

# Festkörperreaktionen in Chalkogenidsystemen. V. Verteilungsgleichgewichte zweiwertiger Übergangsmetalle in Chromthiospinell-Mischkristallen

H. D. LUTZ UND W. BECKER

*Gesamthochschule Siegen, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, 5900 Siegen 21, Paul-Bonatz-Str. 9-11 Germany*

Received September 14, 1976; in revised form October 1, 1976

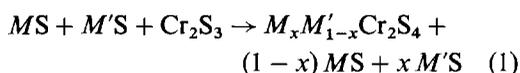
The solid-state equilibria of the chromium thiospinel solid solutions  $M_xM'_{1-x}Cr_2S_4$  ( $M, M' = Mn, Co, Zn, Cd$ ), with excess binary sulfides  $MS$  and  $M'S$  or  $M_{1-x}M'_xS$  mixed crystals, are investigated. At 600°C the following equilibrium compositions are found:  $Mn_{0.38}Co_{0.62}Cr_2S_4$ ,  $Mn_{0.36}Zn_{0.64}Cr_2S_4$ ,  $Mn_{0.64}Cd_{0.36}Cr_2S_4$ ,  $Co_{0.33}Zn_{0.67}Cr_2S_4$ ,  $Co_{0.68}Cd_{0.32}Cr_2S_4$ , and  $Zn_{0.75}Cd_{0.25}Cr_2S_4$ . The results show that metals with small crystal radii and high tetrahedral site preference energy are preferentially incorporated into the tetrahedral sites of chromium thiospinels. With increasing temperature the composition of the quaternary spinels approach  $M_{0.5}M'_{0.5}Cr_2S_4$ . From the temperature dependence of the equilibrium constants the reaction enthalpies could be determined. The binary sulfides  $MS$  and  $M'S$  are incompletely miscible excepting the system  $ZnS/CdS$ . At 600°C the following miscibility gaps are found:  $Mn_yZn_{1-y}S: y = 0.43 - \approx 1.0$ ,  $Mn_yCd_{1-y}S: y = 0.50 - > 0.9$ ,  $Co_yMn_{1-y}S: y = < 0.1 - \approx 1.0$ ,  $Co_yZn_{1-y}S: y = 0.1 - \approx 1.0$ , and  $Co_yCd_{1-y}S: y = 0.1 - \approx 1.0$ . With increasing temperature the miscibility gaps, especially of the systems with  $CoS$ , get smaller. The spinel solid solutions and the  $ZnS/CdS$  mixed crystals obey Vegard's rule.

## 1. Einleitung

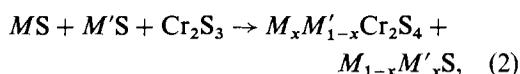
Die ternären Chromsulfide des Mangans, Eisens, Kobalts, Kupfers, Zinks, Cadmiums und Quecksilbers kristallisieren im Spinelltyp (1). Die Verteilung der Übergangsmetallionen auf die tetraedrisch und die oktaedrisch koordinierten Gitterplätze des kubischen Spinellgitters läßt sich aufgrund der unterschiedlichen Kristallfeldstabilisierungsenergien erklären. Die Differenz zwischen der oktaedrischen und tetraedrischen Kristallfeldstabilisierungsenergie, die sog. oktaedrische Site-preference-Energie, kann dabei als Maß für das Bestreben eines Übergangsmetallions nach einer oktaedrischen Koordination betrachtet werden (2). So besitzt  $Cr^{3+}$  eine sehr große oktaedrische Site-preference-Energie von 195.4 (3) bzw. 157.7 KJ/Mol (4), jeweils in oxidischen Strukturen gemessen,

und besetzt daher in den ternären Chromsulfiden die Gitterplätze mit oktaedrischer Umgebung, während die zweiwertigen Metalle in die kleineren Tetraederlücken eingebaut werden.

In diesem Zusammenhang gingen wir der Frage nach, inwieweit die Besetzung der Tetraederplätze in der Spinellstruktur von der tetraedrischen Site-preference-Energie der Metalle abhängig ist oder ob andere Kriterien, z. B. die Kristallradien, bestimmend sind. Hierzu wurden die Festkörperreaktionen



bzw.



d. h. die Spinellbildung bei einem Überschuß

der Sulfide der zweiwertigen Metalle, für verschiedene Paare der Metalle  $M$  und  $M'$  ( $M, M' = \text{Mn, Co, Zn, und Cd}$ ) untersucht und die Verteilung dieser Metalle zwischen der Spinellphase und den Chrom-freien Sulfiden bestimmt.

