

Zur Säurelöslichkeit von gefälltem Kobalt- und Nickelsulfid¹⁾

Von E. Dönges

Mit 1 Abbildung

I. Einleitung

Bei dem meist verwendeten Gang der qualitativen Analyse werden die Sulfide des Kobalts und Nickels von den übrigen Sulfiden (und Hydroxyden) der Schwefelammoniumgruppe mit kalter verdünnter Salzsäure abgetrennt. Während dabei alles andere in Lösung geht, bleiben CoS und NiS weitgehend²⁾ ungelöst. Die übliche Erklärung hierfür ist die, daß die beiden Sulfide zunächst zwar als leichtlösliche amorphe α -Sulfide ausfallen, sich jedoch rasch in die in Säure schwerlöslichen kristallinen β -Sulfide vom NiAs-Typ umwandeln³⁾. In dem ausführlichen Lehrbuch der anorganischen Chemie von H. Remy wird auch schon angegeben, daß die Alterung der beiden Sulfide bei Luftzutritt viel rascher verläuft als bei Luftausschluß³⁾.

Wie im folgenden ausgeführt wird, weisen die mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung gefällten röntgenamorphen CoS- und NiS-Niederschläge, auch nachdem sie an der Luft in verdünnter Salzsäure schwerlöslich geworden sind, noch nicht NiAs-Struktur auf. Es wird gezeigt, daß das rasche „Unlöslichwerden“ der Niederschläge durch eine in ihnen stattfindende Schwefelanreicherung infolge Luftoxydation von noch anhaftendem überschüssigem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ hervorgerufen wird.

II. Lösungsversuche

Bei den Lösungsversuchen wurden 100 Millimol der ohne Luftausschluß (bzw. 20 Millimol der unter Luftausschluß) hergestellten (siehe unten) und laut untenstehender Tabelle weiter behandelten Sulfidpräparate in einer Jenaer Glasfilternutsche G 3 der Einwirkung von $\frac{1}{2}$ Liter (bzw. 100 cm³) 1 n HCl unter Umrühren bei Zimmertemperatur 10 Minuten lang ausgesetzt. Dann wurde der bis dahin ungelöste Anteil abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen, der in Lösung gegangene Bruchteil mit weiterem Wasser auf 1 Liter (bzw. 200 cm³) aufgefüllt und mit dem lichtelektrischen Spektralphotometer nach G. Kortüm⁴⁾ bestimmt.

¹⁾ 72. Mitteilung von R. Fricke und Mitarbeitern über aktive Stoffe. 71. Mitt., s. vorstehende Arbeit von E. Dönges.

²⁾ Vgl. hierzu Werner Fischer, W. Dietz, K. Brünner u. H. Grieneisen, Angew. Chem. 49 (1936), 719 und dort angegebene Literatur.

³⁾ H. Remy, Lehrbuch der anorg. Chem., II. Bd. 2. u. 3. Aufl. (1942), 289 ff, 310 ff.

⁴⁾ G. Kortüm, Die chem. Technik, 15 (1942), 167.

Hierzu wurden zunächst auf der Grundlage von CoCl_2 - und NiCl_2 -Vergleichslösungen, die innerhalb des Konzentrationsbereiches der aus den Lösungsversuchen anfallenden Lösungen lagen (0,002 bis 0,075 molar) und wie diese an HCl $\frac{1}{2}$ n waren, Eichkurven der Extinktion in Abhängigkeit von der Konzentration aufgenommen (für CoCl_2 mit den Schottschen Farbgläsern GG 11 + BG 7; für NiCl_2 mit RG 2).

Die ohne Luftausschluß hergestellten Sulfidpräparate waren mit einem Überschuß des in der Tabelle angegebenen Fällungsmittels aus 1 n CoCl_2 - bzw. NiCl_2 -Lösung gewonnen worden; für die Fällungen unter weitgehendem Ausschluß der Luft war die in Abb. 1 dargestellte Anordnung benutzt worden.

