

Die thermische Zersetzung der Sulfide und Sulfate zweiwertiger Kationen in Luft: Cu-, Zn-, Cd-, Hg-, Sn- und Pb-Verbindungen

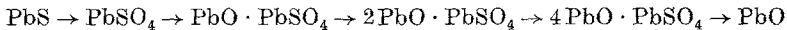
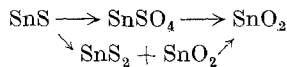
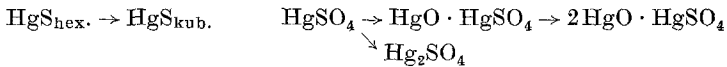
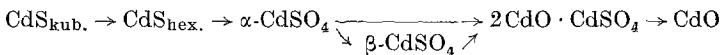
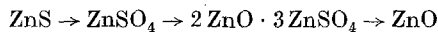
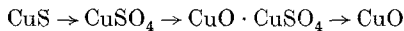
Von

Gert Hoschek

Aus dem Institut für Mineralogie und technische Geologie der Technischen Hochschule, Graz

(Eingegangen am 28. Mai 1962)

Die Umwandlungen der festen Phasen im Bereich von 100 bis 1100°C zeigen eine Folge:



Die Untersuchungen galten der Feststellung der primären Zersetzungsprodukte der Sulfide sowie dem Sulfaterfall, der über z. T. noch nicht oder nur wenig bekannte Oxysulfate vor sich geht. Arbeiten an den Strukturen mehrerer Verbindungen und an Phasendiagrammen der Systeme Metall—Schwefel—Sauerstoff sind geplant.

Methodik

Einwaagen von 0,05—5 g wurden in Gefäßen aus Sinterkorund einer verschieden langen Temperung bei 100—1100°C unterzogen. Die Atmosphäre im elektrischen Ofen wurde während der Heizdauer nicht erneuert.

Die Phasenbestimmung geschah auf röntgenographischem Weg (Siemens-Guinier Kamera, $d = 5,7$ cm, Cu-Strahlung) und mittels Polarisationsmikroskop. Infolge der Feinkörnigkeit der Reaktionsprodukte sind nur mittlere n -Werte angegeben. Die Mengenanteile wurden geschätzt, die Reihung in den Tabellen entspricht dem abfallenden Gehalt. Daneben wurden zum Teil Messungen des Gewichtsverlustes nach dem Erhitzen sowie naßchemische Analysen herangezogen.

Kupferverbindungen

Tabelle 1

Covellin, Bor
0,05 g Einwaage
2 Stdn. Erhitzung

300°C CuS
400°C CuS, CuSO₄, CuO · CuSO₄
500°C CuSO₄, CuO · CuSO₄, CuO
600°C CuO · CuSO₄, CuO
700°C CuO

Tabelle 2

CuSO₄ · n H₂O
0,05 g Einwaage
2 Stdn. Erhitzung

500°C CuSO₄
600°C CuO · CuSO₄
700°C CuO

CuS: Covellin, Bor, Serbien. Das gepulverte Material war optisch frei von anderen Mineralen. Röntgendiagramm übereinstimmend mit ASTM¹ 6-0464.

CuSO₄ · n H₂O: Handels-Präparat „Kupfersulfat wasserfrei“. Röntgenographisch ein Gemisch von überwiegend CuSO₄ mit CuSO₄ · H₂O, CuSO₄ · 3 H₂O, CuSO₄ · 5 H₂O.

CuSO₄: Röntgendiagramm übereinstimmend mit ASTM 1-1081.

CuO · CuSO₄: grüngelb, $n \sim 1,78$, hohe Doppelbrechung in Übereinstimmung mit *Kordes*². Das Röntgendiagramm ist nachstehend im Vergleich mit *Mrose*³ angeführt.

CuO: schwarzbraun, metallisch glänzend, Röntgendiagramm übereinstimmend mit ASTM 5-0661.

*Neumann*⁴ gibt bei 200°C Bildung von Sulfat aus Sulfid an, wobei es auch zum Auftreten von Cu₂S kommt, was auf ungenügende Luftzufuhr hinweist. *Lemmaerting* und *van Tiggelen*⁵ stellen bei 150–300°C ebenfalls primäre Sulfatbildung fest. Der Zerfall des Sulfats wird von mehreren Autoren behandelt: *Binder*⁶: CuSO₄ · 5 H₂O → CuO · CuSO₄ (650°C). *Hegedüs* und

¹ ASTM: American Society for Testing Materials: X-ray powder data files.

² *E. Kordes*, Opt. Daten zur Best. anorg. Subst. m. d. Polarisationsmikroskop, Weinheim 1960.

³ *M. Mrose*, Amer. Miner. **46**, 146 (1961).

