

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

402

PROTOKOLL

ZUM

EXPERIMENTALVORTRAG

" KOBALT UND NICKEL "

GEHALTEN VON

CORINNA BERNSDORFF

AM

31. MAI 1989

(SOMMERSEMESTER 1989)

LEITER DER VERANSTALTUNG:

DR. J. BUTENUTH

DR. E. GERSTNER

PROF. DR. U. MÜLLER

PROF. DR. F. W. STEUBER

GLIEDERUNG

- 1.) Kurze Einführung
- 2.) Die Metalle
- 3.) Oxidationsstufen
- 4.) Analytische Aspekte
- 5.) Sympathetische Tinte
- 6.) Verwendungsbeispiele
- 7.) Vorkommen in der belebten Natur

1.) Kurze Einführung

Kobalt und Nickel werden häufig auch als Zwillingselemente bezeichnet, da sie in ihren chemischen Verhalten große Ähnlichkeiten besitzen. Auch in der geschichtlichen Einführung kommt die Verwandtschaft zwischen beiden Elementen deutlich zum Vorschein.

Der Name Kobalt leitet sich von der Bezeichnung Kobold, der Berggeist, ab (griech: Κοβαλοί). Die Bergleute des 17. Jahrhunderts fanden im mitteleuropäischen Raum ein Erz, was wie Silber aussah, jedoch keines ergab. Die Bergleute glaubten, das Silber wäre von Kobolden geraubt worden, um sie zu ärgern. 1742 entdeckte dann der deutsche Mineraloge BRANDT ein neues Element in diesem Erz, was er der Bergleute wegen Kobalt nannte.

Ähnlich sieht die Geschichte des Nickels aus. In diesem Fall fanden die Bergleute (auch hier um das 17. Jahrhundert herum) ein Erz, das wie Kupfer metallisch-rot schimmerte. Auch in diesem Fall ergab das Erz nicht das Edelmetall. Da Nickel ursprünglich ein Schimpfwort war und "widerwärtige Person" bedeutete, nannten die Bergleute dieses Erz Kupfernickel. 12 Jahre nach der Entdeckung von Kobalt, also 1754, entdeckte der schwedische Mineraloge CRONSTEDT ein neues Element, was er ebenfalls der Bergleute wegen Nickel taufte, indem er die Silbe "Kupfer-" in der Bezeichnung "Kupfernickel" wegließ.

Im Periodensystem der Elemente stehen beide Elemente mit Eisen zusammen in der 8. Nebengruppe, wenn man noch die alte Durchnummerierung des Periodensystems verwendet. Diese drei Elemente werden auch als Eisengruppe zusammengefaßt. Die anderen sechs Elemente der 8. Nebengruppe, die sich grundlegend von den ersteren unterscheiden, werden als Platingruppe zusammengefaßt (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt). Nach der neuen Durchnummerierung des Periodensystems stehen Fe, Ru, Os in der 8. Gruppe, Co, Rh, Ir in der 9. Gruppe und Ni, Pd, Pt in der 10. Gruppe.

Die Unterteilung in Haupt- und Nebengruppen findet nicht mehr statt.

Die wichtigsten Angaben zu beiden Elementen sind auf Folie I zu finden.

2.) Die Metalle

Wie an den E° -Werten zu erkennen (Folie I), zählen beide Elemente zu den unedlen Metallen. Nickel ist nur geringfügig edler als Kobalt.

Großtechnisch werden beide Metalle durch Röstreduktion (Folie II) gewonnen.

Während bei den Kobalt-Oxiden die Verwendung von Kohlenstoff als Reduktionsmittel geeignet ist, bildet Nickel mit Kohlenstoff schon sog. interstitielle Carbide (abhängig vom Atomradius). Daher ist Kohlenstoff in diesem Fall nicht das geeignete Reduktionsmittel. Stattdessen wird Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel verwendet, was auch für die anschließende Reinigung des Rohnickels ideal ist. Das Verfahren ist unter dem Namen MOND-Verfahren bekannt. (Folie II) Im Labor lassen sich beide Metalle relativ einfach darstellen:

Versuch 1: Labor-Darstellung (Folie II)

Prinzip: Die wasserfreien Chloride beider Elemente werden mit Wasserstoff reduziert.

Geräte: 2 Porzellanschiffchen, 1 Quarzrohr (\varnothing 2 cm, Länge 25 cm), 2 durchbohrte Gummistopfen, 2 Glasrohre (\varnothing 0,6 cm, Länge 10 cm), 1 gewinkeltes Glasrohr (\varnothing 0,6 cm, Gesamtlänge 20 cm), 2 Gaswaschflaschen, Gummischläuche, Laborständer (Hebebühne), 2 Teklubrenner, 2 Stative, 4 Doppelmuffen, 3 Klammern (rund), 1 Spiegel, 1 Wasserstoff-Stahlflasche + Stahlflaschenhalter + Druckminderer-Ventil, Feuerzeug, (Reagenzglas)

Geräte: 4 Demonstrations-Reagenzgläser mit Reagenzglasständer

Chemikalien: Kobalt- und Nickel-Metall (pulverisiert),
konzentrierte Salzsäure, konzentrierte Salpetersäure

Durchführung und Auswertung:

Es werden die pulverisierten Metalle jeweils in konzentrierte Salzsäure bzw. konzentrierte Salpetersäure gegeben. Die Reaktion gegenüber Salpetersäure ist weitaus heftiger als die gegenüber Salzsäure. Das liegt daran, daß Salpetersäure selber eine oxidierende Wirkung besitzt. Es entstehen dabei nitrose Gase (NO, mit Luftsauerstoff NO₂) (Folie III). Die Salzsäure hingegen ist eine nichtoxidierende Säure. Bei dieser Reaktion wird Wasser zu Wasserstoff reduziert. Es entstehen in allen Fällen jeweils die zweiwertigen Kationen von Kobalt und Nickel, die sofort aquatisiert werden. Das Kobalt-Metall erweist sich jeweils als das heftiger reagierende Metall. Eine anzunehmende Passivierung der Metalle durch konzentrierte Salpetersäure (Bildung der Oxide auf der Metalloberfläche) tritt wegen der großen Oberfläche der pulverisierten Metalle nicht ein.

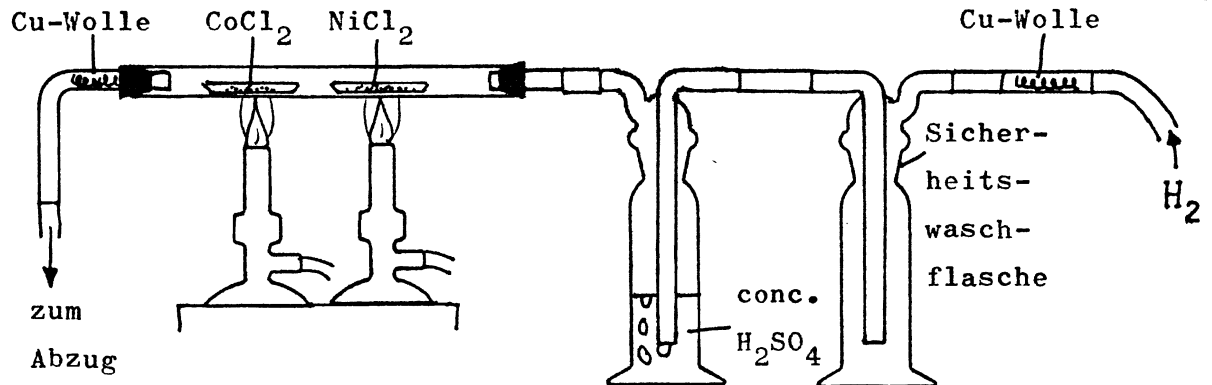
3.) Oxidationsstufen (Folie III)

Kobalt und Nickel kommen am häufigsten in den Oxidationsstufen +2 und +3 vor. Allerdings lassen sich auch Verbindungen mit anderen Oxidationsstufen synthetisieren, bei Kobalt formal von -1 bis +5 und bei Nickel formal von ±0 bis +5 gehend. Dies soll aber hier nicht weiter diskutiert werden.

