

Monokloroctena kiselina najčešće se dobiva direktnim katalitičkim kloriranjem octene kiseline na 85–120 °C. Katalizatori su za taj proces sulfatna kiselina ili fosfor(III)-klorid. Proizvod dobiven kloriranjem čisti se rekristalizacijom. Time dobiveni kristalizat sadrži ~89% monokloroctene kiseline. Matični lug koji sadrži octenu kiselinu, kloroctenu kiselinu i dikloroctenu kiselinu klorira se dalje u trikloroctenu kiselinu.

Monokloroctena kiselina uglavnom se upotrebljava kao intermedijar za dobivanje selektivnih otrova za korove (npr. 2,4-diklorfenoksiocetene kiseline, 2,4,5-triklorfenoksiocetene kiseline), tiocijanatnih insekticida, amonij-tioglikolata i farmaceutskih preparata.

Dikloroctena kiselina nastaje zajedno s trikloroctenom kiselinom opreznim kloriranjem octene kiseline. Smjesa se zagrijava s otopinom alkalijskih hidroksida, pri čemu se trikloroctena kiselina brzo dekarboksilira u triklorometan. Dikloroctena kiselina ekstrahira se pogodnim otapalom koje se ne miješa s vodom, kao što je etileter. Upotrebljava se kao intermedijar u organskim sintezama i za proizvodnju farmaceutskih proizvoda.

Trikloroctena kiselina nastaje kao konačni proizvod kloriranja octene kiseline. Najviše se upotrebljava za dobivanje natrij-trikloracetata, koji služi kao selektivni otrov za korove.

S. Lipanović

LIT.: E. H. Hunters, The Preparation, Properties, Chemical Behavior and Identification of Organic Chlorine Compounds. J. Wiley, New York 1948. — J. Billiter, Technische Elektrochemie. Knapp, Halle/Saale 1952. — J. Sconce, Chlorine, its Manufacture, Properties and Uses; ACS Monograph Nr. 154. Reinhold, New York 1962. — W. R. Kleckner, R. C. Sutter, Hydrochloric Acid u djelu Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, New York 1966. — I. Mellan, Industrial Solvents Handbook. Noyes Data Corp., Park Ridge (New Jersey) 1970. — A. J. Downs, C. J. Adams, Chlorine, Bromine, Iodine and Astatine u djelu Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 2. Pergamon Press, New York 1973. — K. Haas, P. Schmittinger, Chlor u djelu Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 9. Verlag Chemie, Weinheim 1975. — I. M. Якуменко, М. П. Пасляник, Справочник по производству хлора, каустической соды и основных хлорпродуктов. Издательство химия, Москва 1976. — I. Csonka, B. Löw, H. Sjöldžić, I. Ivanović, Hlor i zaštita od hlora. Savezni centar za zaštitu i obrazovanje u rudarstvu i industriji, Tuzla 1977. — I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija. Školska knjiga, Zagreb 1978.

S. Lipanović Ž. Viličić

KOBALT (Cobaltum, Co), hemijski element VIIIa podgrupe periodskog sistema elemenata, gde mu je položaj između železa i nikla. Atomski mu je broj 27, atomska masa 58,9332, elektronska konfiguracija $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$.

Postoji samo jedan prirodni izotop kobalta, ^{59}Co . Osim tog, poznati su veštački izotopi kobalta 53–58 i 60–64 (tabl. 1, gde o znači osnovno stanje, m metastabilno stanje, a zvezdice da se radi o različitim intenzitetima zračenja). Od tih je najvažniji izotop ^{60}Co . Upotrebljava se u radiološkoj terapiji raka, umesto skupog radijuma koji se ranije upotrebljavao. Dobija se iz prirodnog kobalta bombardovanjem termičkim elektronima.

Verovatno su se već u predistoriji prirodna jedinjenja kobalta upotrebljavala za bojenje stakla i glazura. U egipatskim grobovima iz doba pete dinastije (–2680—–2530) nađene su statete ukrašene kobaltnim staklom. U Persiji su nađene ogrlice od kobaltnog stakla verovatno izrađene otprilike –2250. U ruševinama Troje nađeno je kobaltom obojeno staklo koje verovatno potiče iz doba –1200. Tehnika se bojenja stakla jedinjenjima kobalta kasnije razvijala u različitim zemljama. U Kini je dosegla visok stepen doteranosti za vreme dinastije Ming (1368–1644).

Naziv kobalt potiče od imena *Kobold* iz nemačke mitologije (ime duha kojemu se, među ostalim, pripisivalo čuvanje metala u utrobi Zemlje). Isprva su, u srednjem veku, rudari pod kobaltom razumevali rude kobalta i nikla, jer se, usprkos očiglednosti rudnog karaktera tih supstanci, iz njih nisu mogli dobiti tada poznati metali (zlatu, srebro, bakar, železo, kalaj, olovo, živa). Upotreba se kobaltnih ruda i dalje ograničavala na bojenje stakla i keramike. U XVI je stoleću za te svrhe češki staklar Ch. Schürer počeo proizvoditi granulatu od silikata kobalta (polaganim sipanjem rastopa u vodu), tzv. *smalt*. Taj pronalazak omogućio je osnivanje prve fabrike kobaltnog stakla (u Saskoj, 1660).

Kobalt je, doduše s mnogo primesa, prvi dobio Šveđanin G. Brandt (1735). Kasnije je opisao neke njegove osobine i otkrio njegovu magnetičnost. T. Bergman, takode Šveđanin, 1780. je temeljitije opisao osobine kobalta, a J. Thenard je 1802. počeo ispitivati osobine jedinjenja kobalta.

Sve do 1910. upotreba je metalnog kobalta bila od malog značenja. Proizvodili su se uglavnom samo njegovi oksidi. Nakon toga, naročito za

vreme prvoga svetskog rata, počela se brzo razvijati proizvodnja metala, jer su brzo rasle potrebe kobalta za produkciju magnetskih limova i nerđajućih čelika. Kasnije se primena kobalta širila za pokrivanje potreba proizvodnje alatnih čelika na bazi karbida kobalta i volframa (od 1925. dalje), legura kobalta sa železom, aluminijumom i niklom za permanentne magnetne (od 1935. dalje), legura otpornih na visokim temperaturama (od 1945. dalje) i visokoelastičnih čelika (od 1960. dalje).

Tablica 1
VEŠTAČKI IZOTOPI KOBALTA

Izotop	Vrsta raspada	Stanje	Vreme poluraspada	
			Jedinica	Iznos
53	β^- , γ	o	ms	247
			ms	262
54	β^- , γ , β^-	o	min	1,5
			ms	194
55	β^- , γ	o	h	18
56	α , β^- , γ	o	d	77,3
57	ϵ , γ , e	o	d	270
58	e, β^- , γ	m	h	8,94
		o	d	70,78
60	e, β^- , γ , β^-	m	min	10,5
		o	a	5,212
61	β^- , γ	o	h	1,6
62	β^- , γ^* , β^- , γ^*	o	min	1,5
			min	14,0
63	β^- , γ	o	s	27,5
64	β^-	o	s	0,4

U prirodi se nalazi samo hemijski vezani kobalt. Zemljina kora sadrži ~0,001% vezanog kobalta. Najvažniji minerali kobalta jesu arsenidi, sulfidi, arsenidsulfidi i oksidi. Od arsenida najpoznatiji su skuterudit (CoAs_3) i smaltin (CoAs_2), od sulfida karolit ($\text{CuS} \cdot \text{Co}_2\text{S}_3$) i lineit (Co_3S_4), od arsenidsulfida kobaltin (CoAsS), a od oksida asbolan ($\text{CoO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Arsenidni se minerali kobalta najviše nalaze zajedno sa sulfidima bakra, nikla, srebra, bizmuta i arsenopiritom, u rudama koje su produkti tzv. Ag-Co-Ni-parageneze. Takve se rude nalaze u Kanadi, Maroku i u Rudnoj gori (ČSSR).

Najvažnije rude kobalta sa sulfidnim mineralima jesu rude bakra. Glavna su nalazišta tih ruda u Zairu i Zambiji. Te su rude ujedno i najvažniji izvori oksidnih minerala kobalta.

Od 1940. za snabdevanje svetske proizvodnje kobalta najvažnije su rude iz Zaira. Vrlo su važne i rude iz Zambije, Maroka, Kanade, Kube, Finske i u najnovije vreme s Filipina i iz Australije.

Prisutnost je jedinjenja kobalta u organizmima nužna za njihov život (npr. važan vitamin B_{12} kobaltovo je jedinjenje), pa se oni moraju njime redovno snabdevati. Tako se zemljište sa $2 \cdot 10^{-6}$ – $7 \cdot 10^{-6}\%$ kobalta smatra siromašnim za uzgoj biljaka. Koncentracija kobalta u zemljištu, dovoljna za normalan rast biljaka, treba da bude $13 \cdot 10^{-6}$ – $30 \cdot 10^{-6}\%$.

