

## 444. G. Vortmann: Ueber Kobaltdioxyd.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]  
(Eingegangen am 10. August.)

Bei der Einwirkung von unterchlorig- und unterbromigsauren Alkalien, ferner von Jod und Kali- oder Natronlauge auf Kobaltoxydulsalze erhält man schwarz gefärbte Niederschläge, welche sich durch ihre dunkle Färbung wesentlich vom Kobalthydroxyd ( $\text{Co}_2(\text{OH})_6$ ) unterscheiden. Carnot<sup>1)</sup> fand, dass in den auf angegebene Art erhaltenen Niederschlägen ein Kobaltdioxyd enthalten sei, welches reicher an Sauerstoff ist, als das Kobaltsesquioxyd; die Zusammensetzung des durch unterchlorigsaure Alkalien erhaltenen Oxyds entsprach der Formel  $\text{Co}_{10}\text{O}_{16}$ , während durch Fällung mit unterbromigsauren Alkalien oder durch Jod und Alkali ein Oxyd von der Formel  $\text{Co}_{10}\text{O}_{16 \cdot 25}$  entstand. C. Krauss<sup>2)</sup> gelangte bei der Prüfung der maassanalytischen Bestimmungsmethoden des Kobalts ebenfalls zu dem Resultat, dass durch Oxydation des Kobaltoxyduls durch unterchlorigsaures Alkali (Methode von E. Fleischer) und durch Bromwasser oder Jodlösung und Kalilauge (Methode von E. Donath) stets eine Oxydationsstufe des Kobalts erhalten wird, welche mehr Sauerstoff, als das Oxyd  $\text{Co}_2\text{O}_3$  enthält.

Auf der Suche nach einer verlässlichen maassanalytischen Methode zur Bestimmung des Kobalts neben Nickel, habe auch ich das Verhalten des Kobaltoxyduls zu obgenannten Reagentien eingehend geprüft; ich machte hierbei die Beobachtung, dass bei Einwirkung von Jod und Alkali sich in der Regel eine höhere Oxydationsstufe bildet, als Carnot angegeben hat. Fortgesetzte Versuche ergaben, dass das erhaltene Oxyd in seiner Zusammensetzung häufig der Formel  $\text{CoO}_2$  so nahe kommt, dass an der Existenz eines Kobaltdioxyds kaum mehr gezweifelt werden kann.

Ich führte meine Versuche in folgender Weise aus: Gewogene Mengen von reinstem, krystallisirten, aus Decaminpurpureokobaltchlorid dargestelltem Kobaltsulfat wurden in einem Messkolben in Wasser gelöst; die Lösung wurde mit einer gemessenen Menge zehntel-normaler Jodlösung, hierauf mit (nitritfreier) Natronlauge versetzt und im Wasserbade gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit destillirtem Wasser bis zur Marke aufgefüllt, geschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt. In einem aliquoten Theile des Filtrats ermittelte ich nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure den Ueberschuss des zugesetzten Jods durch Titration mit Natriumthiosulfatlösung. In einigen Fällen wurde die ganze Flüssigkeitsmenge filtrirt, der Niederschlag so lange mit heissem Wasser ge-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 1889, 108, 610.

<sup>2)</sup> Kritische Studien über die Trennung und Bestimmung von Nickel und Kobalt. Inaug.-Diss. Erlangen 1889.

waschen, bis im Waschwasser kein Jodat mehr nachweisbar war, und dann der im Filtrat und Waschwasser enthaltene Jodüberschuss in der eben angegebenen Weise bestimmt, oder die Menge des durch Digeriren des Niederschlages mit Jodkalium und verdünnter Salzsäure in Freiheit gesetzten Jods ermittelt. Die Einwirkung des Jods liess ich zumeist in gelinder Wärme, mitunter auch in der Kälte stattfinden.