Die Zusammensetzung der in den Reaktionsgemischen vorliegenden Verbindungen wurde aus den Gitterkonstanten der Reaktionsprodukte ermittelt. Hierzu mußten die Spinell-Mischkristallreihen  $M_x M'_{1-x} \text{Cr}_2\text{S}_4$  sowie die Mischkristallbildung zwischen den Sulfiden der zweiwertigen Metalle untersucht bzw. nachuntersucht werden. Die Reaktionsprodukte wurden ferner voneinander getrennt und naßchemisch analysiert.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Verteilungsgleichgewichte wurden die Festkörperreaktionen bei 600, 800 und 1000°C durchgeführt. Bei tieferen Temperaturen verlaufen die Reaktionen zu langsam (5), um eine vollständige Gleichgewichtseinstellung zu erreichen.

Um zu prüfen, ob sich ein nur von der Reaktionstemperatur abhängiges thermodynamisches Gleichgewicht einstellt oder ob die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte von den verwendeten Ausgangssubstanzen beeinflusst wird, wurden nicht nur Mischungen der drei binären Sulfide umgesetzt, sondern auch  $MS$  mit  $M'\text{Cr}_2\text{S}_4$  sowie  $M'\text{S}$  mit  $M\text{Cr}_2\text{S}_4$  zur Reaktion gebracht. Zur Ermittlung des Einflusses des Schwefelpartialdrucks auf die Gleichgewichtslage wurden die Umsetzungen parallel in evakuierten Quarzampullen sowie im Argonstrom durchgeführt.

## 2. Experimentelles

Die Darstellung der Ausgangssubstanzen erfolgte nach in der Literatur angegebenen Verfahren:  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  durch Umsetzung von wasserfreiem, sublimiertem Chrom(III)-chlorid mit  $\text{H}_2\text{S}$  bei 650°C (6),  $\text{CoS}$  aus den Elementen bei 650°C (7),  $\text{MnS}$  durch Fällung mit  $\text{H}_2\text{S}$  und anschließendes Tempern bei 650°C im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom (8).  $\text{ZnS}$  und  $\text{CdS}$  waren in der gewünschten Reinheit im Handel erhältlich: Zinksulfid COTAL (R), Riedel-De Haën A.G., Seelze-Hannover, und Cadmiumsulfid, Schuchardt, München. Die ternären

Chromsulfide und die Chromthiospinellmischkristalle wurden durch Umsetzung von  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  mit den entsprechenden Metallsulfiden bei 850°C dargestellt (9).

Die Substanzgemische wurden in einem Achatmörser sorgfältig homogenisiert und unter einem Druck von  $10^4$  bar/cm<sup>2</sup> gepreßt. Zur Umsetzung in den Quarzampullen (Rotosil-Röhrchen) wurden die erhaltenen Preßlinge in kleine Bruchstücke zerteilt. Bei den Umsetzungen im Argon-Strom befanden sich die Preßlinge auf Porzellanschiffchen in einem Quarzrohr von 20 mm Durchmesser. Das Argon wurde mit einem auf ca. 140°C erhitzten Cu-Katalysator (BTS-Katalysator der Fa. BASF) nachgereinigt und über Sica-pent getrocknet.

Die Proben wurden langsam auf die gewünschte Reaktionstemperatur 600, 800 oder 1000°C aufgeheizt und 100 Stunden bei konstanter Temperatur ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ) getempert. Anschließend wurde, um eine Verschiebung des bei der Reaktionstemperatur eingestellten Gleichgewichtes zu verhindern, auf Raumtemperatur abgeschreckt und nach sorgfältigem Mörsern und erneutem Pressen weitere 100 Stunden erhitzt.