ELEMENTARNI KOBALT

Na prelomu je kobalt srebromastobebe boje. Spoljnim je izgledom sličan železu i niklu. Ima dve alotropske modifikacije: β , stabilnu do oko 417 °C, a α , stabilnu iznad toga. β -modifikacija kobalta kristališe u gusto pakovanoj heksagonalnoj rešetki ($a=0,25071$ nm, $c=0,40614$ nm), a α -modifikacija ima površinski centriranu kubnu rešetku ($a=0,35370$ nm).

Gustina je kobalta $8,85 \text{ g cm}^{-3}$ (β -modifikacije na običnoj temperaturi; pod jednakim uslovima α -modifikacija ima gustinu od $8,80 \text{ g cm}^{-3}$), t.t. 1495 °C, t.k. (pod 0,1 MPa) verovatno 2802 °C, latentna toplota topljenja $259,6 \text{ J g}^{-1}$, isparavanje $\sim 6,28 \text{ kJ g}^{-1}$, specifična toplota (između 15 °C i 100 °C) $0,442 \text{ J g}^{-1}$, a koeficijent linearnog širenja (na 40 °C) $13,36 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Tvrdoća (prema Brinellu) livenog kobalta jest 124, elektrolitičkog 300. Čvrstoća na istezanje livenog kobalta jest $237,4 \text{ Nmm}^{-2}$, vučenog $689,4 \text{ Nmm}^{-2}$, a čvrstoća na savijanje livenog kobalta $827,7 \text{ Nmm}^{-2}$.

Magnetičnost kobalta je približno $2/3$ od magnetičnosti željeza. Specifični električni otpor kobalta jest $5,68 \mu\Omega \text{ cm}$ na 0°C , $9,3 \mu\Omega \text{ cm}$ na 100°C , $32,2 \mu\Omega \text{ cm}$ na 500°C , a $77,4 \mu\Omega \text{ cm}$ na 1000°C .

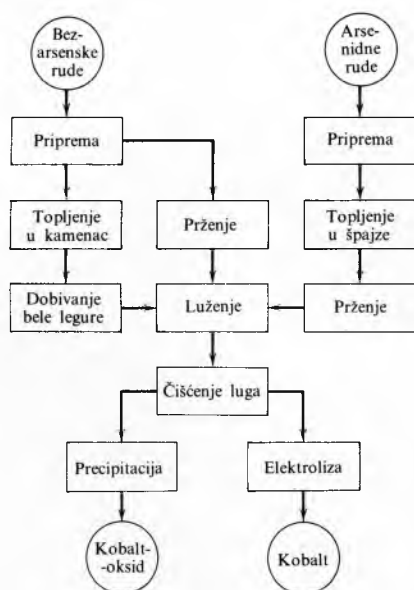
Hemijske osobine kobalta slične su željezu i niklu, s kojima je redovno udružen u rudama. (Zbog toga je dobijanje kobalta vrlo složeno.) U kompaktnom stanju ne reaguje s vodom, ni s kiseonikom do 300°C , ali fini prah kobalta oksidiše se toliko lako na vazduhu već na običnoj temperaturi da je piroforan. Sumporna, sona i azotna kiselina lako ga nagrizaaju. S halogenima reaguje obrazujući halogenide. Na temperaturama $220\text{--}230^\circ\text{C}$ prah kobalta reaguje s ugljenikom obrazujući karbid Co_2C .

Tehnika proizvodnje kobalta

Rude iz Zaira i Maroka sadrže dosta male količine minerala kobalta ($0,1\text{--}0,5\%$ vezanog Co), a mnogo više minerala drugih metala, posebno bakra, odnosno nikla. Zbog toga se u preradi tih ruda kobalt dobija kao koprodukt. Prva je faza te prerade koncentrisanje minerala najčešće flotacijom ili gravitacijskom koncentracijom. Iz time dobijenih koncentrata kobalt se izdvaja procesima koji obuhvataju pirometalurške, hidrometalurške i elektrometalurške operacije.

Vrlo je važna i proizvodnja kobalta preradom međuprodukata i otpadnih produkata (npr. šljaka) u proizvodnji drugih metala (najviše bakra i nikla, ali i olova, cinka, željeza). Stanovite količine kobalta dobijaju se i iz koncentrata drugih ruda i direktnom preradom ruda bez koncentrisanja minerala.

Procesi proizvodnje kobalta iz ruda, koncentrata i drugih sirovina razlikuju se prema sastavu tih sirovina. Posebno se razlikuju procesi prerade arseničkih od bezarseničkih, te bakarnih od nikalnih ruda i koncentrata. Naročito je složeno izdvajanje kobalta iz ruda i koncentrata nikla (sličnost je osobina nikla i kobalta posebno velika). Postupci prerade koncentrata minerala kobalta i drugih metala najviše se razlikuju u prvim njenim fazama. Završne faze te prerade u većini su slučajeva slične, pa čak, ponekad, i jednake (sl. 1).



Sl. 1. Gruba shema procesa dobijanja kobalta

Kad se te rude prerađuju direktno, bez koncentrisanja minerala, priprema obuhvata samo operacije sitnjenja i klasiranja.

Pirometalurške se operacije prerade ruda i koncentrata minerala kobalta razlikuju već prema tome da li se prerađuju bezarsenske oksidne, bezarsenske sulfidne ili arsenidne rude, a hidrometalurške najviše prema tome da li se prerađuju matični lug iz poluproizvoda pirometalurške prerade (kamenaca,

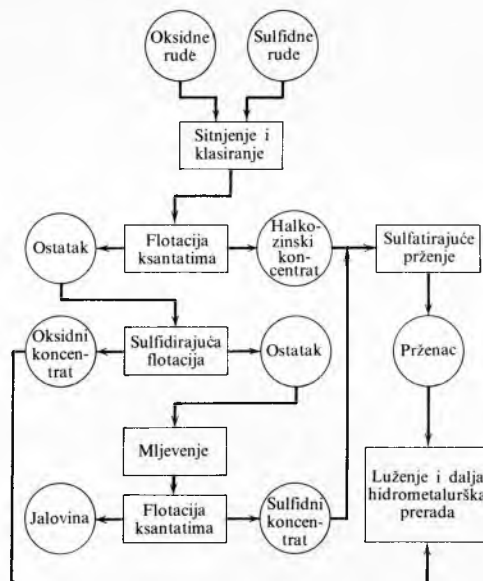
prženaca, špažji) ili direktno iz koncentrata, i da li se iz toga luga izdvaja kobalt hemijskim ili elektrohemijskim operacijama.

(Pod kamencem se u metalurgiji razumevaju smeše sulfida željeza i neželjeznih metala u kojima mogu biti rastvorena i druga njihova jedinjenja, pa i metalne faze, a dobijaju se topljenjem sulfidnih ruda tih metala. Pod špažama se razumevaju legure kobalta, nikla, željeza, bakra i silicijuma sa 45% arsena, koje se dobijaju topljenjem arsenidnih ruda tih metala.)

Pored prirodnih sirovina, za neke su industrijski razvijene zemlje važni i otpaci od proizvodnje drugih metala kao izvori kobalta. Najvažniji od tih izvora jesu neke piritne ogoreline. Izvesnu važnost imaju i otpaci od proizvodnje cinka (precipitat od čišćenja luga, v. *Cink*, TE2, str. 653, 654) i ponekad špažje od redukcijom topljenja olova (v. *Olovo*).

Dobijanje koncentrata. Najvažniji procesi koncentrisanja minerala kobalta i drugih metala koji su s njima udruženi u rudama jesu procesi preduzeća *Générale des Carrières et des Mines (Gécamines)* iz Zaira i *Compagnie de Tifnout Teranimine* iz Maroka, te proces koncentrisanja lateritnih ruda nikla na Kubi. (Laterit je $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ koji nastaje u tropima trošenjem silikatnih stena, slično nastajanju boksita trošenjem krečnjačkih stena.)

U procesu Gécamines (sl. 2) koncentrišu se minerali iz smeše bezarseničkih sulfidnih i oksidnih ruda bakra (v. *Bakar*, TE1, str. 651) i kobalta iz Shabe. Oksidne rude s te lokacije sadrže bakra (uglavnom je vezan u malahitu i hrizokolu) $4\text{--}5\%$, kobalta (uglavnom je vezan u oksidu) $0,2\text{--}0,3\%$, a sulfidne bakra (uglavnom je vezan u halkozinu, a mnogo manje u bornitu i halkopiritu) $\sim 5\%$ i kobalta (uglavnom je vezan u karolitu) $0,1\text{--}0,2\%$. Jalovina u rudnoj žili tih ruda silikatno je dolomitske prirode.