Die stabilste Oxidationsstufe ist bei Kobalt-Salzen +2 und bei Kobalt-Komplexen +3. Kobalt-(II)-Komplexe sind bis auf den oktaedrischen Aqua-Komplex und die tetraedrischen Komplexe mit Halogeniden kinetisch instabil und leicht oxidierbar. Genauso instabil sind Kobalt-(III)-Salze, die alle starke Oxidationsmittel sind und sogar Wasser zu Sauerstoff oxidieren. Relativ stabil ist z.B. das Kobalt-(III)-fluorid, jedoch auch nur in absolut wasserfreier Form.

Chemikalien: Wasserfreies Kobalt-(II)-chlorid und Nickel-(II)-chlorid, Kupferwolle, konzentrierte Schwefelsäure

Aufbau:



Durchführung und Auswertung:

Die Apparatur wird erst mit soviel Wasserstoff gespült, bis die Luft in ihr vollständig verdrängt ist (ca. 5 Minuten, danach negative Knallgasprobe). Anschließend werden die Salze unter einem weiteren kontinuierlichen Wasserstoffstrom kräftig erhitzt. Die Reduktion erfolgt sehr rasch und ist nach ca. 10 Minuten quantitativ beendet. Die Reduktion ist durch die Farbänderung der Salze gut zu sehen (CoCl_2 violett — Co-Metall grau, NiCl_2 gelb — Ni-Metall grau). Nach Beendigung der Reaktion läßt man abkühlen, ohne den Wasserstoffstrom zu unterbrechen. Die Metalle liegen nun in der pulverisierten Form vor.

Versuch 2: Verhalten gegenüber Säuren (Folie III)

Die Metalle in pulverisierter Form werden auf ihr Verhalten gegenüber oxidierenden und nichtoxidierenden Säuren untersucht.

Die Metall-Pulver stammen aus den Vorversuchen zu Versuch 1.

Dank der kinetischen Stabilität von Kobalt-(III)-Komplexen gibt es eine breite, weit gestreute Palette dieser Verbindungen. Allein von den Kobalt-(III)-ammin-Komplexen sind etwa 2000 bekannt (als Kobaltiake bezeichnet).

Trotz der großen Ähnlichkeit zum Kobalt liegen die Verhältnisse bei Nickel gänzlich anders. Die Oxidationsstufe +2 ist bei Nickel im Gegensatz zu Kobalt sowohl in Salzen, als auch in Komplexen weitgehend stabil. Nickel-(III)-Verbindungen sind generell instabil. Nickel-(III)-Oxide geben leicht Sauerstoff ab (reversibel). Die Zahl der Nickel-Komplexe ist weitaus kleiner als die der Kobalt-Komplexe, ungeachtet der Oxidationsstufe.

In den folgenden Versuchen werden diese Unterschiede näher erläutert:

Versuch 3: Reaktion mit Cyanid (Folie IV + V)

In diesem Versuch wird das komplexchemische Verhalten beider Elemente genauer diskutiert, wobei sich aber diese Betrachtung auf das Valence-Bond-(VB-)Konzept beschränkt. Dieses Konzept reicht aus, um die zugrundeliegenden Unterschiede im Rahmen des Vortrags erklären zu können.

Geräte: 4 Demonstrations-Reagenzgläser mit Reagenzglasständer, 2 Einwegspritzen à 10 ml, 2 Einwegspritzen à 5 ml

Chemikalien: Kobalt-(II)-chlorid-Lösung, $c = 0,1 \text{ mol/l}$
Nickel-(II)-chlorid-Lösung, $c = 0,1 \text{ mol/l}$
Kaliumcyanid-Lösung, $c = 0,5 \text{ mol/l}$
Wasserstoffperoxid-Lösung, $w = 0,03$
Alkalisches Bromwasser (Natronlauge ($w = 0,2$)
+ gesättigtes Bromwasser)

Durchführung und Auswertung:

Zu je 30 ml Kobalt- bzw. Nickel-Lösung gibt man zunächst ca. 3 ml Kaliumcyanid-Lösung. Es entsteht in beiden Fällen ein Niederschlag, bei Kobalt das rotbraune Kobalt-(II)-cyanid und bei Nickel das hellgrüne Nickel-(II)-cyanid.

Bei weiterer Zugabe von Kaliumcyanid-Lösung (je ca. 7 ml) lösen sich beide Niederschläge auf. Bei Kobalt entsteht der grünliche Hexacyanokobaltat(II)-Komplex und bei Nickel der gelbe Tetracyanonickelat(II)-Komplex. Anhand des Valenc-Bond-Modells werden sehr schön die Unterschiede zwischen beiden Komplexen deutlich (Folie IV). Beide Komplexe sind kinetisch instabil.

Die leichte Oxidierbarkeit des Kobalt-Komplexes kann durch Zugabe von verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung gut demonstriert werden. Es werden zu beiden Komplex-Lösungen je 1 ml Wasserstoffperoxid-Lösung hinzugegeben. Während in der Nickel-Komplex-Lösung keine Farbänderung zu erkennen ist, verändert sich die Farbe der Kobalt-Komplex-Lösung von grünlich nach gelb. Wasserstoffperoxid hat hier eine Oxidation von Kobalt(II) zu Kobalt(III), unter Beibehaltung des Komplexes, bewirkt (Folie V). Bis auf das magnetische Verhalten hat sich der Kobalt-Komplex nicht geändert. Der Hexacyanokobaltat(III)-Komplex zählt zu den stabilsten Kobalt-Komplexen. Er ist auch durch Hypobromit (entsteht in alkalischer Bromwasserlösung) nicht zu oxidieren. Dagegen ist der Tetracyanonickelat(II)-Komplex, der mit Wasserstoffperoxid nicht oxidierbar ist, mit Hypobromit oxidierbar, jedoch unter Zerstörung des Komplexes. Zur Demonstration werden je 5 ml alkalische Bromwasserlösung (frisch angesetzt) mit etwas Nickel- bzw. Kobalt-Komplex-Lösung versetzt. Während der Kobalt-Komplex unversehrt bleibt, wird der Nickel-Komplex unter Bildung von hydratisiertem Nickel(III)-Oxid zerstört (Folie V).

Versuch 4: Reaktion mit Nitrit (Folie V)

Anhand dieses Versuchs kann man gut die Komplexbildungstendenz beider Elemente und auch ihre Oxidierbarkeit erläutern.

Geräte: 2 Demonstrations-Reagenzgläser, Reagenzglasständer, 2 Spritzen à 5 ml, Spatel

Chemikalien: CoCl_2 -Lösung, $c = 0,1 \text{ mol/l}$
 NiCl_2 -Lösung, $c = 0,1 \text{ mol/l}$
halbkonzentrierte Salzsäure
festes KNO_2

Durchführung und Auswertung:

Man gibt zu je 30 ml Kobalt- bzw. Nickel-Lösung etwas Kaliumnitrit-Pulver. Das Kaliumnitrit löst sich auf. Eine weitere Reaktion ist nicht zu beobachten.

Als nächstes säuert man weitere 30 ml Kobalt- bzw. Nickel-Lösung mit je 1 ml halbkonzentrierter Salzsäure an und gibt auch hier jeweils etwas Kaliumnitrit-Pulver hinzu.

