



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Kobalt

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Papier entweder grünlich oder, bei geringen Nickelmengen, gar nicht gefärbt, bei Anwesenheit von Kobalt dagegen blau. Man befeuchtet nun das Papier an der Stelle, wo das Nickel sich befand, mit Natron- oder Kalilauge und hält die Probe in Bromdampf, den man erhält durch Schütteln von Bromwasser in einer weithalsigen Flasche.

Bei Anwesenheit von Nickel oder Kobalt entsteht ein Fleck von schwarzem Superoxydhydrat. Oft tritt die Schwärzung nicht sogleich ein; in diesem Falle befeuchtet man die Probe von neuem mit Kalilauge und läßt wiederum Brom darauf einwirken. Der Fleck kommt nun sicher zum Vorschein.

Kobalt Co. At.-Gew. = 58.94.

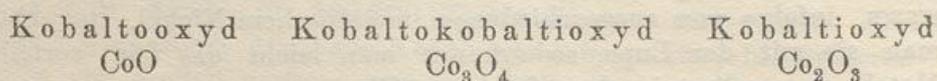
Ordnungszahl 27; Dichte 8.83; Atomvolumen 6.68; Schmelzpunkt 1478°; Wertigkeit 2 und 3; $E_h \text{Co/Co}^{++} = -0.32$.

Vorkommen. Wie das Nickel findet sich Kobalt als Metall nur in Meteorsteinen. Es kommt hauptsächlich als Sulfid, Arsenid und als Salz der sulfoarsenigen und sulfoantimonigen Säure vor, aber fast immer in Begleitung von Nickel und Eisen.

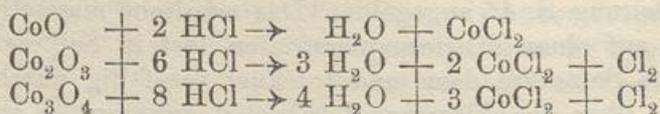
Die wichtigsten Erze sind: Smaltin oder Speiskobalt $[(\text{CoNiFe})\text{As}_3]$, rhombisch; Kobaltin oder Kobaltglanz $[(\text{Co}, \text{Fe})(\text{As}, \text{S})]$, regulär; Skutterudit oder Tesseralkies $[\text{CoAs}_3]$, regulär; Erythrin oder Kobaltblüte $[(\text{AsO}_4)_2\text{Co}_3, 8 \text{H}_2\text{O}]$, monoklin, isomorph dem Vivianit $[(\text{PO}_4)_2\text{Fe}_3, 8 \text{H}_2\text{O}]$ und dem Annabergit (Nickelblüte) $[(\text{AsO}_4)_2\text{Ni}_3, 8 \text{H}_2\text{O}]$.

Das metallische Kobalt ist stahlgrau, löst sich viel leichter in verdünnten Mineralsäuren als Nickel und ist, wie letzteres, magnetisch.

Das Kobalt bildet, wie das Eisen, drei Oxyde:



Durch Lösen dieser Oxyde in Säuren erhält man stets Salze, welche sich vom Kobaltoxyd ableiten und daher zweiwertiges Kobalt enthalten:



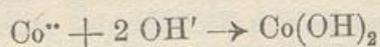
Einfache Kobaltisalze sind nicht bekannt; es existieren aber sehr viele komplexe Salze, die dreiwertiges Kobalt enthalten, so z. B. das Kobaltkaliumnitrit, Kobaltkaliumcyanid, Kobalti-

kaliumoxalat¹⁾ und die zahlreichen Kobaltammoniak-
salze.

Die Kobaltverbindungen sind in kristallisiertem Zu-
stande sowie in wässriger Lösung rot, in wasserfreiem Zustande
blau, gelb oder grün, in wässriger Lösung bei Gegenwart von
konzentrierter Salzsäure blau gefärbt. Die Löslichkeitsverhältnisse
sind denen des Mangans und Nickels ähnlich.