Sl. 2. Principijelna shema koncentrisanja zairskih ruda bakra i kobalta i pripreme za luženje koncentrata procesom Gécamines

Prije flotacije ruda se smelje do sadržaja finih čestica (koje propadaju kroz sito od 200 meša) od $70\text{--}80\%$. Najprije se izdvaja halkozinski koncentrat flotacijom ksantatima. Taj koncentrat sadrži $45\text{--}60\%$ vezanog bakra i $0,5\text{--}2\%$ vezanog kobalta. Zatim se iz ostatka izdvaja oksidni koncentrat flotacijom s višim ksantatima uz površinsku sulfidizaciju sulfhidratima alkalija. Ostatak od te druge flotacije ponovo se melje, pa se još jednom flotira. Površinski sulfidizirani koncentrat oksidne frakcije smeše ruda sadrži $\sim 46\%$ vezanog bakra i $0,4\text{--}2,5\%$ vezanog kobalta.

U procesu se Tifnout Teranimine koncentrisanje minerala iz ruda, koja je dosta bogata zlatom, sastoji od operacija mlevenja, gravitacijske separacije jalovine (najviše talka, uglavnom u obliku serpentina i diorita), preflotacije radi daljeg izdvajanja talka, te flotacije koncentrata uz aktivaciju minerala kobal-

ta amonijačnim rastvorom bakar(II)-sulfata i sulfidizaciju natrijum-sulfidom. Na taj način dobije se koncentrat s prosečno 11-12% kobalta, 1% nikla i 6-8 g zlata u toni.

U jednom se procesu prerade lateritskih ruda nikla (s Kube) sulfidni koncentri dobijaju tako da se ruda melje i razmuljuje, pa se mulj tretira sumpornom kiselinom pod pritiskom, a iz time dobijenog rastvora precipitiraju se sulfidi nikla i kobalta sumporovodnikom. (U drugom procesu prerade te se rude direktno podvrgavaju selektivnoj pirometalurškoj redukciji nikla i kobalta, pri kojoj glavni deo železa ostaje u šljaki vezan u oksidima, a namesto koncentrata dobija se legura bogata niklom i kobaltom.)

Pirometalurške operacije procesa dobijanja kobalta. Pirometalurški procesi prerade bezarsenskih oksidnih ruda kobalta obično se svrstavaju u dve grupe: procese prerade bakar-kobaltnih sirovina siromašnih niklom (ili bez nikla) i procese prerade nikal-kobaltnih sirovina siromašnih bakrom. Od bezarsenskih sulfidnih bakar-nikal-kobaltnih sirovina pirometalurškim se operacijama prerađuju samo koncentri siromašni niklom. (Koncentri bogati niklom prerađuju se potpuno hidrometalurškim procesima.) Pirometalurška je prerada arsenidnih ruda kobalta složenija, ali postoje i potpuno hidrometalurški procesi prerade tih ruda. Pirometalurške se operacije upotrebljavaju i u dobijanju kobalta iz nekih pirita, odnosno piritnih ogorelina, te nekih drugih otpadaka.

(Strogo uzevši, neke operacije prerade kobalt-oksidhidrata dobijenog hidrometalurškim operacijama, npr. žarenjem, takođe su pirometalurške, ali se obično posmatraju izdvojeno.)

Pirometalurška prerada oksidnih bezarsenskih bakar-kobaltnih sirovina siromašnih niklom danas je uglavnom ograničena na prerađivanje šljaka od besemerovanja bakrenca (v. Bakar, TE1, str. 652-653), jer se savremenim postupcima glavne količine koncentrata oksidnih ruda bakra i kobalta (iz Zaira) dalje prerađuju zajedno sa prženjem od sulfidnih ruda bakra i kobalta (takođe siromašnih niklom).

U šljakama od besemerovanja bakrenca koncentrisani su kobalt i železo, vezani uglavnom u silikatima, manjim delom u oksidima. Te se šljake dvostepeno redukuju sa 3-4% koksa (računato na šljaku) u elektropečima. Dobijaju se dve legure: lakša, tzv. *bela legura* (sa 40-50% Co, 30-40% Fe, 15-25% Cu i 1,6-2% Si te nešto Ni, Mo i drugih primesa) i teža, tzv. *crvena legura* (sa ~89% Cu i ~4,5% Co), koje se odvajaju jedna od druge hlađenjem. Bela se legura dalje prerađuje hidrometalurškim operacijama, a crvena se vraća u konvertor za besemerovanje za rekuperaciju bakra i obogaćivanje šljake kobaltom.

Pirometalurška prerada oksidnih bezarsenskih nikal-kobaltnih sirovina siromašnih bakrom takođe je danas uglavnom ograničena na prerađivanje šljaka (najviše od proizvodnje nikla iz sulfidnih sirovina), jer su savremeni procesi dobijanja kobalta iz glavnih oksidnih bezarsenskih ruda bogatih niklom (s Kube, iz Australije) potpuno hidrometalurški. Te se šljake redukuju u elektropečima slično kao i šljake od besemerovanja bakrenca. Dobiju se legure železa i nikla bogate kobaltom, koje se dalje prerađuju hidrometalurškim operacijama.

Pirometalurška prerada sulfidnih bezarsenskih bakar-kobaltnih sirovina siromašnih niklom u savremenim je postupcima, kojima se prerađuju glavne količine tih sirovina (sl. 2), uglavnom ograničena na prženje koncentrata sulfidnih minerala. Obično je to selektivno sulfatirajuće prženje usmereno na sulfatizaciju pretežno kobalta, tako da glavina bakra i železa u pržencu ostaje vezana u oksidima. Operacija se najbolje izvodi u fluidiziranom sloju.

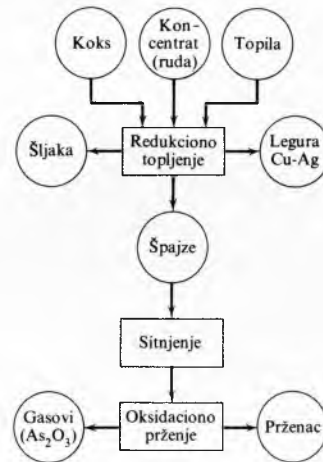
Inače se bakar-kobaltne sulfidne rude i koncentri tope u plamenim pečima. Tim se dobije bakrenac s kojim se dalje postupa kako je već opisano.

Pirometalurška prerada arsenidnih ruda kobalta uopšteno se razlikuje već prema tome da li rude sadrže pretežno okside (rude oksidno-arsenidnog karaktera) ili pretežno sulfide (rude sulfidno-arsenidnog karaktera).

Te su razlike uslovljene različitim afinitetima kobalta i metala drugih minerala s kojima su minerali kobalta udruženi u rudi prema arsenu, sumporu i kiseoniku i arsenu prema sumporu i kiseoniku. (Npr. na 1200 °C ti afiniteti

prema arsenu opadaju u nizu Co, Ni, Fe, Cu; prema sumporu u nizu Cu, Ni, Fe, Co, As; prema kiseoniku u nizu Fe, Co, As, Ni, Cu.)

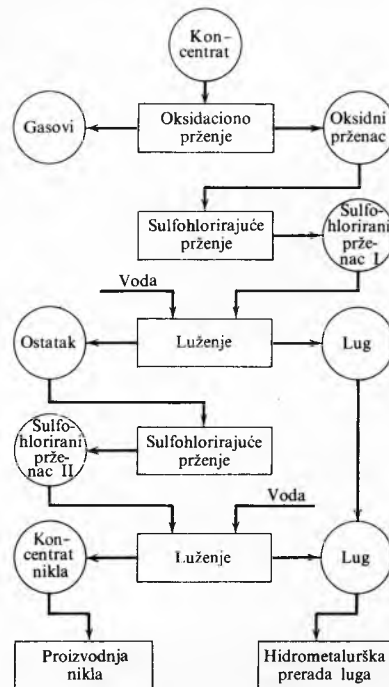
Iz oksidno-arsenidnih ruda špajze se lako mogu dobiti redukcijom topljenjem (sl. 3) s koksom i potrebnim topilima, obično krečom, u šahtnim, plamenim, ili električnim pečima. Time se metalizuju oksidno vezani bakar i srebro, pa se uz špajze dobije i izvesna količina legure tih metala. Sastav tih špajzi varira prema vrsti rude: (Ni+Co) 12-35%, Cu 1-12%, Fe 3-4%, As 20-45%, S 2-10%.



Sl. 3. Principijelna shema pirometalurške prerade ruda kobalta oksidno-arsenidnog karaktera

Ponekad se špajze s većim sadržajem jedinjenja bakra i železa rafinuju u plamenim pečima najpre sulfidirajućim topljenjem, pri čemu se iz njih izdvaja bakrenac i špajze siromašne bakrom, a zatim se čiste od železa obrazovanjem šljake sa peskom uz prođuvavanje vazduhom. (To je obrazovanje šljake vrlo osetljiva operacija, jer zbog bliskosti afiniteta železa i kobalta prema kiseoniku može uzrokovati znatne gubitke.)

