

# Beiträge zur Kenntnis der Oxyde des Kobalts.

Von

ERWIN HÜTTNER.

## Einleitung.

Fast alle Elemente besitzen die Fähigkeit, mit Sauerstoff Verbindungen einzugehen, Oxyde zu bilden, und es ist das Kapitel der Chemie, das sich mit dem Studium dieser Oxyde befasst, nicht nur eines der interessantesten, sondern auch der wichtigsten Abschnitte dieser Wissenschaft.

Überblickt man alle Oxydformen der Elemente, die wirklich beobachteten, sowie diejenigen, von denen nur entsprechende Hydroxyde oder Salze bekannt sind, so gewahrt man da zunächst eine große Mannigfaltigkeit in den Mengenverhältnissen, in denen das betreffende Element mit dem Sauerstoff zusammentritt. Bald aber finden sich gewisse Gruppen von Sauerstoffverbindungen, die durch die Ähnlichkeit ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften als zusammengehörig betrachtet werden können, und zwar sind das die Oxyde solcher Elemente, die auch sonst vermöge anderer Kennzeichen als verwandt bezeichnet werden.

Eine solche stark ausgeprägte Ähnlichkeit der Oxyde, sowie auch des übrigen chemischen Charakters findet sich z. B. beim Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel, und es haben ja mit Bezug darauf diese Elemente eine entsprechende Stellung im „natürlichen System“ gefunden.

Die genannten Elemente bilden Oxyde von der Zusammensetzung  $RO$ , die die Tendenz haben, in höhere Oxydationsstufen überzugehen, und es genügt oft schon die Berührung mit der Luft, um dies zu bewerkstelligen.

Auch Sesquioxyde von der Formel  $R_2O_3$  sind bekannt; außerdem bilden einige dieser Metalle, wie z. B. das Eisen, Kobalt und

Mangan noch höhere Oxydationsstufen; den höchsten Sauerstoffgehalt weist die Übermangansäure auf, deren Anhydrid der Formel  $Mn_2O_7$  entspricht.

Von den Oxyden der Elemente der Eisengruppe sei nun in der vorliegenden Arbeit besonders den Kobaltoxyden die Aufmerksamkeit zugewendet.

### Die Kobaltoxyde. Litteraturübersicht.

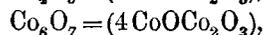
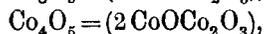
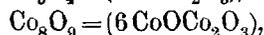
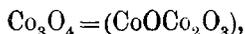
Am besten bekannt sind zwei Oxyde des Kobalts:<sup>1</sup>

1. das Kobaltoxydul  $CoO$  und

2. das Kobaltoxyd  $Co_2O_3$ ,

die wieder in einer größeren Zahl von Hydroxyden existieren.

Als Verbindungen dieser beiden Oxyde kann man die verschiedenen Oxyduloxyde ansehen



die auch oft gewässert vorkommen.

Weniger genau unterrichtet ist man über die höheren Kobaltoxyde, nämlich über das Kobaltdioxyd und die nur in ihren Salzen bekannte Kobaltsäure.

#### 1. Kobaltoxydul.

Das Kobaltoxydul wird als olivgrünes Pulver durch Erhitzen von Kobaltoxydulhydrat oder kohlen-saurem Kobaltoxydul bei Luft-abschluss in einer Röhre erhalten (WINKELBLECH, BEETZ),<sup>2</sup> oder man glüht das reduzierte pulverige Metall im offenen Platintiegel (WINKELBLECH); derselbe erhielt es auch durch Überleiten von Wasserstoff über das in einer Glaskugel im Quecksilberbad nicht über 350° C. erhitzte Kobaltoxydulhydrat. SCHWARZENBERG<sup>3</sup> stellte es dar durch Glühen von Kobaltchlorür im Wasserdampf. — Nach DESPRETZ und nach REGNAULT<sup>4</sup> entsteht es auch durch Glühen von

<sup>1</sup> Die beiden Oxyde wurden früher auch Kobaltoxyd und Superoxyd genannt, doch hat WINKELBLECH diese Bezeichnungen zweckmäßiger in die oben angeführten umgeändert.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* **61**, 472.

<sup>3</sup> *Ann. Pharm.* **97**, 212.

<sup>4</sup> *Ann. Chem.* **62**, 351.

Kobalt im Wasserdampf. — Das von RÜSSEL<sup>1</sup> durch Glühen von schwarzem Kobaltoxydoxydul im Kohlensäure- oder Stickstoffstrom erhaltene Produkt zeigt eine hellbraune Farbe.

Wird zur Auflösung eines Kobaltsalzes Alkalilauge gegeben, so entsteht ein blauer hydratischer Niederschlag von basischem Salz, der bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Kochen schnell in ein krystallinisches, rosenrotes Pulver von Kobaltoxydulhydrat übergeht, das sich leicht zu braunem Kobaltoxydhydrat  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$  durch den Sauerstoff der Luft oxydiert.

Nach FREMY<sup>2</sup> ist dieser rosa Niederschlag niemals reines Kobaltoxydulhydrat, sondern er enthält stets etwas von dem zur Fällung verwendeten Alkali.

DE SCHULTEN<sup>3</sup> erhielt das Kobalthydroxydul als dunkelviolettes Pulver aus anscheinend orthorhombischen Krystallen bestehend, indem er 10 g  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  in 60 ccm Wasser gelöst, mit 250 g KHO in einem mit Leuchtgas gefüllt gehaltenen Gefäße erhitzte; hierbei löste sich das  $\text{Co}(\text{OH})_2$  in dem Mafse, als die Temperatur stieg. Die Lösung wurde sodann 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; hatten sich in dieser Zeit noch keine Krystalle ausgeschieden, so ließ sich deren Bildung durch leichtes Schütteln hervorrufen.

## 2. Kobaltoxyd.

Wird Kobaltnitrat sehr gelinde unter wiederholtem Zerreiben geglüht, so lange noch rote Dämpfe entweichen, so hinterbleibt ein braunschwarzes Pulver, das Kobaltoxyd,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (PROUST). Dieses enthält jedoch immer etwas Kobaltoxyduloxyd, giebt beim Glühen — je nach der Höhe der Temperatur — mehr oder weniger Sauerstoff ab und hinterläßt schließlic beim schwachen Glühen  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; bei heftigem Glühen bleibt  $\text{CoO}$  zurück (HESS, WINKELBLECH, A. D. BRAUN).

Vom Kobaltoxyd sind mehrere Hydrate bekannt.

$\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht als braunschwarzer Niederschlag, wenn man in eine wässerige Suspension von Kobaltoxydulhydrat oder Kobaltkarbonat Chlorgas leitet (PROUST, WINKELBLECH). Es bildet sich auch beim Fällen einer Kobaltsalzlösung mit Chlorkalk oder

<sup>1</sup> Chem. Soc. 16, 51.

<sup>2</sup> Ann. Pharm. 83, 229.

<sup>3</sup> DAMMER, Handbuch d. anorg. Chemie III, 396. — Compt. rend. 109, 304.

Natriumhypochlorit und Natronlauge; diese letzteren Niederschläge sind aber etwas sauerstoffreicher, wovon noch später die Rede sein wird. — Aus einer mit Ammoniak übersättigten Auflösung eines Kobaltoxydulsalzes, die durch Sauerstoffabsorption aus der Luft braun gefärbt ist, schlägt Kali ebenfalls Hydrat mit  $3\text{H}_2\text{O}$  nieder (WINKELBLECH). Wird der Niederschlag acht Tage neben Schwefelsäure getrocknet, so verliert er ein Molekül Wasser und entspricht jetzt nach HESS<sup>1</sup> der Formel  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Co}_2\text{O}(\text{OH})_4$ . — REMELE erhielt  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  durch Fällung einer weingeistigen Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul mit Ätzkali bei  $60\text{--}80^\circ\text{C}$ .

Wird nach WERNICKE<sup>2</sup> das dem Brechweinstein entsprechende Doppelsalz von weinsaurem Kobaltoxydul und weinsaurem Kalium zwischen Platinelektroden dem elektrischen Strom ausgesetzt, der von zwei Daniellelementen geliefert wird, so bilden sich an der Anode nach kurzer Zeit prächtige Interferenzfarben, sodann entsteht eine schwarze, glänzende Schicht, die, im Vakuum getrocknet, leicht in kleinen Schuppen abblättert und die Zusammensetzung  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hat.

Ein Hydrat  $3\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  endlich wird nach MILLS<sup>3</sup> bei einstündigem Erhitzen von 1 Molekül Purpureokobaltchlorid mit 2 Molekülen Chlorür und Wasser im offenen Gefäß unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs erhalten.

### 3. Kobaltoxyduloxyde.

Kobaltoxyduloxyde sind Verbindungen von  $\text{CoO}$  und  $\text{Co}_2\text{O}_3$  und kommen sowohl als solche, als auch als Hydrate vor.  $\text{Co}_3\text{O}_4 = \text{CoOCo}_2\text{O}_3$  (entspricht dem Magnet Eisenstein) entsteht beim Glühen von salpetersaurem Kobaltoxydul an der Luft (FRÉMY)<sup>4</sup> oder bei schwachem Glühen von  $\text{Co}_2\text{O}_3$  oder eines der Hydrate dieses Oxydes (WINKELBLECH, BEETZ, HESS),<sup>5</sup> von  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , der Kobaltkarbonate und Oxalate, sowohl an der Luft, als auch im Sauerstoffstrome.

Wenn die Temperatur dabei zu hoch steigt, findet nach RAMMELSBURG<sup>6</sup> eine teilweise Umwandlung in  $\text{Co}_6\text{O}_7$  statt, während

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* 26, 541.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* 141, 120.

<sup>3</sup> *Phil. Mag.* [4] 35, 257.

<sup>4</sup> *Ann. Chym. Phys.* [3] 35, 260.

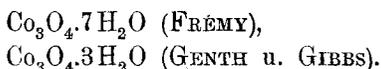
<sup>5</sup> *Pogg. Ann.* 26, 542.

<sup>6</sup> *Pogg. Ann.* 78, 93.

nach den Angaben von ZIMMERMANN<sup>1</sup> auch bei starkem Glühen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  stets erhalten wird. Letzterer stellt es auch dar durch Glühen des durch  $\text{HgO}$  aus Kobaltsalzlösungen erhaltenen Niederschlages an der Luft oder über dem Gebläse. Das so resultierende Produkt stellt ein schwarzes amorphes Pulver dar. Krystallinisch wird es erhalten durch Glühen eines trockenen Gemenges von Salmiak mit oxalsaurem Kobaltoxydul oder Kobaltchlorür im Sauerstoff.

Es resultieren mikroskopische, grauschwarze, harte Oktaeder, die in kochender Salzsäure unlöslich sind und dadurch leicht von dem ihnen beigemengten Oxyduloxyd befreit werden können. (SCHWARZENBERG),<sup>2</sup> GENTH und GIBBS<sup>3</sup> erhielten es durch Erhitzen von Rosekobaltchlorid.

Von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sind zwei Hydrate bekannt, und zwar:



Die Verbindung  $\text{Co}_6\text{O}_7 = 4\text{CoOC}_2\text{O}_3$  entsteht als schwarzes Pulver, wenn metallisches Kobalt, Kobaltoxydul oder kohlen-saures Kobaltoxydul, auch Kobaltchlorür an der Luft stark geglüht werden (WINKELBLECH, BEETZ, ROSE). BEETZ hat auch diese Verbindung zur quantitativen Verbindung des Kobalts empfohlen, allein RAMMELSBERG<sup>4</sup> fand, daß das erhaltene Produkt entweder nur  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ist, oder ein Gemenge von beiden Oxyduloxyden. Zu gleichen Resultaten kamen auch ROSE<sup>5</sup> und FRÉMY.<sup>6</sup> Nach ZIMMERMANN wird, wie schon angegeben, das durch Quecksilberoxyd gefällte Kobaltoxydul beim Glühen stets in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  verwandelt.

Noch andere Oxyduloxyde,<sup>7</sup> wie z. B.  $6\text{CoOC}_2\text{O}_3$  wasserfrei oder mit 20 und 8 Molekülen  $\text{H}_2\text{O}$  verbunden und  $2\text{CoOC}_2\text{O}_3$  sind von WINKELBLECH, GENTLE, H. ROSE und MILLS beschrieben, doch handelt es sich da wahrscheinlich nur um Gemenge.

<sup>1</sup> *Ann. Chem.* 232, 336.

<sup>2</sup> *Ann. Chem.* 97, 211.

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1857, 230.

<sup>4</sup> *Pogg. Ann.* 78, 93.

<sup>5</sup> *Pogg. Ann.* 84, 547.