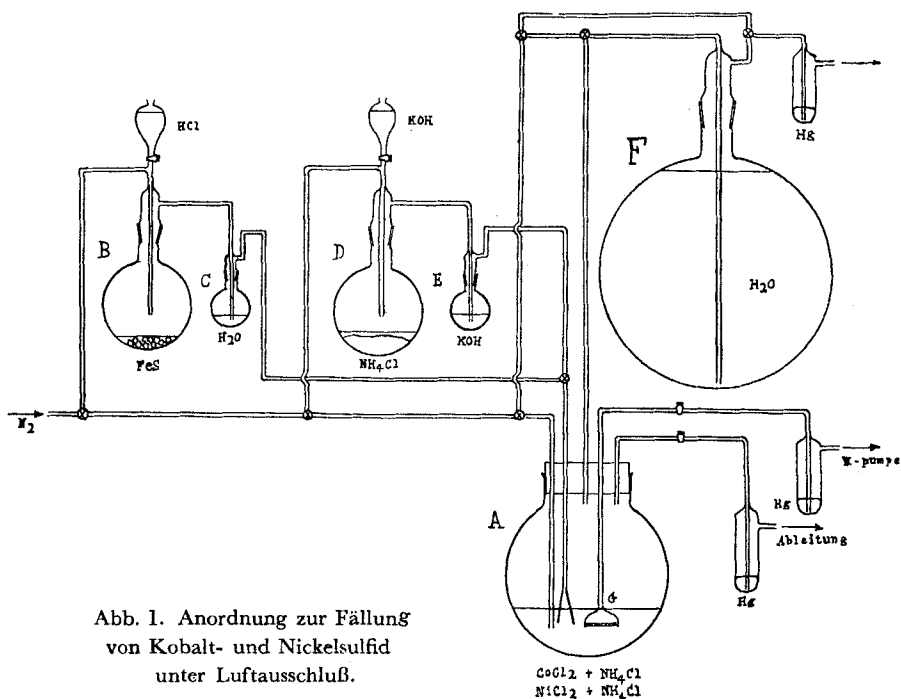


Abb. 1. Anordnung zur Fällung von Kobalt- und Nickelsulfid unter Luftausschluß.

Mit strömendem CO_2 - und O_2 -freiem N_2 ⁵⁾ wurde aus der Apparatur zunächst die Luft verdrängt; dabei wurde die 0,4 n CoCl_2 - bzw. 0,4 n NiCl_2 -Lösung (beide an NH_4Cl 0,8 n) in A, das H_2O in B, welches die FeS -Stücke überschichtet, das H_2O der Waschflasche C, die gesättigte NH_4Cl -Lösung mit NH_4Cl -Bodensatz in D, die konzentrierte KOH im Blasenähler E und das zum Waschen der Fällung bestimmte H_2O in F gekocht und im N_2 -Strom abkühlen gelassen. Die Quecksilberfallen Hg erschweren Eindringen von Luft gegen den N_2 -Strom in die Apparatur.

Da sich ammoniakalische Co(II) -Lösung leicht oxydiert, wurde erst nach dem Verdrängen der Luft die Lösung in A durch Entwickeln von NH_3 in D ammoniakalisch gemacht. Dann wurde durch Entwickeln von CO_2 -freiem H_2S aus FeS in B das Sulfid in A ausgefällt. NiS wurde nicht vollständig gefällt, da es sich nur dann beim Waschen gut absetzt⁶⁾. Aus F wurde darauf

⁵⁾ F. R. Meyer u. G. Ronge, Angew. Chem. 52 (1939), 637. R. Fricke u. F. R. Meyer, Z. phys. Chem., Abt. A. 183 (1938), 177.

⁶⁾ Vgl. P. C. L. Thorne u. E. W. Pates, Kolloid-Zeitschr. 38 (1926), 155.

15–20mal mit N_2 Waschwasser nach A gepreßt, dort mit dem Sulfid geschüttelt und nach dessen Absitzen mit der Wasserstrahlpumpe durch die Fritte G abgesaugt.

Die Ergebnisse der Lösungsversuche sind in der unter IV. folgenden Tabelle zusammengefaßt.

III. Röntgenaufnahmen

Für die Debye-Scherrer-Aufnahmen wurde eine Co-Röhre (30 kV) mit Fe-Filter benutzt. Die Präparate wurden nach dem Waschen nur scharf abgesaugt und, um möglichst keine Veränderung in ihnen hervorzurufen, in nicht weiter getrocknetem Zustand für die Aufnahme in Azetylzellulose Röhrchen⁷⁾ gefüllt.