In beiden Fällen treten durch die Entstehung von Salpetriger Säure nitrose Gase auf. Weiterhin ist bei der Kobalt-Lösung die Entstehung eines gelben Niederschlages zu beobachten. Die Nickel-Lösung bleibt unverändert. Reaktionsgleichungen dazu siehe Folie V.

Im Fall der neutralen Lösungen gehen Kobalt(II) und Nickel(II) jeweils kein Komplex mit dem Ligand Nitrit ein. Die bei der Ansäuerung entstehende Salpetrige Säure kann nur Kobalt(II) zu Kobalt(III) oxidiert werden. Kobalt(III) bildet mit Nitrit einen oktaedrischen Komplex. Mit den Kalium-Kationen bildet sich ein gelber Niederschlag von Kalium-Hexanitrokobaltat(III), der in der Malerei als intensiv gelbe Farbe Verwendung findet.

Im Fall der Nickel(II)-Lösung ist die Salpetrige Säure ein zu schwaches Oxidationsmittel, um Nickel(II) zu Nickel(III) zu oxidieren.

4.) Analytische Aspekte

Versuch 5: Trennung der Ammin-Komplexe mit Perchlorat (Folie VI)

Die Trennung basiert hier auf unterschiedliche Löslichkeiten.

Geräte: 1 Demonstrations-Reagenzglas, Reagenzglasständer,
1 Spritze à 5 ml, 1 Tiegelzange, 1 Bunsenbrenner,
1 400-ml-Becherglas

Chemikalien: Kobalt(II)chlorid-Lösung, $c = 0,5 \text{ mol/l}$
Nickel(II)chlorid-Lösung, $c = 0,5 \text{ mol/l}$
Wasserstoffperoxid-Lösung, $w = 0,03$
gesättigte ammoniakalische Ammoniumperchlorat-
Lösung
konz. NH_3
destilliertes Wasser und Eis

Durchführung und Auswertung:

Man bereitet eine Lösung aus 1 ml Kobalt(II)-Lösung + 1 ml Nickel(II)-Lösung und 10 ml Wasser vor.

Zu dieser Lösung gibt man konzentrierten Ammoniak im Überschuß hinzu, um die Ammin-Komplexe zu erhalten. Anschließend gibt man 1 ml Wasserstoffperoxid-Lösung hinzu, um den Kobalt(II)- in den Kobalt(III)-Komplex zu überführen. Man erhitzt über der Bunsenbrennerflamme, damit die Oxidation quantitativ verläuft und überschüssiges Wasserstoffperoxid zerstört wird. Anschließend kühlt man die tiefrote Lösung im Eisbad auf Zimmertemperatur ab. Gibt man nun eine gesättigte ammoniakalische Ammoniumperchlorat-Lösung hinzu, so fällt ein blaßblauer Niederschlag von Nickelhexammin(II)-Perchlorat aus. Der Kobalt(III)-Ammin-Komplex ist löslich.

Versuch 6: Trennung von Kobalt(II) und Nickel(II) am Anionenaustauscher (Folie VI)

Hier wird die unterschiedliche Komplexbildungstendenz ausgenutzt.

Geräte: Stativ, 2 Doppelmuffen, 2 Klammern, 1 Dreifuß, 1 Bunsenbrenner, 1 Aspest-Drahtnetz, 1 400 ml-Weit-hals-Erlenmeyerkolben, 5 100 ml-Bechergläser (hohe Form), 1 Austauschersäule (\varnothing 2 cm, Länge 25 cm mit Auslauf), PVC-Schlauch mit Schlauchklemme, Glaswolle, 1 50 ml Tropftrichter mit Druckausgleich, 1 Glasrichter (\varnothing 6 cm)

Chemikalien: Nickel(II)nitrat und Kobalt(II)nitrat in
fester Form

Salzsäure, $c = 7,5 \text{ mol/l}$

destilliertes Wasser

Anionenaustauscher LEWATIT M 600

Durchführung und Auswertung:

Die vorgequollene Austauschersäule wird mit ca. 40 ml heißer Salzsäure versetzt, um die Säule vorzuwärmen. Gleich im Anschluß wird eine heiße Lösung von etwa 20 mg Nickel(II)nitrat und 15 mg Kobalt(II)nitrat in 20 ml Salzsäure auf die Säule gegeben. Die Lösung ist blau gefärbt durch den blauen Tetrachlorokobaltat(II)-Komplex. Anschließend wird mit ca. 40 ml heißer Salzsäure nachgespült. Die bis jetzt durchgelaufene Flüssigkeit ist nun hellgrün gefärbt durch den Nickel(II)-Aquo-Komplex. Die Säule selbst ist durch den blauen Kobalt-Komplex türkis gefärbt. Nachdem mit heißer Salzsäure nachgespült wurde, gibt man normaltemperiertes destilliertes Wasser auf die Säule, um den Kobalt-Komplex wieder zu hydrolysieren. Dabei entsteht der rosarote Kobalt-Aquo-Komplex. Er wird in einem zweiten Becherglas aufgefangen.

Kobalt(II) geht in der Hitze mit Chlorid den blauen Tertachlorokobaltat(II)-Komplex ein, wozu Nickel(II) nicht in der Lage ist. Während der negativ-geladene Kobalt-Komplex im Anionenaustauscher haften bleibt, passiert Nickel(II) als Kation, mit Wasser komplexiert, ungehindert die Austauschersäule.

Mit den getrennten Lösungen von Kobalt(II) und Nickel(II) wird die qualitative Analytik durchgeführt.

Versuch 7: Qualitative Analytik (Folie VII)

Geräte: 4 Demonstrations-Reagenzgläser, Reagenzglasständer, 4 Gummistopfen, 1 Spatel, 1 400 ml-Becherglas

Chemikalien: Isobutylmethylketon

festes Ammoniumrhodanid

1%ige Lösung von Diacetyldioxim in Methanol

konzentrierter Ammoniak

Natronlauge $w = 0,2$

Eiswasser

Nickel-Nachweis: Man gibt etwas Nickel(II)-Lösung, die durch den Anionenaustauscher von Kobalt(II) getrennt wurde und anschließend mit Natronlauge neutralisiert wurde, in eine methanolische ammoniakalische Diacetyldioximlösung.

Sofort bildet sich der intensiv rote Niederschlag des Nickel(II)-Diacetyldioxim-Chelatkomplexes. Reaktionsgleichung siehe Folie VII.

Anschließend versucht man, Kobalt(II) in der Nickel-Lösung nachzuweisen, indem man etwas von dieser Lösung in Isobutylmethylketon (IBMK), versetzt mit festem Ammoniumrhodanid, gibt. Es tritt keine Blaufärbung der organischen Phase auf.

Kobalt-Nachweis: Die erläuterte Versuchsdurchführung beim Nickel-Nachweis wird hier entsprechend durchgeführt.

Mit Diacetyldioxim entsteht kein roter Niederschlag, sondern lediglich eine rötliche Färbung vom löslichen Kobalt(II)-Diacetyldioxim-Chelatkomplex. Die Lösung ist also so gut wie Nickel-frei.

Mit Ammoniumrhodanid in IBMK entsteht in der organischen Phase eine intensiv-blaue Farbe vom Tetrarhodanokobaltat(II)-Komplex, der mit protoniertem Lösungsmittel ein Ionenassoziat bildet (Folie VII).

5.) Versuch 8: Sympathetische Tinte (Folie VII)

Die Chemie, die hinter diesem Phänomen steckt, ist im Prinzip dieselbe wie die am Anionenaustauscher erläuterte Chemie.

Geräte: Schreibmaschinenpapier, 1 Schreibfeder, 1 100-ml-Becherglas, 1 Bügeleisen mit Unterlage

Chemikalien: CoCl_2 -Lösung, $c = 0,5 \text{ mol/l}$

Durchführung und Auswertung:

Auf ein Stück Papier schreibt man mit Hilfe einer Feder etwas mit der wässrigen rosaroten Kobalt(II)chlorid-Lösung. Das Geschriebene ist kaum zu erkennen. Nun wird das Papier gebügelt, bis es trocken ist. Die Schriftzüge kommen tiefblau zum Vorschein.