<sup>6</sup> *Ann. Pharm.* 83, 230.

<sup>7</sup> GMELIN-KRAUT'S Handbuch III, 438.

#### 4. Höhere Kobaltoxyde.

Ein Kobaltdioxyd von der Formel  $\text{CoO}_2$  ist bisher noch nicht erhalten worden; es sind aber von BAYLEY,<sup>1</sup> FISCHER,<sup>2</sup> SCHRÖDER<sup>3</sup> und CARNOT<sup>4</sup> durch Oxydation von Kobaltsalzen mit unterchlorigsaurem Alkali oder Brom und nachfolgendem Zusatz von Alkali Oxyde dargestellt worden, die an Sauerstoff reicher sind, als dem Verhältnis  $\text{Co}_2\text{O}_3$  entspricht, und wurden von den Genannten die Formeln  $\text{Co}_3\text{O}_5$  und  $\text{Co}_{12}\text{O}_{19}$  aufgestellt. Nach VORTMANN<sup>5</sup> ist das atomistische Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff bei Anwendung von Jod als Oxydationsmittel 1:1.17 und nähert sich in einigen Fällen dem Verhältnis 1:2. Speziell auf die Ergebnisse dieser Untersuchungen soll später näher eingegangen werden.

Diese Niederschläge, die, wie alle gefällten Kobaltoxyde, Alkali hartnäckig zurückhalten, enthalten vielleicht Alkali oder Kobaltosalze einer hypothetischen kobaltigen Säure  $\text{H}_2\text{CoO}_3$ , die der den Manganimen zu Grunde liegenden manganigen Säure vergleichbar wäre. In dem Sinne faßt auch ROUSSEAU<sup>6</sup> das gewöhnliche  $\text{Co}_2\text{O}_3$  auf als ein Salz  $\text{CoO}_2\text{CoO}$ , in welchem das  $\text{CoO}$  durch eine starke Base z. B.  $\text{BaO}$  ersetzbar ist. In der That läßt sich diese Ersetzung vornehmen, wenn man ein Gemenge von wasserfreiem Bariumchlorid oder Bromid mit wasserfreiem Ätzbaryt zum Schmelzen bringt und dann  $\text{Co}_2\text{O}_3$  einträgt. Es scheiden sich hierbei schwarze, hexagonale, lebhaft glänzende Blättchen ab, die in Salzsäure unter Chlorentwicklung löslich sind und die Zusammensetzung  $\text{BaO} \cdot 2\text{CoO}_2$  haben. Wenn man beim Schmelzen öfter die oberflächliche krystallinische Kruste zerstört, so daß die Krystalle mit den inneren, heißeren Partien des Tiegels in Berührung kommen, nähert sich die Zusammensetzung mehr dem  $\text{CoO}_2\text{BaO}$ . Auch ein Magnesiumkobaltit  $\text{MgCoO}_3$  ist bekannt. Es entsteht, wenn man ein inniges Gemenge von 150 g Kobaltoxyd und 75 g Magnesia durch 10 Minuten mit einem Strom von 300 Amp. und 70 Volt erhitzt. DUFEAU<sup>7</sup> erhielt so granatrothe, metallglänzende Krystalle, die etwas weniger hart als Glas und sehr beständig gegen Einwirkungen der Hitze waren.

<sup>1</sup> *Chem. News* 39, 81.

<sup>2</sup> Inaugural-Dissertation, Berlin 1888.

<sup>3</sup> Inaugural-Dissertation, Berlin 1889.

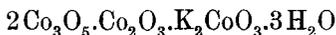
<sup>4</sup> *Compt. rend.* 108 (1889), 610.

<sup>5</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 2744.

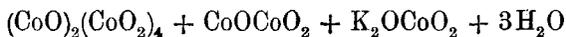
<sup>6</sup> *Compt. rend.* 109, 64.

<sup>7</sup> *Compt. rend.* 123, 234; *Ann. Chim. Phys.* [7] 12, 257.

Wird Kobaltoxydul, Oxyduloxyd oder kohlen-saures Oxydul (1 Teil) mit reinem Kalihydrat (8 Teile) im Silbertiegel zusammen-geschmolzen, bei der Verdampfungstemperatur des letzteren, bis sich anfängt Kaliumsuperoxyd<sup>1</sup> zu bilden, so schießen Krystalle an, die nach dem Erkalten durch Waschen mit Wasser vom überschüssigen Kalihydrat befreit werden können. Man erhält auf diese Weise schwarze, glänzende, dünne, sechsseitige, wahrscheinlich rhombische Krystalle, die nicht alkalisch reagieren und im Wasser unlöslich sind — durch konzentrierte Salzsäure dagegen unter Chlorentwickelung gelöst werden. — Nach dem Trocknen bei 100° ist ihre Zusammensetzung  $K_2Co_9O_{16} \cdot 3H_2O$ , bei 130° enthalten die Krystalle 2 Moleküle, bei 200° nur noch 1 Molekül  $H_2O$ . — Vielleicht läßt sich dieses Kaliumkobaltat SCHWARZENBERG's,<sup>2</sup> dessen abnorme Zusammensetzung PEBAL<sup>3</sup> und MAYER<sup>4</sup> bestätigt haben, auf die hypothetische kobaltige Säure zurückführen. — Man könnte es etwa als



oder



betrachten.<sup>5</sup>

Die blauen Niederschläge, die durch Alkali in Lösungen von Kobaltsalzen entstehen, sind in sehr konzentrierten Laugen in der Wärme teilweise löslich zu einer tiefblauen Flüssigkeit. In derselben nahmen frühere Forscher, wie CLEMENS WINKLER,<sup>6</sup> SCHWARZENBERG, PEBAL, das Vorhandensein einer höheren Oxydationsstufe, der Kobaltsäure an. — Eine Lösung von kobaltsaurem Kalium erhielt später WINKLER auch durch Auskochen von Kobaltschwamm mit konzentrierter Kalilauge und wollte durch Reduktion mit Schwefligsäure gefunden haben, dass darin Kobalt als  $CoO_3$  enthalten sei. EDUARD DONATH<sup>7</sup> hat sich nun mit diesem Gegenstand beschäftigt und fand, dass diese blaue Flüssigkeit nichts anderes ist, als eine Lösung von  $CoO$  in  $KHO$ . — Der auf gewöhnlichem Wege dargestellte Kobaltschwamm ist stets oxydulhaltig, und ist die ana-

<sup>1</sup> Man erkennt diesen Punkt leicht daran, dass eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten sich in Wasser unter Sauerstoffentwicklung löst.

<sup>2</sup> *Ann. Pharm.* **97**, 212.

<sup>3</sup> *Ann. Pharm.* **100**, 257.

<sup>4</sup> *Ann. Pharm.* **101**, 266.

<sup>5</sup> DAMMER, Handbuch der anorg. Chemie III, 401.

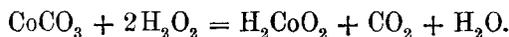
<sup>6</sup> *Journ. prakt. Chem.* **91**, 213, 251 und 351.

<sup>7</sup> *Monatsh. Chem.* **14**, 93.

lytische Methode WINKLER's nicht einwandfrei, da auch durch das Kaliumhydrat stets geringe Spuren von Schwefligsäure zu Schwefelsäure oxydiert werden. Wird dagegen die aus reinen, von Stickoxyden freien Materialien bereitete Kobaltlösung in Jodkaliumlösung getropft, so findet keine Spur einer Jodabscheidung statt, und war daher in der Lösung keine höhere Oxydationsstufe des Kobalts vorhanden. — Diese alkalischen Lösungen von Kobaltoxydul oxydieren sich an der Luft unter Absorption von Sauerstoff und scheiden schwarze Blättchen von der Zusammensetzung  $\text{Co}_2\text{O}_3$  ab. —

Gegenstand einer reichen Zahl von Untersuchungen waren auch die grünen Lösungen, die man erhält, wenn man zu der Lösung eines Kobaltsalzes Natrium- oder Kaliumbikarbonat im Überschuss und außerdem Wasserstoffsperoxyd zusetzt. —

DURRANT<sup>1</sup> hält diese grüne Flüssigkeit für ein Kobaltat der Kobaltsäure. Allerdings ist es ihm nicht gelungen, die die Färbung bedingende Verbindung zu isolieren. Ihre Zusammensetzung wird daraus gefolgert, daß das Maximum der Färbung eintritt, wenn 2 Moleküle  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf 1 Atom Co angewendet werden, wodurch die Reaktion wahrscheinlich wird:



An anderer Stelle dagegen behauptet DURRANT,<sup>2</sup> dass diese grüne Verbindung ein Kobaltkarbonat zu sein scheint. Dies geht daraus hervor, daß die Gegenwart von freier  $\text{CO}_2$  für die Bildung und für die Beständigkeit der grünen Lösungen und Niederschläge nötig ist, denn sie verändern ihre Farbe, wenn die freie  $\text{CO}_2$  verjagt ist. — ARTHUR H. MAC CONNELL und EDGAR HANES<sup>3</sup> behandelten  $\text{Co}(\text{OH})_2$  unter Wasser mit Wasserstoffsperoxyd, wodurch das  $\text{Co}(\text{OH})_2$  allmählich dunkler wird und schließlich olivbraune Farbe annimmt. Filtriert man schnell durch Glaswolle, so erhält man eine klare, farblose, sauer reagierende Flüssigkeit, welche mit Monokaliumkarbonat reichlich Kohlensäure entwickelt und dabei grüne Farbe annimmt.

Wahrscheinlich entsteht zuerst  $\text{H}_2\text{CoO}_3$ , das ähnlich wie Mangansperoxyd katalytisch Wasserstoffsperoxyd zersetzt. — Ein Teil des  $\text{H}_2\text{CoO}_3$  bildet mit dem  $\text{Co}(\text{OH})_2$  Kobaltkobaltit, den olivgrünen

<sup>1</sup> *Chem. News* **73**, 228.

<sup>2</sup> *Chem. News* **75**, 43.

<sup>3</sup> *Proceed. Chem. Soc.* **176** (1896—97), 62.

Niederschlag. Dass er ein Salz der kobaltigen Säure ist, geht nach den Verfassern daraus hervor, dafs, wenn man ihn in verdünnter Essigsäure löst und Monokaliumkarbonat zusetzt, eine grüne Lösung entsteht, was bei analoger Behandlung von  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$  nicht der Fall ist.<sup>1</sup>

### Analytischer Teil.

In den zu untersuchenden Produkten handelt es sich um die Bestimmung von

1. Kobalt,
2. Sauerstoff,
3. Wasser.

Zur Ermittlung des Kobaltgehaltes wurden die Oxyde, falls sie ganz rein hergestellt und vollkommen von anhaftenden Salzen durch sorgfältiges Waschen befreit waren, im Rosetiegel im Wasserstoffstrom so lange geglüht, bis das reduzierte Metall Gewichtskonstanz zeigte. Wurden die Oxyde durch Fällung mit Kali erhalten, so mußten die letzten Spuren desselben durch nochmaliges Auslaugen des reduzierten Metalles entfernt werden.

Aus seinen Salzlösungen wurde das Kobalt durch den elektrischen Strom ausgeschieden. — Zu diesem Behufe ist es anzuempfehlen, dafs das Kobalt als Sulfat vorliegt, obwohl OETTEL<sup>2</sup> angiebt, auch aus Chloridlösungen gute Resultate erzielen zu können, wenn man die vierfache Menge des angewendeten Salzes an Chlorammonium und  $\frac{1}{5}$  des ca. 150 ccm betragenden Flüssigkeitsvolumens einer Ammoniaklösung (spez. Gew. 0.92) hinzufügt.

Vorzuziehen ist entschieden die von GIBBS,<sup>3</sup> FRESENIUS und BERGMANN,<sup>4</sup> RÜDORFF<sup>5</sup> vorgeschlagene Methode, nach welcher auf 1 g Kobaltsulfat 5 g Ammoniumsulfat in 100—120 ccm Wasser und 30—40 ccm Ammoniak kommen. — Hierzu muß das Kobalt aber als Sulfat vorliegen, und müssen Chloridlösungen durch Eindampfen mit Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt werden. Man elektrolysiert mit Stromdichten von 0.5—1.5 Amp. bei 50—60°. — Nach dem Auswaschen, das ohne Stromunterbrechung vorgenommen werden

---

<sup>1</sup> Über weitere Einzelheiten vergl. auch *Chem. Centrbl.* 1, 2 (1897), 99.

<sup>2</sup> *Zeitschr. Elektrochem.* 1894—95, 195.

<sup>3</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* 3, 336; 11, 10; 12, 548.

<sup>4</sup> Ebendasselbst 19, 329.