Mit H_2S aus essigsaurer Lösung gefälltes CoS und NiS gaben die Interferenzen des hexagonalen $NiAs$ -Typs. Der Sulfidanteil der mit Na_2S , $(NH_4)_2S$ und Alkalipolysulfid aus 1 n $CoCl_2$ - bzw. $NiCl_2$ -Lösung gefällten Niederschläge war röntgenamorph und zeigte auch nach Wochen keine Neigung zur Kristallisation⁸⁾. Die mit Monosulfid hergestellten Präparate wiesen schwache verbreiterte Interferenzen von beigemengtem Karbonat auf; auch die unter O_2 - und CO_2 -Ausschluß gefällten Niederschläge bildeten während der Ausführung der Röntgenaufnahme etwas Karbonat. Außerdem treten bei den mit 2 n Na_2S -Lösung frisch gefällten Sulfiden noch Hydroxydlinien auf.

Die nach den Lösungsversuchen mit 1 n HCl übrig bleibenden schwefelreichen Reste von CoS und NiS sowie die durch Schwefelanreicherung beim Liegen mit überschüssig anhaftendem $(NH_4)_2S$ an der Luft schwerlöslich gewordenen Präparate (s. V.) zeigen im allgemeinen auf ihren Röntgenaufnahmen zwei sehr schwache und sehr breite Bänder, von denen das äußere intensiver ist. Ihre Lage stimmt nicht mit den stärksten Linien von hexagonalem Sulfid überein.

Nachdem ein derartiges an der Luft schwerlöslich gewordenen CoS -Präparat 30 Tage lang unter gelbem $(NH_4)_2S$ bei 70° gealtert worden war, waren aus den Bändern verbreiterte schwache Kristallinterferenzen geworden, die vielleicht schwefelreicheren Verbindungen als CoS zugehören. Vgl. hiermit, daß *Levi* und *Baroni* von unter Luftzutritt mit $(NH_4)_2S$ gefälltem NiS mit Elektronenstrahlen ($\lambda = 0,0428$ Å) Interferenzen von NiS_2 fanden⁹⁾.

IV. Ergebnisse einiger Lösungsversuche

Nr.	Fällungsmittel	Behandlung des Niederschlags vor dem Lösungsversuch	in Lösung gegangen
Kobaltsulfid:			
1	H_2S in essigsaurer Lösung ohne Luftausschluß	mit Wasser gewaschen; anschließend Lösungsversuch	7 %
2	Fällung unter Luftausschluß wie in Abschn. II beschrieben	unter Luftausschluß gewaschen; unter Luftausschluß 30 Std. gestanden; Lösungsversuch bei Luftzutritt	96 %

⁷⁾ R. Fricke, O. Lohrmann, W. Schröder, Z. Elektrochem. 47 (1941), 374.

⁸⁾ Vgl. dens. Befund mit Elektronenstrahlen bei R. G. Levi u. A. Baroni, Z. Kristall. 92 (1935), 210 u. A. Baroni, Atti X Congr. int. chim., Roma 2 (1938), 586.

⁹⁾ R. G. Levi u. A. Baroni, l. c.

Nr.	Fällungsmittel	Behandlung des Niederschlags vor dem Lösungsversuch	in Lösung gegangen
3	Fällung unter Luftausschluß wie in Abschn. II beschrieben	unter Luftausschluß gewaschen; abgesaugt; feuchter Niederschlag 4½ Tage an der Luft gestanden; ausgewaschen; Lösungsversuch	55 %
4	Na ₂ S, 2 n	mit Wasser gewaschen; anschlie- ßend Lösungsversuch	73 %
5	Na ₂ S, 2 n	mit Wasser gewaschen; der schwach abgesaugte Niederschlag 1 Std. an der Luft gestanden; mit Wasser ge- waschen	39 %
6	Na ₂ S, 2 n	nicht gewaschen; der schwach ab- gesaugte Niederschlag mit Na ₂ S- Lösung getränkt 1 Std. an der Luft gestanden, oft umgerührt; mit Was- ser gewaschen	20 %
7	Na ₂ S _{1,7} , 2 n	mit Wasser gewaschen; anschlie- ßend Lösungsversuch	9 %
8	Na ₂ S ₄ , 2 n	mit Wasser gewaschen; 2 Tage unter Wasser an der Luft gestanden; mit Wasser gewaschen	5 %
9	(NH ₄) ₂ S, 2 n, frisch, farblos	mit Wasser gewaschen; anschlie- ßend Lösungsversuch	75 %
10	(NH ₄) ₂ S, 2 n, frisch, farblos	mit Wasser gewaschen; der schwach abgesaugte Niederschlag 1 Std. an der Luft gestanden; oft umgerührt; mit Wasser gewaschen	37 %
11	(NH ₄) ₂ S, 2 n, frisch, farblos	nicht gewaschen; der schwach ab- gesaugte Niederschlag auf dem Filter 1 Std. an der Luft gestanden; oft umgerührt und abgetropftes (NH ₄) ₂ S ab und zu ersetzt; mit Wasser gewaschen	4 %
12	(NH ₄) ₂ S _{1,3} , 2 n	mit Wasser gewaschen; anschlie- ßend Lösungsversuch	6 %
13	(NH ₄) ₂ S _{1,7} , 2 n	wie bei 12	2 %