⁴ *D. Neumann*, Arch. Erzbergbau u. Met. **1**, 55 (1931).

⁵ *J. Lemmaerting* und *A. van Tiggelen*, Bull. Soc. chim. Belges **64**, 470 (1955).

⁶ *O. Binder*, C. r. Acad. Sci. [Paris] **201**, 1035 (1935).

*Fukker*⁷: mit DTG, $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 (770^\circ\text{C}) \rightarrow \text{CuO}$. *Borchardt* und *Farrington*⁸: mit DTA, $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 (770^\circ\text{C}) \rightarrow \text{CuO}$. *Margulis* und *Ponomarev*⁹: mit DTG Untersuchung der Oxydation von Cu_2S . Dabei tritt auch die Reaktion $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ auf. *Ostroff* und *Sanderson*¹⁰: mit DTA, $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO}$. *Mrose*³: $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ (1 Stde., 660°C), bei 640°C CuSO_4 -Bildung. *Ketov* und Mitarbeiter¹¹: $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 (860^\circ\text{C})$.

Röntgendiagramm von $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$

<i>d</i> (Å)	Int.	<i>Mrose</i>		<i>d</i> (Å)	Int.	<i>Mrose</i>	
		<i>d</i> (Å)	Int.			<i>d</i> (Å)	Int.
6,46	91	6,451	50	2,69	5	2,680	3
4,94	8	4,937	2	2,61*	60	2,614	50
4,78	34	4,755	13	2,55**	34	2,546	25
4,66	18	4,659	6	2,48	25	2,468	4
3,65	100	3,617	100	2,38	10	2,381	4
3,42	18	3,408	9			2,365	4
3,23	11	3,220	4	2,26	40	2,254	35
3,17	18	3,153	13	2,15	4	2,151	4
2,87	18	2,840	8	2,03	32	2,028	18
2,79	48	2,776	30	1,98	16	1,979	9

* CuSO_4 -Anteil.

** CuO-Anteil.

Die Reaktionsfolge beim Erhitzen von CuS an der Luft lautet somit:
 $\text{CuS} \rightarrow \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO}$.

Zinkverbindungen

Tabelle 3

Zinkblende, Sardinien	
0,05 g Einwaage	
2 Stdn. Erhitzung	
500°C	ZnS
600°C	ZnS, ZnO
700°C	ZnO, ZnS
800°C	ZnO

Tabelle 4

$\text{ZnSO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	
0,2 g Einwaage	
2 Stdn. Erhitzung	
500°C	ZnSO_4
600°C	$\text{ZnSO}_4, 2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{ZnSO}_4$
650°C	$2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{ZnSO}_4, \text{ZnO}$
700°C	$2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{ZnSO}_4, \text{ZnO}$
750°C	$\text{ZnO}, 2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{ZnSO}_4$
800°C	ZnO

⁷ A. Hegedüs und K. Fukker, Z. anorg. allg. Chem. **284**, 20 (1956).

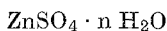
⁸ H. Borchardt und D. Farrington, J. Phys. Chem. **61**, 917 (1957).

⁹ E. Margulis und V. Ponomarev, Izvest. Akad. Nauk Kazakh. S. S. R., Ser. Met., Obagashchen i Ogneuporov **3**, 9; Chem. Abstr. **55** (1961) 3361.

¹⁰ A. Ostroff und R. Sanderson, J. inorg. nucl. Chem. **9**, 45 (1959).

¹¹ A. Ketov, V. Pehkovskij, B. Varskoi und N. Starkov, J. priklad. Chim. **34**, 517 (1961); Chem. Abstr. **55**, 19575.

Tabelle 5



0,2 g Einwaage

650°C

75 min	2 ZnO · 3 ZnSO ₄ (99%), ZnSO ₄
90 min	2 ZnO · 3 ZnSO ₄ (100%)
120 min	2 ZnO · 3 ZnSO ₄ (99%), ZnO

ZnS: Zinkblende, Sardinien. Hellgelbes, optisch isotropes Pulver. Röntgendiagramm übereinstimmend mit ASTM 5-0566.

ZnSO₄ · n H₂O: durch Erhitzen von ZnSO₄ · 6 H₂O dargestellt. Röntgenographisch ein Gemisch von ZnSO₄ · H₂O und ZnSO₄.

ZnSO₄: farblos, $n \sim 1,625$, doppelbrechend. *Kordes*² gibt davon abweichend $n_{\alpha-\gamma}$ zu 1,658-1,670 an. Röntgendiagramm übereinstimmend mit ASTM 8-491.