<sup>5</sup> *Zeitschr. angew. Chem.* 1892, 6.

mufs, erhielt ich aber doch mit Schwefelammonium im Waschwasser nach verhältnismäfsig kurzer Zeit eine Braunfärbung und nach einigem Stehen sogar einen geringen schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalt, der immerhin einige Milligramme wiegen konnte. Derselbe darf nicht vernachlässigt werden, sondern er wurde nach dem Abfiltrieren, Waschen und Veraschen des Filters längere Zeit geglüht und als  $\text{Co}_3\text{O}_4$  gewogen; das sich daraus ergebende metallische Kobalt wurde zu der in der Platinschale niedergeschlagenen Hauptmenge addiert.

Die besten Resultate erzielte ich aber nach der Methode von CLASSEN, nach welcher sich das Metall sowohl in qualitativer als quantitativer Beziehung am besten ausscheidet. — Enthält der Elektrolyt freie Säure, so wird diese zuerst mit Ammoniak neutralisiert, sodann auf 1 g Kobaltsulfat 5—6 g Ammonoxalat zugegeben und die auf 60—70° erwärmte Lösung bei einer Stromdichte von 1 Amp. elektrolysiert. Auch hierbei soll das Kobalt als Sulfat vorhanden sein. Der erhaltene, fest an der Schale haftende Niederschlag zeichnet sich durch seine hellgraue bis silberweisse Farbe aus.

Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs, d. h. desjenigen, der in den Oxydniederschlägen mehr enthalten war, als dem Kobaltoxydul  $\text{CoO}$  entspricht, wurde so vorgenommen:

Der zu untersuchende Körper wurde mit Salzsäure versetzt, das sich nun entwickelnde Chlor mit einer Lösung von Jodkalium zusammengebracht, aus der sich die äquivalente Menge freien Jods ausschied. Dieses wurde mit einer Lösung von Natriumthiosulfat bestimmt.

War der betreffende Körper bereits in der Kälte zersetzbar, so wurde er, eventuell die Platinschale mit dem anhaftenden Produkt, in einem Becherglase mit Jodkaliumlösung überschichtet und unter Kühlen mit Salzsäure versetzt.

Auch die von BUNSEN stammende Methode, nach welcher das sich entwickelnde Chlor in eine gut gekühlte Vorlage, die mit Jodkaliumlösung beschickt ist, überdestilliert wird, wurde sehr häufig zur Anwendung gebracht, zumal dann, wenn die Zersetzung mit Salzsäure in der Hitze besser vor sich ging.

Es entsprechen dann 253.72 g Jod, 16 g freiem, überschüssigen Sauerstoff.

Zu dieser auf die beschriebene Art ermittelten Sauerstoffmenge mufs noch der Sauerstoff addiert werden, der an die jeweilige Kobalt-

menge als Oxydul gebunden ist. — Man erhält sodann den Gesamtgehalt an Sauerstoff des analysierten Körpers.

Den überschüssigen Sauerstoff könnte man auch auf die Weise bestimmen, daß das Kobaltoxyd mit einer abgemessenen Menge Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure versetzt und hierauf erwärmt wird.

Die Oxalsäure wird zum Teil zu Kohlensäure oxydiert und kann der unverändert gebliebene Teil mit einer Permanganatlösung zurücktitriert werden.

Die Schwierigkeit dieser Methode liegt darin, daß der Farbenübergang von dem Rot der Kobaltlösung nach dem Rot des Permanganats nicht scharf wahrzunehmen ist; man kann sich jedoch so behelfen, daß man die rote Kobaltlösung verdünnt und durch Zusatz einer grünen Lösung eines Nickelsalzes fast vollständig entfärbt. Ist aber in derselben Partie jetzt noch eine Kobaltbestimmung auszuführen, so wird dieselbe nicht nur durch das Vorhandensein des Mangans, sondern auch durch das des Nickels bedeutend erschwert.

FISCHER<sup>1</sup> und SCHRÖDER<sup>2</sup> verfahren so, daß sie zur Oxalsäure einen Überschufs von Permanganat zulaufen ließen und sodann Jodkalium zufügten. Unter Jodausscheidung wurde nun das überschüssige Permanganat zersetzt, und aus der, durch Titration mit Natriumthiosulfat ermittelten Jodmenge der Verbrauch an Permanganat bestimmt. Die auf diese Art gefundenen Sauerstoffmengen erwiesen sich aber nach den Angaben von SCHRÖDER als zu gering.

Das Wasser schließlichs wurde direkt oder indirekt bestimmt.

Im letzteren Falle ergibt sich der Wassergehalt aus der Differenz der anderen gefundenen Körper von der angewandten Substanz.

Zur direkten Bestimmung wurde der zu untersuchende Körper in ein Porzellanschiffchen eingewogen und in einer Glasröhre, durch die ein getrockneter Luftstrom langsam hindurchstrich, geglüht.

Das entweichende Wasser wurde in vorgelegten Chlorcalciumröhren aufgefangen und gewogen.

### Experimenteller Teil.

Ausgehend von der Erfahrung, daß die Überschwefelsäure und ihre Salze sich als Oxydationsmittel vortrefflich bewährt haben und

<sup>1</sup> Inaugural-Dissertation Berlin 1888, 24.

<sup>2</sup> Inaugural-Dissertation Berlin 1889, 50.

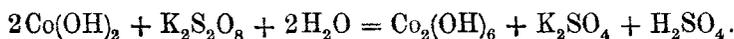
von der Thatsache, daß Manganoxydulsalze durch überschwefelsaure Salze in Mangansuperoxyd übergehen, wurde die Einwirkung derselben auf Kobaltverbindungen untersucht.<sup>1</sup>

### 1. Kaliumpersulfat.

Es wurde zu diesem Behufe reinstes Kobaltsulfat  $\text{CoSO}_4 + 7\text{aq}$  mit einer starken Kalilauge versetzt und der erhaltene Niederschlag, nach Zufügung einer Lösung von überschüssigem Kaliumpersulfat, mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

Der ursprünglich rosenrote Niederschlag nimmt beim Zugießen der Persulfatlösung fast augenblicklich eine tief dunkelbraune Farbe an, wobei ein lebhaftes Aufbrausen beobachtet werden konnte. Das Kaliumpersulfat wird zersetzt und der frei werdende Sauerstoff oxydiert das vorhandene Kobaltoxydul. Hierbei ist es von Wichtigkeit, daß die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt, weshalb ein Überschuß an Kalilauge verwendet wird. Derselbe muß sowohl die Säure des ursprünglich verwendeten Kobaltsalzes als auch die aus dem Persulfat sich bildende Schwefelsäure neutralisieren, da dieselbe sonst wieder lösend auf das gebildete Kobaltoxyd einwirken würde.

Der Vorgang, der bei der Oxydation stattfindet, entspricht der folgenden Gleichung:



Nach vier- bis fünfstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Niederschlag absitzen gelassen, im Becherglase durch Dekantieren mit heißem oder kaltem Wasser gewaschen, bis sich im Waschwasser und im Niederschlag selbst keine Schwefelsäure mehr nachweisen liefs, eine Arbeit, die recht langwierig ist, da die Schwefelsäure vom Niederschlag fest zurückgehalten wird.

Die schwarzbraune Masse wurde nun abgesogen, auf Thonplatten gebracht, um daselbst zu trocknen. Hierauf wurde die lufttrockene Substanz zerrieben und das dunkelbraune Pulver analysiert.

Es wurde eine Reihe von Oxydationen mit verschiedenen Mengen von Kaliumpersulfat vorgenommen.

1. 10 g Kobaltsulfat wurden mit überschüssigem KHO versetzt und in die heiße Flüssigkeit eine Lösung von ungefähr 20 g

<sup>1</sup> Vergl. MAWROW, *Z. anorg. Chem.* 24, 263.

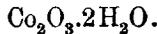
$K_2S_2O_8$ <sup>1</sup> in etwa 400 ccm Wasser, ebenfalls heifs, zugefügt. Die Analyse der getrockneten Substanz gab:

0.2421 g angew. Substanz	entw. 0.28218 g J,	0.01783 g O,	7.364 % O
0.2167 g „ „ „	0.24952 g J,	0.01577 g O,	7.462 „ O
			Mittel: 7.41 % O
0.2167 g angew. Substanz	enthielten 0.1267 g Co,	58.46 % Co	elektrolytisch
0.2184 g „ „ „	0.276 g Co,	58.42 „ Co	im H-Strom geglüht
			Mittel: 58.44 % Co
0.2184 g „ „ „	0.0393 g H <sub>2</sub> O,	18 % H <sub>2</sub> O.	

Die an das Kobalt als Oxydul gebundene Sauerstoffmenge beträgt 15.847 %.<sup>2</sup> Als atomistisches Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff ergibt sich:

$$1 : 1.45$$

und es entspricht der analysierte Körper der Formel:



	Gefunden:	Berechnet:
Co	58.44 %	58.42 %
O	23.26 „	23.76 „
H <sub>2</sub> O	18.00 „	17.82 „
	<u>99.70 %</u>	<u>100.00 %</u>

2. 10 g Kobaltsulfat wie sub 1. behandelt und mit 20 g  $K_2S_2O_8$  oxydiert. — Es ergab sich folgendes Resultat:

0.2246 g angew. Substanz	entw. 0.27647 g J,	0.01747 g O,	7.777 % O
0.2352 g „ „ „	0.28896 g J,	0.01876 g O,	7.763 „ O
			Mittel: 7.77 % O
0.2352 g angew. Substanz	enthielten 0.1429 g Co,	60.75 % Co	elektrolytisch
0.2142 g „ „ „	0.1296 g Co,	60.50 „ Co	„
0.1860 g „ „ „	0.1121 g Co,	60.40 „ Co	im H-Strom geglüht
			Mittel: 60.55 % Co
0.2194 g „ „ „	0.0330 g H <sub>2</sub> O,	15.05 % H <sub>2</sub> O.	

Die an das Kobalt als Oxydul gebundene Sauerstoffmenge beträgt 16.42 %.

<sup>1</sup> Das käufliche Kaliumpersulfat enthält meist etwas Bleisulfat bezw. Bleisuperoxyd beigemischt, welche Verunreinigungen von den, bei der Herstellung verwendeten Bleielektroden, herrühren. Es wurde daher das Kaliumsulfat in heissem Wasser gelöst und möglichst schnell über Asbest filtriert, so dafs eine ganz klare Lösung resultierte.

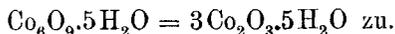
<sup>2</sup> Berechnet aus der Kobaltmenge von 58.44 %

$$59 : 58.44 = 16 : x.$$

Das atomistische Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff ergibt:

$$1 : 1.47,$$

und es kommt diesem Körper die Formel:



	Gefunden:	Berechnet:
Co	60.55 %	60.21 %
O	24.19 „	24.49 „
H <sub>2</sub> O	15.04 „	15.30 „
	<u>99.78 %</u>	<u>100.00 %</u>

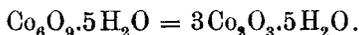
3. Da die beiden Analysen zu zwei bezüglich des Wassergehaltes verschieden zusammengesetzten Körpern führten, wurde das Produkt nochmals unter denselben Bedingungen wie oben hergestellt, und es ergab sich hierbei folgendes:

0.2964 g angew. Substanz entw.	0.37754 g J,	0.02386 g O,	8.05 % O
0.4031 g „ „ „	0.51255 g J,	0.03239 g O,	8.015 „ O
			Mittel: 8.03 % O
0.2964 g angew. Substanz enthielten	0.1790 g Co,	60.40 % Co	elektrolytisch
0.2866 g „ „ „	0.1730 g Co,	60.36 „ Co	„
0.3848 g „ „ „	0.2825 g Co,	60.31 „ Co	im H-Strom geglüht
			Mittel: 60.36 % Co
0.4684 g „ „ „	0.0712 g H <sub>2</sub> O,	15.20 % H <sub>2</sub> O.	

Die an das Kobalt als Oxydul gebundene Sauerstoffmenge beträgt 16.37 %, das atomistische Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff ist:

$$1 : 1.49,$$

und es paßt auf den Körper abermals die Formel:



	Gefunden:	Berechnet:
Co	60.36 %	60.21 %
O	24.40 „	24.49 „
H <sub>2</sub> O	15.20 „	15.30 „
	<u>99.96 %</u>	<u>100.00 %</u>

4. In 200 ccm Wasser wurden 10 g Kobaltsulfat mit 20 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in der Hitze oxydiert, nachdem vorher wie in den anderen Versuchen ebenfalls eine Fällung mit Ätzkali vorgenommen war.