Ich theile in Folgendem die Versuche mit, welche mit Anwendung von zehntelnormaler Jodlösung ausgeführt wurden.«

| No. | $\text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ | Zugesetzte Jodmenge ccm | Verdünnung der Flüssigkeit ccm | Titriert wird vom Filtrat ccm | Zur Oxydation verbraucht g | Verhältn. von Co = 1 zu Jod | Formel des Oxyds $\text{Co}_{10}$ |                                    |
|-----|---------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1.  | 0.5812                                | 40                      | 250                            | 50                            | 0.39920                    | 1.66                        | O <sub>18.3</sub>                 |                                    |
| 2.  | 0.4335                                | 32                      | etwa 200                       | —                             | 0.295144                   | 1.51                        | O <sub>17.55</sub>                | Niederschlag titriert              |
| 3.  | 0.7705                                | 44                      | »                              | »                             | 0.50578                    | 1.45                        | O <sub>17.25</sub>                | Filtrat und Niederschlag titriert  |
| 4.  | 0.5522                                | 40                      | 250                            | 50                            | 0.372625                   | 1.49                        | O <sub>17.45</sub>                | In der Kälte oxydirt               |
| 5.  | 0.8915                                | 60                      | 200                            | 50                            | 0.555588                   | 1.38                        | O <sub>16.9</sub>                 | In der Kälte oxydirt               |
| 6.  | 0.4989                                | 40                      | 200                            | 50                            | 0.36113                    | 1.61                        | O <sub>18.05</sub>                |                                    |
| 7.  | 0.4555                                | 40                      | 250                            | 100                           | 0.315675                   | 1.54                        | O <sub>17.7</sub>                 |                                    |
| 8.  | 0.3380                                | 35                      | 200                            | 50                            | 0.25254                    | 1.66                        | O <sub>18.3</sub>                 |                                    |
| 9.  | 0.4306                                | 36                      | 250                            | 100                           | 0.295472                   | 1.52                        | O <sub>17.6</sub>                 |                                    |
| 10. | 0.2763                                | 45                      | 250                            | 100                           | 0.21971                    | 1.76                        | O <sub>18.8</sub>                 |                                    |
| 11. | 0.4167                                | 50                      | 200                            | 50                            | 0.3081                     | 1.63                        | O <sub>18.15</sub>                |                                    |
| 12. | 0.5960                                | 50                      | 250                            | 100                           | 0.41833                    | 1.56                        | O <sub>17.8</sub>                 |                                    |
| 13. | 0.6150                                | 50                      | 500                            | 100                           | 0.39144                    | 1.41                        | O <sub>17.05</sub>                |                                    |
| 14. | 1.0075                                | 80                      | 250                            | 100                           | 0.832567                   | 1.82                        | O <sub>19.1</sub>                 |                                    |
| 15. | 0.5183                                | 40                      | 200                            | 100                           | 0.356083                   | 1.51                        | O <sub>17.55</sub>                |                                    |
| 16. | 0.3560                                | 35                      | 250                            | 100                           | 0.244189                   | 1.51                        | O <sub>17.55</sub>                |                                    |
| 17. | 0.6560                                | 60                      | 200                            | 100                           | 0.425322                   | 1.43                        | O <sub>17.15</sub>                |                                    |
| 18. | 0.5265                                | 34                      | 200                            | 100                           | 0.3213                     | 1.35                        | O <sub>16.75</sub>                |                                    |
| 19. | 0.3080                                | 40                      | 200                            | 100                           | 0.19635                    | 1.36                        | O <sub>16.8</sub>                 |                                    |
| 20. | 0.5122                                | 60                      | 250                            | 100                           | 0.417945                   | 1.803                       | O <sub>19.01</sub>                |                                    |
| 21. | 1.0931                                | 130                     | 300                            | 100                           | 0.817275                   | 1.65                        | O <sub>18.25</sub>                | Niederschlag enthielt 0.01264 g J. |
| 22. | 0.7345                                | 80                      | etwa 200                       | alles                         | 0.618375                   | 1.855                       | O <sub>19.27</sub>                | Niederschlag enthielt 0.02102 g J. |
| 23. | 0.9283                                | 100                     | »                              | »                             | 0.64349                    | 1.53                        | O <sub>17.65</sub>                |                                    |
| 24. | 1.0110                                | 120                     | »                              | »                             | 0.60639                    | 1.33                        | O <sub>16.65</sub>                | In der Kälte oxydirt               |
| 25. | 0.6685                                | 90                      | 250                            | 100                           | 0.47685                    | 1.57                        | O <sub>17.85</sub>                |                                    |

Aus vorstehender Zusammenstellung ersieht man, dass das Oxyd in den meisten Fällen auf 10 Atome Kobalt über 17 Atome Sauerstoff enthält, in 9 Fällen wurden über 18 Atome, davon dreimal über