2 ZnO · 3 ZnSO₄: farblos, $n \sim 1,652$, zweiachsig positiv, 2 V mittel, keine Dispersion.

Röntgendiagramm:

d (Å)	Int.	d (Å)	Int.	d (Å)	Int.
6,95	55	3,27	44	2,30	15
6,54	45	3,11	12	2,12	33
4,70	55	3,04	41	2,06	7
4,00	66	2,99	100	1,99	9
3,92	66	2,64	20	1,92	11
3,71	93	2,56	73	1,85	30
3,52	83	2,53	73	1,84	25
3,38	93	2,48	73	1,83	20
3,30	7	2,42	73		

Zur Bestimmung der Gewichtszusammensetzung dieser Phase wurde die Gewichtsabnahme des Reaktionsgemenges mit der optisch und röntgenographisch ermittelten Zusammensetzung in Beziehung gesetzt. Aus zwei Meßreihen im Temperaturbereich 600—800°C ergab sich für die Bildung des basischen Sulfates ein Gewichtsverlust von 19,8% bzw. 20,1% der Einwaage, für die ZnO-Bildung übereinstimmend 49,6%. Daraus errechnet sich eine Formel $\text{ZnSO}_4 \cdot 0,67 \text{ZnO}$, entsprechend $2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{ZnSO}_4$. Der Versuch, die Phase durch Zusammenschmelzen stöchiometrischer Mischungen von Sulfat und Oxyd darzustellen, scheiterte infolge des hohen Dissoziationsdruckes von Zinksulfat. Eine Einwaage von ca. 1 g Mischung war schon nach drei Minuten bei 1000°C in basisches Sulfat und Oxyd umgewandelt, wobei noch keine Schmelze zu beobachten war. Auf diesem Weg ist eine Darstellung somit nur unter den Versuchsbedingungen erhöhten Drucks möglich.

ZnO: farblos, von basischem Sulfat durch $n > 1,652$ abtrennbar. Röntgen-diagramm übereinstimmend mit ASTM 5-0664.

Röntgenographisch und optisch ließ sich ab 600°C eine Zersetzung der Zinkblende zu ZnO nachweisen. In einer Reihe von Arbeiten wird diese Beobachtung bestätigt.

Aminoff und *Broomé*¹²: Zinkblende in Luft erhitzt, elektronenoptisch ZnO-Bildung nachgewiesen. *Uyeda* und Mitarb.¹³: Zinkblende in Luft erhitzt, elektronenoptisch orientierte Aufwachsung von ZnO festgestellt. *Evans* und *Wilman*¹⁴: Zinkblende in Luft bei 520°C erhitzt, elektronenoptisch orientierte ZnO-Bildung festgestellt. *Prewitt-Hopkins* und *Fronde*¹⁵: Fünf ZnS-Modifikationen ergaben bei 800°C in Luft orientierte ZnO-Bildung. *Charrier*¹⁶: Zinkblende in Luft erhitzt, bei 600°C ZnO-Bildung. Zu gleichen Ergebnissen kommen *Sato*¹⁷ und *Beveridge* und *Denbigh*¹⁸.

Von einigen Autoren wird daneben auch Bildung von ZnSO₄ angegeben. *Klein*¹⁹: ab 350°C ZnO- und ZnSO₄-Bildung. *Lemma* und *van Tiggelen*⁵: bei 150—300°C Sulfatbildung durch Abnahme des O₂-Drucks über dem Sulfidpräparat nachgewiesen. *Ong* und Mitarb.²⁰: neben vorwiegend Oxyd auch Sulfatbildung. *Lupu* und Mitarb.²¹: bei 550—950°C primäre Sulfatbildung. *Margulis* und *Ponomarev*²²: bei 530—750°C wenig ZnSO₄ neben ZnO.

Diese Befunde sprechen für eine primäre Bildung von ZnSO₄ aus ZnS. Günstige Bedingungen sind niedrigere Temperatur, kleine Korngröße (frisch gefälltes ZnS) sowie gute Porosität des Präparates. Sämtliche elektronenoptischen Befunde wurden an größeren Spaltstücken von Zinkblende gewonnen und lassen das Fehlen von Sulfat erklären, dergleichen waren diese „sulfatverhindernden“ Bedingungen bei den eigenen Versuchen gegeben.

Das Studium der Sulfatzersetzung war auf wasserfreie Phasen beschränkt. Die Bildung eines basischen Sulfates $2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{ZnSO}_4$ geht aus den Tab. 4 und 5 hervor. Obwohl schon öfters basisches Zinksulfat erwähnt wurde, fehlten bis jetzt optische und röntgenographische Daten.

¹² *G. Aminoff* und *B. Broomé*, Nature [London] **137**, 995 (1936).