Obično se špajze direktno podvrgavaju oksidacionom prženju u etažnim pečima. I ta je operacija osetljiva, jer pri tome treba što potpunije izdvojiti arsen(III)-oksid s gasovima, tj. što više sprečiti nastajanje arsenata, koji zbog svoje stabilnosti čine poteškoće u daljoj preradi. Da bi se to izbeglo, mora se dobro



Sl. 4. Principijelna shema dobijanja matičnog luga kobalta iz ruda sulfidno-arsenidnog karaktera

kontrolisati temperaturni režim peći. Temperatura mora rasti u području 500–800 °C u kojem se uklanja glavnina arsen(III)-oksida, a zatim naglo do 900–950 °C da bi se postigao zadovoljavajući stepen oksidacije arsenida kobalta i nikla. (Ako je potrebno, arsenati koji su ipak nastali redukuju se u arsenite, pa se zatim oni razore tako da se prženac pomeša s nešto uglja i ponovo prži.)

Pri dobijanju špagzi redukcionim topljenjem oksidno-arsenidnih ruda i koncentrata bogatijih sumporom, namesto legure bakra i srebra dobija se kamenac u kojemu su koncentrisane glavne količine tih metala.

Pirometalurške operacije prerade ruda kobalta sulfidno-arsenidnog karaktera često se prepliću s hidrometalurškim. U jednom takvom postupku (sl. 4) koncentrat se direktno podvrgavaju oksidacijskom prženju, pri kojemu se ujedno odvija i desulfuracija. Oksidni se prženac dalje prerađuje sulfatacijsko-hlorirajućim (sulfohlorirajućim) prženjem tako da glavnina bakra ostane vezana u jedinjenjima nerastvorljivim, ili slabo rastvorljivim u vodi. Iz sulfohloriranog prženca luže se kobaltova jedinjenja vodom. Ostatak se dalje prerađuje ponovnim sulfohlorirajućim prženjem i luženjem vodom. Matični lugovi kobalta od prvog i drugog luženja dalje se prerađuju hidrometalurškim procesima. Ostatak od drugog luženja je sirovina za dobijanje nikla. Kobalt se može dobiti iz sulfidno-arsenidnih ruda i potpuno hidrometalurškim procesima.

Pirometalurška prerada otpadaka od dobijanja drugih metala. Jedinjenja kobalta prisutna u piritnim ogorelinama koje se upotrebljavaju za njegovo dobijanje konvertiraju se u rastvorljiva jedinjenja hlorirajućim prženjem.

Precipitati od čišćenja matičnog luga cinka koji služe za dobijanje kobalta, moraju se isprati, kalcinisati i zatim sulfatirajući pržiti.

Pirometalurška prerada špagzi od redukcionog topljenja olova vrlo je složena i skupa. Sastoji se od nekoliko operacija prženja potrebnih za čišćenje od arsena i sumpora i, zatim, alkalnog topljenja. Ipak, obično se isplati, među ostalim i zbog rekuperacije plemenitih metala koji se koncentrišu u njoj.

Hidrometalurški procesi proizvodnje kobalta mogu se uglavnom svrstati u tri grupe: dobijanje kobalt-oksidhidrata iz bele legure, preradu prženaca i direktnu hidrometaluršku preradu

koncentrata. (Kamenci i špagze retko se prerađuju hidrometalurškim operacijama bez prethodnog prženja.)

Dobijanje kobalt-oksidhidrata iz bele legure. Legura se najpre usitnjava (sl. 5). Zbog velike tvrdoće legure to je najlakše postići granulisanjem ulivanjem rastopa u vodu. Usitnjena se legura luži sumpornom ili hlorovodoničnom kiselinom. Pri tome glavnina bakra ostaje nerastvorena, pa se ostatak otprema u postrojenje za proizvodnju tog metala. Dobijeni lug najpre se čisti od jedinjenja bakra, koja su ipak rastvorena, uvođenjem sumporovodnika ili dodavanjem železnog praha. U lug očišćen od jedinjenja bakra, koji se dobije odvajanjem od precipitata bakar-sulfida, odnosno od cementata bakra, uvodi se hlor. Svrha je toga oksidacija jona Fe^{2+} u jone Fe^{3+} , da bi se u sledećoj operaciji lug mogao očistiti od jedinjenja železa precipitacijom železo(III)-hidroksida. Ta se precipitacija izvodi smanjenjem kiselosti alkalijama (natrijum-karbonatom, ili natrijum-hidroksidom) na pH 5,5. Pri tome precipitira i stanovita količina kobaltovih hidroksida.

Da bi se iz precipitata železo(III)-hidroksida rekuperirao kobalt, često se precipitat, po odvajanju od luga, ponovo otapa, pa se ponavlja precipitacija. Time se dobija lug koji sadrži veći deo kobalta izgubljenog iz glavnine luga pri prvoj precipitaciji železo(III)-hidroksida. Oba se luga dalje prerađuju zajedno.

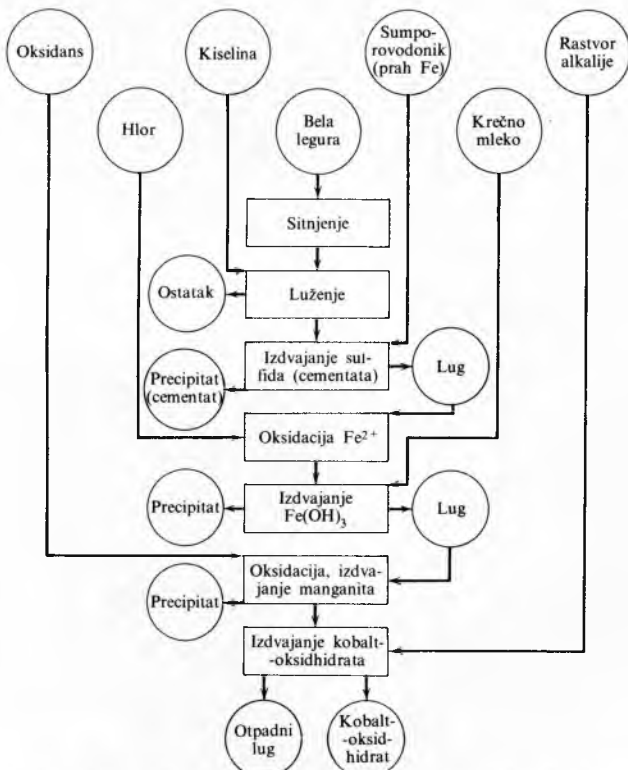
Lug očišćen od jedinjenja železa tretira se jakim oksidansom (natrijum-hipohloritom, ili kalijum-permanganatom). Pri tome precipitiraju manganiti (koji nastaju iz jona mangana prisutnih u lugu i od oksidanta, ako je za to upotrebljen kalijum-permanganat), a joni se Co^{2+} oksidišu u Co^{3+} . Po odvajanju precipitata iz luga se alkalijama (natrijum-karbonatom, ili natrijum-hidroksidom) precipitira kobalt(III)-oksidhidrat.

Hidrometalurška prerada prženaca u proizvodnji kobalta obuhvata niz procesa koji se međusobno razlikuju, već prema prirodi prženca. Najdoteraniji među njima je proces prerade oksidnih i sulfidnih prženaca (zajedno) modernizovanim postupkom Gécamines (sl. 6).

U tom se procesu oksidni koncentrat i prženac sulfidnog koncentrata zajedno luže sumpornom kiselinom koja je najvećim delom povratna (elektrolit koji preostaje od izdvajanja bakra elektrolizom). Operacija se izvodi u kotlovima, pod pritiskom, bez grijanja, jer su za to dovoljne osetna toplota prženca i toplote egzotermnih reakcija rastvaranja. Ostatak se od luženja izdvaja i ispire, da se iskoriste u njemu zaostala jedinjenja kobalta i da se otkiseli. Spirak se spaja s lugom, pa se lug najpre čisti od jedinjenja železa.