Wie bereits erwähnt liegt Kobalt(II) in wässriger Lösung als rosaroter Aquokomplex vor. Entfernt man das Wasser z.B. durch Hitzeeinwirkung, entsteht wasserfreies Kobalt(II)-chlorid, daß durch Autokomplexierung zum tiefblauen Kobalt-Tetrachlorokobaltat(II)-Komplex reagiert. Da diese Autokomplexierungstendenz bei Nickel(II)chlorid nicht vorliegt, ist Nickel(II)chlorid als sympathetische Tinte ungeeignet.

6.) Verwendungsbeispiele

Versuch 9: Kobaltglas und Edison-Akkumulator (Folie VIII)

Kobaltglas ist ein tiefblaues Glas, was unter dem Namen "Smalt" schon bei den Ägyptern und Römern verwendet wurde. Auch heute noch spielt Kobalt eine wichtige Rolle in der Keramik- und Glasindustrie.

Geräte: Tiegel, 1 Ofen, auf 1150°C heizbar

Chemikalien: 5 g Pb_3O_4
3,25 g Quarzsand
1,25 g K_2CO_3
0,05 - 0,5 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

Durchführung und Auswertung:

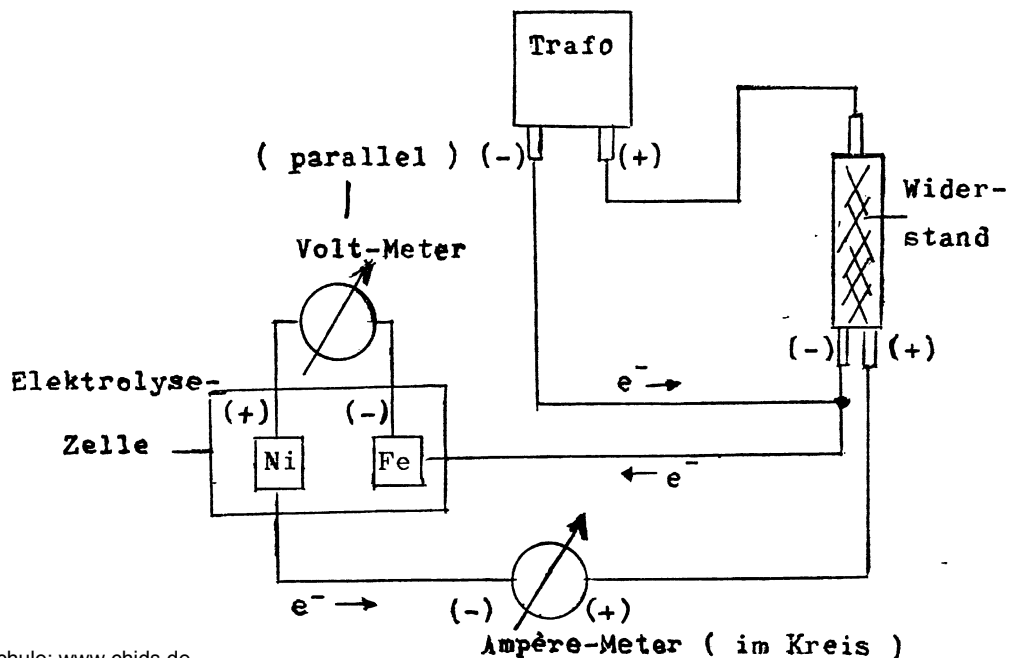
Die oben genannten Chemikalien werden im Tiegel gründlich vermischt, wobei die Menge an Kobalt(II)nitrat variieren kann, je nach gewünschter Farbtiefe. Man stellt den Tiegel über Nacht in einen 1150°C heißen Ofen. Quarzsand und Kobalt(II) reagieren zu einem Kobalt-Silikat-Gerüst, das tiefblau erscheint. Durch die Zugabe von Pb_3O_4 (Mennige) entsteht das stabilere Bleiglas, Kaliumcarbonat senkt etwas die Schmelztemperatur. Das entstehende Glas ist weitgehend homogen.

Edison-Akkumulator: Mit diesem Versuch soll die Bedeutung von Nickel im Bereich der Stromerzeugung verdeutlicht werden. Der Edison-Akkumulator ist heute weitgehend vom besseren Jungner-Akkumulator (Nickel-Cadmium) abgelöst worden. Die Vorgänge sind aber im Prinzip die gleichen, nur wird hier mit Nickel und Eisen gearbeitet. Da Eisen weniger giftig und auch billiger als Cadmium ist, ist der Edison-Akkumulator zur Demonstration besser geeignet.

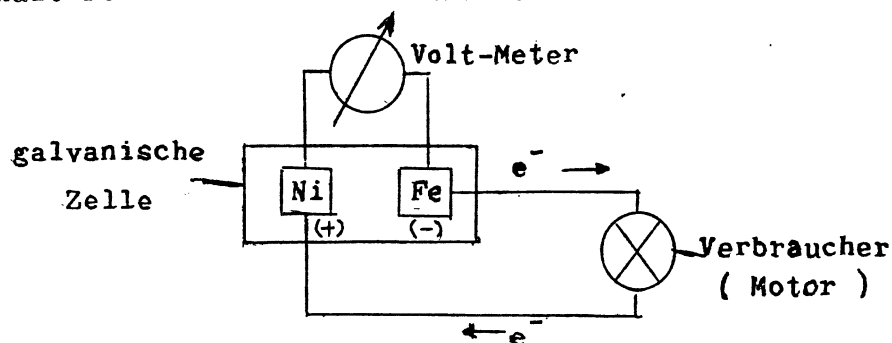
Geräte: 1 Eisen-Blech, 1 Sinter-Nickel-Blech (hochporös),
2 Krokodilklemmen, 7 Strippen, 1 Ampère-Meter, 1 Volt-Meter, 1 Trafo, 1 Schiebewiderstand (100Ω),
1 Motor ($1,5 \text{ V}$), 1 600-ml-Becherglas, 1 Stativ,
3 Doppelmuffen, 3 Klammern, 2 Gummistopfen

Chemikalien: KOH-Lösung, $w = 0,2$

Schaltkreis für die Elektrolyse:



Schaltkreis für die Stromentnahme:



Durchführung und Auswertung:

Zu den chemischen Reaktionen siehe Folie VIII.

Als erstes wird demonstriert, daß die Zelle (Eisen-Elektrode, Nickel-Elektrode, Kalilauge) nicht geladen ist, indem der Motor angeschlossen wird.

Anschließend elektrolysiert man ca. 2 Minuten bei einer Stromstärke von 200-300 mA (Spannung bei ca. 1,8 V). Schaltet man dann die Stromquelle ab und schließt wieder den Motor an die Zelle, so läuft dieser mehrere Minuten lang.

Anmerkung: Die Funktionstüchtigkeit hängt von der Oberflächenstruktur der Nickel-Elektrode ab. Je größer die Oberfläche ist, d.h. je poröser das Nickel ist, desto besser bzw. höher ist die Kapazität.

Generell wird bei den Nickel-Akkumulatoren die Eigenschaft ausgenutzt, daß Nickel(III) instabil ist und das Nickel(III)-oxid leicht Sauerstoff unter Reduktion von Nickel(III) zu Nickel(II) abgibt. Der Vorgang ist reversibel und kann beliebig oft wiederholt werden.