Nickelsulfid:

14	H ₂ S in essigsaurer Lösung ohne Luftausschluß	mit Wasser gewaschen; anschlie- ßend Lösungsversuch	3 %
15	Fällung unter Luftausschluß wie in Abschn. II beschrieben	unter Luftausschluß gewaschen; unter Luftausschluß 22 Std. ge- standen; Lösungsversuch bei Luft- zutritt	71 %
16	Fällung unter Luftausschluß wie in Abschn. II beschrieben	unter Luftausschluß gewaschen; ab- gesaugt; feuchter Niederschlag 3½ Tage an der Luft gestanden; aus- gewaschen; Lösungsversuch	57 %
17	Na ₂ S, 2 n	mit Wasser gewaschen; anschließend Lösungsversuch	50 %
18	(NH ₄) ₂ S, 2 n, frisch, farblos	mit Wasser gewaschen; anschließend Lösungsversuch	64 %

Nr.	Fällungsmittel	Behandlung des Niederschlags vor dem Lösungsversuch	in Lösung gegangen
19	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$, 2 n, frisch, farblos	mit Wasser gewaschen; der schwach abgesaugte Niederschlag $\frac{1}{2}$ Std. an der Luft gestanden; oft umgerührt; mit Wasser gewaschen	36 %
20	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$, 2 n, frisch, farblos	nicht gewaschen; der schwach abgesaugte Niederschlag auf dem Filter $\frac{1}{2}$ Std. an der Luft gestanden; oft umgerührt und abgetropft; $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ab und zu ersetzt; mit Wasser gewaschen	9 %
21	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_{1,3}$, 2 n	mit Wasser gewaschen; anschließend Lösungsversuch	9 %
22	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_{1,7}$, 2 n	mit Wasser gewaschen; anschließend Lösungsversuch	5 %

V. Deutung der Versuchsergebnisse

Hexagonal-kristallines CoS und NiS (NiAs-Typ), das durch Fällen mit H_2S aus essigsaurer Lösung entstanden ist, löst sich viel schwerer in 1 n HCl als die entsprechenden röntgenamorphen unter Luftabschluß hergestellten, also sauerstofffreien Sulfide (vgl. IV, Nr. 1 mit Nr. 2: 7% gegenüber 96%, sowie Nr. 14 mit Nr. 15: 3% gegenüber 71%). Amorphes und hexagonales NiS sind schwerer löslich als die entsprechenden CoS-Formen (vgl. IV, Nr. 14 mit Nr. 1: 3% gegenüber 7%, ferner Nr. 15 mit Nr. 2: 71% gegenüber 96%).

Der Anteil der mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ oder Na_2S ohne Luftausschluß gefällten Sulfide, der durch Sauerstoffaufnahme in „basisches (III)-Sulfid“¹⁰⁾ übergegangen ist, löst sich in kalter verdünnter HCl etwa zur Hälfte und zwar nicht mit Schwefelwasserstoffentwicklung, sondern unter Abscheidung von Schwefel¹⁰⁾:

$2 \text{CoS}(\text{OH}) + 2 \text{HCl} = \text{CoCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CoS} + \text{S}$. (s. IV, Nr. 3 und Nr. 5: 55% und 39%, sowie Nr. 25 und Nr. 27: 57% und 41%).

Da der ungelöst gebliebene Rest nicht hexagonal-kristallin ist (s. III), beruht seine Schwerlöslichkeit wahrscheinlich auf der Schwefelanreicherung.