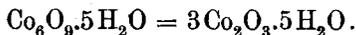
0.4810 g angew. Substanz entw.	0.60676 g J,	0.03825 g O,	7.954 % O
0.3066 g „ „ „	0.38890 g J,	0.02453 g O,	8.00 „ O
			Mittel: 7.98 % O
0.3074 g angew. Substanz enthielten	0.1688 g Co,	59.97 % Co	elektrolytisch
0.3807 g „ „ „	0.2297 g Co,	60.33 „ Co	„
0.3576 g „ „ „	0.2158 g Co,	60.35 „ Co	im H-Strom geglüht
			Mittel: 60.21 % Co

Der Wassergehalt wurde aus der Differenz 15.44 % H<sub>2</sub>O berechnet.

Die an das Kobalt als Oxydul gebundene Sauerstoffmenge beträgt 16.33 %. Das atomistische Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff ist:

$$1 : 1.52,$$

und es ergibt sich daher die Formel:



Gefunden:	Berechnet:
Co 60.21 %	60.21 %
O 24.35 „	24.49 „
H <sub>2</sub> O 15.44 „	15.30 „
<u>100.00 %</u>	<u>100.00 %</u>

5. Es wurden 15 g Kobaltsulfat mit Kalilauge ausgefällt und mit 45 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, also mit der dreifachen Menge behandelt. Das erhaltene Produkt zeigte der äußeren Beschaffenheit nach keinen wesentlichen Unterschied von den früher erhaltenen Körpern, und gab bei der Analyse:

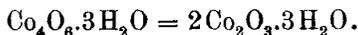
0.5216 g angew. Substanz entw.	0.6658 g J,	0.04208 g O,	8.067 % O
0.3442 g „ „ „	0.4409 g J,	0.02786 g O,	8.095 „ O
			Mittel: 8.08 % O
0.3442 g angew. Substanz enthielten	0.2103 g Co,	61.098 % Co	elektrolytisch
0.3358 g „ „ „	0.2053 g Co,	61.13 „ Co	„
			Mittel: 61.11 % Co

Der Wassergehalt wurde aus der Differenz 14.24 % H<sub>2</sub>O berechnet. Die an das Kobalt als Oxydul gebundene Sauerstoffmenge beträgt 16.57 %.

Das atomistische Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff ist:

$$1 : 1.49,$$

und es ergibt sich daraus die Formel:



Gefunden:	Berechnet:
Co 61.11 %	61.14 %
O 24.65 „	24.87 „
H <sub>2</sub> O 14.24 „	13.99 „
100.00 %	100.00 %

6. Zur Oxydation von 10 g Kobaltsulfat wurden 30 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> verwendet. Der resultierende Körper zeigte wieder die gleiche Beschaffenheit wie die vorigen.

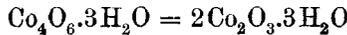
Bei der Analyse wurde gefunden:

0.5829 g angew. Substanz entw.	0.7662 g J, 0.04841 g O, 8.307 % O
0.3100 g „ „ „	0.4087 g J, 0.02573 g O, 8.30 „ O
	Mittel: 8.3 % O
0.2580 g angew. Substanz enthielten	0.1580 g Co, 61.24 % Co elektrolytisch
0.3072 g „ „ „	0.1884 g Co, 61.32 „ Co „
0.2838 g „ „ „	0.1740 g Co, 61.31 „ Co im H-Strom geglüht
	Mittel: 61.29 % Co
0.3889 g „ „ „	0.0546 g H <sub>2</sub> O, 14.04 % H <sub>2</sub> O.

Die an das Kobalt als Oxydul gebundene Sauerstoffmenge beträgt 16.62 %. Das atomistische Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff ist

$$1 : 1.5,$$

und ist dem Körper die Formel:



zuzuschreiben.

Gefunden:	Berechnet:
Co 61.29 %	61.14 %
O 24.92 „	24.87 „
H <sub>2</sub> O 14.04 „	13.99 „
100.25 %	100.00 %

7. 10 g Kobaltsulfat wurden in wenig Wasser gelöst und hierauf mit 200 ccm einer ganz gesättigten Lösung von K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (ca. 40 g) versetzt.

Die Analyse ergab:

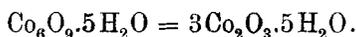
0.3396 g angew. Substanz entw.	0.42717 g J, 0.02694 g O, 7.93 % O
0.3494 g „ „ „	0.43990 g J, 0.0277 g O, 7.94 „ O
	Mittel: 7.94 % O
0.3494 g angew. Substanz enthielten	0.2112 g Co, 60.446 % Co elektrolytisch
0.3396 g „ „ „	0.2018 g Co, 59.86 „ Co „
0.2810 g „ „ „	0.1691 g Co, 60.18 „ Co im H-Strom geglüht
0.4098 g „ „ „	0.2442 g Co, 59.90 „ Co „
	Mittel: 60.11 % Co

Der Wassergehalt wurde aus der Differenz 15.65 % H<sub>2</sub>O berechnet.

Die an das Kobalt als Oxydul gebundene Sauerstoffmenge beträgt 16.30 %. Das atomistische Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff ist:

$$1 : 1.49.$$

Die Formel dieses Körpers ist:



	Gefunden:	Berechnet:
Co	60.11 %	60.21 %
O	24.24 „	24.49 „
H <sub>2</sub> O	15.65 „	15.30 „
	100.00 %	100.00 %

Die bei der Oxydation von Kobaltsulfat mit Kaliumpersulfat erhaltenen Resultate sind in der nachstehenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Spalte 1 enthält die verwendete Menge von Kobaltsulfat in Gramm, Spalte 2 die zur Oxydation angewendete Menge von K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Spalte 3, 4, 5 die Analyse des erhaltenen Produktes, Spalte 6 das atomistische Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff (Co = 10 Spalte 7 die der Zusammensetzung entsprechende Formel.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
	CoSO <sub>4</sub> + 7 aq	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Co %	O %	H <sub>2</sub> O %	Co : O Co = 10	Formel
1	10	20	58.44	23.26	18.00	14.50	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O
2	10	20	60.55	24.14	15.04	14.70	3 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O
3	10	20	60.36	24.40	15.20	14.90	3 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O
4	10	20	60.21	24.35	15.44	15.20	3 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O
5	15	45	61.11	24.65	14.24	14.90	2 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O
6	10	30	61.29	24.92	14.04	15.00	2 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O
7	10	40	60.11	24.24	15.65	14.90	3 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O

## 2. Ammoniumpersulfat.

Ähnlich wie in den vorigen Versuchen mit Kaliumpersulfat oxydiert wurde, ist auch die Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Kobaltsalze untersucht worden. Zu diesem Behufe wurde CoSO<sub>4</sub> · 7 aq mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> behandelt, und zwar sowohl in saurer, als auch in ammoniakalischer Lösung.

### A) Sauere Lösung.

1. 10 g Kobaltsulfat wurden in ungefähr 250 ccm Wasser in einem Becherglase gelöst und auf 80—90° erhitzt. — In diese warme Lösung wurden allmählich 20 g  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  in festem Zustande eingetragen. Unter bedeutender Gasentwicklung und starkem Aufschäumen ging nun die Reaktion vor sich.

Die ursprünglich schön rote Lösung von Kobaltsulfat erhielt bald eine mehr schmutzig-rote Färbung und nach längerem Kochen schied sich ein dunkler Niederschlag aus. Noch drei bis vier Stunden wurde die Lösung in der Wärme stehen gelassen, das erhaltene Produkt durch Dekantieren mit heißem Wasser gewaschen, bis sich im Waschwasser mit Ammoniumsulfhydrat kein Kobalt, und mit Bariumchlorid keine Schwefelsäure mehr nachweisen liefs. — Bei diesen Versuchen ist es niemals gelungen, das gesamte Kobalt der Lösung zu fällen, sondern die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendiert war, zeigte noch immer eine deutliche Rotfärbung.

Da es sich hier nur um die Bestimmung der Oxydationsstufe des Kobalts handelte, wurde von einer Gesamtanalyse des Körpers abgesehen und nur das Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff ermittelt. — Es war somit unnötig, den Körper erst zu trocknen, sondern der noch feuchte, dunkelbraune Niederschlag wurde direkt der Analyse unterworfen, indem in derselben Partie, in der die Bestimmung des überschüssigen Sauerstoffes vorgenommen, auch der Gehalt an Kobalt ermittelt wurde.

Zur Titration des bei der Sauerstoffbestimmung frei gewordenen Jods wurde eine Natriumthiosulfatlösung verwendet, von der 1 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.01244712 g J entsprach.

Es ergab sich beim Titrieren ein Verbrauch von 25.4 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , somit wurden entwickelt 0.31566 g J, was einem Sauerstoffgehalt entspricht von 0.019934 g O.

In derselben Partie wurden gefunden 0.1530 g Co.

Der an diese Kobaltmenge als Oxydul gebundene Sauerstoff beträgt 0.04149 g O.

Der analysierte Körper enthält also:

Co	0.1530 g	71.36 %
O	0.0614 g	28.64 „
Angew. Substanz:	0.2144 g	

$$\text{Co} : \text{O} = 1 : 1.48.$$

2. Es wurden 10 g Kobaltsulfat in ungefähr 250 ccm Wasser gelöst und zum Oxydieren etwa 30 g  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  verwendet. Im übrigen wurden dieselben Verhältnisse eingehalten wie im vorigen Falle, und der Körper auch auf gleiche Weise analysiert:

a) Zum Titrieren wurden verbraucht:

	43.62 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
entsprechend	0.54294 g J,
oder	0.034235 g O.

In derselben Partie wurden gefunden 0.2564 g Co.

Der Körper enthält also:

Co	0.2564 g	71.19 %
O disp.	0.0342 g	} 28.81 %
O berechnet	0.0695 g	
Angew. Substanz: 0.3601 g		

Co : O = 1 : 1.49.

b) Eine zweite Analyse desselben Körpers ergab:

Zum Titrieren wurden verbraucht:

	30.85 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
entsprechend	0.38399 g J
oder	0.024215 g O.

Der Körper enthält also:

Co	0.1784 g	71.07 %
O disp.	0.024215 g	} 28.93 %
O berechnet	0.04838 g	
Angew. Substanz: 0.2510 g		

Co : O = 1 : 1.5.

Aus den angeführten Analysen ergibt sich, daß die erhaltenen Produkte Kobaltoxyd  $\text{Co}_2\text{O}_3$  sind, das als ein Hydrat vorliegt. — Nimmt man auf den Wassergehalt keine Rücksicht und betrachtet nur die Substanz an sich, also das  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , so erhält man als Mittel der obigen Analysen

	Gefunden:	Berechnet:
Co	71.20 %	71.08 %
O	28.80 „	28.92 „

### B) Ammoniakalische Lösung.

10 g Kobaltsulfat wurden mit etwas Ammoniumsulfat versetzt und dann Ammoniak so lange zugegeben, bis sich der anfänglich

gebildete Niederschlag zu einer braunroten Flüssigkeit gelöst hatte. Dieselbe wurde auf 80—90° erwärmt und darauf eine Lösung von 20 g Ammoniumpersulfat in Wasser zugegeben. Das Gesamtvolumen der Flüssigkeit betrug ungefähr 250 ccm. Nach längerem Kochen schied sich ein dunkelfarbiger Niederschlag aus, der durch Dekantieren gewaschen und hierauf filtriert wurde. Derselbe hatte die gleiche Beschaffenheit wie der Körper sub A) und wurde auch auf dieselbe Art und Weise, ohne vorher getrocknet zu werden, analysiert.

Die Menge des so gebildeten Niederschlages war auch diesmal im Verhältnis zum angewendeten Kobaltsalz ziemlich gering; das meiste Kobalt blieb in Lösung.

Die Analyse ergab:

Zum Titrieren wurden verbraucht:

	28.53 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
entsprechend	0.35511 g J
oder	0.02239 g O.

Der Körper enthält:

Co	0.1587 g	70.78 %
O disp.	0.0224 g	} 29.22 %
O berechnet	0.0431 g	
Angew. Substanz:		0.2242 g

$$\text{Co} : \text{O} = 1 : 1.52.$$

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß Kobaltoxydsalze durch Persulfate in der Hitze wohl oxydiert werden, doch geht die Oxydation nicht so weit wie beim Mangan, das mit Persulfaten behandelt Mangansuperoxyd giebt, sondern das Kobaltoxydul geht nur in Kobaltoxyd über. — Es ist dabei gleichgültig, ob man Kalium- oder Ammoniumpersulfat als Oxydationsmittel verwendet und auch ohne Einfluss, ob die Oxydation in saurer oder alkalischer Lösung vorgenommen wird. Ebenso wenig wird die Höhe der Oxydation bedingt durch die Menge des angewendeten Persulfates und durch die Konzentration der Lösungen.