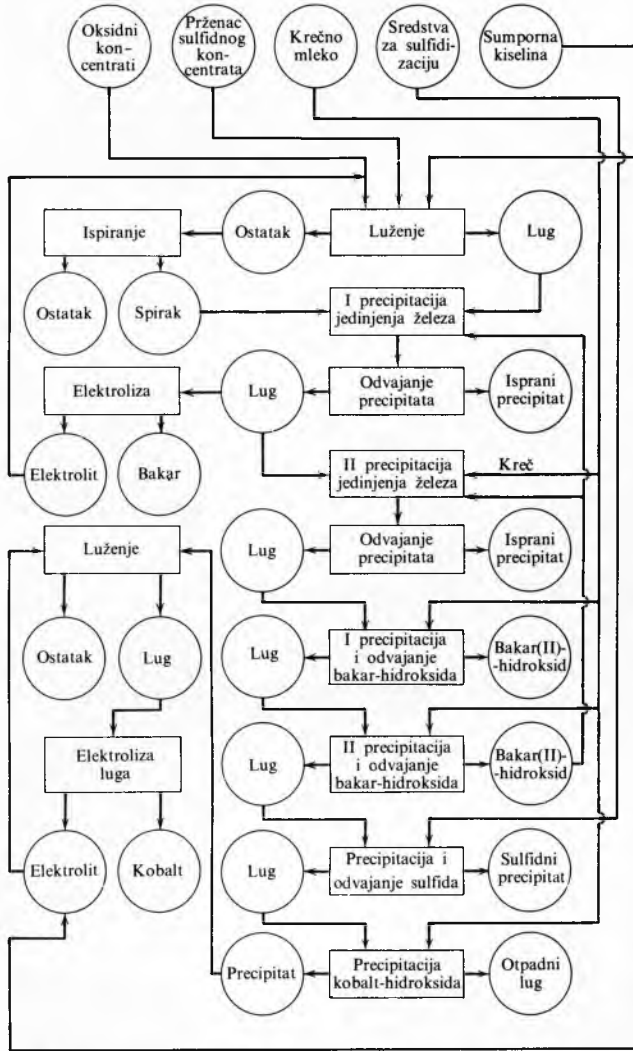
To se čišćenje izvodi u dve operacije. Prvom se precipitiraju bazični sulfati i hidroksidi železa na pH 2,3 sa bakar(II)-hidroksidom koji se dobija u daljoj preradi. Pri tome se bakar(II)-hidroksid otapa, a posle toga se precipitat ispire tako da u njemu zaostaje svega 0,3% vezanog bakra. Lug i spirak se spoje, pa se delom podvrgavaju elektrolizi, a delom drugoj precipitaciji jedinjenja železa. Tom se elektrolizom iz luga izdvaja velik deo bakra koji je, osim toga, razmerno veoma čist (jer je potencijal izlučivanja bakra velik u upoređenju s potencijalom izlučivanja drugih sastojina luga), a preostali elektrolit, u kojemu je regenerisana ekvivalentna količina sumporne kiseline, recirkuliše kako je već navedeno. Osim toga, time se koncentriše kobalt u lugu (postiže se koncentracija vezanog kobalta u lugu od 12 g l^{-1}). Druga precipitacija jedinjenja železa iz luga izvodi se na pH 3,5 sa bakar(II)-hidroksidom iz istog izvora i krečnim mlekom. S drugim precipitatom postupa se kao i s prvim, pa se lug čisti od jedinjenja bakra.

To se čišćenje izvodi krečnim mlekom, takođe u dve operacije, na pH 5 i pH 6,2. Prvom od tih operacija iz luga se uklanja glavnina jedinjenja bakra. Time dobijeni precipitat bakar(II)-hidroksida sadrži malo primesa, pa se odvodi na dalju preradu u proizvodnju bakra. Drugom precipitacijom iz luga se uklanja gotovo sav ostatak jedinjenja bakra. (Nakon toga lug sadrži još samo 0,05 g/l bakra.) Međutim, istodobno iz luga uklanja se i velik deo jedinjenja kobalta. Problem rekuperacije kobalta iz precipitata od te operacije rešen je opisanim recirkulacijom tog precipitata u proces, gde se još i iskorišćava za čišćenje luga od jedinjenja železa.



Sl. 5. Principijelna shema dobijanja kobalt-oksidhidrata iz bele legure

Lug se dalje čisti natrijum-hidrogensulfidom i sumporovodnikom, čime se precipitiraju sulfidi nikla, cinka i bakra. Po odvajanju sulfida iz luga se na pH 8,2 precipitira kobalt(III)-oksidhidrat. Lug koji preostaje po odvajanju tog precipitata otpadak je od proizvodnje. Precipitat kobalt(III)-oksidhidrata se luži na pH 6,5 elektrolitom koji preostaje od izdvajanja kobalta i sadrži time regenerisanu sumpornu kiselinu. Dobija se lug koji sadrži 45 g l^{-1} kobalta, dosta magnezijum-sulfata i mangan-sulfata, ali samo $0,01 \text{ g l}^{-1}$ bakra. Elektrolizom se izdvaja samo manji deo kobalta (u elektrolitu koji se recirkuliše u proces ima ga još 39 g l^{-1}), pa je proizvod toliko čist da ga nije potrebno rafinisati u plamenim pećima. Dovoljno ga je degazirati u vakuumu.



Sl. 6. Principijelna shema proizvodnje kobalta procesom Gécamines

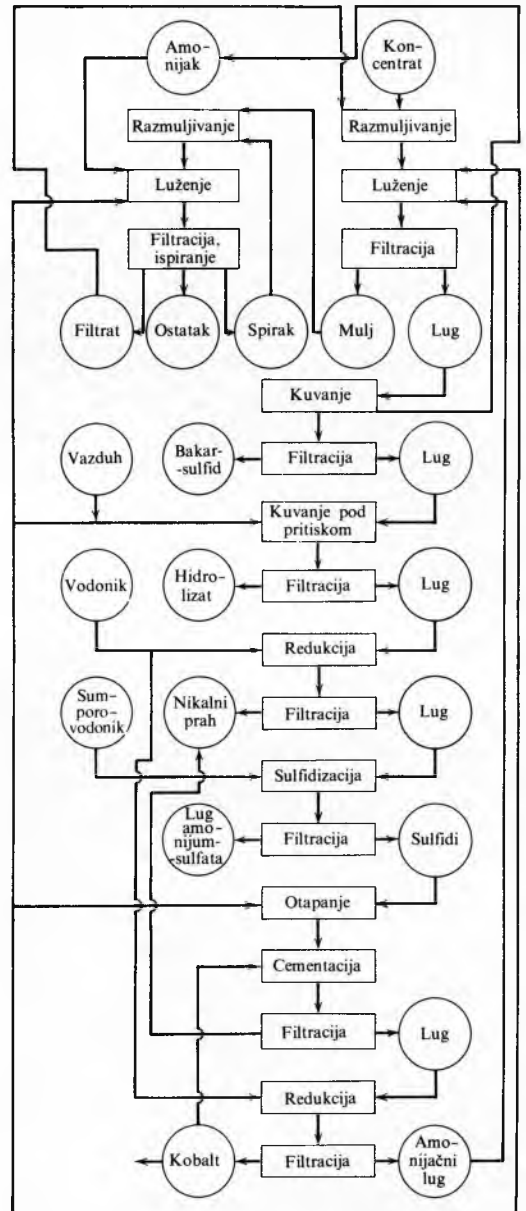
Prerada prženaca od piritnih ogorelina obuhvata operacije luženja, cementacije bakra (ovde prahom cinka), oksidacije jona Fe^{2+} i Co^{2+} i frakcione precipitacije železo(III)-hidroksida i kobalt(III)-oksidhidrata. Odvajanjem od luga (koji se dalje prerađuje za dobijanje cinka), ispiranjem i kalcinisanjem precipitata dobija se produkt koji sadrži još mnogo oksida, cinka i mangana, pa se proces dobijanja čisteg kobalta iz njega sastoji od niza pirometalurških operacija: selektivnog redukcionog topljenja uz prevođenje u šljaku glavnine oksida mangana i isparavanje cink-oksida, redukcionog topljenja za izdvajanje ostatka mangana, desulfuracijskog topljenja (pod karbidnom šljakom, pomoću kreča i uglja) i oksidacionog topljenja za dalje čišćenje od železa.

Sličnim operacijama dobija se i kobalt iz prženca precipitata od čišćenja matičnog luga u proizvodnji cinka. I produkt

alkalnog topljenja prženca špajzi iz proizvodnje olova luži se, lug čisti i z njega precipitira kobalt-oksidhidrat na sličan način.

Direktna hidrometalurška prerada koncentrata kobalta zasniva se na luženju pod pritiskom tih sirovina u amonijačnom ili kiselom mediju. Amonijačno tlačno luženje je povoljnije za sirovine s malo minerala kobalta, a mnogo minerala nikla, pa se primenjuje u proizvodnji nikla, posebno iz koncentrata sulfidnih ruda nikla i kobalta siromašnih bakrom. Najvažniji postupak takve proizvodnje jeste proces kanadske firme Sherritt-Gordon Mines Ltd (sl. 7), najpre projektovan za dobijanje nikla iz ruda s područja Lynn-Lake (Manitoba), (v. Nikal).

Pri tome se samleveni koncentrat najpre razmuljuje siromašnim lugom od filtracije nakon drugog luženja. Zatim se mulj luži amonijačnim lugom koji preostaje od izdvajanja kobalta, pod pritiskom vazduha (najčešće 0,7-0,9 MPa, ali i većim) uz grejanje (najčešće iznad 120°C). Time se najveći deo jedinjenja nikla, bakra i kobalta konvertira u rastvorljive aminske soli. Dobijeni lug se odvoji od preostalog mulja, pa se dalje prerađuje. Preostali se mulj još jednom luži amonijakom pod pritiskom na jednaki način. Ostatak od tog drugog luženja je jalovina. Od njega odvojeni filtrat recirkuliše se u proces, kako je navedeno, a spirak (od ispiranja jalovine), pre nego što se odbaci, upotrebljava se za razmuljivanje.