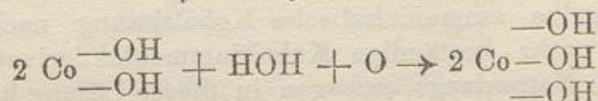
Reaktionen auf nassem Wege.

1. Kalium- oder Natriumhydroxyd erzeugen in der Kälte
eine blaue Fällung von basischem Salz, das in der Hitze
durch Kalilauge weiter zerlegt wird, unter Bildung von rosen-
rotem Kobaltohydroxyd:



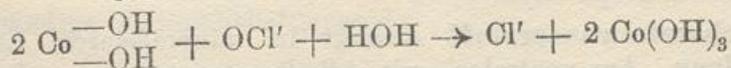
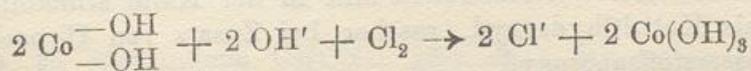
Bei Anwendung von mäßig konzentrierter Kalilauge entsteht oft
in der Kälte sofort die rosenrote Fällung des Hydroxyds,
manchmal erst nach einigem Stehen. Die Schnelligkeit der Reaktion
hängt ganz von der Konzentration der Lauge ab.

An der Luft färbt sich das Kobalthydroxyd allmählich braun,
indem es in Kobaltihydroxyd übergeht:



Hierin verhält sich das Kobalt wie Eisen und Mangan und
unterscheidet sich von Nickel, indem das Hydroxyd des letzteren
durch Luftsauerstoff nicht höher oxydiert wird.

Versetzt man eine mit Kali- oder Natronlauge versetzte Kobaltsalz-
lösung mit Chlor, Brom, Hypochloriten, Wasserstoffper-
oxyd etc., so entsteht sofort das Kobaltihydroxyd:



Aus ammoniakalischen Kobaltlösungen erzeugen obige Oxyda-
tionsmittel keine Fällung, sondern nur eine rote Färbung; Zusatz
von Kalilauge bewirkt dann keine Fällung (Unterschied von Nickel).

¹⁾ Das Kobaltkaliumoxalat ist grün gefärbt, löst sich in Wasser mit
grüner Farbe und wird auf Zusatz von H_2SO_4 rot.

Bemerkung.

Das $\text{Co}(\text{OH})_2$ verhält sich unter Umständen wie eine schwache Säure. Versetzt man nämlich eine Kobaltlösung mit einer äußerst konzentrierten Lösung von KOH oder NaOH , so löst sich der zuerst entstehende Niederschlag mit blauer Farbe auf,¹⁾ ganz wie bei Kupfer. Versetzt man die blaue Kobaltlösung mit Seignettesalz, so verschwindet die blaue Farbe beinahe ganz oder es tritt eine schwach rosa Farbe auf, während die in ähnlicher Weise behandelte Kupferlösung intensiver blau wird. Auf Zusatz von Cyankalium wird die blaue Kobaltlösung gelb gefärbt und färbt sich bei der Berührung mit Luft intensiv braun. Die Kupferlösung wird durch Cyankalium entfärbt.

Gießt man zu konzentrierter Kali- oder Natronlauge, der man etwas Glyzerin zugefügt hat, etwas Kobaltlösung (auch festes Kobaltkarbonat), so entsteht eine blaue Lösung, die durch Erhitzen an Intensität zunimmt, aber keinen Niederschlag ausscheidet. An der Luft färbt sich diese blaue Lösung durch Aufnahme von Sauerstoff allmählich, auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd sofort, schön grün.

2. Ammoniak fällt, bei Abwesenheit von Ammonsalzen, aus neutraler Kobaltsalzlösung blaues, basisches Salz, das in Chlorammonium löslich ist,²⁾ wie bei Magnesium, Mangan und Nickel (s. diese); Ammoniak erzeugt daher aus Kobaltlösungen bei Gegenwart von genügend Chlorammonium keine Fällung. An der Luft färbt sich die schmutziggelbe ammoniakalische Kobaltlösung nach und nach rötlich, indem sehr beständige Kobaltammoniakderivate entstehen.