Weitere Verwendungsbeispiele:

Beide Elemente werden für die Herstellung spezieller Legierungen eingesetzt. Kobalt wird vor allem zur Herstellung permanenter Magnete (hoher Curiepunkt) und zur Herstellung von Schneidmetallen eingesetzt. Nickel wird größtenteils zur Härtung des Stahls und zur Herstellung von Münzmetallen eingesetzt.

Weitere wichtige Verwendungsbeispiele für Kobalt siehe Folie VIII. Die γ -Strahlung des Isotops ^{60}Co wird zur Be-

kämpfung von Krebsherden benutzt.

Bei Nickel spielt noch der Einsatz von Raney-Nickel (50 % Aluminium, 50 % Nickel, hochporös) bei Hydrierungen eine große Rolle.

7.) Vorkommen in der belebten Natur (Folie IX)

Mit Hilfe neuester Forschungsergebnisse der Mikrobiologie entdeckte man auch die Ähnlichkeit von Kobalt- und Nickel-Verbindungen in der belebten Natur. Während das Tetrapyrrolsystem Vitamin B₁₂ mit Kobalt als Zentralion längst bekannt ist, fand der Arbeitskreis Mikrobiologie an der Universität Marburg unter Leitung von Prof. Dr. Thauer ein dem Vitamin B₁₂ sehr ähnliches Nickel-Tetrapyrrolsystem, der sog. Faktor 430 (Absorptionsmaximum bei $\lambda = 430 \text{ nm}$) in methanogenen Bakterien. Beide Coenzyme gehören zur selben Untergruppe der Tetrapyrrolsysteme, den sog. Corrine. Andere wichtige Tetrapyrrolsysteme wie Chlorophyll oder Häm gehören dagegen zur Untergruppe der Porphyrine.

Auch künstlich lassen sich Tetrapyrrolsysteme mit Kobalt und Nickel herstellen. Es sind die bekannten Phthalocyanine. Am bekanntesten ist das Kupfer-Phthalocyanin. Kobalt-Phthalocyanin findet als Küpenfarbstoff Verwendung, Nickel-Phthalocyanin als Entwicklungsfarbstoff. Beide sind, wie auch das Kupfer-Phthalocyanin, intensiv blau.

Die Labor-Darstellung für die Phthalocyanine ist immer dieselbe, egal welche genannten Elemente eingesetzt werden. Zur Struktur siehe Folie IX.

Darstellung der Phthalocyanine:

Geräte: 1 250-ml-Dreihalskolben, 1 KPG-Rührmotor mit Rührwelle und Hülse, 1 Kontaktthermometer, 1 Relais, 1 Kristallisierschale ($\varnothing 15 \text{ cm}$), 1 Heizplatte, 1 Rückflußkühler, 1 Schliffstopfen NS 14,5, 1 50-ml-Tropftrichter mit Druckausgleich,

Büchnertrichter, Wasserstrahlpumpe, Saugflasche,
Gummischläuche, 1 400-ml-Becherglas, Zentrifugen-
gläser, 1 Zentrifuge, Spatel, Siliconölbad

Chemikalien: CoCl_2 bzw. NiCl_2
Phthalsäureanhydrid
Harnstoff
Ammoniummolybdat
1,2,4-Trichlorbenzol
konz. H_2SO_4
dest. Wasser

Durchführung: .

Es werden 11,5 g Phthalsäureanhydrid und 15,5 g Harnstoff im Dreihalskolben verrührt. Anschließend gibt man 2,75 g NiCl_2 bzw. CoCl_2 und 57,5 g Ammoniummolybdat hinzu. Nach Zugabe von 34,5 g 1,2,4-Trichlorbenzol wird im Siliconölbad langsam innerhalb einer Stunde auf 200°C erhitzt. Bei ca. 130°C beginnt die erste lebhafteste Gasentwicklung unter Bildung von Phthalimid. Ab $160\text{--}170^\circ\text{C}$ setzt die Bildung von Nickel- bzw. Kobalt-Phthalocyanin ein, wobei CO_2 und NH_3 entweichen. Nach einstündigem Nachrühren bei $200\text{--}205^\circ\text{C}$ ist die Farbstoffbildung beendet. Das Produkt wird heiß abgesaugt, nacheinander mit heißem Trichlorbenzol, Trichlorbenzol von 50°C , Methanol und heißem Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Auf diese Weise erhält man die bräunlichen β -Modifikationen. Durch Umlösen in konzentrierter Schwefelsäure und anschließendem Einführen in Wasser setzt sich diese in die gewünschte blauschichtige α -Modifikation um. Man zentrifugiert die α -Modifikation und trocknet sie im Exsikkator.

LITERATUR:

Hollemann-Wieberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie,
81.-90. Auflage, Walter de Gruyter
Berlin • New York 1976

Dr. Remy: Lehrbuch der anorganischen Chemie, Band II,
9. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft
Geest & Portig K.-G., Leipzig 1959

Gerhard-Otfried Müller: Lehrbuch der angewandten Che-
mie, Band I, Hirzel Verlag,
Leipzig 1973

Blitz-Klemm—Fischer: Experimentelle Einführung in der
anorganischen Chemie, 71. Aufla-
ge, Walter de Gruyter Berlin •
New York 1976

Holzappel-Tischer: Einführung in das Praktikum der an-
organischen Chemie, Akademische Ver-
lagsgesellschaft Geest & Portig K.-
G., Leipzig 1963

Bukatsch-Glöckner: Chemische Schulexperimente, Aulis
Verlag Deubner & Co KG, Köln 1972
- Anorganische Chemie - Metalle -
(Band 3/II)
- Physikalische Chemie (Band 4/I)

Rudolf K. Thauer: Nickel-Enzyme im Stoffwechsel von me-
thanogenen Bakterien, Naturwissen-
schaftliche Rundschau, 39. Jahrgang,
Heft 10, 1986

Butenuth-Skriptum: Organisch-chemisches Praktikum für
Lehramts-Kandidaten an der Univer-
sität Marburg; Vorschrift: Darstel-
lung von Kupfer-Phthalocyanin

KOBALT (Co)Atomgewicht : 58,9332Ordnungszahl : 27Elektronenstruktur : (Ar) $3d^7 4s^2$ Vorkommen :

- Kobaltglanz (CoAsS)
- Speiskobalt (Smaltit)
 $CoAs_{2-3}$
- Kobaltkies (Linneit)
 Co_3S_4
- Kobaltblüte (Erythrit)
 $Co_3[AsO_4]_2 \cdot 8 H_2O$

Hauptlagerstätten :

UdSSR (Kaukasus), USA,
Zaire, Simbabwe

Eigenschaften des Metalls :

- Schmelzpunkt $1490^\circ C$
- Siedepunkt $3100^\circ C$
- Curiepunkt $1130^\circ C$
- $E^\circ(Co/Co^{2+}) = -0,27 V$
- blauweiß, hart

- korrosionsbeständiger als Eisen

NICKEL (Ni)Atomgewicht : 58,69Ordnungszahl : 28Elektronenstruktur : (Ar) $3d^8 4s^2$ Vorkommen :

- Eisennickelkies (Pentlandit)
 $(Fe, Ni)_9 S_8$
- Rotnickelkies (Kupfernickel)
 $NiAs$
- Nickelmagnesiumsilikat (Garnierit)
 $(Mg, Ni)_6(OH)_8 [Si_4O_{10}]$
- in Meteoriten
- im Erdkern (10% aus Ni)

Hauptlagerstätten :

UdSSR, USA, Kanada, Kuba,
Neukaledonien, Norwegen,
Griechenland

Eigenschaften des Metalls :

- Schmelzpunkt $1452^\circ C$
- Siedepunkt $2840^\circ C$
- Curiepunkt $358^\circ C$
- $E^\circ(Ni/Ni^{2+}) = -0,25 V$
- silberweiß, läßt sich
walzen, ziehen und schmieden
- korrosionsbeständiger als Kobalt

TECHNISCHE GEWINNUNG

Rösten der Arsenerze zu den Metalloxiden.