Sl. 7. Principijelna shema dobijanja kobalta procesom Sherritt-Gordon

Aminski lug najpre se kuva uz rektifikaciju potrebnu za rekuperaciju viška amonijaka. Time se iz rastvora gotovo potpuno uklanjaju jedinjenja bakra. Nastali precipitat je bakar(I)-sulfid s malo primesa, i služi kao sirovina za proizvodnju bakra. Odvojeni lug se dalje kuva pod pritiskom vazduha. Time se u lugu prisutni sulfamati i tiosulfati oksidišu u sulfate, a glavna primesa hidrolizira uz precipitaciju. Po odvajanju hidrolizata lug sadrži još samo aminsulfate nikla i kobalta i amonijum-sulfat. Glavina nikla iz tog luga se redukuje u metal vodonikom pod pritiskom (obično ~3,5 MPa) i na 180-200 °C. Precipitat je prah koji se po ispiranju i sušenju prodaje kao gotov proizvod. Iz luga odvojenog od nikalnog praha precipitiraju se sulfidi kobalta i nikla uvođenjem sumporovodnika. Od tog precipitata odvojeni lug prerađuje se u kristalisan amonijum-sulfat.

Sulfidni precipitat se ponovo otapa u amonijaku, pa se iz rastvora precipitira nikal cementacijom kobaltnim prahom. Time se iz luga potpuno uklanjaju jedinjenja nikla. S dobijenim nikalnim prahom postupa se kako je već opisano. Iz luga se precipitira kobalt redukcijom pod oštrijim uslovima (pod ~6 MPa i na višoj temperaturi). Dobija se takođe prah, koji se po ispiranju i sušenju prodaje kao gotov proizvod. Preostali lug recikuliše se u proces kako je navedeno.

Kiselo tlačno luženje je prikladnije za sirovine s više od 3% kobalta. Usprkos različitosti sastava tih i pomoćnih sirovina hidrometalurški procesi njihove prerade malo se razlikuju od procesa Sherritt-Gordon.

Elektrohemijsko dobijanje kobalta zasniva se na elektrolizi hloridnih ili sulfatnih rastvora, očišćenih od primesa, naročito elektropozitivnijih (npr. bakra, olova, arsena, antimona, bizmuta, kalaja). Pri tome se čišćenju iz rastvora uklanja i veći deo elektronegativnijih primesa (nikla, železa, cinka i aluminijuma). Najveći deo elektropozitivnijih primesa može da se izdvoji zajedno precipitacijom sulfida, a elektronegativnijih precipitacijom hidroksida. Temeljitiije rastvor se čisti pojedinačnom precipitacijom metala ili njihovih jedinjenja, npr. srebro cementacijom bakrom, bakar cementacijom železom, olovo precipitacijom sulfata, arsen i antimon oksidacijom hlorom i, zatim, precipitacijom hidroksida neutralizacijom, železo oksidacijom (kiseonikom iz vazduha) i, zatim, precipitacijom hidroksida, mangan oksidacijom (natrijum-hipohloritom) i, zatim, takođe precipitacijom hidroksida. Za veoma temeljito čišćenje rastvora, naročito od nikla, rastvor se podvrgava jonskoj izmeni ili ekstrakciji.

Katode reaktora za elektrohemijsko dobijanje kobalta su od aluminijuma, nerđajućeg čelika ili titana. Za elektrolizu hloridnih rastvora upotrebljavaju se anode od grafita, a za elektrolizu sulfatnih rastvora anode od ferossilicijuma, pasiviranog olova ili platiniranog titana. Proces se vodi na 60-70 °C, uz pH ~6,5 i gustinu struje od 400-600 A/m².

Ako je tako dobijeni kobalt onečišćen olovom i cinkom, može se rafinisati pretapanjem u indukcijskoj peći. Time mu se sadržaj tih primesa snizuje na 10⁻²...10⁻³%.

Privredna važnost kobalta

Svetska proizvodnja kobalta raste veoma brzo (sl. 8). Ipak, ona teško pokriva potrošnju (danas verovatno 30 kt godišnje),



Sl. 8. Svetska proizvodnja kobalta posle drugoga svetskog rata (bez proizvodnje SSSR, Kine i zemalja istočne Evrope)

pa izgleda da uskoro više neće moći zadovoljavati potražnju. Najveći deo potrošnje kobalta pokriva proizvodnja u Zairu (verovatno više od 70% od svetske proizvodnje, bez istočnih zemalja). Proizvodnje kobalta Kanade, Zambije i Maroka, koje su sledeće po važnosti, mnogo su manje (verovatno ~8,5%, odnosno ~8%, odnosno ~6,5% od svetske proizvodnje, bez istočnih zemalja).

Kobalt se najviše troši za proizvodnju legura (verovatno više od 85% od proizvodnje). Od toga je jedan deo prah potreban za izradu legura (sinterovanjem) od kojih se proizvode brzorezni alati (v. *Alati*, TE 1, str. 77, 78, v. *Čelik*, TE 3, str. 110-112) i magnetski materijali (v. *Elektrotehnički materijali*, TE 5, str. 59, 60).

Najveći deo ostatka proizvodnje kobalta troši se za dobijanje njegovih jedinjenja. U malim količinama kobalt se troši za obloge potrebne za zaštitu od korozije i za proizvodnju ⁶⁰Co.

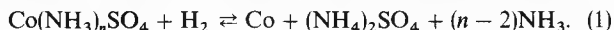
PRAH I LEGURE KOBALTA

Za neke svrhe zadovoljava kobaltni prah koji se dobija opisanom redukcijom iz lugova u proizvodnji iz koncentrata ruda. Međutim, obično se traži čišći proizvod, koji se dobija redukcijom oksida, pirolizom organskih soli, redukcijom rastvora čistih jedinjenja i raspršavanjem rastopa. Veoma se čisti kobaltni prah dobija razgradnjom kobalt-karbonila.

Za sirovinu pri dobijanju kobaltnog praha redukcijom oksida služe kobalt(II)-oksid ili kobalt(II,III)-oksid, a za reducent ugljenik(II)-oksid ili vodonik. Proces se vodi mnogo ispod t.t. i metala i oksida. Kvalitet proizvoda zavisi od uslova pod kojima se vodi proces.

Za sirovine pri dobijanju kobaltnog praha pirolizom organskih soli najčešće se upotrebljavaju kobalt-formijat ili kobalt-oksalat. Pri tome se na relativno niskim temperaturama mogu dobiti vrlo fini proizvodi (s veoma velikom specifičnom površinom i vrlo malo ostatka soli).

Pri dobijanju kobaltnog praha redukcijom rastvora njegovih jedinjenja za sirovinu obično služi amonijačni lug koji se dobija u proizvodnji kobalta direktnim luženjem koncentrata, pošto se očisti od primesa. Proces se takođe vodi pod pritiskom vodonika, koji služi za reducent. Tada se odvija reakcija



Finoća proizvoda je veoma zavisna od uslova pod kojima se vodi proces.

Broj legura drugih metala s manjim sadržajem kobalta kojemu je svrha postizanje izvesnih osobina, veoma je velik. Osim već spomenutih materijala za izradu alata, u te se legure ubraja i niz čelika za druge svrhe. Spomenuti su magnetski materijali prave legure kobalta, jer je on njihov glavni sastojak. Druge važne legure kojima je kobalt glavni sastojak jesu neke od legura otpornih na visokim temperaturama (kobaltne superlegure), prema abraziji (Stellite, Triballoy) i legure za niz specijalnih namena (specijalne legure kobalta).

Kobaltne superlegure (tabl. 2) najviše se upotrebljavaju za izradu delova turbina koji su izloženi velikim termičkim naprezanjima, kao što su vodilne lopatice za prvi stepen gasnih turbina, lopatice rotora gasnih turbina koje nisu izložene najvišim temperaturama, delovi kanala za ispušne gasove i obloge gorionika. (Za one od tih delova koji su izloženi jačim termičkim naprezanjima upotrebljavaju se nikalne superlegure; v. *Nikal*.)

Grupa legura Stellite, koje se danas najviše upotrebljavaju za oblaganje čeličnog alata radi oplemenjavanja površine (tabl. 3), zadržavaju visoku čvrstoću i tvrdoću sve do 800 °C i otporne su prema koroziji i termičkim šokovima. (Najpre su se legure Stellite, s mnogo manjim sadržajem kobalta, počele upotrebljavati za izradu delova vatrenog oružja, a kasnije za izradu brzoreznog alata.) Sve se više proizvode specijalnim postupcima sinterovanja praha u električnom luku.

Triballoy (tabl. 4) grupa je materijala još otpornijih na abraziju na visokim temperaturama. Sastoje se od tvrdih, tzv. Lavesovih faza (temarne ili kvarterne međumetalne faze) i mekših

matrica. Zbog toga je termički i dimenzijski stabilitet tih legura veoma visok. Iznad 540 °C površinski se oksidišu. Time im se pojačava otpornost prema abraziji. Tu osobinu zadržavaju do ~980 °C.