Die Charakterisierung der Reaktionsprodukte erfolgte durch Röntgenpulveraufnahmen mit der Kamera Guinier IV der Fa. Enraf-Nonius ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, innerer Standard Al/Si) sowie durch titrimetrische Bestimmung (10) des nicht in den Thiospinell eingebauten, in verdünnter Salzsäure löslichen Mangan-, Zink- oder Cadmiumsulfides.

## 3. Versuchsergebnisse

### 3.1. Thiospinell-Mischkristalle

In den untersuchten Systemen:  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$ – $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$ – $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$ – $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  (11),  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ – $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  (12),  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ – $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  (12) und  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$ – $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  (13) werden lückenlose Mischkristall-Reihen gebildet (vgl. Abb. 1). Die Gitterkonstanten verhalten sich entsprechend der Vegardschen Regel. Die Gitterkonstanten der reinen Chromthiospinelle wurden zu 9.923 ( $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ ), 10.116 ( $\text{MnCr}_2\text{S}_4$ ), 9.988 ( $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$ ) und 10.242 Å ( $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ ) bestimmt.

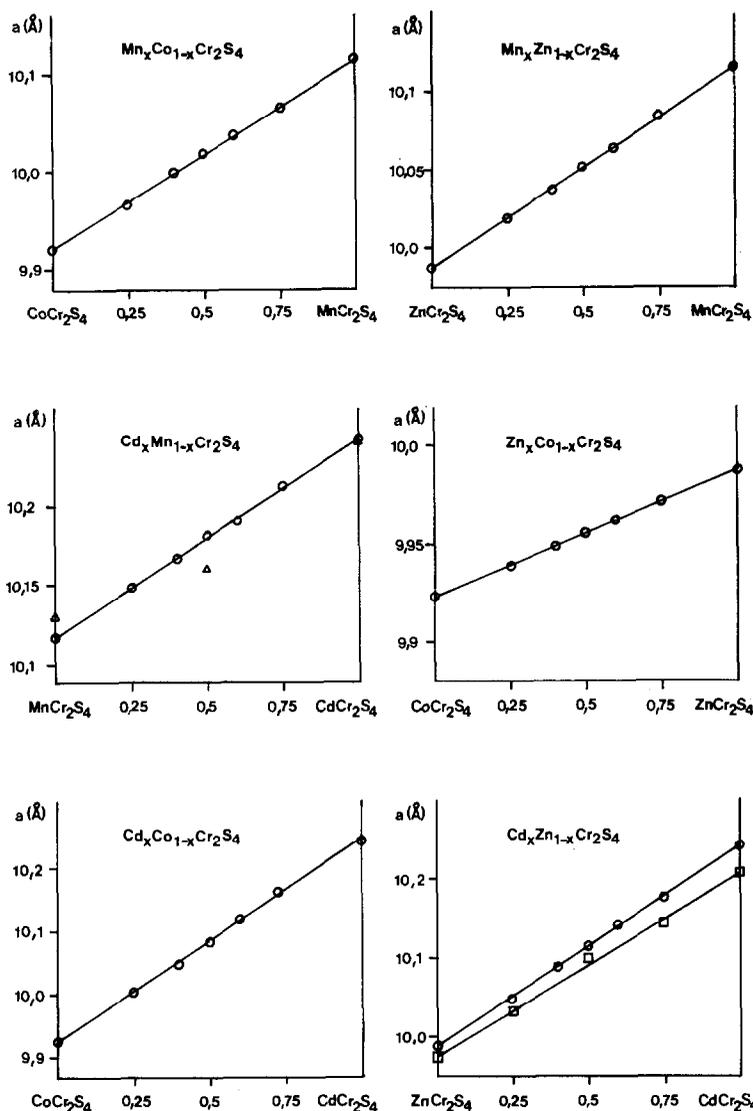


Abb. 1. Gitterkonstanten von Chromthiospinell-Mischkristallen,  $\Delta$  Lit (11),  $\square$  Lit (13).

3.2. Mischkristallbildung zwischen den Sulfiden der zweiwertigen Metalle

Vollständige gegenseitige Mischarbeit mit linearer Abhängigkeit der Gitterkonstanten besteht nur im System  $Zn_yCd_{1-y}S$  (14) (vgl. Abb. 2).

