüne Kobaltbromür, CoBr_2 , und schwarze Kobaltjodür, CoJ_2 , zeigen bei der Wasseraufnahme ähnliche Farbenscheinungen.

Kobaltcyanür, Cyankobalt, Co(CN)_2 , hellrother Niederschlag, der sich mit Cyankalium leicht als Kobaltcyankalium, $\text{Co(CN)}_6\text{K}_4$, löst. Letzteres verwandelt sich durch Oxydation an der Luft in Kobaltidecyankalium, $\text{Co}_2(\text{CN})_{12}\text{K}_6$; rasch beim Eindampfen der wässrigen Lösung: $2\text{Co(CN)}_6\text{K}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{Co}_2(\text{CN})_{12}\text{K}_6 + 2\text{KHO}$.

Das leicht lösliche Kobaltidecyankalium bildet farblose, rhombische Säulen, isomorph mit Ferricyankalium, aus ihm, wie auch aus dem Kobaltosalz, kann man die kaliumfreien Säuren gewinnen (Unterschied von Nickel).

Salze des Kobalts mit Oxysäuren.

Kobalt- oder Kobaltonitrat, salpetersaures Kobalt, $\text{Co(NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Aus Kobalt und seinen Oxyden mit Salpetersäure. Rothe, an feuchter Luft zerfließliche, monocline Prismen.

Kobaltsulfat, CoSO_4 . Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur aus Wasser als Kobaltvitriol, $\text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, in luftbeständigen dunkelrothen monoclinen Prismen von der Form des Eisenvitriols, welche sich in Wasser leicht, aber in Weingeist nicht auflösen. Bei $40-50^\circ$ erhält man dagegen mit den entsprechenden Zink- und Nickelsalzen isomorphe Krystalle $\text{CoSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, und beim Eingiessen der conc. wässrigen Lösung in Schwefelsäure eine blassrothe krystallinische Ausscheidung $\text{CoSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Das durch Erhitzen ganz entwässerte Salz behält die rothe Färbung und ist im Gegensatz zu Eisen- und Nickelvitriol ziemlich glutbeständig.

Kobaltcarbonat, CoCO_3 . Blassrothe, mikroskopische Rhomboeder.

Kobaltsilicate. Die oben erwähnte Smalte wird durch Zusammenschmelzen von vorsichtig gerösteten Kobalterzen mit Quarzsand und Pottasche dargestellt.

Glüht man Kobaltoxyd oder Kobaltsalze stark mit Thonerde, so erhält man eine schöne Malerfarbe („Thénard's Blau“). „Rinmann's Grün“ wird durch Glühen von Kobaltoxyd mit Zinkoxyd gewonnen.

Die Salze des Kobaltsequioxyds Co_2O_3 , oder Kobaltisalze, sind meist äusserst unbeständig; unter den beständigeren Doppelsalzen ist für den analytischen Nachweis oder die quantitative Trennung des Kobalts von Nickel wichtig das

Salpetrigsaure Kobaltoxydkali, Kaliumkobaltinitrit $\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6 + 6\text{KNO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, welches sich am leichtesten aus der essig- oder salpetersauren Lösung eines Kobaltoxydulsalzes auf Zusatz von Kaliumnitrit als schweres gelbes Krystallpulver ausscheidet. (Nickel zeigt dieses Verhalten nicht und lässt sich aus dem Filtrat mit Natronlauge ausfällen.) Bei gewöhnlicher Temperatur erfordert das Salz ca. 1100 Thle. Wasser zur Lösung; durch Kochen mit Natron- (nicht Kali-) lauge oder Barytwasser geht es leicht in braunes Kobaltoxydhydrat über.

Auch durch Aufnahme von Ammoniak gehen die sonst unbeständigen Kobaltisalze in eine Reihe beständiger Kobaltaminverbindungen

gen über. Diese zahlreichen und merkwürdigen Substanzen entstehen leicht aus den Oxydsalzen nach Hinzufügen von Ammoniak an der Luft, unter Aufnahme von Sauerstoff; man kennt u. a.:

Dichrokokobaltchlorid, $2\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$. Grüne Krystalle.

Praseokokobaltchlorid, $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_4 + \text{H}_2\text{O}$. Glänzend hellgrüne Nadeln, in wässriger Lösung leicht zerfallend.

Roseokokobaltchlorid, $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_5 + \text{H}_2\text{O}$. Unbeständig, ziegelrothes dichroitisches Pulver.

Purpureokokobaltchlorid, $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_5$. Beständiges, carminrothes Krystallpulver.

Luteokokobaltchlorid, $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_6$. Ziemlich beständige, rothgelbe monocline Krystalle.

Schwefelverbindungen des Kobalts.

Kobaltmonosulfid, Schwefelkobalt, CoS . Kobalt verbrennt beim Erhitzen mit Schwefel zu krystallinischem Kobaltsulfid; einen amorphen schwarzen, wasserhaltigen Niederschlag CoS erhält man beim Vermischen von Kobaltlösungen mit Schwefelammonium. Der letztere löst sich kaum in kalten, verdünnten Mineralsäuren und gar nicht in Essigsäure oder Schwefelalkalien. In feuchtem Zustande oxydirt er sich an der Luft langsam zu schwefelsaurem Kobaltoxydul.