Wie sehr überschüssiger Schwefelgehalt die Säurelöslichkeit herabsetzen kann, zeigen die Lösungsversuche mit CoS- und NiS-Präparaten, die mit 2 n Alkalipolysulfidlösung mit wechselndem Schwefelgehalt gefällt wurden (s. IV, Nr. 7, Nr. 8, Nr. 12, Nr. 13, Nr. 21 und Nr. 22: 9%, 5%, 6%, 2%, 9% und 5%).

In der unter II. beschriebenen Apparatur unter Luftausschluß gefälltes und gewaschenes, sowie mit Na_2S oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ unter Luftzutritt gefälltes und gewaschenes CoS und NiS, das dann der Luft auf einem großen Filter Stunden (ja sogar Tage) lang ausgesetzt war (also viel länger als beim qualitativen Analysengang), wobei zwecks intensiver Luftberührung auch noch mehrmals umgerührt wurde, war nicht hexagonal-kristallin geworden und löste sich nach dem Auswaschen des

¹⁰⁾ E. Dönges, vorstehende Arbeit, Abschn. VI.

inzwischen zu Sulfat und Sulfit oxydierten Anteils innerhalb 10 Min. noch zu einem sehr großen Teil in kalter 1 n HCl (s. IV, Nr. 3, Nr. 5, Nr. 10, Nr. 16 und Nr. 19: 55%, 39%, 37%, 57% und 36%). (Beim H_2S -Analysengang wird sogar 2 n HCl benutzt.)

Luftberührung allein verursacht also keineswegs das schnelle „Unlöslichwerden“, von dem man in der qualitativen Analyse Gebrauch macht.

Wurde mit Na_2S -Lösung gefälltes CoS dagegen nicht ausgewaschen, sondern mit überschüssig anhaftender Na_2S -Lösung in derselben Weise der Lufteinwirkung ausgesetzt, so war die Säurelöslichkeit nach 1 Stunde deutlich gesunken und im Ungelösten hatte sich Schwefel angereichert¹⁰⁾ (s. IV, Nr. 6: 20%).

Wurde dieser Versuch statt mit Na_2S mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ausgeführt und dabei noch das abgetropfte $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ab und zu ersetzt, so war die Säurelöslichkeit von CoS und NiS nach 1, ja schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde viel mehr gesunken (s. IV, Nr. 11 und Nr. 20: 4% und 9%).

Übermikroskopische Aufnahmen von derartigen Präparaten zeigten bei 25 800facher Vergrößerung vor und nach dem „Unlöslichwerden“ Teilchen vom mittleren Durchmesser 100 Å; ein Unterschied in der Teilchengröße war nicht zu erkennen. Die schwerlöslich gewordenen Präparate waren auch nicht hexagonal-kristallin (s. III). Dagegen zeichneten sie sich wiederum durch einen teilweise sogar bedeutenden Schwefelüberschuß aus: Zusammensetzung von Kobaltsulfid nach 1, 2 und 6 Std. Stehen mit überschüssig anhaftendem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ z. B.: $\text{CoS}_{1,45}$, $\text{CoS}_{1,5}$, $\text{CoS}_{1,6}$ und von Nickelsulfid nach $\frac{1}{2}$ bzw. 1 Stunde z. B. $\text{NiS}_{1,2}$ bzw. $\text{NiS}_{1,45}$.

Da zur Fällung und Nachbehandlung der Sulfide frisch bereitete polysulfidfreie $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung benutzt wurde, rührt der Schwefelüberschuß der Präparate von nachträglicher Oxydation des $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ her (gegenüber Na_2S leichtere Dissoziation in NH_3 und H_2S ; letzteres wird zu S oxydiert, ersteres entweicht). Bei dieser Oxydation wirken CoS und NiS als Sauerstoffüberträger [Rolle des $\text{CoS}(\text{OH})$ und $\text{NiS}(\text{OH})$ ¹⁰⁾!], denn $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung wandelt sich bei Luftberührung schneller in Polysulfid um, wenn gleichzeitig CoS oder NiS als Bodenkörper zugegen ist. Dies zeigt sich in folgender Weise:

Frisch bereitete farblose verdünnte $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung mit CoS oder NiS als Bodenkörper färbt sich an der Luft innerhalb $\frac{1}{2}$ Std. schon deutlich gelb im Gegensatz zu solcher ohne den Bodenkörper. Wird $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung, die mit Bodenkörper 2 Std. an der Luft gestanden hat, filtriert und mit HCl angesäuert, so fällt bedeutend mehr Schwefel aus als aus $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung, die ohne Bodenkörper in sonst gleicher Weise an der Luft gestanden hat.