In den Systemen  $Co_yMn_{1-y}S$ ,  $Co_yZn_{1-y}S$  und  $Co_yCd_{1-y}S$ , die nur eine geringe gegenseitige Mischbarkeit besitzen, wurde von uns eine relativ große Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von  $CoS$  in  $ZnS$  (Blende),  $CdS$

und  $MnS$  (NaCl-Typ) beobachtet. So werden bei  $1000^\circ C$  bis zu 20 Mol% Kobalt in die entsprechenden Sulfide eingebaut, während bei  $600^\circ C$  z. T. nur weniger als 10 Mol% Kobalt aufgenommen werden. Die Löslichkeit von  $ZnS$ ,  $CdS$  oder  $MnS$  in  $CoS$  (NiAs-Typ) bzw. in  $Co_9S_8$  ist dagegen nur gering.

In den Systemen  $Zn_yMn_{1-y}S$  bzw.  $Cd_yMn_{1-y}S$  besteht ebenfalls nur unvollständige Mischbarkeit. Die Mischungslücke ist jedoch wesentlich kleiner als in den Systemen mit  $CoS$ . In die Wurtzitphase des  $ZnS$  werden

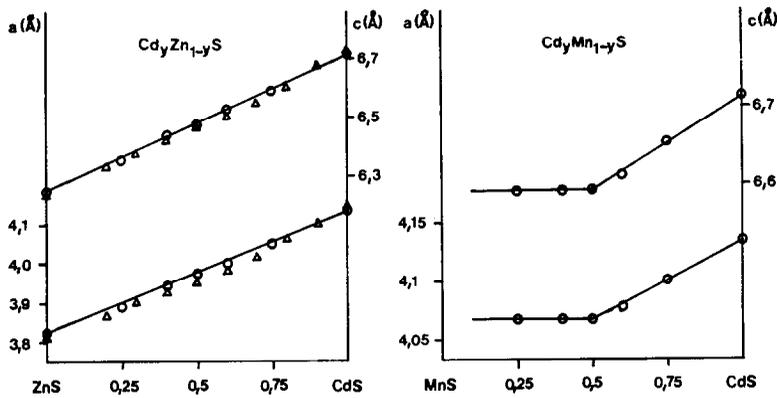


ABB. 2. Mischkristallbildung zwischen ZnS und CdS bzw. MnS und CdS (600°C),  $\Delta$  Lit (14).

bei 600°C bis 43 Mol% (vgl. auch Lit. 15) und bei 800°C bis 51 Mol% Mangan eingebaut (Gitterkonstanten des manganreichsten Mischkristalls:  $a = 3.907$ ,  $c = 6.362$  Å, ZnS:  $a = 3.824$ ,  $c = 6.249$  Å). Die Löslichkeit von MnS in CdS beträgt bei 600°C 50 Mol% (vgl. Abb. 2). In das kubische MnS wird nur sehr wenig Zink (keine Veränderung der Gitterkonstanten) bzw. weniger als 10 Mol% Cadmium eingebaut (Gitterkonstante des cadmiumreichsten Mischkristalls 5.241 Å, MnS: 5.225 Å) (vgl. auch Lit. 16).

### 3.3 Gleichgewichtszusammensetzung der Chromthiospinell-Mischkristalle

Die röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung der nach Gleichgewichtseinstellung mit den überschüssigen binären Sulfiden MS und M'S gebildeten Chromthiospinell-Mischkristalle ist in Tabelle I zusammengestellt. Das M/M'-Verhältnis in den quaternären Spinellen war unabhängig vom Schwefelpartialdruck bei der Umsetzung.

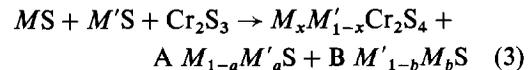
Die Genauigkeit der in Tabelle I angegebenen Werte beträgt je nach dem Unterschied der Gitterkonstanten der die Mischkristalle bildenden Spinelle zwischen  $\pm 1$  Mol% im System Cd<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> und  $\approx 3$  Mol% im System Zn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Die naßchemisch erhaltenen Werte stimmten im Rahmen der Fehlergrenze des Bestimmungsverfahrens ( $\approx 2$  Mol%) mit der röntgenographisch ermittelten Zusammensetzung der Proben überein.