Die Ausbeute an Kobaltoxyd ist recht gering; will man dieselbe noch erhöhen, so ist es erforderlich, das Kobaltsalz zuvor mit Ätzkali zu fällen und erst diesen Niederschlag weiter mit Persulfat zu behandeln.

Dennoch ist es schwierig, selbst bei möglichst genauer Einhaltung derselben Versuchsbedingungen, immer wieder Körper mit gleichem Wassergehalt zu erzielen, da geringe Änderungen in der Temperatur,

Konzentration u. s. w. bereits Einfluss auf die sich bildenden Hydrate haben; die resultierenden Produkte variieren sogar nicht unerheblich in Bezug auf den Wassergehalt.

Letzterer wird selbstverständlich auch durch die Art des Trocknens wesentlich beeinflusst, und es dauert wochenlang, wenn der Körper vollkommen lufttrocken erhalten werden soll.

So wurde ein Teil des mit Kaliumpersulfat erhaltenen Produktes Nr. 3 im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und zeigte binnen 9 Tagen folgende Gewichtsveränderungen:

1. Tag . . . . .	0.7998 g
2. „ . . . . .	0.7552 g
3. „ . . . . .	0.7508 g
4. „ . . . . .	0.7504 g
5. „ . . . . .	0.7500 g
6. „ . . . . .	0.7458 g
7. „ . . . . .	0.7439 g
8. „ . . . . .	0.7439 g
9. „ . . . . .	0.7440 g

Es erscheint also der Körper nach ungefähr einer Woche gewichtskonstant, und wurde er nun in bekannter Weise analysiert.

0.4847 g angew. Substanz entw.	0.62014 g J,	0.039107 g O,	8.068 % O
0.2647 g „ „ „	0.33620 g J,	0.021207 g O,	8.012 „ O
			Mittel: 8.04 % O
0.4847 g „ „	enthielten	0.2976 g Co,	61.39 % Co.

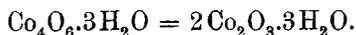
Der Wassergehalt wurde aus der Differenz 13.93 % H<sub>2</sub>O berechnet.

Die an das Kobalt als Oxydul gebundene Sauerstoffmenge beträgt 16.64 %.

Der Körper hatte also folgende Zusammensetzung:

	vor	nach
	dem Trocknen im Exsiccator:	
Co	60.36 %	61.39 %
O	24.40 „	24.68 „
H <sub>2</sub> O	15.20 „	13.93 „
	<u>99.96 %</u>	<u>100.00 %</u>

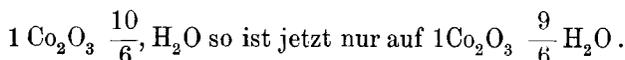
Pafste auf dieses Produkt früher die Formel 3Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O, so ergibt sich nach dem Trocknen:



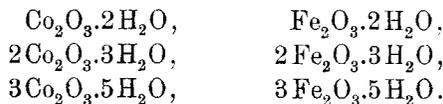
Das atomistische Verhältniß zwischen Kobalt und Sauerstoff ist nach wie vor dasselbe:

$$1 : 1.49;$$

dagegen hat der Körper Wasser verloren; — kamen früher auf



Übrigens zeigen die Eisenhydroxyde ein ganz ähnliches Verhalten, und es finden sich beim Eisen ganz analog zusammengesetzte Verbindungen, wie sie hier beim Kobalt gefunden worden sind:



Die verschiedensten Eisenoxydhydrate finden sich verbreitet in der Natur vor, theils als selbständige Mineralien, theils anderen Mineralien beigemischt. Die Eisenoxydhydrate verändern, je nach der beim Fällen herrschenden Temperatur oder dadurch, daß man sie nach der Fällung noch unter Wasser aufbewahrt, erhitzt oder erkalten läßt, ihren Wassergehalt.

Auf diese Hydratverhältnisse soll jedoch nicht weiter eingegangen werden, da es sich hier nur um die Oxydationsstufen des Kobalts handelt.

### Oxydation mit Chlor und mit unterchlorigsaurem Alkali.

Nach früher erwähnten Angaben<sup>1</sup> bildet sich gewässertes Kobaltoxyd, wenn in eine wässrige Suspension von Kobaltoxydulhydrat Chlorgas eingeleitet wird, oder auch beim Fällen einer Kobaltsalzlösung mit Chlorkalk oder Natriumhypochlorit.

TH. BAYLEY<sup>2</sup> fand jedoch, daß durch die erwähnten Fällungsmittel Oxyde entstehen, die reicher an Sauerstoff sind als das  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , und er giebt für dieselben die Formel  $\text{Co}_3\text{O}_5$  an. Beim Kochen verliert dieses  $\text{Co}_3\text{O}_5$  etwas Sauerstoff und geht in den Körper  $\text{Co}_{12}\text{O}_{19}$  über.

Auch FISCHER<sup>3</sup> fand, daß die auf diesem Wege erhaltenen

<sup>1</sup> Vergl. S. 82.

<sup>2</sup> Vergl. S. 86.

<sup>3</sup> Vergl. S. 86.

Produkte sauerstoffreicher als  $\text{Co}_2\text{O}_3$  sind, was ebenfalls GEORG SCHRÖDER bestätigt, der sich übrigens eng an die Behauptungen BAYLAY'S anschließt. CARNOT giebt für die mit unterchlorigsauren Alkalien erhaltenen Oxyde die Formel  $\text{Co}_{10}\text{O}_{16}$ <sup>1</sup> an. Sowohl die mit Chlorgas, als auch die mit Hypochlorit erhaltenen Oxyde sollen in folgendem behandelt werden.

a) Oydation mit Chlorgas.

Die Ausführung des Versuches erfolgte folgendermaßen:

5 g Kobaltsulfat wurden in etwa 150 ccm Wasser gelöst und mit 100 ccm Kalilauge, enthaltend ca. 10 g festes Ätzkali, gefällt.

Die dem blauen Niederschlag von Kobaltoxydulhydrat suspendiert enthaltene Flüssigkeit befand sich in einem schmalen, cylindrischen Gefäß, das in einem Wasserbade stand, und wurde darin auf 30—40° erwärmt. In diese Suspension wurde nun Chlorgas eingeleitet, das in einem KIPP'schen Apparat aus Chlorkalkwürfeln entwickelt und durch Kupfersulfat gereinigt wurde.

Sofort bei Eintritt der ersten Chlorblasen trat eine Verfärbung in Braun ein, die bei längerem Einleiten immer intensiver wurde. Nachdem die Flüssigkeit deutlich nach Chlor roch, wurde das Einleiten von Chlorgas unterbrochen, der Niederschlag absitzen gelassen und durch Dekantieren mit Wasser so lange gewaschen, bis im Waschwasser mit Silbernitrat keine Trübung mehr wahrgenommen werden konnte. Hierauf wurde das Produkt filtriert und auf Thonplatten getrocknet. Die Analyse des resultierenden dunkelbraunen Pulvers lieferte folgende Ergebnisse:

0.2956 g angew. Substanz entw.	0.3757 g J,	0.02369 g O,	8.014 % O
0.2482 g „ „ „	0.31811 g J,	0.02006 g O,	8.08 „ O
			Mittel: 8.05 % O

0.2956 g angew. Substanz enthielten	0.1821 g Co,	61.61 % Co	elektrolytisch
0.2482 g „ „ „	0.1535 g Co,	61.84 „ Co	„
			Mittel: 61.725 % Co

Der Wassergehalt wurde aus der Differenz 13.48 %  $\text{H}_2\text{O}$  berechnet.

Die an das Kobalt als Oxydul gebundene Sauerstoffmenge beträgt 16.74 % O.

<sup>1</sup> Dieses Verhältnis entspricht übrigens sehr annähernd der BAYLEY'schen Formel  $\text{Co}_{12}\text{O}_{19}$ .

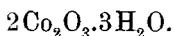
Der Körper enthält somit:

Gefunden:	Berechnet:
Co 61.725 %	61.14 %
O 24.79 „	24.87 „
H <sub>2</sub> O 13.48 „	13.99 „
100.00 %	100.00 %

und daraus ergibt sich das Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff zu

$$1 : 1.48,$$

annähernd der Formel entsprechend:



Wird auf den Wassergehalt keine Rücksicht genommen, und nur die feste Substanz in Rechnung gezogen, so erhält man folgende Daten:

I.		
Co	0.1821 g	71.36 %
O disp.	0.0237 g	} 28.64 %
O berechnet	0.0494 g	
Angew. Substanz:		0.2552 g

II.		
Co	0.1535 g	71.33 %
O disp.	0.0201 g	} 28.67 %
O berechnet	0.0416 g	
Angew. Substanz:		0.2152 g

Es wurde der eben beschriebene Versuch nochmals wiederholt, nur mit dem Unterschiede, daß die Fällungsflüssigkeit diesmal 20 g Ätzkali enthielt und das Chlor in der Kälte eingeleitet wurde.

Das erhaltene Produkt hatte dasselbe Aussehen wie oben und zeigte folgende Zusammensetzung:

0.3461 g angew. Substanz entw.	0.4200 g J,	0.0267 g O, 7.71 % O
0.2021 g „ „ „	0.2452 g J,	0.01535 g O, 7.60 „ O
		Mittel: 7.66 % O
0.3461 g angew. Substanz enthielten	0.2035 g Co,	58.80 % Co elektrolytisch
0.2021 g „ „ „	0.1190 g Co,	58.88 „ Co „
		Mittel: 58.84 % Co

Der Wassergehalt wurde aus der Differenz 17.54 % H<sub>2</sub>O berechnet.

Die an das Kobalt als Oxydul gebundene Sauerstoffmenge beträgt 15.96 %.

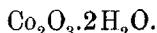
Der Körper enthält somit:

Gefunden:	Berechnet:
Co 58.84 %	58.42 %
O 23.62 „	23.76 „
H <sub>2</sub> O 17.54 „	17.82 „
100.00 %	100.00 %

Das Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff ist:

$$1 : 1.48,$$

und entspricht demnach das Produkt sehr annähernd der Formel:



Wird der Wassergehalt wieder aus der Rechnung ausgeschlossen, so ergibt sich:

III.		
Co	0.2035 g	71.30 %
O disp.	0.0267 g	} 28.70 %
O berechnet	0.0552 g	
Angew. Substanz:	0.2854 g	

IV.		
Co	0.1190 g	71.43 %
O disp.	0.0153 g	} 28.57 %
O berechnet	0.0323 g	
Angew. Substanz:	0.1666 g	

Aus den angeführten 4 Analysen ergibt sich:

Im Mittel:	Berechnet für Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :
Co 71.35 %	71.08 %
O 28.65 „	28.92 „

Der Körper ist somit ein Kobaltoxyd von der Formel Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das je nach den verschiedenen Umständen mit verschiedenem, nicht konstantem Wassergehalt vorliegt.

#### b) Oxydation mit Natriumhypochlorit.

Die Oxydation mit unterchlorigsaurem Alkali geschah in folgender Weise: Zu einer verdünnten Auflösung von Kobaltsulfat wurde ein Überschufs einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron mit Ätznatron zugefügt. Es fiel sofort unter lebhafter Sauerstoffentwicklung ein massiger, schwerer, schwarzer Niederschlag aus. Nach dieser sowohl in der Kälte als auch in der Wärme vorgenommenen

Fällung wurde der Niederschlag kürzere oder längere Zeit mit der Fällungsflüssigkeit stehen gelassen und hierauf mit Wasser so lange durch Dekantieren gewaschen, bis bei einer Prüfung mit Silbernitrat keine Chlorreaktion mehr auftrat.

Der Niederschlag wurde nicht getrocknet analysiert, und die Bestimmung des überschüssigen Sauerstoffes und des Kobalts in derselben Partie vorgenommen.

1. Es wurde ungefähr 1 g Kobaltsulfat mit einem Überschuss von Eau de Javelle in der Kälte versetzt und der Niederschlag sofort gewaschen, filtriert und analysiert.

Zum Titrieren wurden verbraucht:

43.20 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
entsprechend 0.5335 g J  
oder 0.0336 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.21086 g	69.89 %
O disp.	0.03363 g	} 30.11 %
O berechnet	0.05719 g	
Angew. Substanz: 0.30168 g		

Co : O = 1 : 1.59.

2. Der mit Natriumhypochlorit erhaltene Niederschlag wurde etwa vier Stunden mit der Fällungsflüssigkeit stehen gelassen und erst dann weiter verarbeitet.

Zum Titrieren wurden verbraucht:

62.75 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
entsprechend 0.77496 g J  
oder 0.04886 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.3037 g	69.82 %
O disp.	0.04886 g	} 30.18 %
O berechnet	0.08236 g	
Angew. Substanz: 0.43492 g		

Co : O = 1 : 1.59.