¹³ *R. Uyeda*, *S. Takagi* und *H. Hagihara*, Proc. Phys. Math. Soc. Japan **23**, 1049 (1941).

¹⁴ *D. Evans* und *H. Wilman*, Proc. Phys. Soc. London A **63**, 298 (1950).

¹⁵ *J. Prewitt-Hopkins* und *C. Frondel*, Amer. Miner. **35**, 116 (1950).

¹⁶ *J. Charrier*, Ann. Fac. Sci. Univ. Toulouse, Sci. math., phys. **18**, 97 (1955); Chem. Zbl. **1957**, 2678.

¹⁷ *R. Sato*, J. Phys. Soc. Japan **6**, 527 (1951).

¹⁸ *G. Beveridge* und *K. Denbigh*, Nature [London] **183**, 106 (1959).

¹⁹ *F. Klein*, Metall u. Erz **26**, 217 (1929).

²⁰ *J. Ong*, *M. Wadsworth* und *W. Fassel*, Trans. Amer. Inst. Mining Met. Engrs. **206**, 257 (1956).

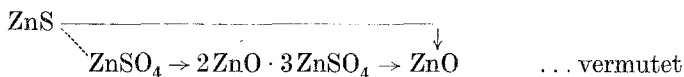
²¹ *A. Lupu*, *L. Grigoriu* und *S. Radu*, Studii Cercetari Metalurgie **3**, 477 (1958); Chem. Zbl. **1961**, 10098.

²² *E. Margulis* und *V. Ponomarev*, Izvest. Akad. Nauk Kazakh. S.S. R., Ser. Met., Obagashchen i Ogneuporov **3**, 27 (1960); Chem. Abstr. **55**, 2335.

*Klein*¹⁹ gibt $\text{ZnO} \cdot 2 \text{ZnSO}_4$ an ohne nähere Angaben, desgleichen *Neumann*⁴, *Shargorodskij*²³: bei 735°C $\alpha\text{-ZnSO}_4 \rightarrow \beta\text{-ZnSO}_4$, bei $900\text{--}955^\circ\text{C}$ $3 \text{ZnO} \cdot \text{ZnSO}_4$. *Terem* und *Akalan*²⁴: mit DTG bei $750\text{--}950^\circ\text{C}$ $\text{ZnSO}_4 \rightarrow 2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{ZnSO}_4$. *Hegedüs* und *Fukker*⁷: mit DTG bei 800°C Bildung von $\text{ZnO} \cdot 2 \text{ZnSO}_4$. *Watanabe* und *Yoshida*^{25a}: bei $370\text{--}450^\circ\text{C}$ $3 \text{ZnO} \cdot \text{ZnSO}_4$. *Skatschkow*^{25b}: bei $600\text{--}900^\circ\text{C}$ $\text{ZnO} \cdot 2 \text{ZnSO}_4$ -Bildung. *Ostroff* und *Sanderson*¹⁰: mit DTA und DTG ab 646°C $\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnO} \cdot 2 \text{ZnSO}_4$. *Nam*²⁶: mit DTA und DTG bei $700\text{--}800^\circ\text{C}$ reversible Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta\text{-ZnSO}_4$, bei $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ $\text{ZnO} \cdot 2 \text{ZnSO}_4$.

Die sehr unterschiedlich angegebene Zusammensetzung des basischen Sulfats ist auf Grund von schlecht ausgeprägten Effekten der Thermokurven ermittelt und dadurch starken Fehlerquellen, wie Aufheizgeschwindigkeit, Einwaage u. a. unterworfen, so daß die Abweichungen von der hier gefundenen Zusammensetzung $2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{ZnSO}_4$ verständlich sind. Die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung des ZnSO_4 verläuft anscheinend vollständig reversibel, sodaß ein Nachweis mit der zur Verfügung stehenden Methodik nicht zu erbringen war.

Das Zersetzungsschema lautet somit:



Cadmiumverbindungen

Tabelle 6

CdS	
0,05 g	Einwaage
2 Stdn.	Erhitzung
400°C	CdS _{skub.} , CdS _{hex.}
500°C	CdS _{hex.} , 2 CdO · CdSO ₄ , $\alpha\text{-CdSO}_4$
600°C	2 CdO · CdSO ₄ , CdS
700°C	CdO, 2 CdO · CdSO ₄
800°C	CdO

Tabelle 7

$\alpha\text{-CdSO}_4$	
0,2 g	Einwaage
2 Stdn.	Erhitzung
750°C	$\alpha\text{-CdSO}_4$
800°C	2 CdO · CdSO ₄ , $\beta\text{-CdSO}_4$, $\alpha\text{-CdSO}_4$
850°C	2 CdO · CdSO ₄ , CdO, $\beta\text{-CdSO}_4$
900°C	CdO

²³ S. *Shargorodskij*, Ukrain. chim. J. **15**, 332 (1949); Chem. Abstr. **53**, 7928.