Kali- und Natronlauge erzeugen in dieser Lösung keine Fällung (Unterschied von Nickel).

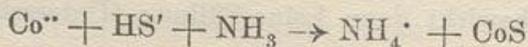
3. Alkalikarbonate erzeugen einen rötlichen Niederschlag von basischem Salz von wechselnder Zusammensetzung.

4. Ammoniumkarbonat fällt rötliches, basisches Salz, löslich im Überschuß.

5. Bariumkarbonat fällt in der Kälte bei Luftabschluß kein Kobalt; wenn aber zum Sieden erhitzt wird, so fällt alles Kobalt als basisches Salz. Bei Luftzutritt fällt in der Kälte allmählich alles Kobalt als Kobaltihydroxyd, rascher bei Zusatz von Hypochloriten oder Wasserstoffsperoxyd.

6. Schwefelwasserstoff erzeugt in mineralsauren Lösungen keine Fällung. Aus neutralen, mit Alkaliacetat versetzten Lösungen fällt Schwefelwasserstoff alles Kobalt als schwarzes Sulfid.

7. Schwefelammonium fällt schwarzes Kobaltsulfid,



¹⁾ Ed. Donath, Zeitschr. f. anal. Ch. 40, S. 137 (1901).

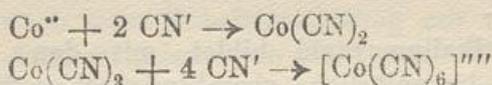
²⁾ Aus saurer Lösung fällt Ammoniak kein basisches Salz.

das im Vergleich zum Nickelsulfid viel weniger zur Bildung von Pseudolösungen neigt. Es ist unlöslich in Essigsäure und sehr schwer in verdünnter Salzsäure; löslich in konzentrierter Salpetersäure und in Königswasser unter Abscheidung von Schwefel:

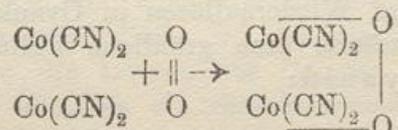


Durch längere Einwirkung von starker Salpetersäure geht allmählich aller Schwefel in Lösung.

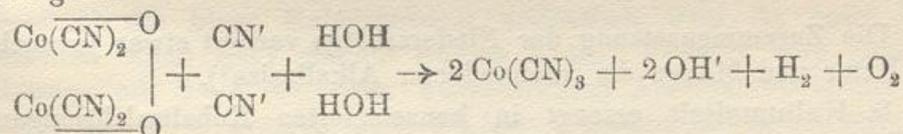
8. Cyankalium erzeugt in neutraler Lösung eine rotbraune Fällung, welche sich im Überschuß in der Kälte mit brauner Farbe, unter Bildung von Kaliumkobaltocyanid, löst:



Erwärmt man aber die neutrale braune Lösung einige Zeit an der Luft, so wird sie allmählich, unter Entwicklung von Wasserstoff, hellgelb. Sie enthält dann Kobalticyankalium von analoger Zusammensetzung wie das Ferricyankalium, und deutlich nachweisbare Mengen Wasserstoffperoxyd. Nach Manchot¹⁾ verläuft die Oxydation des Kobalto- zu Kobalticyanid wie folgt: Zunächst wird das Kobaltocyanid durch den Luftsauerstoff in ein „Moloxyd“ übergeführt:

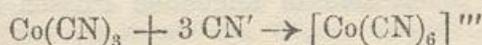


welches bei Gegenwart von KCN und Wasser in Kobalticyanid übergeht:

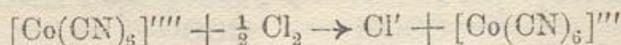


wobei ein Teil des freigesetzten Wasserstoffes in H_2O_2 verwandelt wird.

Das so entstandene $\text{Co}(\text{CN})_3$ gibt dann mit mehr CN' das sehr beständige Kaliumkobalticyanid:



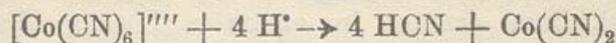
Sofort findet diese Oxydation statt durch Chlor, Brom, Hypochlorite etc.