Wie Tabelle I zeigt, weicht die Verteilung

der Metalle M und M' zwischen der Spinellphase und den binären Sulfiden dieser Metalle signifikant von einem statistischen Verhältnis entsprechend der Zusammensetzung  $M_{0.50}M'_{0.50}Cr_2S_4$  ab. Vielmehr ergibt sich für den Einbau der vier untersuchten Metalle in die Tetraederlücken des Schwefelteilgitters von Chromthiospinellen folgende Reihenfolge Zn > Co > Mn > Cd.

### 3.4 Zusammensetzung der Sulfide der zweiwertigen Metalle im Gleichgewicht mit den Chromthiospinell-Mischkristallen

In den Systemen mit geringer gegenseitiger Mischbarkeit der binären Sulfide MS und M'S waren die Reaktionsgemische dreiphasig, d.h. es standen gesättigte Lösungen von M' in MS und M in M'S entsprechend der Gleichung



$$\text{mit } A = (1 - b - x)/(1 - a - b)$$

$$\text{und } B = (a - x)/(a + b - 1),$$

mit den Chromthiospinell-Mischkristallen im Gleichgewicht. Dies gilt für die Systeme CoS/MnS/Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CoS/ZnS/Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und CoS/CdS/Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, in denen MnS kubisch im NaCl-Typ, ZnS als Blende, CdS als Wurtzit und CoS jeweils hexagonal kristallisierten.

Im System ZnS/CdS/Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> mit lückenloser Mischkristallbildung zwischen ZnS und CdS bildeten sich bei der Umsetzung nach Gleichung 2 Wurtzit-Mischkristalle mit einem im Vergleich zur Zusammensetzung der Spinell-

TABELLE I  
GLEICHGEWICHTSZUSAMMENSETZUNG DER CHROMTHIOSPINELL-MISCHKRISTALLE, GITTERKONSTANTEN IN Å

600°C	800°C	1000°C
Mn <sub>0,38</sub> Co <sub>0,62</sub> Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> a = 9.997(2)	Mn <sub>0,42</sub> Co <sub>0,58</sub> Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> a = 10.004(2)	Mn <sub>0,45</sub> Co <sub>0,55</sub> Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> a = 10.010(2)
Mn <sub>0,36</sub> Zn <sub>0,64</sub> Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> a = 10.034(2)	Mn <sub>0,39</sub> Zn <sub>0,61</sub> Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> a = 10.038(2)	Mn <sub>0,41</sub> Zn <sub>0,59</sub> Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> a = 10.040(1)
Mn <sub>0,64</sub> Cd <sub>0,36</sub> Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> a = 10.162(2)	Mn <sub>0,58</sub> Cd <sub>0,42</sub> Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> a = 10.169(3)	Mn <sub>0,53</sub> Cd <sub>0,47</sub> Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> a = 10.175(2)
Co <sub>0,33</sub> Zn <sub>0,67</sub> Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> a = 9.967(2)	Co <sub>0,40</sub> Zn <sub>0,60</sub> Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> a = 9.962(2)	Co <sub>0,47</sub> Zn <sub>0,53</sub> Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> a = 9.957(2)
Co <sub>0,68</sub> Cd <sub>0,32</sub> Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> a = 10.026(2)	Co <sub>0,64</sub> Cd <sub>0,36</sub> Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> a = 10.038(2)	Co <sub>0,60</sub> Cd <sub>0,40</sub> Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> a = 10.052(2)
Zn <sub>0,75</sub> Cd <sub>0,25</sub> Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> a = 10.050(3)	Zn <sub>0,67</sub> Cd <sub>0,33</sub> Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> a = 10.073(2)	Zn <sub>0,59</sub> Cd <sub>0,41</sub> Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> a = 10.092(2)

Mischkristalle reziproken Zink/Cadmium-Verhältnis (vgl. Tabelle I und II).

Von den Systemen mit teilweiser gegenseitiger Mischbarkeit zwischen den Sulfiden *MS* und *M'S* entspricht das System MnS/CdS/Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> dem System ZnS/CdS/Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, d. h. im Gleichgewicht mit dem Spinell sollten Wurtzit-Mischkristalle mit einem im Vergleich zum Spinell reziproken Mangan/Cadmium-Verhältnis vorliegen (vgl. jedoch Tabelle I und II), während die Reaktionsgemische des Systems MnS/ZnS/Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> wie die Systeme mit Kobaltsulfid dreiphasig waren: Spinell, hexagonale (Mn, Zn)S-Mischkristalle und kubisches MnS (NaCl-Typ).

