

444. G. Vortmann: Ueber Kobaltdioxyd.

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

(Eingegangen am 10. August.)

Bei der Einwirkung von unterchlorig- und unterbromigsaurer Alkalien, ferner von Jod und Kali- oder Natronlauge auf Kobaltoxydulsalze erhält man schwarz gefärbte Niederschläge, welche sich durch ihre dunkle Färbung wesentlich vom Kobalhydroxyd ($\text{Co}_2(\text{OH})_6$) unterscheiden. Carnot¹⁾ fand, dass in den auf angegebene Art erhaltenen Niederschlägen ein Kobaltoxyd 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 unterbromigsaurer Alkalien oder durch Jod und Alkali ein Oxyd von der Formel $\text{Co}_{10}\text{O}_{16.25}$ entstand. C. Krauss²⁾ 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 Co_2O_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 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 zehntelnormaler 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-

¹⁾ Compt. rend. 1889, 108, 610.

²⁾ 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.	CoSO ₄ + 7H ₂ O	Zugesetzte Jodmenge ccm	Verdünnung der Flüssigkeit ccm	Titirt wird, vom Filtrat ccm	Zur Oxydation ver- braucht g	Verhältn. von Co = 1 zu Jod	Formel des Oxyds Co ₁₀	
1.	0.5812	40	250	50	0.39920	1.66	O _{18.3}	
2.	0.4335	32	etwa 200	—	0.295144	1.51	O _{17.55}	Niederschlag titirt
3.	0.7705	44	»	»	0.50578	1.45	O _{17.25}	Filtrat und Niederschlag titirt
4.	0.5522	40	250	50	0.372625	1.49	O _{17.45}	In der Kälte oxydirt
5.	0.8915	60	200	50	0.555588	1.38	O _{16.9}	In der Kälte oxydirt
6.	0.4989	40	200	50	0.36113	1.61	O _{18.05}	
7.	0.4555	40	250	100	0.315675	1.54	O _{17.7}	
8.	0.3380	35	200	50	0.25254	1.66	O _{18.3}	
9.	0.4306	36	250	100	0.295472	1.52	O _{17.6}	
10.	0.2763	45	250	100	0.21971	1.76	O _{18.8}	
11.	0.4167	50	200	50	0.3081	1.63	O _{18.15}	
12.	0.5960	50	250	100	0.41833	1.56	O _{17.8}	
13.	0.6150	50	500	100	0.39144	1.41	O _{17.05}	
14.	1.0075	80	250	100	0.832567	1.82	O _{19.1}	
15.	0.5183	40	200	100	0.356083	1.51	O _{17.55}	
16.	0.3560	35	250	100	0.244189	1.51	O _{17.55}	
17.	0.6560	60	200	100	0.425322	1.43	O _{17.15}	
18.	0.5265	34	200	100	0.3213	1.35	O _{16.75}	
19.	0.3080	40	200	100	0.19635	1.36	O _{16.8}	
20.	0.5122	60	250	100	0.417945	1.803	O _{19.01}	
21.	1.0931	130	300	100	0.817275	1.65	O _{18.25}	Niederschlag enthielt 0.01264 g J.
22.	0.7345	80	etwa 200	alles	0.618375	1.855	O _{19.27}	Niederschlag enthielt 0.02102 g J.
23.	0.9283	100	»	»	0.64349	1.53	O _{17.65}	
24.	1.0110	120	»	»	0.60639	1.33	O _{16.65}	In der Kälte oxydirt
25.	0.6685	90	250	100	0.47685	1.57	O _{17.85}	

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 zersetzbar 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 ccm bzw. 53.6 ccm zehntelnormaler Natriumthio-sulfatlösung entsprachen.