Legure Triballoy se dobijaju sinterovanjem praha u plazmi ili modernim postupkom izostatičke kompresije uz grijanje. Dadu se prerađivati deformacijom i u hladnom i u vrućem stanju.

odlikuju se visokom granicom elasticiteta, velikom otpornošću prema zamoru materijala i koroziji atmosferilijama. Upotrebljavaju se za izradu ručnih i džepnih časovnika i preciznih instrumenata.

Kobaltne legure kao što su *Cochrome* (60% Co, 24% Fe, 12% Cr, 2% Mn), *Cobanik* (45% Co, 55% Ni, 0,1% C) upotrebljavaju se za izradu grejača, metalnih niti i katoda.

Tablica 2
NOMINALNI SASTAV KOBALTNIH SUPERLEGURA

Komercijalni naziv	Sadržaj, maseni % (ostatak je kobalt)											
	C	Cr	Ni	Mo	W	Nb	Ta	Ti	B	Zr	Fe	Drugi elementi
HS-31(X-40)	0,5	25,5	10,5	—	7,5	—	—	—	0,01	—	2	—
HS-21	0,25	27	3	5	—	—	—	—	—	—	1	—
S-816	0,38	20	20	4	4	4	—	—	—	—	4	—
HA-25(L-605)	0,1	20	10	—	15	—	—	—	—	—	—	—
HE-1049	0,4	26	10	—	15	—	—	—	0,4	—	≤3	—
UMCo-50	0,1	28	—	—	—	—	—	—	—	—	21	—
ML-1700	0,2	25	—	—	15	—	—	—	0,4	—	—	—
J-1570	0,2	20	28	—	7	—	—	4	—	—	2	—
J-1650	0,2	19	27	—	12	—	2	3,8	0,02	—	—	—
WI-52	0,45	21	≤1	—	11	2	—	—	—	—	2	—
HA-151	0,5	20	—	—	12,7	—	—	—	0,05	—	—	—
MAR-M-302	0,85	21,5	—	—	10	—	9	—	0,005	0,2	—	—
MAR-M 322	1,0	21,5	—	—	9	—	4,5	0,75	—	2,25	—	—
X-45	0,25	25,5	10,5	—	7,5	—	—	—	0,01	—	2	—
NASA-CoWRe	0,4	3	—	—	25	—	—	1	—	1	—	2 Re
AiResist 13	0,45	21	≤1	—	11	2	—	—	—	—	≤2,5	3,5Al; 0,1 Y
MAR-M 509	0,6	24	10	—	7	—	3,5	0,2	—	0,5	—	—
UMCo-51	0,3	28	—	—	—	2,1	—	—	—	—	19	—
AiResist 213	0,18	19	—	—	4,7	—	6,5	—	—	0,15	—	3,5 Al; 0,1 Y
MAR-M 918	0,05	20	20	—	—	—	7,5	—	—	0,1	—	—
HA-188	0,1	22	22	—	14	—	—	—	—	—	1,5	0,08 La
AiResist 215	0,35	19	—	—	4,5	—	7,5	—	—	0,13	—	4,3 Al; 0,17 Y
CM-7	0,1	20	15	—	15	—	—	1,3	—	—	—	0,5 Al
FSX-414	0,35	29,5	10,5	—	7	—	—	—	0,01	—	2	—

Tablica 3
SASTAV I OSOBINE NAJVAŽNIJIH LEGURA STELLITE

Tip legure	Sadržaj, maseni %				Tvrdoća prema Vickersu	Čvrstoća na rastezanje Nmm ⁻²
	Co	Cr	W	C		
6	66	26	6	1,5	400	931,95
12	59	29	9	1,8	500	853,47
1	50	33	13	2,5	600	618,03

Tablica 4
SASTAV NEKIH OD MATERIJALA IZ GRUPE LEGURA TRIBALLOY

Tip legure	Sadržaj, maseni %					Sadržaj Lavesovih faza vol. %
	Co	Ni	Mo	Cr	Si	
T-100	55	—	35	—	10	65
T-400	62	—	28	8	2	55
T-700	—	50	32	15	3	60
T-800	52	—	28	17	3	55

Specijalne legure kobalta obuhvataju neke Invar-materijale (legure s visokim termičkim stabilitetom dimenzija), legure s gotovo konstantnim modulom elasticiteta, legure za opruge, za grejače i za proteze i zamenu kostiju.

Osim legura Invar nikla i železa s malim sadržajem kobalta, važni su materijali termički stabilnih dimenzija i legura *Super-Invar* i *Stainless-Invar* (54% Co, 36,5% Fe, 9,5% Cr). U tu grupu ubrajaju se i legure železa, nikla i kobalta koje se pri termičkoj promeni dimenzija ponašaju kao staklo (*Fernico*, *Kovar*). Upotrebljavaju se za izradu uređaja s metalom utaljenim u staklo.

Legure s gotovo konstantnim modulom elasticiteta, npr. *Co-Elinvar* (57–63% Co, 25–35% Fe, 8–15% Cr), *Velinvar* (56–63% Co, 29–34% Fe, 7–10% V), upotrebljavaju se za izradu finih, tzv. kapilarnih opruga mjernih instrumenata.

Kobaltne legure za opruge, npr. *Elgiloy*, *Cobenium* (40% Co, 20% Cr, 15% Ni, 7% Mo, 2% Mn, 0,15% C, 0,04% B),

Kobaltne legure za zamenu kostiju i zubne proteze, npr. *Vitalium* (64% Co, 30% Cr, 5% Mo) sasvim su otporne na koroziju unutar ljudskog organizma i ne razaraju tkivo.

JEDINJENJA KOBALTA

Na osnovu elektronske konfiguracije trebalo bi očekivati maksimalni stepen oksidacije kobalta +5. Međutim, još uvek nije sigurno da li postoje takva jedinjenja, pa čak ni da li postoje jedinjenja kobalta u kojima mu je stepen oksidacije +4. Doduše poznata su neka jedinjenja u kojima se na bazi stehiometrijskih odnosa kobaltu pripisuje stepen oksidacije +4, ali moguće je da su to jedinjenja u kojima se pojavljuju i stepen oksidacije +3 i stepen oksidacije +5 kobalta. Najčešći su stepeni oksidacije kobalta u njegovim jedinjenjima +3 i +2. Stepen oksidacije 0 kobalt ima u nekim kompleksnim jedinjenjima (npr. karbonilima). Kobalt je uopšteno veoma sklon formiranju kompleksnih jedinjenja, naročito sa stepenom oksidacije +3.

Za formiranje jedinjenja kobalta najvažnije su velike razlike njegovih redoks-potencijala. Standardni su redoks-potencijali kobalta –0,28 V za sistem Co^{2+}/Co , odnosno +1,84 V za sistem $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$. Pri tome su važni i neki sterički i energetski faktori.

Jedinjenja kobalta stepena oksidacije +2. Poznata su sva četiri dihalogenida kobalta. Osim kobalt(II)-fluorida, svi se lako dobijaju sintezom iz elemenata. Delovanjem fluora na kobalt dobija se smeša kobalt(II)-fluorida i kobalt(III)-fluorida. Svi se dihalogenidi kobalta mogu dobiti i delovanjem razredjenih halogenovodoničnih kiselina na kobalt(II)-oksid, ili, u skladu s očekivanjem na osnovi negativnog redoks-potencijala sistema Co^{2+}/Co , na metal. Rastopine koje se dobijaju tim reakcijama obično su ružičaste boje, koju uzrokuje hidratizirani jon $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. (Dehidratizacijom se boja tog jona postepeno menja u modru, čak i u vodenom rastvoru.)

Tehnički najvažnije jedinjenje iz te grupe jest *kobalt(II)-hloridheksahidrat*, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Boja mu je purpurnocrvena.

Lako se rastvara u vodi, alkoholima i mnogim organskim rastvaralima. Mnogo se upotrebljava za elektroplatanje kobaltom (v. *Galvanotehnika*, TE6, str. 6), kao bojilo za keramiku i staklo. Važan je i za agrotehniku i kao dodatak krmivima, te kao sirovina za farmaceutsku industriju (npr. za sintezu vitamina B₁₂). Upotrebljava se i kao materijal za priređivanje indikatora vlažnosti. Naime, sušenjem se na 130–140°C sasvim dehidratira, pa se dobije modri bezvodni kobalt(II)-hlorid, koji je veoma higroskopičan, pa mu se u kontaktu s vlažnom atmosferom menja boja, sve do svetlojubičaste (boje heptahidrata).

Slično kao i železo(II)-oksid (v. *Gvožđe*, TE6, str. 309) i kobalt(II)-oksid sasvim je stabilan samo na visokim temperaturama (iznad 900°C), a ispod toga se delimično oksidiše uz nastajanje stabilnih oksida spinelne strukture, $\text{Co}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, tj. kobalt(II,III)-oksida, pa postoji samo kao suptrakcijska faza. Dobija se termičkim raspadom različitih soli kobalta žarenjem kobalt(II,III)-oksida iznad 900°C i zatim hlađenjem produkta u zaštitnoj atmosferi, ili delimičnom redukcijom vodonikom ili ugljenik(II)-oksidom na 400°C.