3.5. Temperaturabhängigkeit der Verteilungsgleichgewichte

Wie die Gleichgewichtszusammensetzungen der Chromthiospinell-Mischkristalle zeigen

(vgl. Tabelle I), verschieben sich die Gleichgewichte mit steigender Temperatur in Richtung eines 1 : 1-Verhältnisses der zweiwertigen Metalle.

Eine ähnliche Abhängigkeit der Verteilungsgleichgewichte von der Reaktionstemperatur wurde in Oxospinellen beim Übergang von der normalen zur inversen Spinellstruktur festgestellt (17, 18).

Die Änderung der Gleichgewichtszusammensetzung mit der Reaktionstemperatur läßt sich näherungsweise durch folgende thermodynamische Gleichung beschreiben :

$$\ln K = - \frac{\Delta H}{RT} + C, \quad (4)$$

wobei die Gleichgewichtskonstante *K* das Produkt der Molenbrüche (bzw. Aktivitäten) der Metalle *M* und *M'* in den miteinander im

TABELLE II  
GLEICHGEWICHTSZUSAMMENSETZUNG DER WURTZIT-MISCHKRISTALLE, GITTERKONSTANTEN IN Å

600°C	800°C	1000°C
Zn <sub>0,26</sub> Cd <sub>0,74</sub> S a = 4.048(3), c = 6.593(5)	Zn <sub>0,31</sub> Cd <sub>0,69</sub> S a = 4.028(4), c = 6.569(6)	Zn <sub>0,38</sub> Cd <sub>0,62</sub> S a = 4.013(3), c = 6.535(4)
Mn <sub>0,39</sub> Cd <sub>0,61</sub> S a = 4.080(2), c = 6.617(3)	Mn <sub>0,41</sub> Cd <sub>0,59</sub> S a = 4.077(2), c = 6.611(2)	Mn <sub>0,42</sub> Cd <sub>0,58</sub> S a = 4.075(2), c = 6.609(2)

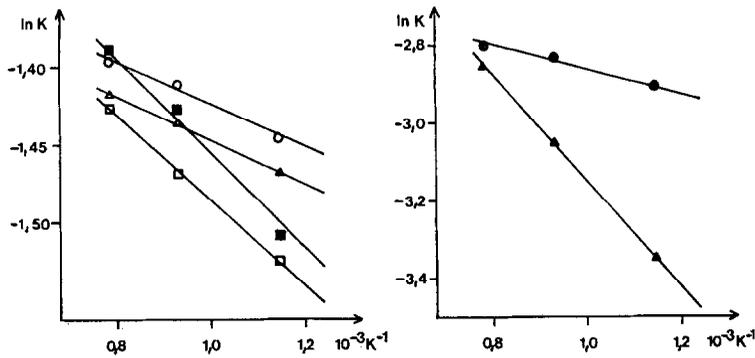


ABB. 3. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Verteilungsgleichgewichte,  $Mn_xCo_{1-x}Cr_2S_4$  ○,  $Mn_xZn_{1-x}Cr_2S_4$  △,  $Zn_xCo_{1-x}Cr_2S_4$  ■,  $Cd_xCo_{1-x}Cr_2S_4$  □,  $Cd_xMn_{1-x}Cr_2S_4$  ●,  $Cd_xZn_{1-x}Cr_2S_4$  ▲.

Gleichgewicht befindlichen Mischkristallen ist:

$$K = X_M \cdot X_{M'} \quad (\text{Reaktion nach Gleichung 1}) \quad (5)$$

bzw.

$$K = X_{M_1} \cdot X_{M'_1} \cdot X_{M_2} \cdot X_{M'_2} \quad (6)$$

(Reaktion nach Gleichung 2).

In Abb. 3 ist das Produkt der Molenbrüche (vgl. Tabelle I und II) entsprechend Gleichung 4 gegen  $1/T$  aufgetragen. Man erhält näherungsweise Geraden, aus deren Steigung die in Tabelle III angegebenen Reaktionsenthalpien ermittelt werden können.