²⁴ H. *Terem* und S. *Akalan*, C. r. Acad. Sci. [Paris] **232**, 973 (1951).

^{25a} M. *Watanabe* und T. *Yoshida*, Bull. Res. Inst. Min. Dress. Met. Tohoku Univ. **13**, 141 (1957).

^{25b} B. *Skatschkow*, Nichteisenmetalle [russ.] **31**, 25 (1958); Chem. Zbl. **1960**, 8800.

²⁶ B. *Nam*, C. r. Acad. Sci. [Paris] **249**, 1108 (1959).

Tabelle 8

α -CdSO₄
 0,2 g Einwaage
 800°C

5 min. β -CdSO₄ (90%), α -CdSO₄ (10%)
 10 min. β -CdSO₄ (95%), α -CdSO₄ (4%), 2 CdO · CdSO₄ (1%)
 15 min. β -CdSO₄ (90%), 2 CdO · CdSO₄ (10%)
 60 min. β -CdSO₄ (70%), 2 CdO · CdSO₄ (30%)

Tabelle 9

β -CdSO₄
 0,2 g Einwaage
 30 min Erhitzung

700°C β -CdSO₄ (85%), α -CdSO₄ (15%)
 600°C α -CdSO₄ (97%), 2 CdO · CdSO₄ (3%)

CdS: Handels-Präparat. Farbe rötlichgelb. Röntgenographisch liegt überwiegend CdS_{kub.}, daneben CdS_{hex.} vor (ASTM 10-454 bzw. 6-0314).

α -CdSO₄: Darstellung aus 3 CdSO₄ · 8 H₂O p. A. Merck, durch Tempern bei 600°C, farblos, $n \sim 1,705$, doppelbrechend, zweiachsig positiv, 2 V klein. Röntgendiagramm übereinstimmend mit ASTM 3-0453.

β -CdSO₄: farblos, $n \sim 1,661$, doppelbrechend, zweiachsig, 2 V groß, schwache Dispersion; vermutlich optisch positiv sowie $r > v$. Das Röntgendiagramm ist im Vergleich mit einer von Maximowa²⁷ als γ -CdSO₄ bezeichneten Phase angeführt.

d (Å)	Int.	Maximowa		d (Å)	Int.	Maximowa	
		d (Å)	Int.			d (Å)	Int.
4,44	67	4,37	m	2,64	24	2,646	m
4,07	33	3,97	m	2,41	43	2,412	m
3,78	31	3,70	m	2,22	7	2,250	s
3,58	33			2,12	20		
3,56	16	3,51	m	2,03	8		
		3,09	s	2,00	22	2,005	s
2,80	100	2,77	st	1,88	33	1,881	m
2,70	15						

β -CdSO₄ wurde zunächst in wechselnden Anteilen in den Präparaten des Temperaturbereichs 800–850°C angetroffen. Eine nähere Prüfung ergab vollständige Bildung von β -CdSO₄ aus α -CdSO₄ bei 800°C. Beim Tempern von β -CdSO₄ bei 700°C bildet sich wieder α -CdSO₄, die Reste von β -CdSO₄ sind in diesem Präparat stets lamellar verzwilligt. Tempern bei 600°C führte zur restlosen Rückbildung von α -CdSO₄. Alle

²⁷ G. Maximowa, J. neorg. Khim. 4, 506 (1959); Chem. Zbl. 1961, 5348.

diese Umwandlungen verliefen unter Berücksichtigung der geringen Bildung von $2 \text{CdO} \cdot \text{CdSO}_4$ gewichtskonstant. Zusammen mit der niedrigeren Lichtbrechung konnte in dieser Phase eine Hochtemperaturmodifikation von CdSO_4 erkannt werden. Der Umwandlungspunkt liegt bei $750\text{--}800^\circ\text{C}$. Durch Abschrecken kann $\beta\text{-CdSO}_4$ bei Raumtemperatur erhalten werden. Der Versuch, $\beta\text{-CdSO}_4$ aus der Schmelze darzustellen, führte nach Abschrecken von 1060°C zu einem äußerst feinkörnigen Gemenge von $\alpha\text{-}$ und $\beta\text{-CdSO}_4$ und $2 \text{CdO} \cdot \text{CdSO}_4$.

$2 \text{CdO} \cdot \text{CdSO}_4$: gelb, $n_{\text{Li}} \sim 1,838$, doppelbrechend, zweiachsig, $2V$ groß, deutliche Dispersion; vermutlich optisch positiv und $v > r$.