19 Atome Sauerstoff gefunden. Der Niederschlag besitzt eine grünlich-schwarze Farbe; nur wenn er sich in seiner Zusammensetzung mehr dem Kobaltsesquihydroxyd nähert, ist dieselbe mehr bräunlich. Dass in keinem Falle auf 10 Atome Kobalt genau 20 Atome Sauerstoff gefunden wurden, hat darin seinen Grund, dass das Kobaltdioxyd sich nur bei gleichzeitigem Zusammentreffen verschiedener Umstände bildet, und dass es sehr leicht zersetzt ist. Durch Oxydation in der Kälte erhält man kein wesentlich sauerstoffreicheres Oxyd (No. 4, 5, 25) als bei gelindem Erhitzen. Gelindes Erwärmen (auf 50—60°) der mit Jodlösung und Alkali versetzten Kobaltlösung befördert die Oxydation, eine höhere Temperatur hingegen ist derselben hinderlich, da bei anhaltendem Erhitzen auf 100° das Kobaltdioxyd sich zersetzt. Hieraus würde es sich erklären, dass E. Donath, welcher in seinem Verfahren zur maassanalytischen Bestimmung des Kobalts neben Nickel vorschreibt, die mit Jod und Alkali versetzte Kobaltlösung zu kochen, dennoch brauchbare Resultate erhielt. Ein grosser Ueberschuss an Jod, wie auch von freiem Alkali scheint der Bildung des Kobaltdioxyds ebenfalls günstig zu sein.

Folgende Versuche wurden mit einer Jodlösung ausgeführt, von welcher 10 ccm = 89.0 ccm bzw. 53.6 ccm zehntelnormaler Natriumthiosulfatlösung entsprachen.

| No.   | $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | Zugesetzte Jodmenge<br>ccm | Verdünnung der Flüssigkeit<br>ccm | Titriert wurden vom Filtrat<br>ccm | Zur Oxydation verbrauchtes Jod<br>ccm | Verhältniss von Co = 1 zu Jod | Formel des Oxyds: $\text{Co}_{10}$ |
|---|---|----------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| a) 10 ccm Jodlösung = 89.0 ccm $\frac{n}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ |   |                            |                                   |                                    |                                       |                               |                                    |
| 26  | 0.6635                                    | 20                         | etwa 200                          | —                                  | 0.585893                              | 1.96                          | 019.8 Nied. titriert               |
| 27  | 0.3591                                    | 30                         | »                                 | —                                  | 0.26138                               | 1.61                          | 018.05 »                           |
| 28  | 0.3720                                    | 30                         | »                                 | —                                  | 0.27274                               | 1.62                          | 018.1 »                            |
| 29  | 0.5875                                    | 20                         | 250                               | 100                                | 0.48614                               | 1.84                          | 019.2 Filtrat titriert             |
| 30  | 0.8153                                    | 30                         | 250                               | 50                                 | 0.694485                              | 1.88                          | 019.4 »                            |
| b) 10 ccm Jodlösung = 53.6 ccm $\frac{n}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ |   |                            |                                   |                                    |                                       |                               |                                    |
| 31  | 0.5482                                    | 20                         | 250                               | 100                                | 0.29042                               | 1.17                          | 015.85                             |
| 32  | 0.5533                                    | 20                         | 200                               | 50                                 | 0.263273                              | 1.05                          | 015.25                             |
| 33  | 0.5790                                    | 10                         | 250                               | 100                                | 0.364605                              | 1.39                          | 016.95 kalt oxydirt                |
| 34  | 0.3695                                    | 10                         | 200                               | 50                                 | 0.257906                              | 1.55                          | 017.75                             |
| 35  | 0.2585                                    | 10                         | 250                               | 100                                | 0.214096                              | 1.61                          | 018.05                             |

Die Anwendung einer concentrirten Jodlösung scheint mithin die Oxydation wesentlich zu begünstigen, trotzdem erhält man aber auch hier nicht immer günstige Resultate. Aehnliches beobachtete ich auch im vorigen Jahre<sup>1)</sup> bei der Oxydation des Manganoxyduls mit Jod und Alkali; es wurden da, ob die Oxydation mit verdünnter oder concentrirter Jodlösung vorgenommen wurde, auf 1 Atom Mangan stets 1.84 bis 1.86 Atome Jod verbraucht.