3. Der in der Kälte gefällte Niederschlag wurde drei Tage mit der Fällungsflüssigkeit stehen gelassen und erst dann analysiert.

Zur Titration wurden verbraucht:

38.30 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
entsprechend 0.4730 g J  
oder 0.02982 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.1971 g	70.66 %
O disp.	0.0298 g	} 29.34 %
O berechnet	0.05345 g	
Angew. Substanz: 0.2803 g		

$$\text{Co} : \text{O} = 1 : 1.56.$$

4. Die Fällung geschah in der Hitze bei ungefähr 70° und der erhaltene Niederschlag blieb nur kurze Zeit auf dem Wasserbade mit der Fällungsflüssigkeit stehen. — Das äußere Aussehen des Niederschlages war dasselbe wie bei der Fällung in der Kälte, doch ballte er sich mehr zusammen.

Zum Titrieren wurden verbraucht:

	82.56 ccm Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
entsprechend	1.0196 g J
oder	0.06429 g O

Es ergibt sich:

Co	0.39325 g	69.70 %
O disp.	0.06429 g	} 30.30 %
O berechnet	0.10665 g	
Angew. Substanz: 0.56419 g		

$$\text{Co} : \text{O} = 1 : 1.60.$$

5. Der in der Hitze gefällte Niederschlag wurde noch vier Stunden auf dem kochenden Wasserbade erwärmt und erst dann nach dem Waschen und Filtrieren analysiert.

Zur Titration wurden verbraucht:

	46.04 ccm Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
entsprechend	0.56859 g J
oder	0.03585 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.22874 g	70.03 %
O disp.	0.03585 g	} 29.97 %
O berechnet	0.06203 g	
Angew. Substanz: 0.32662 g		

$$\text{Co} : \text{O} = 1 : 1.58.$$

6. Der in der Hitze gefällte Niederschlag wurde acht Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade mit der Fällungsflüssigkeit erhitzt und dann wie oben behandelt.

Zum Titrieren wurden verbraucht:

	40.80 ccm Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
entsprechend	0.50388 g J
oder	0.03177 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.21086 g	70.33 %	
O disp.	0.03177 g	} 29.67 %	}
O berechnet	0.05718 g		
Angew. Substanz:		0.29981 g	

$$\text{Co : O} = 1 : 1.56.$$

7. Es wurde der Versuch Nr. 6 wiederholt, also der gefällte Niederschlag acht Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade erwärmt.

Zum Titrieren wurden verbraucht:

	40.60 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
entsprechend	0.50141 g J
oder	0.03161 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.21086 g	70.36 %	
O disp.	0.03161 g	} 29.64 %	}
O berechnet	0.05718 g		
Angew. Substanz:		0.29965 g	

$$\text{Co : O} = 1 : 1.55.$$

### Übersicht.

	Nr.	Zeit	Co %	O %	Co : O Co = 10	
In der Wärme	}	1	—	69.89	30.11	15.90
		2	4 Stunden	69.82	30.18	15.90
		3	3 Tage	70.66	29.34	15.60
In der Kälte	}	4	—	69.70	30.30	16.00
		5	4 Stunden	70.03	29.97	15.80
		6	8 „	70.33	29.67	15.60
Im Mittel:			70.07	29.93	15.75	

Aus den angeführten Daten ist sofort zu ersehen, daß bei der Anwendung von unterchlorigsaurem Alkali als Oxydationsmittel von Kobaltsalzen Produkte entstehen, deren Sauerstoffgehalt höher ist, als dem gewöhnlichen  $\text{Co}_2\text{O}_3$  entspricht.

Konstante Resultate und ein unverändertes Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff hat die Analyse indessen nicht ergeben, sondern es geht der Sauerstoffgehalt des Körpers allmählich zurück, wenn man den Niederschlag mit der Fällungsflüssigkeit längere Zeit

stehen läßt oder einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. — Als Mittelwert für das Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff habe ich gefunden 10:15.75, während sich in einzelnen Fällen sogar 10:16.00 ergab, zu welchem Resultat auch CARNOT<sup>1</sup> gelangte.

Aus der folgenden Tabelle ist zu ersehen, wie sich die von mir gefundenen mittleren Analysenresultate zu den entsprechenden Werten von  $\text{Co}_2\text{O}_3$  und  $\text{Co}_{12}\text{O}_{19}$  verhalten.

	Co %	O %	Co : O Co = 10
$\text{Co}_2\text{O}_3$	71.08	28.92	15.00
$\text{Co}_{12}\text{O}_{19}$	69.96	30.04	15.80
Gefunden	70.07	29.93	15.75

Es könnte demnach auch hier die Formel  $\text{Co}_{12}\text{O}_{19}$  aufgestellt werden, doch glaube ich nicht, daß es ein Kobaltoxyd von so komplizierter Zusammensetzung giebt, vielmehr bin ich der Ansicht, daß sich zuerst ein höheres Kobaltoxyd, vielleicht sogar das Superoxyd  $\text{CoO}_2$  bildet, das aber äußerst unbeständig ist und seinen Sauerstoff zum Teil sofort abgiebt, um sich schliesslich dem beständigen  $\text{Co}_2\text{O}_3$  zu nähern; ein derartiges Produkt, das noch etwas mehr Sauerstoff enthält, als dem Oxyde  $\text{Co}_2\text{O}_3$  entspricht, ist der vorliegende Körper.

### Oxydation mit Jod.

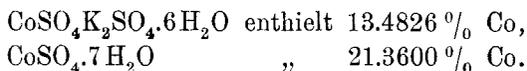
Die mit Jod und Alkali aus Kobaltsalzlösungen entstehenden schwarzen Niederschläge wurden zuerst für Kobaltoxyd  $\text{Co}_2\text{O}_3$  gehalten; doch zeigte es sich bei eingehender Untersuchung, daß — ebenso wie bei der Fällung mit Natriumhypochlorit — auch diese Niederschläge reicher an Sauerstoff sind. CARNOT fand, daß bei Anwendung von Jod als Oxydationsmittel der ausfallende Niederschlag in seiner Zusammensetzung der Formel  $\text{Co}_{10}\text{O}_{16.25}$  entspreche, also etwas mehr Sauerstoff enthalte, als bei der Anwendung von unterchlorig- oder unterbromigsurem Alkali. Auch G. VORTMANN<sup>2</sup> hat sich mit der Untersuchung der mit Jod oxydierten Kobaltoxyde befaßt und ist zur Erkenntnis gelangt, daß sich dieselben oft dem  $\text{CoO}_2$  so nähern, daß mit einiger Sicherheit auf die Existenz dieses Superoxydes geschlossen werden kann.

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

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 2744.

Anschließend an die VORTMANN'sche Arbeit wurde eine Reihe von Oxydationen mit Jod vorgenommen.

Als Kobaltsalz diente ein Kobaltkaliumsulfat, teilweise auch ein Kobaltsulfat von genau bekanntem Gehalt an metallischem Kobalt:



Die eingewogene Menge des Kobaltsalzes wurde in einem Messkolben (250 ccm) in Wasser gelöst und zu derselben aus einer Bürette eine genau abzulesende Menge von Jod in jodkalischer Lösung zugelassen. Hierbei wurden Jodlösungen verschiedener Konzentration verwendet. Durch Zufügung der Jodlösung trat in der roten Kobaltlösung keine merkliche Änderung ein. Es wurde nun eine konzentrierte Kalilauge, die etwa 20—30 g KHO in 100 ccm Wasser enthielt, zugegeben, wodurch sofort ein schwarzer Niederschlag fiel. — Nach vorsichtigem Umschwenken wurde der Kolben auf einem schwach angeheizten Wasserbade auf 40—50° erwärmt.

Der gefällte Niederschlag kann auch, statt erwärmt zu werden, längere Zeit mit der Fällungsflüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleiben, es finden dadurch, wie Analysen gezeigt haben, keine Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung des Körpers statt; der erwärmte Niederschlag ballt sich aber besser zusammen und filtriert daher leichter. Nach dem Erkalten wurde der Kolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und durch ein trockenes Filter in ein trockenes Becherglas filtriert. Man erhält so auf dem Filter einen schwarzen Niederschlag, der deutlich ins Grüne spielt. Diese grüne Farbe tritt um so mehr hervor, je reicher der erhaltene Körper an Sauerstoff ist.

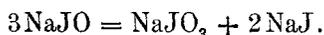
Von dem klaren, farblosen Filtrat wurde ein aliquoter Teil, gewöhnlich 50 ccm abgemessen, und diese abpipettierte Menge mit verdünnter Schwefelsäure unter Abkühlen versetzt. Dadurch wird das überschüssige Ätzkali neutralisiert und das nicht zu Oxydationszwecken verbrauchte Jod in Freiheit gesetzt, das nun mit Natriumthiosulfat zurücktitriert werden kann.

Durch Einwirkung von Jod auf Kali- oder Natronlauge in der Kälte entstehen, was bereits SCHÖNBEIN<sup>1</sup> vermutet und was durch Versuche von LONNES bestätigt wird, die Salze der unterjodigen Säure



<sup>1</sup> Journ. prakt. Chem. 84, 385.

doch geht das Natriumhypochlorit schnell in Jodat über:



Für die Oxydationszwecke ist nur das NaJO gut brauchbar, da es seinen Sauerstoff leicht abgibt.



Dieses O wirkt nun in statu nascendi auf das Kobalt stark oxydierend ein.

Da das Erhitzen den Übergang von Hypojodit in Jodat begünstigt, ist es nicht zweckmäfsig, die Lösung höher als ca. 50° zu erwärmen, zumal eine hohe Temperatur dem gebildeten Produkt, das ein leicht zersetzlicher Körper ist, nicht förderlich ist.

Man kann auch so vorgehen, dafs der erhaltene Niederschlag so lange gewaschen wird, bis das Waschwasser mit Schwefelsäure versetzt keine Jodreaktion mehr giebt, worauf man das überschüssige Jod im ganzen Filtrat bestimmen kann. (Siehe Tabelle Nr. 4, 5.)

Die folgende Tabelle ist eine Übersicht der mit Jod vorgenommenen Oxydationsversuche; in derselben bedeutet:

Reihe 1 die Einwage in Gramm und zwar Nr. 1—8 an Kobaltkaliumsulfat, Nr. 9—14 an Kobaltsulfat,

Reihe 2 die zugesetzte Jodmenge in Kubikcentimetern und Reihe 3 in Grammen;

Reihe 4 giebt die Gramme Jod an, die auf 1 g metallisches Kobalt der Einwage kommen;

Reihe 5 die Verdünnung im Mefskolben;

Reihe 6 und 7 die von der zugesetzten Jodmenge zur Oxydation des Kobalts verwendete Jodmenge in Kubikcentimetern und Grammen.

Reihe 8 der sich daraus ergebende disponible Sauerstoff in Grammen;

Reihe 9 Kobaltgehalt in Grammen

Reihe 10 die an das Kobalt als Oxydul gebundene Sauerstoffmenge in Grammen

Reihe 11 gesamter Sauerstoff in Grammen;

Reihe 12 enthält das Gewicht des gebildeten Oxyds in wasserfreiem Zustande, d. h. die Summe von Kobalt und Gesamtsauerstoff aus Reihe 9 und 11.

Reihe 13 und 14 ergeben die prozentische Zusammensetzung der erhaltenen Oxyde im wasserfreien Zustand.

} des erhalt. Körpers.