¹⁾ Z. f. anorgan. Ch. 1901, Bd. 27, S. 397.

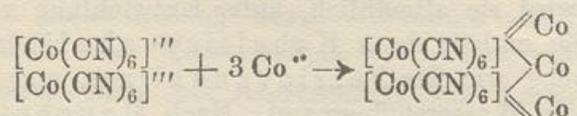
Durch überschüssiges Chlor, Brom usw. erleidet das Kobaltsalz keine weitere Zersetzung (Unterschied von Nickel).

Das Kobalticyankalium unterscheidet sich von der Kobaltoverbindung wesentlich durch seine große Beständigkeit. Versetzt man die braune Lösung des Kaliumkobaltocyanids mit Salzsäure, so wird unter Blausäureentwicklung gelbes Kobaltocyanid abgeschieden:



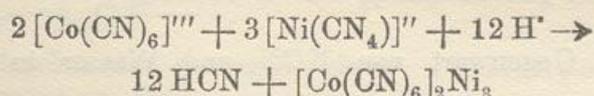
während das Kaliumkobalticyanid durch Salzsäure nicht zersetzt wird.

Das Kobaltkaliumcyanid bildet mit den meisten Schwermetallen schwer- bis unlösliche, charakteristisch gefärbte Salze. So erzeugt es mit Kobaltsalzen rosenrotes Kobaltokobalticyanid:



und mit Nickelsalzen grünliches Nickelokobalticyanid.

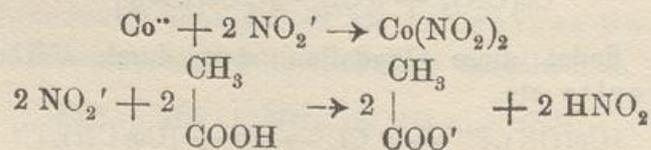
Enthält daher eine Kobaltsalzlösung noch Nickel, so gibt sie nach dem Fällen und Wiederauflösen in Cyankalium und Kochen, auf Zusatz von Salzsäure, eine grünliche Fällung von Kaliumnickelokobalticyanid:



Die Zusammensetzung der Niederschläge variiert etwas je nach der Natur und Menge der vorhandenen Alkalisalze¹⁾.

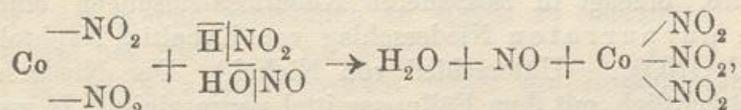
9. Kaliumnitrit erzeugt in konzentrierten Kobaltsalzlösungen auf Zusatz von Essigsäure sofort eine gelbe, kristallinische Fällung von Kaliumkobaltinitrit, das sogenannte Fischersche Salz. Ist die Lösung verdünnt, so entsteht die Fällung erst nach längerem Stehen, rascher durch Kratzen der Gefäßwände.

Der Vorgang spielt sich in folgenden Phasen ab:

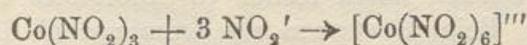


¹⁾ Vgl. Diss. J. U. Kubli, ETH (1925).

Die freie salpetrige Säure oxydiert das Kobaltonitrit zu Kobaltnitrit:

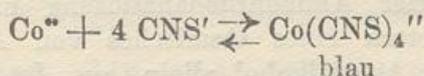


welches sich mit noch mehr Kaliumnitrit zu Kaliumkobaltnitrit umsetzt.



Diese Reaktion bietet ein ausgezeichnetes Mittel, um in Nickelsalzen kleine Mengen von Kobalt nachzuweisen.