Ich versuchte es nun, wie beim Mangan, durch Zusatz von einem Aluminium-, Eisen-, Zink- und Magnesiumsalz zum Ziele zu gelangen, doch wurde durch diese Salze die Oxydation eher beeinträchtigt als gefördert.

| No. | $\text{Co}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | Zugesetzte Jodmenge $\frac{n}{10}$ norm. ccm | Verdünnung der Flüssigkeit ccm | Titriert wurden ccm | Zur Oxydation verbrauchtes Jod $\mu$ | Verhältniss von Co = 1 zu Jod | Formel des Oxyds: $\text{Co}_{10}$ | Zusatz          |
|-----|--|--|--------------------------------|---------------------|--------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|-----------------|
| 36  | 0.8652   | 70   | 250                            | 100                 | 0.318832                             | 0.82                          | $\text{O}_{19.1}$                  | Zinksulfat      |
| 37  | 0.7417   | 80   | 200                            | 100                 | 0.45441                              | 1.35                          | $\text{O}_{16.75}$                 | Zinksulfat      |
| 38  | 0.7857   | 80   | 200                            | 100                 | 0.44931                              | 1.33                          | $\text{O}_{16.65}$                 | Magnesiumsulfat |
| 39  | 0.3712   | 30   | 200                            | 50                  | 0.19378                              | 1.53                          | $\text{O}_{17.65}$                 | Alaun           |
| 40  | 0.7675   | 50   | 250                            | 100                 | 0.35828                              | 1.03                          | $\text{O}_{15.15}$                 | Alaun           |
| 41  | 0.9813   | 120  | 300                            | 100                 | 0.742815                             | 1.67                          | $\text{O}_{18.35}$                 | Aluminiumsulfat |
| 42  | 0.8645   | 60   | etwa 200                       | alles               | 0.424267                             | 1.10                          | $\text{O}_{15.5}$                  | Eisenchlorid    |

In allen diesen Versuchen entstand in der Kälte bei Anwendung der farblosen Oxyde ein farbloser oder blassrother Niederschlag, welcher sich erst bei längerem Erwärmten im Wasserbade dunkelbraun bzw. grünlichschwarz färbte; auch bei Anwendung von Eisenchlorid fand die Oxydation erst in der Wärme statt. Ich wandte nun versuchsweise an Stelle der Jodlösung starkes Bromwasser als Oxydationsmittel an, in der Meinung, dass möglicherweise das Kobalt durch ein stärkeres Oxydationsmittel leichter in das Dioxyd übergeführt werden könnte, gerade so, wie z. B. Manganoxydul durch Bromwasser und Alkali leicht zu Uebermangansäure oxydiert wird. Ich versetzte die Lösung des Kobaltsalzes mit starkem Bromwasser in grossem Ueberschuss, setzte Natronlauge hinzu und erwärme im Wasserbade. Der Niederschlag wurde nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit heissem Wasser in Jodkalium und verdünnter Salzsäure gelöst und das ausgeschiedene Jod durch Titration mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2801.

| No. | $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | In Freiheit gesetztes Jod g | Verhältniss von $\text{Co} = 1$ zu Jod | Formel des Oxyds: $\text{Co}_{10}$ |              |
|-----|---|-----------------------------|--|------------------------------------|--------------|
| 43  | 0.8196                                    | 0.47351                     | 1.28                                   | $\text{O}_{16.4}$                  | Warm oxydirt |
| 44  | 1.0233                                    | 0.564427                    | 1.22                                   | $\text{O}_{16.1}$                  | »            |
| 45  | 0.9642                                    | 0.412903                    | 1.05                                   | $\text{O}_{15.25}$                 | »            |
| 46  | 0.7680                                    | 0.415428                    | 1.20                                   | $\text{O}_{16.0}$                  | Kalt oxydirt |
| 47  | 0.5113                                    | 0.295472                    | 1.28                                   | $\text{O}_{16.4}$                  | »            |

Bei der Oxydation mit Bromwasser erhielt ich also fast dasselbe Resultat, wie Carnot.