Nr.	Ein- wage g	2	3	4	5	6		7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
						H <sub>2</sub> O cm	J										
1	0.9175	99	0.66936	5.41	250	58.9	0.3966	0.02501	0.12370	0.03354	0.05855	0.18225	67.87	32.13	17.46		
2	1.0218	50	0.6565	4.76	250	35.02	0.4598	0.02899	0.13774	0.03735	0.06634	0.20407	67.52	32.48	17.68		
3	1.0218	50	0.7260	5.27	100	32.83	0.4766	0.03005	0.13774	0.03735	0.06740	0.20511	67.15	32.85	18.05		
4	1.0218	25	0.7941	5.76	100	16.165	0.5135	0.03238	0.13774	0.03735	0.06973	0.20747	66.39	33.61	18.67		
5	0.77637	25	0.7941	7.58	100	11.95	0.3795	0.02394	0.10437	0.02830	0.05224	0.15691	66.64	33.36	18.45		
6	0.77637	33	1.0482	10.00	200	12.25	0.3891	0.02488	0.10437	0.02830	0.05318	0.15755	66.25	33.75	18.80		
7	0.77637	50	1.5882	15.16	200	12.90	0.4098	0.02583	0.10437	0.02830	0.05413	0.15896	65.85	34.15	19.12		
8	0.77637	75	2.3823	22.75	200	13.06	0.4149	0.02616	0.10437	0.02830	0.05446	0.15883	65.71	34.28	19.23		
9	1.0000	25	1.3443	6.20	250	13.137	0.7064	0.04453	0.21360	0.05794	0.10247	0.31607	67.89	32.11	17.69		
10	1.0000	50	2.6886	12.40	250	15.104	0.8122	0.05124	0.21360	0.05794	0.10918	0.32278	66.17	33.83	18.85		
11	1.0000	75	4.0329	18.60	250	17.038	0.9161	0.05776	0.21360	0.05794	0.11570	0.32930	64.87	35.13	19.97		
12	1.0000	100	5.3772	24.80	250	17.130	0.9211	0.05807	0.21360	0.05794	0.11601	0.32961	64.83	35.17	20.03		
13	0.5000	75	4.0329	37.76	250	8.603	0.4629	0.02918	0.10680	0.02897	0.05815	0.16495	64.77	35.23	20.06		
14	1.0079	100	5.3772	25.50	200	9.30	0.5000	0.03132	0.21086	0.05718	0.08870	0.29956	70.40	29.60	13.50		

Das gesamte  
Filtrat titirt

Dieses CoSO<sub>4</sub>  
+ 7 aq enthielt  
20.92% Co

Reihe 15 das atomistische Verhältniß von Kobalt und Sauerstoff, wobei  $\text{Co} = 10$  gesetzt ist.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Oxydationsstufe der erhaltenen Kobaltoxyde von der Menge des angewendeten Jods abhängig ist. Je mehr Jod auf die gleiche Menge von Kobalt (Reihe 4) zur Oxydation zugegeben wird, um so höher steigt der Sauerstoffgehalt des resultierenden Produktes, bis sich schliesslich das atomistische Verhältniß zwischen Kobalt und Sauerstoff den Zahlen 1 : 2 nähert. Dieser Punkt ist erreicht, wenn auf 1 g metallisches Kobalt ungefähr 20 g Jod kommen, und es bleibt dieses Verhältniß dann konstant, selbst wenn die Jodmenge noch, wie in Nr. 12 und Nr. 13, bedeutend gesteigert wird; eine höhere Oxydationsstufe ist unerhältlich.

Die prozentische Zusammensetzung für diejenigen Versuche, in denen das Verhältniß zwischen Kobalt und Sauerstoff 1 : 2 beträgt, oder sich wenigstens diesen Zahlen sehr nähert, beträgt im Mittel (Nr. 7, 8, 11, 12, 13):

Gefunden:		Berechnet für $\text{Co}_2\text{O}_2$ :
Co	65.20 %	64.83 %
O	35.18 „	35.17 „

Der Mittelwert für Nr. 11, 12 u. 13 allein ist sogar  $\text{Co}$  64.82 %  $\text{O}$ , 35.18 %.

An der Existenz eines Kobaltsuperoxydes  $\text{CoO}_2$  dürfte also wohl kaum zu zweifeln sein.

Für die Gewinnung dieses Körpers ist es von Wichtigkeit, daß man bei der Oxydation zum Kobaltsalz zuerst Jod setzt und erst hierauf Ätzkali.

Wird diese Reihenfolge nicht eingehalten, und das Ätzkali vor dem Jod zugefügt, so resultiert ein Körper, dessen Analyse in Nr. 14 angegeben ist. Obwohl hier fast auf denselben Kobaltgehalt eine Jodmenge verwendet wurde, die in Nr. 12 übergenuß war, um das Superoxyd herzustellen, wurde jetzt ein Körper erzielt, der nur als das gewöhnliche  $\text{Co}_2\text{O}_3$  angesprochen werden kann.

Eine ähnliche Wahrnehmung haben FISCHER<sup>1</sup> und SCHRÖDER<sup>2</sup> gemacht; sie fanden nämlich, daß die Oxydationsstufe des entstehenden Körpers eine höhere ist, wenn bei der Oxydation von Kobalt mit Bromwasser dieses zuerst, d. h. vor dem Zusatz von Kali zu-

<sup>1</sup> Inaugural-Dissertation 1888, 35.

<sup>2</sup> Inaugural-Dissertation 1889, 16 u. 28.

gefügt wird, als wenn das Umgekehrte geschieht. Es wurde nun auch der mit Jod erhaltene Niederschlag selbst der Analyse zugeführt.

Zu diesem Behufe wurden die Produkte Nr. 9—13 mit Wasser auf Jodfreiheit gewaschen und hierauf ohne vorher getrocknet zu werden, untersucht.

Die erhaltenen Resultate zeigt die folgende Tabelle:

Reihe 1 die zur Titration verbrauchte Menge von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Reihe 2 und 3 die sich daraus ergebende Menge Jod, bezw. Sauerstoff.

Die durch Analyse der Niederschläge erhaltenen Daten für Sauerstoff sind aber niedriger, als die entsprechenden Werte, die sich aus der Analyse des Filtrates ergeben und in der vorhergehenden Tabelle angeführt sind.

Es scheint sich demnach der Niederschlag bei längerem Stehen zu zersetzen und seinen Sauerstoff teilweise abzugeben, und ist dies auch äußerlich wahrzunehmen, indem der dunkelgrüne Niederschlag am Filter besonders an den Rändern allmählich eine mehr bräunliche Färbung annimmt.

Es wurde nun versucht durch zweckmäßiges Waschen diese Zersetzung hintanzuhalten, wobei auch darauf geachtet wurde, daß der Niederschlag stets von der Waschflüssigkeit bedeckt blieb; — zu diesem Behufe wurden die Versuche Nr. 15 und 16 ausgeführt.

Nr. 15. 1 g Kobaltsulfat wurde in der Hitze mit 75 ccm Jodlösung, enthaltend 4,0329 g J versetzt und mit Ätzkali ausgefällt. — Der Niederschlag wurde mit heißem Wasser gewaschen und hierauf analysiert.

Nr. 16. Es wurden hier dieselben quantitativen Verhältnisse eingehalten, wie in Nr. 15, doch erfolgte das Waschen mit verdünnter Kalilauge, die in Eis gekühlt war.

Wie aus den angeführten Daten zu ersehen ist, gelang es indessen auf diesem Wege nicht, zu befriedigenden Ergebnissen zu gelangen, es differieren vielmehr die in Nr. 15 und 16 erhaltenen Zahlen nur unbedeutend von den früheren.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Nr.	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ccm	J g	disp. O g	berechnet O g	Gesamt O g	Co g	Angew. Substanz	Co %	O %	Co: O C = 10	Anmerkung
9	53.94	0.66598	0.041998	0.05794	0.09994	0.21360	0.31354	68.12	31.88	17.24	
10	59.10	0.72969	0.04601	0.05794	0.10395	0.21360	0.31755	67.27	32.73	17.95	
11	65.40	0.80747	0.05092	0.05794	0.10886	0.21360	0.32246	66.24	33.76	18.80	
12	58.70	0.72475	0.04570	0.05794	0.10364	0.21360	0.31724	67.32	32.68	17.90	
13	29.73	0.36707	0.02315	0.02807	0.05212	0.10680	0.15891	67.21	32.79	18.00	
15	64.10	0.79142	0.04991	0.05678	0.10669	0.2094	0.31609	66.25	33.75	18.78	In der Hitze
16	63.20	0.77784	0.04905	0.05668	0.10673	0.2090	0.31573	66.19	33.81	18.84	In der Kälte

∞ \*

## Oxydation des Kobalts auf elektrolytischem Wege.

### 1. Oxydation durch elektrolytisch entwickeltes Chlor bezw. Hypochlorit.

Eine vereinte Wirkung von Chlor und Hypochlorit kann erhalten werden, wenn man die Kobaltlösung, der eine entsprechende Menge von Kaliumchlorid zugefügt ist, der Einwirkung des elektrischen Stromes aussetzt.

Da bei den folgenden Versuchen ohne Diaphragma gearbeitet wurde, trat freies Chlor nur in den ersten Minuten auf, da es später von dem sich im Elektrolyten gebildeten Ätzkali zur Bildung von Hypochlorit verbraucht wurde.

Die Elektrolyse wurde in CLASSEN'schen Platinschalen vorgenommen. Der Elektrolyt enthielt in 125 ccm Wasser 25 g Kaliumchlorid und 2 g Kobaltsulfat gelöst. — Als Anode diente eine Platinschale, von der gewöhnlich 120 qcm benetzt waren; in dieselbe tauchte eine kreisförmige Platinscheibe als Kathode von ca. 7 qcm Oberfläche. — Es wurde in der Kälte gearbeitet. Gleich einige Minuten nach Schließung des Stromes begann sich in der Flüssigkeit ein schwerer, dunkelbrauner Niederschlag auszuscheiden, dessen Menge mit zunehmender Zeit immer größer wurde. Weder an der Kathode, noch an der Anode war sonst ein Beschlag wahrzunehmen, auch nicht bei Anwendung mattierter Schalen.

Nachdem der Strom unterbrochen war, wurde der Inhalt der Schale in ein Becherglas gegossen und der Niederschlag, der sich leicht absetzt, mit kaltem Wasser gewaschen, bis mit Silbernitrat kein Chlor mehr nachgewiesen werden konnte.

1. Es wurde durch 3 Stunden mit einer Stromstärke von 0,25 Ampère elektrolysiert. Die Badspannung betrug 2.5 Volt.

a) Zum Titrieren wurden verbraucht:

26.78 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
 entsprechend 0.33065 g J  
 oder 0.02085 g O.

Es ergibt sich also:

Co	0.1444 g	70.64 %
O disp.	0.0208 g	} 29.36 %
O berechnet	0.0392 g	
Angew. Substanz:	0.2044 g	

Co : O = 1 : 1.53.

b) Zum Titrieren wurden verbraucht:

24.73 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
 entsprechend 0.30534 g J  
 oder 0.019255 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.1366 g	70.82 %
O disp.	0.01925 g	} 29.18 %
O berechnet	0.03704 g	
Angew. Substanz:	0.1929 g	

Co : O = 1 : 1.52.

2. Es wurden dieselben Verhältnisse belassen, wie im vorigen Fall: Stromstärke = 0.25 Amp., Spannung = 2.5 Volt, Zeitdauer gleich 3 Stunden.

Zum Titrieren wurden verbraucht:

28.83 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
 entsprechend 0.35596 g J  
 oder 0.022447 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.1568 g	70.69 %
O disp.	0.02245 g	} 29.29 %
O berechnet	0.04252 g	
Angew. Substanz:	0.22177 g	

Co : O = 1 : 1.53.

3. Durch 2 Stunden wurde ein Strom von 1 Amp. durch das Bad geleitet. Die Spannung war 3 Volt.

a) Zur Titration wurden verbraucht:

23.15 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
 entsprechend 0.28583 g J  
 oder 0.01802 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.1292 g	70.89 %
O disp.	0.0180 g	} 29.11 %
O berechnet	0.0350 g	
Angew. Substanz:	0.1822 g	

Co : O = 1 : 1.51.

b) Zur Titration wurden verbraucht:

18 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
 entsprechend 0.2224 g J  
 oder 0.01404 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.1022 g	71.00 %	
O disp.	0.0140 g	} 29.00 %	
O berechnet	<u>0.0277 g</u>		
Angew. Substanz:		0.1439 g	

$$\text{Co : O} = 1 : 1.50.$$

4. Es wurden dieselben Verhältnisse belassen wie im Versuch Nr. 3.

a) Zur Titration wurden verbraucht:

	21.4 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
entsprechend	0.26422 g J
oder	0.01666 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.1202 g	70.91 %	
O disp.	0.01666 g	} 29.09 %	
O berechnet	<u>0.03259 g</u>		
Angew. Substanz:		0.1695 g	

$$\text{Co : O} = 1 : 1.51.$$

b) Zur Titration wurden verbraucht:

	23.60 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
entsprechend	0.2914 g J
oder	0.01837 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.1354 g	71.08 %	
O disp.	0.01837 g	} 28.92 %	
O berechnet	<u>0.03671 g</u>		
Angew. Substanz:		0.19048 g	

$$\text{Co : O} = 1 : 1.5.$$

In übersichtlicher Weise sind die resultierenden Ergebnisse in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Amp.	Volt.	Stunden	Co %	O %
1	0.25	2.5	3	70.73	29.27
2	0.25	2.5	3	70.69	29.29
3	1	3.0	2	70.95	29.05
4	1	3.0	2	71.00	29.00

Die auf diesem Wege erhaltenen Niederschläge sind also von Stromstärke, Spannung und Zeitdauer unabhängig und haben im Mittel die Zusammensetzung:

Gefunden:	Berechnet für $\text{Co}_2\text{O}_3$ :
Co 70.87 %	71.08 %
O 29.13 „	28.92 „

Daraus folgt, daß hier wieder Kobaltoxyd  $\text{Co}_2\text{O}_3$  vorliegt.