Reduktion der Oxide durch Kohlenstoff zum elementaren Kobalt:

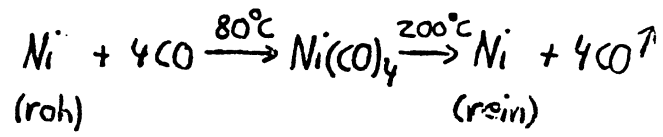


Hauptsächlich Rösten von Eisennickelkies oder Garnierit zu den Metalloxiden.

Reduktion der Oxide durch Kohlenmonoxid zum elementaren Nickel:

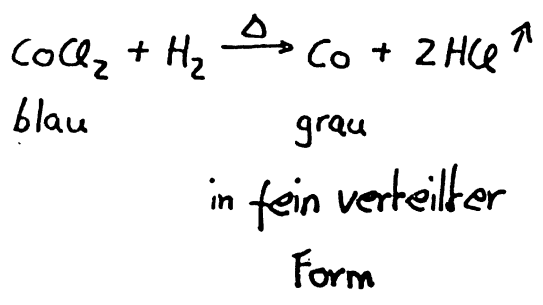


Reinigung des Rohnickels durch das MOND-Verfahren:

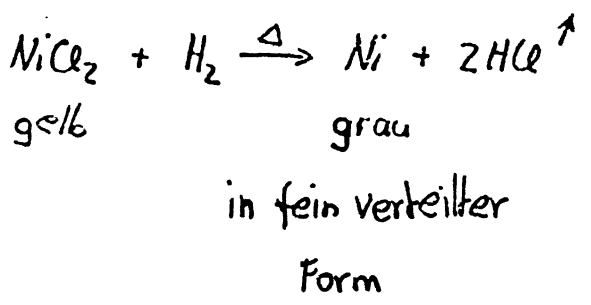


VERSUCH 1 LABORDARSTELLUNG

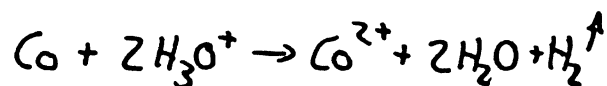
Reduktion von wasserfreiem Kobalt-II-chlorid mit Wasserstoff



Wie bei Kobalt.

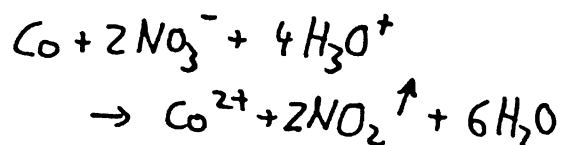


Relativ langsames, in pulverisierter Form allerdings schnelleres Auflösen des Metalls in nichtoxidierenden Säuren und in verd. HNO_3

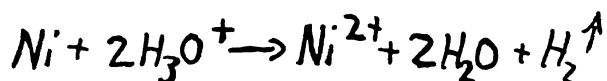


Eine Passivierung mit conc.

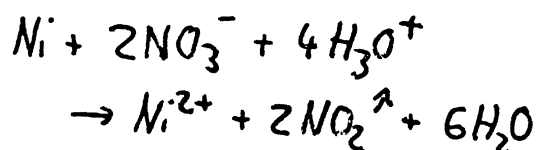
HNO_3 durch CoO -Bildung findet in pulverisierter Form nicht statt



Wie bei Kobalt, insgesamt aber weniger reaktionsfreudig.



Wie bei Kobalt.



OXIDATIONSTUFEN

+II: In Salzen stabil und in den meisten Komplexen kinetisch instabil.

+III: In Salzen instabil und in den Komplexen kinetisch stabil.

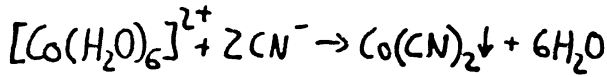
+II: In Salzen stabil und in den meisten Komplexen stabiler als die Co(II) -Komplexe.

+III: weitgehend instabil.

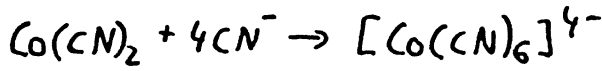
Tendenz zur Komplexbildung weitaus geringer als bei Kobalt.

VERSUCH 3

REAKTION MIT CYANID



rosa rotbraun

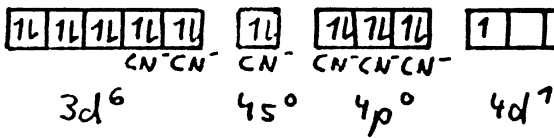


grünlich

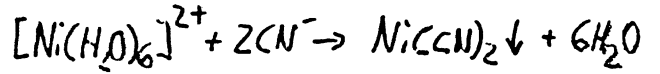
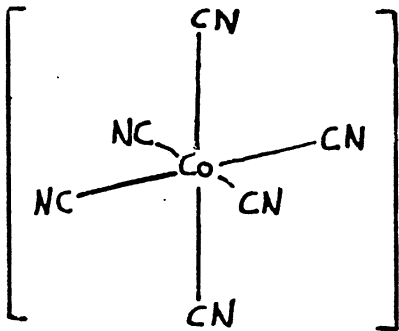
VB-Modell vom $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$

Komplex:

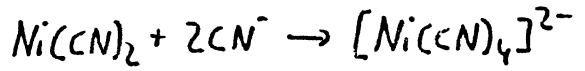
Co^{2+} :



- Inner-Orbital-Komplex
- d₂sp₃-hybridisiert
- paramagnetisch
- oktaedrisch
- 1 e⁻ mehr als das Edelgas Krypton ⇒ instabil, unter Beibehaltung des Komplexes oxidierbar.



grün hellgrün

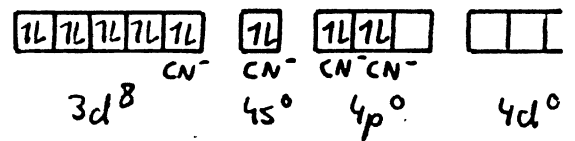


gelb

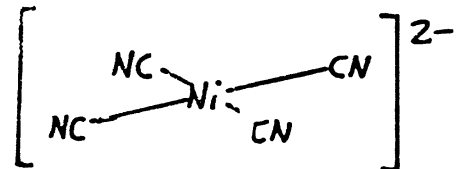
VB-Modell vom $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

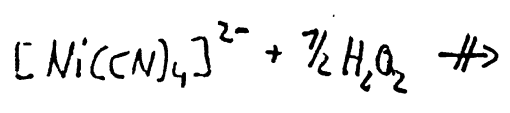
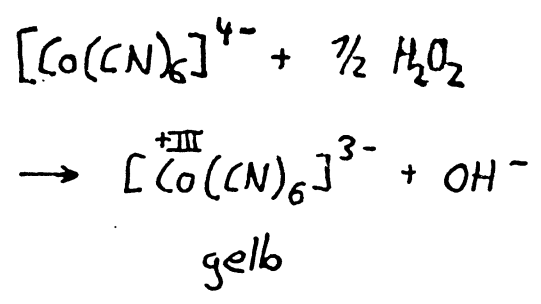
Komplex:

Ni^{2+} :



- Inner-Orbital-Komplex
- dsp₂-hybridisiert
- diamagnetisch
- quadratisch-planar
- 2 e⁻ weniger als das Edelgas Krypton ⇒ instabil, unter Beibehaltung des Komplexes nicht oxidierbar.