Röntgendiagramm:

d (Å)	Int.	d (Å)	Int.	d (Å)	Int.
5,94	32	2,74	63	2,19	31
5,89	10	2,60	35	2,16	9
4,76	63	2,56	35	2,13	11
3,32	63	2,52	11	1,94	7
3,10	26	2,30	10	1,90	20
2,96	23	2,25	7	1,86	7
2,92	75	2,20	12	1,83	8
2,87	100				

Zur Ermittlung der Formel wurden zwei Reihen von Temperversuchen mit Gewichtskontrolle angesetzt. Für die Bildung des basischen Sulfats ergab sich ein Gewichtsverlust von 25,0% und 26,1%, somit eine Zusammensetzung von $1,99 \text{CdO} \cdot \text{CdSO}_4$. Die Darstellung der Phase aus einem Gemisch von $2 \text{T} \cdot \text{CdO}$ und $1 \text{T} \cdot \text{CdSO}_4$ bei 1100°C ergab ein Reaktionsprodukt, dessen Mantel aus CdO bestand, der Kern aus $2 \text{CdO} \cdot \text{CdSO}_4$ und CdO . Wie bei Zinksulfat ist auch hier eine starke Dissoziation zu beobachten, sodaß die Darstellung von $2 \text{CdO} \cdot \text{CdSO}_4$ aus Schmelze nur unter erhöhtem Druck zu erreichen ist.

CdO : rötlichbraun, in dickeren Aggregaten schwarz, hoher Glanz. Röntgendiagramm übereinstimmend mit ASTM 5-0640. In einigen Aufnahmen treten zusätzlich Linien auf, die auf eine Überstruktur schließen lassen.

Das kubische CdS erfährt bei $400\text{--}500^\circ\text{C}$ eine Umwandlung in hexagonales CdS . In der Folge tritt Oxydation zu Sulfat ein, das über das basische Sulfat zum Oxyd abgebaut wird.

*Milbauer*²⁸ findet bis 800°C CdSO_4 -Bildung, darüber Zersetzung des Sulfats. *Tschishikow* und Mitarb.²⁹; ab 300°C , maximal bei 600°C CdSO_4 -Bildung, bei höheren Temperaturen direkte Dissoziation des CdSO_4 .

²⁸ *J. Milbauer*, Chemiker-Ztg. **50**, 323 (1926).

²⁹ *D. Tschishikow, G. Frenz* und *B. Tratzewitzkaja*, Iswest. Akad. Nauk SSSR, 1815 (1950); Chem. Zbl. **1952**, 2974.

CdSO_4 wandelt sich bei 750—800°C reversibel um. Beide Modifikationen gehen unter SO_3 -Abgabe in $2 \text{CdO} \cdot \text{CdSO}_4$ bzw. weiter in CdO über.

Aus der Literatur sind bisher folgende Daten bekannt: *Marchal*³⁰: bei 780°C Beginn $\text{CdSO}_4 \rightarrow 4 \text{CdO} \cdot \text{CdSO}_4$. *Brinkmann*³¹: bis 500°C keine Zersetzung. *Shargorodskij*²³: bei 760—775°C und 830—840°C polymorphe Umwandlungen von CdSO_4 , Zersetzung beim Schmelzen. Das erste Temperaturintervall entspricht dem hier gefundenen Übergang, bei der zweiten Temperatur konnte keine Veränderung festgestellt werden. *Hegedüs* und *Fukker*⁷: Bildung von basischem CdSO_4 bei etwa 1050°C wird mit DTG vermutet. *Ostroff* und *Sanderson*¹⁰: Zersetzungstemp. von CdSO_4 : 816°C, Endprodukt: CdO . *Maximowa*²⁷: mit DTA und Lumineszenzuntersuchung drei Modifikationen festgestellt: α - CdSO_4 , stabil bei 210—550°C, β - CdSO_4 bei 550—730°C, γ - $\text{CdSO}_4 > 730^\circ\text{C}$. α - und β -Form sind in ihrer Lumineszenz ähnlich, die Röntgendiagramme sind bis auf das Fehlen der Linie 3,26 Å bei der α -Modifikation ident und im wesentlichen mit ASTM 3-0453 für CdSO_4 -Tiefemperaturmodifikation übereinstimmend. Das γ - CdSO_4 läßt sich röntgenographisch mit der hier gefundenen Form vergleichen. *Denk*³²: $\text{CdSO}_4 \rightarrow 2 \text{CdO} \cdot \text{CdSO}_4$ bei 800°C und weiter $\rightarrow \text{CdO}$. Die Zusammensetzung des basischen Sulfats wurde durch naßchemische Analyse einer großen Anzahl von verschiedenen lang erhitzten Präparaten ermittelt. Röntgenographisch wurde die Verschiedenheit des basischen Sulfats vom Sulfat bzw. Oxyd nachgewiesen, die Diagramme sind jedoch nicht angeführt.