Es gelingt also nur bei direkter Anwendung von unterchlorig-saurem Alkali Produkte zu bekommen, die an Sauerstoff reicher sind als  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , auf allen anderen Wegen gelangt man direkt zum Kobalt-sesquioxyd.

## 2. Untersuchung der an der Anode sich ausscheidenden Kobaltniederschläge.

Daß bei der Elektrolyse von neutralen oder sauren Kobaltsalzlösungen häufig eine Ausscheidung des schwarzen Niederschlages an der Anode beobachtet wird, ist eine Thatsache, die zuerst FISCHER<sup>1</sup> im Jahre 1829 erwähnte. Auch WERNICKE<sup>2</sup> erhielt aus weinsaurer Kobaltsalzlösung einen Anodenniederschlag, für den er die Formel  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aufstellte.

Diesen Anodenbeschlag suchte ich nun ebenfalls darzustellen und habe ich zu diesem Behufe zunächst mit einer Kobaltlösung gearbeitet, die genau nach den Angaben von WERNICKE dargestellt wurde; seine diesbezügliche Vorschrift lautet:

„Man bereitet sich zunächst durch Kochen von Weinstein und frisch gefälltem Kobaltoxydul mit Wasser das dem Brechweinstein entsprechende Doppelsalz von weinsaurem Kobaltoxydul und weinsaurem Kali. Man erhält so eine hellpurpurrote Flüssigkeit, die indessen nur wenig Salz gelöst enthält. Der größte Teil der Doppelverbindung senkt sich als rosenrotes Pulver zu Boden. Nach dem Erkalten giebt man so lange Ätznatron zu, bis sich der Niederschlag zu einer dunkelroten Flüssigkeit gelöst hat.“

Die Konzentration wurde so gewählt, daß aus 20 g Kobaltsulfat 250 ccm Lösung erhalten wurde; diese Flüssigkeit habe ich nun unter den verschiedensten Bedingungen, wobei besonders auf die Änderung der Stromdichte Rücksicht genommen wurde, der Ein-

<sup>1</sup> *Kastner's Archiv* 16, 219.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* 141, 120.

wirkung des Stromes ausgesetzt, doch ist es mir hierbei niemals gelungen, irgend erheblichere Mengen von Niederschlag an der Anode zu erzielen, so daß auf eine quantitative Analyse des Anodenbeschlages leider verzichtet werden mußte.

Die Thatsache, daß sich das Kobalt an der Anode ausscheiden läßt, wurde von A. COEHN und SALOMON<sup>1</sup> zu einer Trennung dieses Metalles vom Nickel verwendet, indem von denselben festgestellt wurde, daß bei passend gewählten Verhältnissen aus einer Lösung von Kobalt- und Nickelsalzen nur das Kobalt an der Anode als „Superoxyd“ niedergeschlagen wird; doch sind Analysen dieses „Superoxydes“ den betreffenden Veröffentlichungen nicht beigelegt.

Meine diesbezüglichen Versuche wurden folgendermaßen ange stellt.

Als Elektrolyt diente eine neutrale Kobaltsulfatlösung. Anode war eine Platinschale, von der etwa 125 qcm benetzt waren, Kathode eine Platinscheibe von etwa 7 qcm Oberfläche. Beim Durchleiten des Stromes zeigten sich an der Anode bald schöne Farbenringe, die nach einiger Zeit in einen dunkelbraunen Niederschlag übergingen. An der Kathode schied sich inzwischen metallischer Kobalt aus. Wesentlich fördernd auf die Bildung des Anodenniederschlages wirkte Erwärmung des Elektrolyten.

Nach wenigen Stunden jedoch war ein Abnehmen des auf der Schale befindlichen Niederschlages bemerkbar, bis er sogar gänzlich verschwand. Es scheint also die gleichzeitig sich an der Anode ausscheidende Säure hinderlich für den Kobaltbeschlag zu sein, weshalb durch zeitweises Zugeben von Soda der Elektrolyt thunlichst neutral erhalten wird; man kann dadurch auch größere Mengen von Niederschlag zur Abscheidung bringen.

Nach Unterbrechung des Stroms wurde der Elektrolyt abgossen und der an der Schale ziemlich festhaftende Niederschlag mit Wasser gewaschen. Derselbe hat eine dunkelbraune bis schwarze Farbe und hält Schwefelsäure hartnäckig zurück, ohne daß sie jedoch chemisch gebunden wäre, da sie sich durch fortgesetztes Waschen schliesslich doch entfernen läßt. Wird der Niederschlag im Exsiccator getrocknet, so nimmt sein Gewicht infolge Wasserabgabe bedeutend ab, und er läßt sich dann mit einer Federfahne von den Schalenwänden fast gänzlich herunterkehren. Bei matten Schalen haftet er etwas fester an und es wurde zu Analysenzwecken alsdann

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. Elektrochem.* 97—98, 501. D.R.P. 102 370.

so vorgegangen, daß zur Sauerstoffbestimmung der Niederschlag samt Schale in ein Becherglas gebracht und daselbst mit Jodkalium und Salzsäure digeriert wurde.

Bei der Elektrolyse wurden 2—3 Ampèrestunden verbraucht, und die Stromdichte durch Änderung der Stromstärke bei gleichbleibenden Elektrodenflächen variiert. Die Spannung konstant zu erhalten, erwies sich als schwer durchführbar, da Änderungen in der Temperatur, als auch insbesondere die Zugabe von Soda den Widerstand der Flüssigkeit so beträchtlich ändern, daß bedeutende Schwankungen der Badspannung nicht zu vermeiden sind; regelmäßig fiel die Spannung im Laufe der Elektrolyse um einige Volt.

1. 2,5 g Kobaltsulfat wurden in 125 ccm Wasser gelöst und drei Stunden mit 1 Amp. elektrolysiert.

Zur Titration wurden verbraucht:

31.10 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
entsprechend 0.38398 g J  
oder 0.02421 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.1710 g	70.78 %
O disp.	0.02421 g	} 29.22 %
O berechnet	0.04637 g	
Angew. Substanz:	0.24158 g	

Co : O = 1 : 1.52.

2. 2.5 g Kobaltsulfat wurden in 125 ccm Wasser gelöst und fünf Stunden mit 0.6 Amp. elektrolysiert; auch hier gelangten, wie im vorigen Falle 3 Ampèrestunden zur Anwendung.

Zur Titration wurden verbraucht:

7.58 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2$   
entsprechend 0.09359 g J  
oder 0.0059 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.0446 g	71.24 %
O disp.	0.0059 g	} 28.76 %
O berechnet	0.0121 g	
Angew. Substanz:	0.0626 g	

Co : O = 1 : 1.49.

Da bei diesen Versuchen eine sehr starke Abscheidung von Kobalt an der Kathode eintrat, wurde versucht, die Metallabscheidung zu verhindern. Dies geschah auf die Weise, daß man die

Lösung eines leichter abscheidbaren Metalles, z. B. Kupfer, zusetzte. Dann scheidet sich während des Prozesses Kupfer an der Kathode ab, während an der Anode ein schwarzer Niederschlag von Kobalt-oxyd erhalten wird. Dieser reißt aber geringe Mengen von Kupfer mit sich nieder, worauf bei der elektrolytischen Kobaltbestimmung Rücksicht genommen werden muß, indem das Kupfer vom Kobalt durch Schwefelwasserstoff, oder durch Elektrolyse in saurer Lösung getrennt wird.

In den folgenden Versuchen war der Elektrolyt stets gleich zusammengesetzt und enthielt in 125 ccm Wasser 10 g Kupfersulfat<sup>1</sup> und 5 g Kobaltsulfat.

3. Zeit acht Stunden, Stromstärke = 0.28 Amp. Der Versuch wurde in der Kälte ausgeführt.

Zur Titration wurden verbraucht:

12.31 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
entsprechend 0.1520 g J  
oder 0.009585 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.0739 g	71.40 %
O disp.	0.00958 g	} 28.60 %
O berechnet	0.02004 g	
Angew. Substanz:	0.10352 g	

Co : O = 1 : 1.48.

4. Zeit sechs Stunden, Stromstärke = 0.25 Amp., Temperatur 60—70° C.

a) Zur Titration wurden verbraucht:

33.9 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
entsprechend 0.41856 g J  
oder 0.02639 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.1660 g	69.92 %
O disp.	0.02639 g	} 30.08 %
O berechnet	0.04502 g	
Angew. Substanz:	0.23741 g	

1 : 1.58.

b) Zur Titration wurden verbraucht:

27.5 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
entsprechend 0.33954 g J  
oder 0.02141 g O.

<sup>1</sup> 1 Ampèrestunde schlägt 1.184 g Cu nieder oder zersetzt ungefähr 4.6 g Kupfersulfat; für 2 Ampèrestunden daher rund 10 g erforderlich.

Es ergibt sich:

Co	0.1361 g	70.01 %
O disp.	0.02141 g	} 29.99 %
O berechnet	0.03691 g	
Angew. Substanz: 0.19442 g		

$$\text{Co : O} = 1 : 1.58.$$

5. Zeit zwei Stunden, Stromstärke = 1 Amp., Temperatur 60 bis 70° C.

a) Zur Titration wurden verbraucht:

	22.94 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
entsprechend	0.28323 g J
oder	0.017861 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.1193 g	70.38 %
O disp.	0.01786 g	} 29.62 %
O berechnet	0.03235 g	
Angew. Substanz: 0.1695 g		

$$\text{Co : O} = 1 : 1.55.$$

b) Zur Titration wurden verbraucht:

	11.65 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
entsprechend	0.14384 g J
oder	0.00907 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.0617 g	70.51 %
O disp.	0.00907 g	} 29.49 %
O berechnet	0.01673 g	
Angew. Substanz: 0.0875 g		

$$\text{Co : O} = 1 : 1.54.$$

Es wurde also gefunden:

Nr.	Amp.	Zeit	Co %	O %	Co : O Co = 10	Elektrolyt.
1	1	3 Stdn.	70.78	29.22	15.20	} 2.5 g $\text{CoSO}_4$ 125 g $\text{H}_2\text{O}$
2	0.6	5 „	71.24	28.76	14.90	
3	0.25	8 „	71.40	28.60	14.80	} 5 g $\text{CoSO}_4$ 10 g $\text{CuSO}_4$ 125 g $\text{H}_2\text{O}$
4	0.25	6 „	69.96	30.04	15.80	
5	1	2 „	70.44	29.56	15.40	

Das sich an der Anode abscheidende Produkt ist also kein „Superoxyd“, sondern entspricht in seiner Zusammensetzung vielmehr sehr annähernd dem Oxyde  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

Im Mittel wurde

Gefunden:	Berechnet für $\text{Co}_2\text{O}_3$ :
Co 70.73 %	71.08 %
O 29.27 „	28.92 „

Das Durchschnittsverhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff ist 1 : 1.54.

### Reaktionen des Kobaltoxyds.

Das Verhalten aller erhaltenen Produkte gegen die verschiedenen Reagentien war im allgemeinen dasselbe.

In Salzsäure sind dieselben alle unter Chlorentwicklung löslich, meist schon in der Kälte, äußerst leicht beim Erwärmen; die mit Persulfat hergestellten Körper lösen sich am langsamsten, während bei den höher oxydierten, besonders wenn sie getrocknet waren, auch in der Kälte eine ziemlich heftige Reaktion eintrat. — Die erhaltene Lösung ist in der Wärme rot, kalt blau gefärbt. — Nicht eben so leicht, wie in Salzsäure, löst sich das Kobaltoxyd unter Sauerstoffentwicklung in Salpetersäure und in Schwefelsäure. — In Oxalsäure ist es unter Kohlensäureentwicklung zu einer grünen Flüssigkeit löslich, die beim Kochen allmählich gelbbraun und schliesslich rötlich wird. Es bleibt dabei ein weißer Rückstand von schwer löslichem, oxalsaurem Kobalt zurück. — In Essigsäure löst sich das Kobaltoxyd schwer zu einer gelbbraunen Lösung; von Alkalien und Ammoniak wird es nicht angegriffen.

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule Charlottenburg in der Zeit von Pfingsten 1899 bis Ende Juli 1900 ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. v. KNORRE, der die Anregung zu dieser Arbeit gegeben und mir bei ihrer Ausführung seine wertvolle Unterstützung angedeihen liefs, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Auch den Herren Dr. FRANZ PETERS und Dr. KURT ARNDT danke ich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

*Charlottenburg, Elektrochem. Laboratorium d. kgl. techn. Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. März 1901.