10. Ammonrhodanat. (Vogels Reaktion.)¹⁾ Versetzt man eine neutrale oder schwach saure Kobaltsalzlösung mit einer konzentrierten Lösung von Ammonrhodanid, so färbt sich die Lösung prächtig blau infolge der Bildung eines Kobaltrhodan(4)komplexes:



Auf Zusatz von Wasser verschwindet die blaue Färbung und die rote Farbe des Kobaltsalzes kommt zum Vorschein. Versetzt man aber die Lösung mit Amylalkohol²⁾ (oder besser mit einem Gemisch von einem Volumen Amylalkohol und 10 Volumen Äther) und schüttelt, so färbt sich der oben schwimmende Amylalkohol blau. Die Reaktion ist so empfindlich, daß die Blaufärbung noch deutlich erkennbar ist, wenn die Lösung nur $\frac{2}{100}$ mg Kobalt enthält. Die blaue Lösung zeigt überdies ein charakteristisches Absorptionsspektrum.³⁾ Nickelsalze bewirken keine Färbung des Amylalkohols. Ist aber Eisen in der Ferriform zugegen, so entsteht das rote $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, das ebenfalls vom Amylalkohol mit roter Farbe aufgenommen wird, wodurch die blaue Kobaltfärbung undeutlich wird, ja unter Umständen nicht mehr erkannt werden kann. Versetzt man aber die Lösung mit 2—3 ccm einer konzentrierten Ammonacetatlösung und dann mit 2—3 Tropfen einer 5%igen Weinsäurelösung und schüttelt, so verschwindet die rote Farbe des $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ und die Blaufärbung der Kobaltverbindung kommt deutlich zum Vorschein.⁴⁾

¹⁾ Ber. 12, 2314. Ferner Treadwell, Z. f. anorgan. Ch. XXVI (1901), S. 105.

²⁾ T. T. Morrell zeigte zuerst, daß Kobaltsalze mit Ammonrhodanat eine Blaufärbung geben, die auf Zusatz von Wasser verschwindet, aber auf Zusatz von Alkohol wiederhergestellt wird. Zeitschr. anal. Chem. 16, 251 und Pharm. Zentralhalle 17, 394.

³⁾ Wolff, Zeitschr. anal. Chem. 18, S. 33.

⁴⁾ Man muß einen großen Überschuß an Weinsäure peinlich vermeiden, weil die Bildung der blauen Kobaltverbindung ausbleiben kann.

Anstatt Weinsäure empfiehlt Powell Natriumpyrophosphat anzuwenden. (Ch. Zentralbl. 1917, II, S. 324.)

11. α -Nitroso- β -Naphthol $C_{10}H_6OH(NO)^1$, gelöst in 50%iger Essigsäure, erzeugt in salzsauerer Kobaltosalzlösungen einen voluminösen purpurroten Niederschlag von Kobalti- β -Naphthol-nitrosit: $Co(C_{10}H_6ONO)_3$. (Unterschied von Nickel.) Der Niederschlag ist stets beträchtlich mit dem Fällungsmittel verunreinigt. In verdünnten Säuren und Basen ist er unlöslich, in steigendem Maße löslich in Alkohol, Äther, Benzol, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Anilin. Beim Erwärmen mit Ammonsulfid findet Zersetzung statt unter Bildung von Kobaltosulfid. Der trockene Niederschlag verpufft beim Erhitzen auf höhere Temperatur.

Nachweis von Spuren von Kobalt in Nickelsalzen.

Zur Prüfung eines Nickelsalzes auf Kobalt versetzt man die neutrale oder schwach essigsäure Lösung einer größeren Menge desselben mit konzentrierter Ammonrhodanatlösung und schüttelt mit einigen Kubikzentimetern eines Gemisches von Amylalkohol und Äther 1 : 10, oder mit Amylalkohol allein, aus. Ist die oben schwimmende Amylalkoholätherschicht farblos, so enthält das Nickelsalz weder Eisen noch Kobalt; ist die Schicht rot oder rötlich, so ist Eisen vorhanden. In diesem Falle fügt man 2—3 *ccm* einer konzentrierten Ammonacetatlösung und 2—3 Tropfen einer 5%igen Weinsäurelösung, welche die Bildung von Ferrirhodanid verhindert, hinzu und schüttelt wieder; bei Anwesenheit von Kobalt wird die Amylalkoholätherschicht jetzt deutlich blau.