Zusammenfassend läßt sich das Zersetzungsschema von CdS folgend angeben:

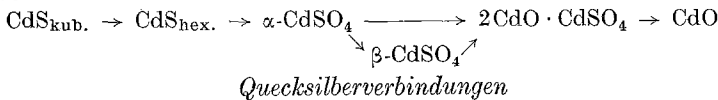


Tabelle 10

$\text{HgS}_{\text{hex.}}$
0,05 g Einwaage
2 Stdn. Erhitzung
300°C $\text{HgS}_{\text{hex.}}$
400°C kein Rückstand

Tabelle 11

$\text{HgS}_{\text{hex.}}$
2,0 g Einwaage
400°C
1 Stde. $\text{HgS}_{\text{hex.}}$, $\text{HgS}_{\text{kub.}}$
3 Stdn. $\text{HgS}_{\text{kub.}}$, $\text{HgS}_{\text{hex.}}$
8 Stdn. kein Rückstand

Tabelle 12

HgSO_4
0,2 g Einwaage
400°C 2 Stdn. HgSO_4
500°C 2 Stdn. HgSO_4 , $\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$, $2 \text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$
600°C 1 Stde. $2 \text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$, $\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$, HgSO_4
600°C 2 Stdn. kein Rückstand
700°C ¼ Stde. HgSO_4 , Hg_2SO_4 , $\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$, $2 \text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$

³⁰ G. Marchal, Rev. Met. **23**, 353 (1926).

³¹ G. Brinkmann, Z. anal. Chem. **114**, 161 (1938).

³² G. Denk, Chem. Ber. **92**, 2236 (1959).

Tabelle 13

$2 \text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$
 5 g Einwaage
 1 Stde. Erhitzung
 500°C $2 \text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$
 600°C kein Rückstand

HgS_{hex} : Handels-Präparat, Farbe rot, Röntgendiagramm übereinstimmend mit ASTM 6-0256.

HgS_{kub} : Farbe schwarz, Röntgendiagramm übereinstimmend mit ASTM 6-0261.

HgSO_4 : p. A. Merck, farblose Nadeln, $n > 1,74$, genauere Bestimmung mit SeBr bzw. Methylenjodid + As_2S_3 nicht möglich, da Zersetzung eintritt; zweiachsig positiv, 2V mittel, keine Dispersion.

Das Röntgendiagramm zeigt eine verbesserte Linienauflösung gegenüber ASTM 1-0467.

$\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$: farblos, $n > 1,74$, genauere Bestimmung infolge Zersetzung durch die Einbettungsflüssigkeiten nicht möglich; einachsig negativ.

Röntgendiagramm:

d (Å)	Int.	d (Å)	Int.	d (Å)	Int.
6,92	5	3,14	17	2,19	45
5,58	19	2,98	94	2,08	27
5,21	45	2,82	100	2,05	12
4,65	6	2,76	20	1,98	8
3,86	18	2,60	5	1,94	30
3,74	13	2,43	7	1,92	13
3,58	28	2,40	7	1,90	8
3,50	66	2,32	8	1,88	8
3,26	30	2,26	15	1,86	13

Die Prüfung auf Hg^{I} -Ion verlief negativ. Durch Versetzen der unbekanntenen Phase mit Wasser bildete sich $2 \text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$, mit NaOH HgO. Die gleichen Reaktionen lieferte HgSO_4 . Damit war die Zusammensetzung auf den Bereich $\text{HgSO}_4 - 2 \text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$ eingengt. Die Darstellung einer größeren reinen Menge war infolge des hohen Dampfdrucks von $\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$ und HgSO_4 ziemlich schwierig, in den meisten Fällen wurden nur Mischungen der drei Sulfate erhalten. Die Formel wurde schließlich durch Analyse auf Hg erhalten. Die Bestimmung geschah durch Fällung als Anthranilat (*Treadwell*)³³, standardisiert an HgSO_4 p. A. Merck. Eine Einwaage von 0,10 g des reinen Präparates lieferte eine Formel von $1,03 \text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$, somit angenähert $\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$.

³³ W. *Treadwell*, Tabellen quantitat. Anal., Deuticke, Wien (1947).

2 HgO · HgSO₄: gelb, $n > 1,74$, genauere Bestimmung infolge Zersetzung durch die Einbettungsflüssigkeit nicht möglich. Röntgendiagramm übereinstimmend mit *Bailey* und Mitarb.³⁴ und verbessert gegenüber ASTM 1-0918.

HgO: Röntgendiagramm übereinstimmend mit ASTM 9-381.