Der überschüssige Schwefel der schwerlöslich gewordenen Niederschläge kann nicht mit siedendem CS_2 extrahiert werden, auch nicht nach stundenlangem vorhergehendem Tempern der Präparate bei 80° zwecks allenfalls notwendiger Umwandlung des Schwefels in die CS_2 -

¹¹⁾ K. A. Hofmann u. U. R. Hofmann, Anorg. Chem. 8. A. (1939), 141.

¹²⁾ R. Fricke, Die Naturwissenschaften 31 (1943), 469.

löslich rhombische Modifikation¹¹⁾). Auch durch Kochen mit $2n$ Na_2S -Lösung vermindert sich der Schwefelüberschuß nicht; er kann die Schwerlöslichkeit der Sulfide also nicht durch eine nur physikalische Umhüllung der Teilchen bewirken.

Da schon ein geringer nach kurzer Luftberührung entstandener Schwefelüberschuß (z. B. $\text{NiS}_{1,1}$) Schwerlöslichkeit hervorruft, handelt es sich bei dem schwerlöslichen Produkt noch nicht um ein stöchiometrisch definiertes höheres Kobalt- bzw. Nickelsulfid; man kann jedoch die Möglichkeit einer festen Lösung des Schwefels im CoS bzw. NiS – vielleicht auch nur in der Oberflächenschicht – oder aber die Bildung einer chemischen Oberflächenverbindung¹²⁾ in Betracht ziehen.

Daß schon bei Zimmertemperatur eine chemische Wechselwirkung zwischen gefällttem CoS und NiS mit sogar erst nachträglich beigemengtem elementarem Schwefel eintreten kann, wird in einer gesonderten Mitteilung berichtet werden.

VI. Zusammenfassung

Bei der Beurteilung der Löslichkeit bzw. des Schwerlöslichwerdens der CoS - und NiS -Fällungen sind folgende Punkte zu beachten:

1. Das aus essigsaurer Lösung mit H_2S gefällte kristalline CoS und NiS (NiAs -Typ) ist in kalter verdünnter HCl schwer löslich.

2. Mit Na_2S und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ frisch gefälltes CoS und NiS ist röntgenamorph und löst sich in kalter verd. HCl leicht und unter H_2S -Entwicklung auf, soweit es noch sauerstofffrei ist.

3. Durch Luftoxydation aus den mit Na_2S - oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung gefällten Sulfiden entstehendes dreiwertiges basisches Sulfid¹⁰⁾ geht in verdünnter kalter HCl nicht mit H_2S -Entwicklung, sondern unter Schwefelabscheidung etwa zur Hälfte in Lösung. Die Schwerlöslichkeit des zurückbleibenden Restes, der nicht hexagonal-kristallin ist, beruht auf der Schwefelanreicherung.

4. Mit Polysulfidlösung (z. B. mit gelbem Ammoniumsulfid) gefälltes CoS und NiS ist röntgenamorph und von vornherein durch seinen hohen Schwefelgehalt in verdünnter kalter HCl schwer löslich.

5. Auch mit farblosem, polysulfidfreiem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gefällte CoS - und NiS -Niederschläge, an denen noch überschüssiges $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ haftet, erfahren beim Liegen an der Luft in kurzer Zeit durch Oxydation des $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (wobei basisches Kobalt- und Nickelsulfid¹⁰⁾ als Sauerstoffüberträger wirksam sind) eine Schwefelanreicherung, die sie in verdünnter kalter HCl schwerlöslich macht, ohne daß sie in die hexagonal-kristalline Form übergegangen sind.

Die Möglichkeit, beim qualitativen Analysengang CoS und NiS mit kalter verdünnter HCl von der übrigen Schwefelammoniumgruppe zu trennen, beruht auf 4) und 5).

Herrn Prof. Dr. Dr. R. Fricke möchte ich auch an dieser Stelle für alle Förderung herzlichen Dank sagen.

Stuttgart, *Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule.*

(Bei der Redaktion eingegangen am 29. Januar 1945.)