#### 4. Diskussion der Verteilungsgleichgewichte

Die Verteilung der Metalle  $M$  und  $M'$  zwischen den Chromthiospinell-Mischkristallen und den binären Sulfiden dieser Metalle wird im wesentlichen von der unterschiedlichen Gitterenergie der Chromthiospinelle  $MCr_2S_4$  und  $M'Cr_2S_4$  bestimmt. Die Gleichgewichtslage wird ferner von der Differenz der

Gitterenergien der Sulfide  $MS$  und  $M'S$  sowie gegebenenfalls durch Beiträge von Mischungsenthalpien der Spinell-Mischkristalle und der Mischkristalle der Sulfide der zweiwertigen Metalle beeinflusst.

Die Gitterenergien der Chromthiospinelle des Mangans, Kobalts, Zinks und Cadmiums unterscheiden sich vornehmlich aufgrund der unterschiedlichen Kristallradien und tetraedrischen Site-preference-Energien (3-4, 18-21) (sowie möglicherweise Elektronegativitäten) der zweiwertigen Metalle.

Zunächst hatten wir angenommen, daß die Verteilungsgleichgewichte im wesentlichen durch die aus den Site-preference-Energien folgende Abstufung der Bevorzugung tetraedrischer Koordination:  $Co^{2+} < Mn^{2+} \ll Cd^{2+} \approx Zn^{2+}$  (20, 21) bestimmt werden. Der entgegen der Reihenfolge der Site-preference-Energien in den meisten Systemen bevorzugte Einbau des Metalls mit dem kleineren Radius (z. B. des Kobalts) in die Chromthiospinell-Mischkristalle (vgl. Tabelle I) macht jedoch deutlich, daß den Kristallradien der überwiegende Einfluß zukommt, und zwar insofern, daß die Gitterenergie der Chromthiospinelle mit kleiner werdendem Kristallradius der zweiwertigen Metalle (vgl. Tabelle IV) zunimmt.

TABELLE III

DIE AUS DER TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER GLEICHGEWICHTSZUSAMMENSETZUNGEN ERHALTENEN REAKTIONSENTHALPIEN (kJ/Mol)

$MnS/CoS/Cr_2S_3$	1.1	(K nach Gleichung 5)
$MnS/ZnS/Cr_2S_3$	1.2	(K nach Gleichung 5)
$CoS/ZnS/Cr_2S_3$	2.6	(K nach Gleichung 5)
$CoS/CdS/Cr_2S_3$	2.2	(K nach Gleichung 5)
$MnS/CdS/Cr_2S_3$	2.7	(K nach Gleichung 6)
$ZnS/CdS/Cr_2S_3$	11.2	(K nach Gleichung 6)

TABELLE IV

KRISTALLRADIEN (Å) NACH SHANNON UND PREWITT (22, 23)

$Cd^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Co^{2+}$
0.94	0.80	0.74	0.71

Das Gegeneinanderwirken des Einflusses der Kristallradien und der Site-preference-Energien macht sich besonders deutlich in den Systemen CoS/CdS/Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und CoS/ZnS/Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> bemerkbar. Im ersten Fall ist der im Vergleich zum Cadmium wesentlich kleinere Kristallradius des Kobalts ausschlaggebend und verursacht den bevorzugten Einbau des Kobalts in das Spinellgitter, im zweiten Fall führt die größere tetraedrische Site-preference-Energie des Zinks trotz des kleineren Kristallradius des Kobalts zur Bildung zinkreicherer Mischkristalle (vgl. Tabelle I).

Wie in der folgenden Diskussion der verschiedenen Systeme gezeigt wird, sind, wie schon erwähnt, die unterschiedlichen Gitterenergien der binären Sulfide *MS* und *M'S* gegenüber den Gitterenergien der Thiospinelle von geringerem Einfluß.

Im System ZnS/CdS/Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> können Site-preference-Energien nur eine untergeordnete Rolle spielen, da Zink und Cadmium etwa gleiche tetraedrische Site-preference-Energie besitzen und beide Elemente auch in ihren binären Sulfiden Tetraederkoordination besitzen. Der sehr große Zinküberschuß im Spinell-Mischkristall (Zn<sub>0,75</sub>Cd<sub>0,25</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) ist daher, wenn man von einem eventuellen Einfluß von Mischungsenthalpien absieht, ausschließlich auf den kleineren Kristallradius des Zinks (größere Gitterenergie des ZnCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) zurückzuführen. Die Gitterenergien der binären Sulfide (ZnS > CdS) würden in die entgegengesetzte Richtung wirken.

