

Über das Kobaltsulfid.

Von

W. HERZ.

Das analytische Verhalten des Kobalts wird insofern als ein äußerst interessantes bezeichnet, als Co^{++} -Ionen selbst in schwach sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, während das durch Schwefelammonium erzeugte Kobaltsulfid schwachen Säuren gegenüber recht beständig ist. Um dieses eigenartige Verhalten zu erklären, sind verschiedene Annahmen gemacht worden, indem man die Beständigkeit des einmal ausgefällten Sulfids durch Übergang in eine allotrope stabilere Form erklärte, oder das Ausbleiben der Auflösung des Sulfids in Salzsäure als ein Zeitphänomen ansah, wobei die Reaktion so langsam vor sich geht, daß sie nicht zur Beobachtung gelangt.

Beim jahrelangen Unterricht in der qualitativen Analyse fiel es mir nun auf, daß trotz Anwendung der nach den bekannten Anleitungen von BEILSTEIN, MEDICUS, WALLACH hergestellten verdünnten Salzsäure, die zur Trennung des Nickel- und Kobaltsulfids von den anderen Sulfiden der Schwefelammoniumgruppe benutzt wurde, Kobaltionen in nicht unbeträchtlichen Mengen in die Lösung gingen, wie sehr leicht die rote Farbe der salzsauren Flüssigkeit schon zeigte. Da genauere Angaben über die Löslichkeit des Kobaltsulfids — so weit mir bekannt — fehlen, so habe ich die folgenden Versuche als Beitrag zur Lösung dieser Frage unternommen.

Nach den Angaben der eben erwähnten Anleitungen soll die Trennung der Sulfide der Schwefelammoniumgruppe durch ein Gemisch ausgeführt werden, das aus Salzsäure vom spez. Gew. 1.12 und fünf Voluminen Wasser besteht. Nach Angaben von URE¹ enthält eine Salzsäure vom genannten spez. Gew. 24.466 g HCl in 100.

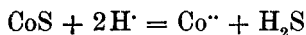
¹ DAMMER's Handbuch der anorganischen Chemie I, 489.

Verdünt man diese mit fünf Voluminen Wasser, so ist der Gehalt gleich $\frac{1}{6}$ 24.466 g gleich 4.077 g HCl. Eine solche Lösung ist also in Bezug auf H⁺ gleich 1.12 normal.

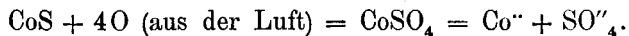
Das Kobaltsulfid wurde von mir in der Weise dargestellt, daß zu einer Lösung von Kobaltnitrat Schwefelammonium gesetzt und der entstandene Niederschlag sorgfältig mit Wasser dekantiert wurde. Das Kobaltsulfid setzte sich zuerst sehr schlecht, allmählich aber immer besser ab und konnte nach zwölfmaligem Dekantieren, was ungefähr $1\frac{1}{2}$ Tag in Anspruch nahm, als rein angesehen werden.

Gießt man von diesem Niederschlage, der bei dieser Behandlung vor Luftzutritt ziemlich geschützt war, das Wasser ab und behandelt das feuchte Kobaltsulfid mit Salzsäure von der Normalität 0.5 H⁺, die durch das vorhandene Wasser noch stark verdünnt wird, so beobachtet man starken Schwefelwasserstoffgeruch, während sich gleichzeitig die Flüssigkeit intensiv rot färbt. Genau ebenso verhält sich Kobaltsulfid, welches aus einer Kobaltnitratlösung nicht in der Kälte, sondern in der Wärme gefällt wurde.

Wird nach dem Dekantieren das Kobaltsulfid abgesaugt und das durch Absaugen getrocknete Sulfid mit Salzsäure von der Normalität 0.5 H⁺ zusammengebracht, so beobachtet man auch das Auftreten der Rotfärbung und den Schwefelwasserstoffgeruch; letzterer ist aber schwächer wie vorher. Läßt man das abgesaugte Kobaltsulfid auf dem Filter tagelang (14 Tage) an der Luft stehen, so beobachtet man beim Schütteln des Niederschlages mit Salzsäure (0.5 normal H⁺) wieder die Rotfärbung; Schwefelwasserstoff ist aber nicht mehr nachweisbar. In diesem Falle ergeben jedoch in der roten Lösung Baryumionen sofort einen weißen Niederschlag von Baryumsulfat, was ebenso wie das Ausbleiben der Schwefelwasserstoffentwicklung beweist, daß jetzt die Auflösung nicht nach der Gleichung



vor sich gegangen ist, sondern in folgender Weise:



Daß in der That eine solche Oxydation des Sulfids in das Sulfat an der Luft vor sich geht, kann auch dadurch gezeigt werden, daß der eben beschriebene tagelang an der Luft trocknende Niederschlag beim Schütteln mit Wasser diesem eine rote Farbe verleiht, indem das Kobaltsulfat sich im Wasser auflöst.

Das feuchte Kobaltsulfid dagegen, das sich unter starkem Schwefelwasserstoffgeruch auflöst, reagiert nach der ersten der geschriebenen Gleichungen und verhält sich also genau so, wie sich eins der anderen Metalle der Schwefelammoniumgruppe verhalten würde.

Die analytischen Erscheinungen des Kobalts würden sich nach diesen Versuchen wohl am besten folgendermaßen deuten lassen: Kobaltionen werden durch Schwefelwasserstoff aus nicht neutralen Lösungen deshalb nicht gefällt, weil das zunächst entstehende Sulfid selbst in ganz verdünnter Salzsäure sich leicht auflöst. Läßt man aber das Sulfid an der Luft stehen, so geht mit ihm eine Umwandlung (Polymerisation?) vor, wie sich daraus ergibt, daß sich der Lösungsvorgang durch Salzsäure nicht mehr beobachten läßt, also eine stoffliche Veränderung eingetreten sein muß. Ganz unlöslich freilich ist auch dieser Niederschlag nicht, da er durch Oxydation entstandenes lösliches Sulfat enthält.

Weitere Angaben über das Kobaltsulfid und das analoge Nickelsulfid sollen folgen.

Chemisches Institut der Universität Breslau.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. April 1901.