No.	CoSO ₄ · 7H ₂ O	Zugesetzte Jodmenge ccm	Verdünnung der Flüssigkeit der Flüssigkeit ccm	Titrit wurden vom Filtrat ccm	Zur Oxydation es verbrauchtes Jod	Verhältniss von Co = 1 zu Jod	Formel des Oxyds: Co ₁₀	
a) 10 ccm Jodlösung = 89.0 ccm $\frac{n}{10}$ Na ₂ S ₂ O ₃								
26	0.6635	20	etwa 200	—	0.585893	1.96	O _{19.8}	Nied. titirt
27	0.3591	30	»	—	0.26138	1.61	O _{18.05}	»
28	0.3720	30	»	—	0.27274	1.62	O _{18.1}	»
29	0.5875	20	250	100	0.48614	1.84	O _{19.2}	Filtrat titirt
30	0.8153	30	250	50	0.694485	1.88	O _{19.4}	»
b) 10 ccm Jodlösung = 53.6 ccm $\frac{n}{10}$ Na ₂ S ₂ O ₃								
31	0.5482	20	250	100	0.29042	1.17	O _{15.85}	
32	0.5533	20	200	50	0.263273	1.05	O _{15.25}	
33	0.5790	10	250	100	0.364605	1.39	O _{16.95}	kalt oxydirt
34	0.3695	10	200	50	0.257906	1.55	O _{17.75}	
35	0.2585	10	250	100	0.214096	1.61	O _{18.05}	

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 ¹⁾ 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.	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Zugesetzte Jod- menge $\frac{n}{10}$ norm. ccm	Verdünnung der Flüssigkeit ccm	Titrit wurden vom Filtrat ccm	Zur Oxydation verbrauchtes Jod %	Verhältniss von Co = 1 zu Jod	Formel des Oxyds: Co_xO_y	Zusatz
36	0.8652	70	250	100	0.318832	0.82	O _{19.1}	Zinksulfat
37	0.7417	80	200	100	0.45441	1.35	O _{16.75}	Zinksulfat
38	0.7857	80	200	100	0.44931	1.33	O _{16.65}	Magnesiumsulfat
39	0.3712	30	200	50	0.19378	1.53	O _{17.65}	Alaun
40	0.7675	50	250	100	0.35828	1.03	O _{15.15}	Alaun
41	0.9813	120	300	100	0.742815	1.67	O _{18.35}	Aluminiumsulfat
42	0.8645	60	etwa 200	alles	0.424267	1.10	O _{15.5}	Eisenchlorid

In allen diesen Versuchen entstand in der Kälte bei Anwendung der farblosen Oxyde ein farbloser oder blossrother Niederschlag, welcher sich erst bei längerem Erwärmen im Wasserbade dunkelbraun bezw. 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 oxydirt wird. Ich versetzte die Lösung des Kobaltsalzes mit starkem Bromwasser in grossem Ueberschuss, setzte Natronlauge hinzu und erwärmte 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 Natriumthio-sulfatlösung bestimmt.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2801.

No.	CoSO ₄ · 7H ₂ O	In Freiheit ge- setztes Jod g	Verhältniss von Co = 1 zu Jod	Formel des Oxyds: Co ₁₀	
43	0.8196	0.47351	1.28	O _{16.4}	Warm oxydirt
44	1.0233	0.564427	1.22	O _{16.1}	»
45	0.9642	0.412903	1.05	O _{15.25}	»
46	0.7680	0.415428	1.20	O _{16.0}	Kalt oxydirt
47	0.5113	0.295472	1.28	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, Alkalisalze mitzureissen und ist daher stets jodhaltig; allerdings ist die Menge des Jods so gering, dass, selbst wenn man sämtliches Jod als jodsaures 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 Co₁₀O₁₈ · 1, für No. 23 das Oxyd Co₁₀O₁₆ · 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 Eisenoxysalzes den richtigen Sauerstoffgehalt; niemals aber erhält man bei Anwendung von Jod und Alkali zu hohe Zahlen. Man muss vielmehr annehmen, dass das Oxyd CoO₂ 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 verhältnissmässig 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. Rose¹⁾ durch Einwirkung von Silberoxyd auf Kobaltoxydul erhaltene Verbindung Ag₄O · Co₂O₃ nicht, wie Rose es bewiesen zu haben glaubt, Silberoxydul enthält, sondern

¹⁾ Poggendorff, Ann. Phys. Chem. 101, 497.

als ein Gemenge von fein vertheiltem metallischen Silber mit Kobaltdioxydhydrat zu betrachten sei. Ich beabsichtige, in nächster Zeit nicht bloß 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 bestimmbaren 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. Luckow¹⁾ beschäftigt zu haben, welcher 1880 die Bildung von Amalgamen bei der gleichzeitigen Abscheidung von Quecksilber mit anderen Metallen beobachtete. Derselbe²⁾ gab 1885 eine Vorschrift zur Abscheidung des Zinks als Amalgam und empfahl einen Zusatz von Quecksilber auch bei der Abscheidung des Silbers

¹⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 1880, XIX, 15.

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