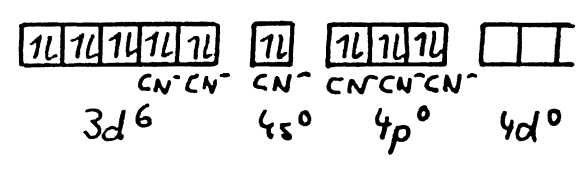




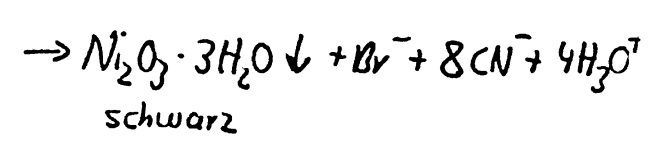
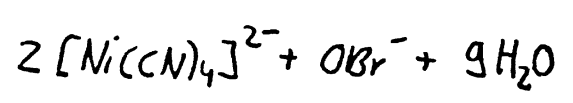
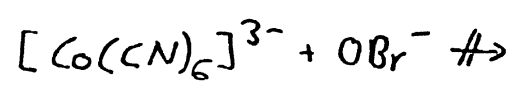
VB-Modell vom $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$

Komplex:

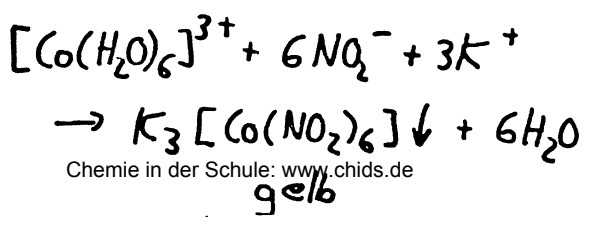
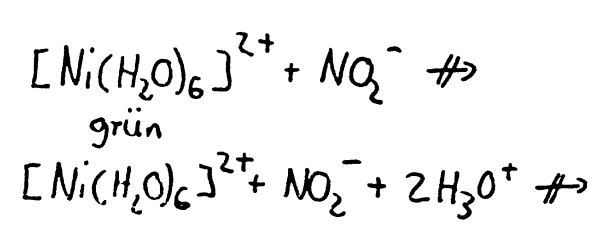
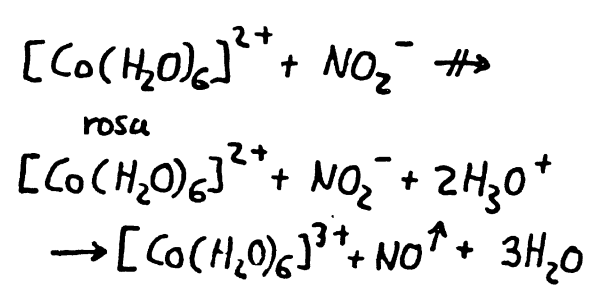
Co^{3+} :



- Inner-Orbital-Komplex
- d₂sp₃-hybridisiert
- diamagnetisch
- oktaedrisch
- Krypton-Edelgaskonfiguration
⇒ stabil



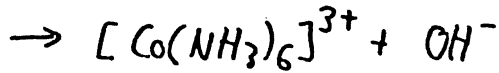
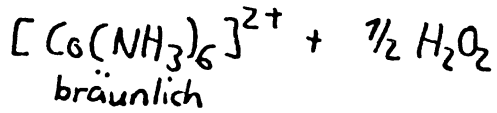
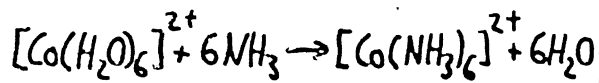
VERSUCH 4 REAKTION MIT NITRIT



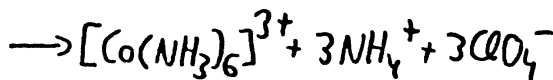
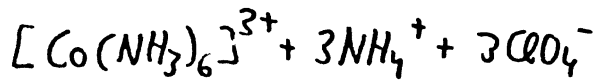
VERSUCHS TRENNUNG DER AMMIN-KOMPLEXE

VI.

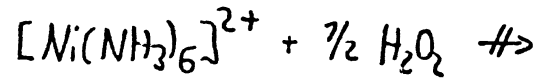
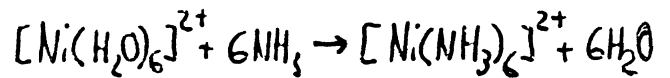
MIT PERCHLORAT



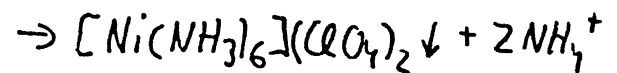
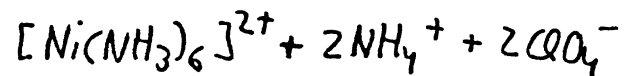
rot bis rosa



⇒ leicht löslich



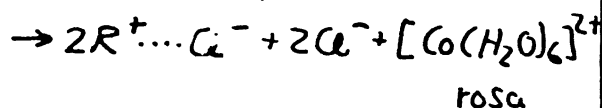
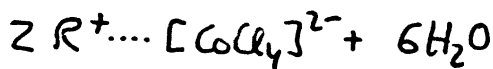
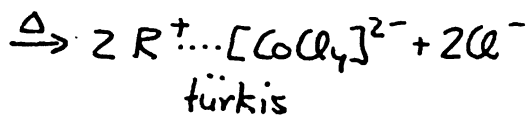
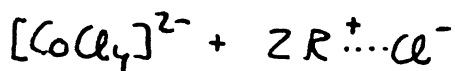
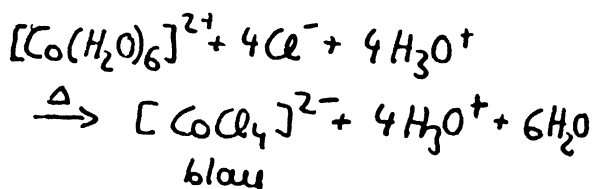
blau



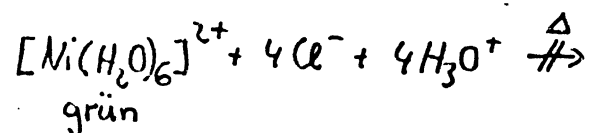
bläublauer Niederschlag

VERSUCH 6 TRENNUNG VON Co^{2+} UND Ni^{2+}

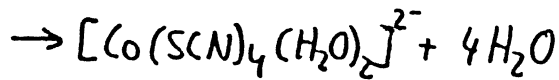
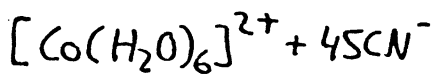
AM ANIONENAUSTAUSCHER



(R = Anionenaustauscher)

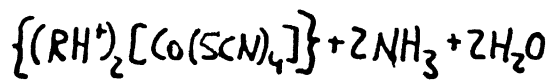
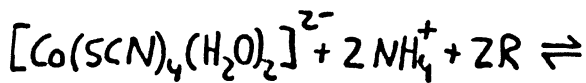


Die aquatisierten Nickel-II-Ionen passieren ungehindert den Anionenaustauscher

VERSUCH 7QUALITATIVE ANALYTIK

je nach Konzentration

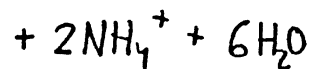
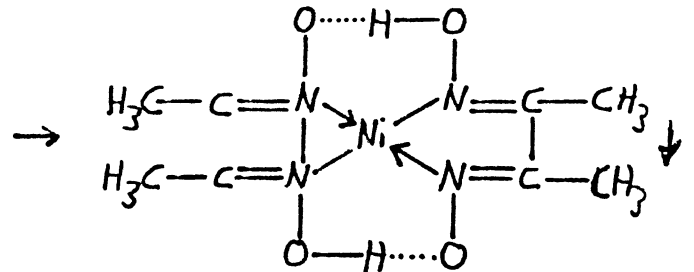
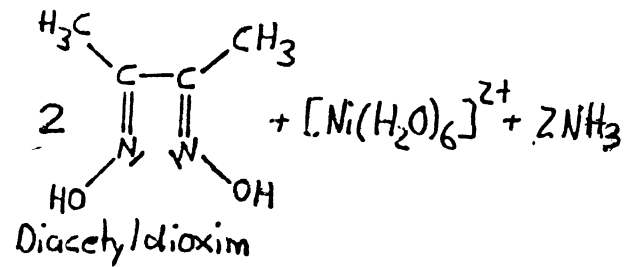
Rot-, Violett- oder Blaufärbung



blau

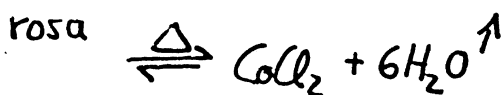
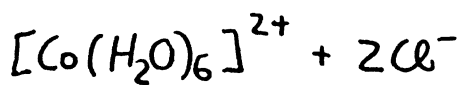
(R = IBMK = Isobutylmethylketon
bzw. 3-Methylbutan-2-on)