Der durch Einwirkung von Jod und Alkali auf Kobaltoxydulsalze erhaltene Niederschlag hat gerade so wie das Mangandioxydhydrat die unangenehme Eigenschaft, Alkalosalze mitzureißen und ist daher stets jodhaltig; allerdings ist die Menge des Jods so gering, dass, selbst wenn man sämtliches Jod als jodsäures Alkali berechnet und den für die Jodsäure nöthigen Sauerstoff vom Sauerstoffgehalt des Kobaltoxyds in Abzug bringt, eine genügend hohe Oxydationsstufe erhalten wird, um die Existenz des Kobaltdioxyds mit Sicherheit annehmen zu können. In den Versuchen No. 22 und 23 wurde der Jodgehalt des Oxyds quantitativ bestimmt; nach Berechnung desselben als Jodsäure würde sich für No. 22 das Oxyd  $\text{Co}_{10}\text{O}_{18.1}$ , für No. 23 das Oxyd  $\text{Co}_{10}\text{O}_{16.1}$  ergeben. Nun ist es viel wahrscheinlicher, dass das Jod nur als Jodalkali im Niederschlag enthalten ist, denn auch das auf gleiche Weise dargestellte Mangandioxyd ist jodhaltig, und doch findet man bei Anwendung eines Manganoxydulsalzes allein zu niedrige Resultate, bei Anwesenheit eines Aluminium- oder Eisenoxydsalzes den richtigen Sauerstoffgehalt; niemals aber erhält man bei Anwendung von Jod und Alkali zu hohe Zahlen. Man muss vielmehr annehmen, dass das Oxyd  $\text{CoO}_2$  weniger beständig ist als das Mangandioxyd, und dass aus diesem Grunde bei der Oxydation mit Jodlösung nicht vollständige Oxydation erfolgen kann; wird ja doch auch das verhältnismässig beständige Mangandioxyd bei Anwendung eines Manganoxydulsalzes allein unter denselben Bedingungen nie erhalten.

Die Bildung des Kobaltdioxyds auf oben angegebene Weise macht es wahrscheinlich, dass die von H. Rose<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Silberoxyd auf Kobaltoxydul erhaltene Verbindung  $\text{Ag}_4\text{O} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$  nicht, wie Rose es bewiesen zu haben glaubt, Silberoxydul enthält, sondern

<sup>1)</sup> Poggendorff, Ann. Phys. Chem. 101, 497.

als ein Gemenge von fein vertheiltem metallischen Silber mit Kobaldioxydhydrat zu betrachten sei. Ich beabsichtige, in nächster Zeit nicht blos diese Verbindung, sondern auch die von Rose untersuchten Verbindungen des Silberoxyduls mit Mangan- und Eisenoxyd einer erneuten Untersuchung zu unterziehen.

Aachen, am 8. August 1891.

---

**445. G. Vortmann: Elektrolytische Bestimmung von Metallen als Amalgame.**

[Aus dem anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 10. August.)

Bei der quantitativen Bestimmung der Metalle durch Elektrolyse ihrer Lösungen kommt es zunächst darauf an, dass das Metall als solches oder in Form einer Verbindung quantitativ abgeschieden wird, aber auch darauf, dass der erhaltene Niederschlag die als Elektrode benutzte Platinschale gleichmässig überzieht und an derselben so fest haftet, dass beim Abspülen mit Wasser und Alkohol kein Verlust entsteht; auch soll sich der Niederschlag während des Trocknens nicht verändern. Von den bisher auf elektrolytischem Wege mit Vortheil bestimmmbaren Metallen werden das Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Zinn und Antimon als Metalle, das Mangan und Blei als Superoxyde abgeschieden. Einige der genannten Metalle bereiten bei der Elektrolyse insofern Schwierigkeiten, als sie nur dann einen gleichförmigen, an der Platinschale haftenden Ueberzug bilden, wenn sie nur in geringer Menge vorhanden sind, wie Antimon, Wismuth, Cadmium, Blei und Mangan. Der Gedanke, bei solchen Metallen, welche bei der Elektrolyse leicht als schwammige Massen sich abscheiden, durch Zusatz von Quecksilber einen gleichförmigen, gut haftenden Ueberzug zu erzielen, scheint zuerst C. Luckow<sup>1)</sup> beschäftigt zu haben, welcher 1880 die Bildung von Amalgameen bei der gleichzeitigen Abscheidung von Quecksilber mit anderen Metallen beobachtete. Derselbe<sup>2)</sup> gab 1885 eine Vorschrift zur Abscheidung des Zinks als Amalgam und empfahl einen Zusatz von Quecksilber auch bei der Abscheidung des Silbers

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. für analyt. Chem. 1880, XIX, 15.

<sup>2)</sup> Chemiker-Ztg. 1885, IX, 338; durch Zeitschr. für analyt. Chem. 1886, XXV, 113.