Nach dieser Methode läßt sich das Kobalt in einem 20-Centime- oder 25-Pfennigstück in kürzester Zeit sicher nachweisen. Zu diesem Zweck löst man $\frac{1}{4}$ der Münze in Salpetersäure, verdampft den Überschuß der Säure und verfährt wie oben angegeben. Bei sehr geringem Kobaltgehalt kann man wegen der intensiven Grünfärbung der nickelhaltigen, wässerigen Lösung im Zweifel sein, ob die Amylalkoholschicht gefärbt ist. In einem solchen Falle führt man die Reaktion in einem Scheidetrichter aus und läßt die unter der Amylalkoholschicht befindliche grüne Lösung abfließen, fügt dann zu der Amylalkohollösung noch 5 *ccm* 30—40%ige Ammonrhodanid-, 1 *ccm* Ammonacetatlösung und 1 Tropfen 5%ige Weinsäure hinzu und schüttelt. Nachdem sich die beiden Schichten getrennt haben, läßt sich die Blaufärbung sehr deutlich wahrnehmen.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird sowohl in der Oxydations- als auch in der Reduktionsflamme blau gefärbt. Hält

¹ Ilinsky und Knorre, Ber. 18, 699 (1885); C. Brenner, Diss. Zürich (1919).

man die Perle längere Zeit in die obere Reduktionsflamme, so gelingt es, das Kobalt schließlich zu Metall zu reduzieren, wodurch die Perle wie bei Nickel grau wird.

Am Kohlensodastäbchen geben die Kobaltverbindungen graues, magnetisches Metall, das mittels eines magnetischen Messers, wie in der Einleitung, S. 45, geschildert, von der Kohle getrennt und auf Filtrierpapier in Salzsäure gelöst und getrocknet wird. Das Papier wird hierbei blau gefärbt (Unterschied von Nickel). Fügt man dann Natronlauge hinzu und setzt es der Einwirkung des Bromdampfes aus, so entsteht schwarzes Kobalthydroxyd, $\text{Co}(\text{OH})_3$.

Zink Zn. At.-Gew. = 65.38.

Ordnungszahl 30, Dichte 7.1, Atomvolumen 9.2, Schmelzpunkt 419° , Siedepunkt 916° , Wertigkeit 2, Normalpotential $E_n \text{ Zn}/\text{Zn}^{++} = -0.76$.

Vorkommen. Zinkspat, auch Galmei genannt (ZnCO_3), isomorph dem Calcit (CaCO_3) usw.; Kieselzinkerz ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$), rhombisch, hemimorph, auch Hemimorphit genannt; Rotzinkerz (ZnO), hexagonal, und Franklinit [$(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_4$] ($\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}$), regulär.

Das wichtigste Zinkerz ist die Zinkblende (ZnS), regulär, tetraedrisch-hemiedrisch. Das Schwefelzink ist isodimorph:

Blendengruppe		Wurzitgruppe	
(regulär, tetraedr.-hemiedr.)		(hexagonal, rhomboedr.-hemiedrisch)	
Zinkblende	ZnS	Wurzit	ZnS
—	CdS	Greenockit	CdS
Manganblende ...	MnS	—	MnS
Troilit	FeS	Magnetkies	FeS
—	NiS	Haarkies	NiS
—	NiAs	Rotnickelkies	NiAs
—	NiSb	Breithauptit	NiSb

Das metallische Zink ist bläulichweiß. Bei niedriger Temperatur und bei ca. 200° ist es so spröde, daß es pulverisiert werden kann, bei $110-150^\circ$ ist es duktil und läßt sich zu Draht ausziehen und zu Blech auswalzen.

Das Zink löst sich seinem unedeln Charakter entsprechend, in allen Säuren leicht auf; in Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure unter Wasserstoffentwicklung:



Salpetersäure löst es unter Bildung von Nitrat; dabei wird kein Wasserstoff entwickelt, sondern dieser wird verbraucht zur