Störung durch Fe^{3+}

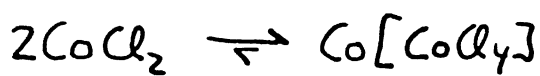


Voluminöser, intensiv roter Niederschlag

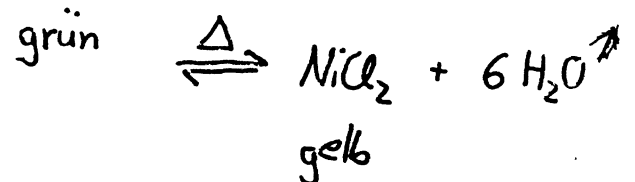
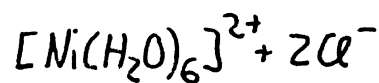
Störung durch Fe^{2+} , Fe^{3+} und Co^{2+}

VERSUCH 8 "SYMPATHETISCHE TINTE"

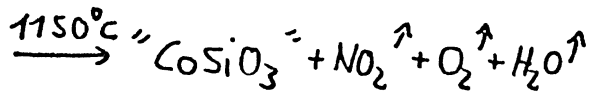
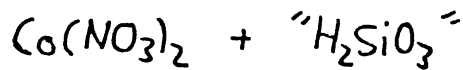
Autokomplexbildung:



blau



⇒ ungeeignet als sympathetische Tinte

VERSUCH 9VERWENDUNGSBEISPIELEKobaltglas ("Smalte")

heißblau

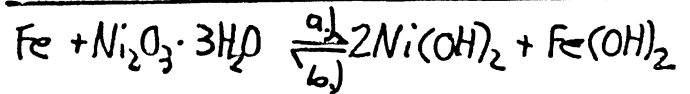
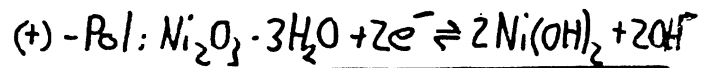
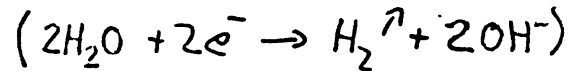
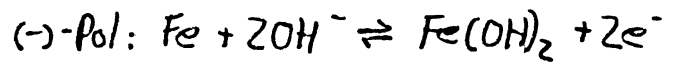
Gemisch aus:

5g Pb_3O_4 (Mennige)

3,25g Quarzsand

1,25g K_2CO_3

0,05 - 0,5g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, je
nach Farbintensität

EDISON-Akkumulator

a.) Entladung

b.) Ladung

Analog dazu: JUNGNER-Akku-
mulator, nur anstelle des Eisens
wird Cadmium verwendet.

WEITERE VERWENDUNGSGEBIETE

- Legierungen

- Feuchtigkeitsindikatoren

- Katalysatoren

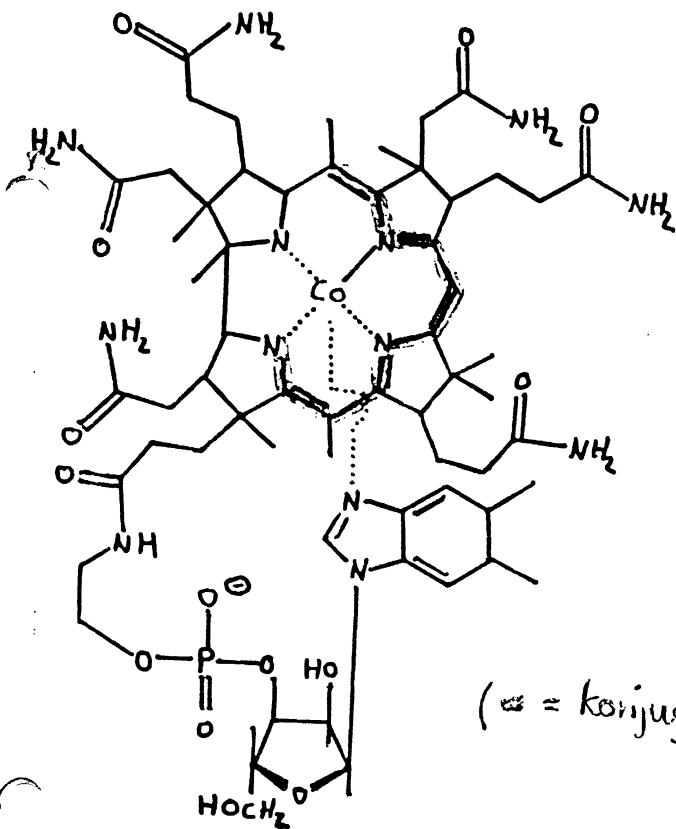
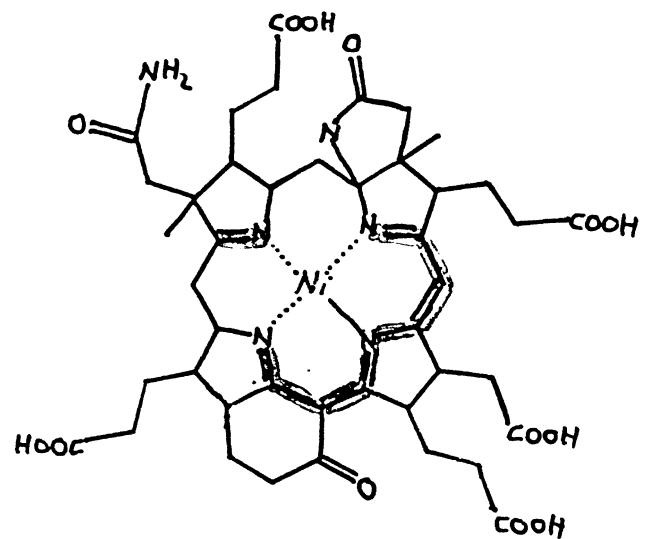
- γ -Strahlen des Isotops
 ^{60}Co

- Legierungen

- Raney-Nickel (50% Al, 50% Ni)

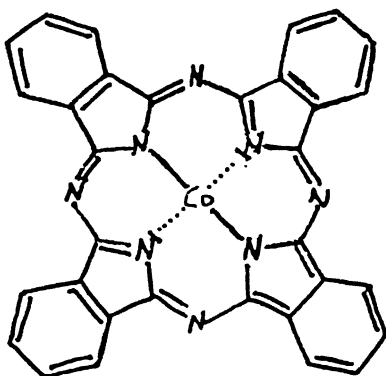
TETRAPYRROLSYSTEME

a.) In der belebten Natur

→ Vitamin B₁₂ in
tierischen Organismen→ Faktor 430 in methano-
genen Bakterien

(π = konjugiertes πe-System)

b.) Künstliche Tetrapyrrole

→ Co-Phthalocyanin zur
Küpfenfärberei→ Ni-Phthalocyanin als sog.
Entwicklungsfarbstoff