Im System MnS/CoS/Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> besitzen die binären Sulfide MnS(NaCl-Typ) und CoS(NiAs-Typ) Oktaederkoordination. Der beobachtete Kobaltüberschuß im Spinell (Mn<sub>0,38</sub>Co<sub>0,62</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) ist relativ klein, weil die größere tetraedrische Site-preference-Energie des Mangans dem Einfluß des kleineren Kristallradius des Kobalts entgegenwirkt.

Im System MnS/ZnS/Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ist das Verhältnis *M/M'* stark zugunsten des Zinks verschoben (Mn<sub>0,36</sub>Zn<sub>0,64</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>). Der größere Kristallradius und die kleinere Site-preference-Energie des Mangans begünstigen gleichermaßen den bevorzugten Einbau des Zinks in das Spinellgitter.

Im System MnS/CdS/Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> wird der Einbau des Mangans in den Chromthiospinell

bevorzugt (Mn<sub>0,64</sub>Cd<sub>0,36</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>). Der Einfluß des kleineren Kristallradius des Mangans ist offensichtlich so dominierend, daß die größere tetraedrische Site-preference-Energie des Cadmiums nur wenig ins Gewicht fällt.

Möglicherweise wird die sehr unterschiedliche Gleichgewichtslage der Systeme MnS/ZnS/Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und MnS/CdS/Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> auch dadurch mitverursacht, daß das erstgenannte System dreiphasig ist und Mangan im MnS Oktaederkoordination besitzt, während Mangan im zweiphasigen System MnS/CdS/Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sowohl im Spinell als auch in den Wurtzit-Mischkristallen in Tetraederkoordination vorliegt.

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## References

1. H. v. PHILIPSBORN, *Z. Kristallogr.* **133**, 464 (1971).
2. R. G. BURNS, *Mineralogical applications of crystal field theory*, Cambridge University Press, 1970, Seite 109.
3. D. S. McCLURE, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 311 (1957).
4. J. D. DUNITZ UND L. E. ORGEL, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 318 (1957).
5. H. D. LUTZ, H.-J. SCHOLZ, UND H. RANDOLPH, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **378**, 291 (1970).
6. H. W. RÜDORFF UND E. STEGEMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **251**, 390 (1943).
7. D. LUNDQUIST UND W. WESTGREN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **239**, 85 (1938).
8. G. BRAUER, *Handbuch d. Präp. Anorg. Chem.*, S. 1279 (1962).
9. H. HAHN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **264**, 184 (1951); H. D. LUTZ UND K. GREDEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **337**, 30 (1965).
10. Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, E. Merck AG, Darmstadt.
11. F. K. LOTGERING, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 699 (1968).
12. H. YOKOYAMA, S. CHIBA, UND N. ICHINOSE, *Ferrites, Proc. Int. Conf.* 1970, S. 611.
13. G. LAPLUYE UND L. ABELLO, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1062 (1963).
14. C. S. HURLBUT, *Amer. Min.* **42**, 184 (1957).

15. R. JUZA, A. RABENAU, UND G. PASCHER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **285**, 61 (1966).
16. W. R. COOK, JR., *J. Amer. Ceram. Soc.* **51**, 518 (1968).
17. H. SCHMALZRIED, *Z. Phys. Chem. (Neue Folge)* **28**, 203 (1961).
18. A. NAVROTSKY UND O. J. KLEPPA, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 2701 (1967).
19. A. MILLER, *J. Appl. Phys. Suppl.* **30**, 24S (1959).
20. G. BLASSE, Proefschrift, Universität Leiden, 1964.
21. D. REINEN, *Structure and Bonding* **7**, 114 (1970).
22. R. D. SHANNON UND C. T. PREWITT, *Acta Cryst.* **B25**, 925 (1969).
23. R. D. SHANNON UND C. T. PREWITT, *Acta Cryst.* **B26**, 1046 (1970).