Man kennt noch mehrere andere Sulfide des Kobalts, Co_2S_3 , Co_3S_4 (natürlich als regulärer stahlgrauer Kobaltkies vorkommend), CoS_2 .

Die wichtigsten Kobalterze sind Kobaltarsenide, namentlich der Speiskobalt, CoAs_2 , und ein Kobaltsulfarsenid, der Kobaltglanz $\text{CoAs}_2 \cdot \text{CoS}_2$ (s. o.).

Mit Borax- oder Phosphorsalzperlen geglüht, geben die Kobaltverbindungen blaue Perlen, deren Färbung durch die Anwesenheit der meisten übrigen Metalle nicht verdeckt wird. Zum qualitativen Nachweis des Metalls dient ferner das in verdünnter Salz- und Essigsäure fast unlösliche Sulfid; zur Trennung von Nickel das Kaliumkobaltinitrit. Diese beiden Niederschläge, sowie das Kobaltoxydulhydrat werden zum Zwecke quantitativer Bestimmung in metallisches Kobalt oder schwefelsaures Kobaltoxydul übergeführt; sehr oft wägt man es auch als Kobaltoxyduloxyd Co_3O_4 .

Platinmetalle.

Eine ganz ähnliche Stellung wie (Eisen-Nickel-Kobalt) in der dritten Periode des natürlichen Systems, nehmen in den höheren Perioden die Platinmetalle (Ruthenium-Rhodium-Palladium) und (Osmium-Iridium-Platin) ein. Beachtenswerthe Analogien ergeben sich aus der Zusammenstellung dieser Elemente:

	Eisen	Nickel	Kobalt (Eisenmetalle).
Atomgewicht	56	58.9	59.6
Specif. Gewicht	7.84	8.9	8.5
Atomvolum	7.1	6.6	7.0
	Ruthenium	Rhodium	Palladium (leichte Platinmetalle)
Atomgewicht	101.7	103	106.3
Specif. Gewicht	12.26	12.1	11.8
Atomvolum	8.3	8.5	9.0

	Osmium	Iridium	Platin (schwere Platinmetalle)
Atomgewicht	190.8	193	194.8
Specif. Gewicht	22.48	22.42	21.48
Atomvolum	8.4	8.6	9.0

Für die im System benachbarten Elemente sind die Atomgewichte, specifischen Gewichte und mithin auch die Atomvolumen nahezu gleich. Dieselbe Steigerung in der Reactionsfähigkeit und Zunahme des Vermögens wechselnde Verbindungen einzugehen, welche man vom Kobalt, durch das Nickel hindurch, zum Eisen wahrnimmt (s. u.), beobachtet man auch vom Palladium zum Ruthenium und vom Platin zum Osmium. Dergestalt gehören also in chemischer Beziehung am nächsten zusammen die Verticalgruppen (Eisen-Ruthenium-Osmium), (Nickel-Rhodium-Iridium), (Kobalt-Palladium-Platin). Was bereits für die Eisenmetalle constatirt wurde — eine Mittelstellung zwischen den Gliedern der Gruppen 1 und 7 — trifft man auch für die leichten und die schweren Platinmetalle wieder: das Palladium erinnert in Folge dessen in mancher Beziehung an das ihm benachbarte Silber (dem Ag_2O entsprechend kennt man Pd_2O), das Platin ebenso an das nebenstehende Gold, u. s. f. Ruthenium und Osmium treten achtwerthig auf in ihren Oxyden RuO_4 und OsO_4 und schliessen sich hiermit an die Gruppe der Elemente an, die dem Sauerstoff gegenüber siebenwerthig sind. Da Osmiumtetroxyd, OsO_4 , beständiger ist als das explosive Rutheniumtetroxyd, RuO_4 , so kann man sagen, dass die Verwandtschaft der Elemente (Eisen-Ruthenium-Osmium) zum Sauerstoff mit dem Atomgewicht wächst; umgekehrt wird in der Gruppe (Kobalt-Palladium-Platin) die Indifferenz der einzelnen Glieder gegen Sauerstoff und andere Agentien zugleich mit dem höheren Atomgewicht grösser, wie dieses auch in der benachbarten Gruppe (Kupfer-Silber-Gold) der Fall ist. Die Stellung der sämtlichen Elemente dieser Gruppe im periodischen System ist also durchaus maassgebend für ihr physikalisches und chemisches Verhalten.

38. Ruthenium.

$\text{Ru} = 101.7$.

Die Existenz des Rutheniums neben den übrigen Platinmetallen im Platinerz (von dessen reichlichem Vorkommen in Russland dieses eine Platinmetall seinen Namen erhielt) wurde mit Sicherheit von Claus 1845 festgestellt. Das Metall ist namentlich auch ein fast nie fehlender Begleiter des Osmiridiums, aus welchem es am besten isolirt wird. Hierzu verflüchtigt man zunächst das Osmium als Osmiumtetroxyd und schmilzt das aus dem Rückstand gewonnene feinzertheilte Gemenge von Iridium und Ruthenium mit Salpeter und Kalihydrat. Ausziehen der Schmelze liefert eine orangerothe Lösung von Kaliumruthenat, RuO_4K_2 . Destillirt man dieselbe bei 80° im Chlorstrom, so geht Rutheniumtetroxyd über, aus dem man durch Reduction mit Wasserstoff das Metall gewinnt.