Čisti kobalt(II)-oksid se retko nalazi kao trgovačka roba. Uglavnom se namesto toga prodaje tzv. sivi oksid, kojemu je kobalt(II)-oksid samo glavni sastojak. Njegov je sadržaj kobalt(II,III)-oksida često veoma visok (do 40%). Obično mu je sadržaj vezanog kobalta 75–78%. Osim kao bojilo za keramiku, staklo i emajle, upotrebljava se i kao materijal za izradu termistora i sirovina za dobijanje sikativa i drugih katalizatora.

Kobalt(II)-hidroksid ružičast je prah, koji se često prodaje kao sirovina za proizvodnju sikativa i drugih jedinjenja, jer lako reagira s kiselinama. Na vazduhu se oksidiše u smeđ proizvod, verovatno kobalt(II,III)-oksid, čime mu se smanjuje vrednost. (Taj proizvod više ne reagira lako s kiselinama.)

Kobalt(II)-karbonat koji se proizvodi za tehničke svrhe sadrži osetno manje (45–47%) vezanog kobalta nego što odgovara formuli CoCO_3 (49,57%). Delimično je hidrolizovan i hidratizovan. Obično se dobije precipitacijom iz rastvora neke soli natrijum-karbonatom. Najviše se upotrebljava za dobijanje drugih soli, jer također lako reagira s kiselinama. Osim toga, upotrebljava se za bojenje stakla, keramike i emajla.

Kobalt(II)-sulfat za tehničke svrhe obično je smeđecrveni heptahidrat, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sa 20,98%, ređe ružičasti monohidrat, $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sa 34,08% vezanog kobalta. Iz njih se može dobiti bezvodni sulfat sušenjem na 250°C. Upotrebljava se za elektroplatanje kobaltom, za bojenje u keramici, kao sirovina za dobijanje sikativa, dodatak đubrivima i krmivima.

Kobalt(II)-nitrat za tehničke svrhe obično je smeđi heksahidrat, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dobija se delovanjem azotne kiseline na karbonat ili metal. Najviše se upotrebljava kao sirovina za dobijanje katalizatora potrebnih industriji prerade nafte, sikativa, pigmenta.

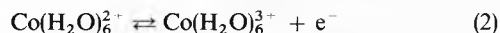
Kobaltove soli organskih kiselina, prvenstveno kobalt(II)-oksalatdihidrat, najviše se upotrebljavaju za dobijanje kobaltnog praha. Osim toga, one se mnogo upotrebljavaju i za dobijanje katalizatora. Tako se kobalt(II)-acetat upotrebljava za dobijanje katalizatora za proizvodnju poliesterskih i poliamidnih smola i sikativa. Za sikative se najviše upotrebljavaju kobalt(II)-rezinat, kobalt(II)-oleat, kobalt(II)-linoleat, kobalt(II)-oktoat, kobaltove soli masnih kiselina sojinog ulja i loja, a naročito kobalt(II)-naftenat.

Kobalt(II)-oksalat se dobija precipitacijom iz rastvora neke soli s oksalnom kiselinom ili nekim alkalnim oksalatom, a kobalt(II)-acetat delovanjem sirćetne kiseline na kobalt(II)-hidroksid ili kobalt(II)-karbonat. Ranije su se sikativi dobijali delovanjem rastopa smola, odnosno vrućih masnih kiselina na soli kobalta (najčešće hidroksid ili acetat). Danas se oni obično dobijaju precipitacijom iz rastvora neke soli kobalta rastvorom alkalnih soli organskih kiselina, npr. natrijum-naftenatom. Precipitirani su kobaltni sikativi kvalitetniji od sikativa dobijenih topljenjem.

Jedinjenja kobalta stepena oksidacije +3. Prema očekivanju na bazi vanredno visokog jonizacijskog potencijala sistema $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ kobalt tvori trihalogenide mnogo teže od železa.

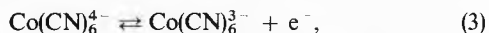
Poznat je samo kobalt(III)-fluorid, CoF_3 (koji je moguć zbog specijalnih osobina fluora, v. *Fluor*, TE5, str. 493). Iz istog razloga oksidacijski je potencijal kobalt(III)-jona, koji je u vodenom rastvoru također veoma hidratizovan, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, veoma visok, pa ako nije prisutan neki anion s kojim bi mogao stvoriti kompleksno jedinjenje, stupa u inače vrlo teško izvodljive redoks-procese (npr. razvija kiseonik iz vode, hlor iz hlorovodonične kiseline), redukujući se pri tome u $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

Međutim, u alkalnoj sredini jedinjenja kobalta sa stepenom oksidacije +3 su mnogo manje rastvorljiva nego jedinjenja sa stepenom oksidacije +2, pa se pod tim uslovima ravnoteža redoks-procesa



jako pomera udesno. Zbog toga se u tim prilikama, za razliku od procesa u neutralnom mediju, jedinjenja kobalta sa stepenom oksidacije +2 dosta lako oksidišu u jedinjenja sa stepenom oksidacije +3.

Sličan efekt uzrokuje dijamagnetičnost kompleksnih jedinjenja kobalta sa stepenom oksidacije +3. (Od tih jedinjenja nisu dijamagnetična samo jedinjenja s jonima CoF_6^{3-} .) Usled toga ona su vanredno stabilna, pa je pomeranje ravnoteže procesa njihova nastajanja, npr. prema



veoma jako, a broj stabilnih kompleksnih jedinjenja kobalta sa stepenom oksidacije +3 vanredno velik.

Kobalt(III)-oksid nestabilno je jedinjenje koje se vrlo teško daje dobiti u bezvodnom stanju. Izgleda da su tome razlogom nepovoljni energetski faktori koji sprečavaju jone Co^{3+} da zauzmu sve položaje u kristalnoj rešetki, potrebne da bi nastalo jedinjenje stehiometrijskog sastava Co_2O_3 (sa 71,08% kobalta). Lakše se dobija crni monohidrat, $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (npr. već opisanim precipitacijom iz kiselih rastvora soli alkalijama).

Crni oksid, koji se nalazi na tržištu, uglavnom se sastoji od kobalt(II,III)-oksida. Sadrži 70–74% vezanog kobalta. Upotrebljava se za iste svrhe kao i sivi oksid.

Tehnička važnost ostalih jedinjenja kobalta stepena oksidacije +3 je mala. Neka od kompleksnih jedinjenja iz te grupe upotrebljavaju se kao sirovine za dobijanje karbonilnih jedinjenja, a neka se dobijaju kao fazni proizvodi pri odvajanju jedinjenja kobalta od jedinjenja nikla u ispitivanju sirovina.

Jedinjenja kobalta stepena oksidacije 0 važna za tehniku jesu dikobalt-oktokarbonil, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ i kobalt-karbonilvodonik, $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Najviše se upotrebljavaju kao katalizatori.

Dikobalt-oktokarbonil narandžasta je, kristalinična supstanca, t.t. 51°C, lako rastvorljiva u toluolu. Kao i svi karbonili kobalta, osetljiv je prema kiseoniku, ali i prema azotu, pa se mora čuvati u atmosferi ugljenik(II)-oksida.

Dobija se delovanjem ugljenik(II)-oksida na suspenziju finog kobaltnog praha u toluolu na 250–300°C, pod 20 MPa.

Kobalt-karbonilvodonik važan je ne samo kao katalizator (npr. za oksosinteze, sintezu sirćetne kiseline karbonilisanjem metanola) već i za dobijanje supstituisanih kobalt-hidrokarbonila (npr. trialkilfosfinkobaltkarbonila, također važnih katalizatora za oksosinteze). Čisti je kobalt-karbonilvodonik (t.t. –26,2°C) metastabilan, već iznad –18°C počinje se raspadati.

Kobalt-karbonilvodonik se dobija delovanjem jakih lužina na dikobalt-oktokarbonil i nizom procesa pod visokim pritiscima, kao što su direktna sinteza iz kobalta ili kobalt(II)-sulfida u prisutnosti bakra i smeše ugljenik(II)-sulfida i vodonika, delovanje vodonika na dikobalt-oktokarbonil, ili, kako se to radi pri regeneraciji katalizatora za reakcije karbonilisanja i oksosinteze, delovanje ugljenik(II)-oksida na vodene rastvore kobalt(II)-soli u prisutnosti ditionita.

LIT.: R. Lieffer, *Sondermetalle*. Springer Verlag, Wien 1971. — C. A. Hampel, *Encyclopedia of the chemical elements*. Van Nostrand Reinhold Co., New York 1968. — В. И. Смирнов и др., *Металлургия меди, никеля и кобальта*. Металлургия, Москва 1966. — C. R. Whitmore, *Cobalt* — u djelu C. A. Hampel, *Rare metals handbook*. Reinhold Publishing Co., New York 1961.