Hg₂SO₄: Röntgendiagramm übereinstimmend mit ASTM 1-0838.

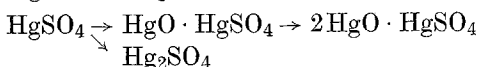
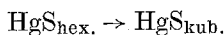
HgS ließ im Bereich 300—400°C die Umwandlung hexagonal → kubisch erkennen. (Umwandlungspunkt nach *Kubaschewski*³⁵: 385°C.) Bei diesen Temperaturen ist HgS schon sehr stark flüchtig, sodaß unter den gegebenen Versuchsbedingungen keine Bildung anderer Phasen zu beobachten war.

HgSO₄ zersetzt sich primär zu HgO · HgSO₄. Die Verbindung hat einen hohen Dampfdruck, sodaß der Abbau zu 2 HgO · HgSO₄ verhältnismäßig rasch erfolgt; schon bei Raumtemperatur ist nach Tagen Bildung von gelbem, zweibasischem Sulfat zu beobachten.

2 HgO · HgSO₄ ergab im Bereich 400—600°C eine Gewichtsabnahme, die wesentlich geringer als die von HgO unter gleichen Bedingungen ist. Eine Bildung von HgO aus 2 HgO · HgSO₄ ist daher nicht nachzuweisen, da die Verdampfung des Oxyds stärker als die des basischen Sulfats ist. Tempern im Bereich 700°C führt zum Auftreten einer Schmelze unter starker Rauchentwicklung. Neben den beiden basischen Sulfaten tritt hier auch Reduktion zu Hg₂SO₄ ein.

Literaturangaben über thermische Zersetzung des Sulfats fehlen. *Mailhe*³⁶ gibt HgO · HgSO₄ an, durch Einwirkung von Ni(OH)₂ oder NiCO₃ auf HgSO₄-Lösung entstanden. *Paic*³⁷: 2 HgO · HgSO₄, Turbith-Mineral durch Hydrolyse von HgSO₄ dargestellt. *Bailey* und Mitarb.³⁴: 2 HgO · HgSO₄ als Mineral Schuettite, vermutlich unter Wassereinwirkung aus HgS entstanden.

Die Umwandlungen lassen sich nach den Versuchen folgend formulieren:



Zinnverbindungen

Tabelle 14		Tabelle 15		Tabelle 16	
SnS		SnS ₂		SnSO ₄	
0,05 g Einwaage		0,2 g Einwaage		0,05 g Einwaage	
2 Stdn. Erhitzung		2 Stdn. Erhitzung		2 Stdn. Erhitzung	
200°C SnS		200°C SnS ₂ , SnO ₂		300°C SnSO ₄	
300°C SnO ₂ , SnS ₂		300°C SnO ₂ , SnS ₂		350°C SnSO ₄ , SnO ₂	
400°C SnO ₂		400°C SnO ₂ , SnS ₂		400°C SnO ₂	
		500°C SnO ₂			

³⁴ *E. Bailey, F. Hildebrand, C. Christ und J. Fahey*, Amer. Miner. **44**, 1026 (1959).

³⁵ *O. Kubaschewski*, Metallurgische Thermochemie, VEB Technik, Berlin 1959.

³⁶ *N. Mailhe*, Ann. Chim. Phys. **27**, 394 (1902).

³⁷ *M. Paic*, Bull. Soc. chim. France [4] **47**, 1254 (1930).

SnS: Die Darstellung erfolgte nach *Gmelin*³⁸ durch Lösen von $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ p. A. Merck in H_2O . Eine weiße Trübung durch Zusatz von H_2SO_4 unter Kochen beseitigt, mit NaOH als $\text{Sn}(\text{OH})_2$ gefällt, abfiltriert. Der Niederschlag in H_2SO_4 gelöst und SnS als braunschwarzer Niederschlag durch Einleiten von H_2S gefällt. Nach Filtration bei 110°C getrocknet. Um einen besser kristallisierten Ausgangsstoff zu erhalten, wurde der oben erwähnte Niederschlag für einige Min. in geschmolzenes SnCl_2 eingetragen, nach dem Erkalten mit HCl aufgenommen und eine weiße Trübung abgesehlämmt, bis ein schwarzer Rückstand verblieb; Trocknung bei 110°C . Das so gewonnene Präparat bestand aus größeren, metallisch glänzenden Teilchen. Daneben waren hier zusätzlich farblose Nadeln mit hoher Lichtbrechung zu beobachten, die als SnO_2 identifiziert wurden und auf die Behandlung mit geschmolzenem SnCl_2 (Schmp. 247°C) zurückzuführen sind. Beide Präparate zeigten röntgenographische Übereinstimmung mit ASTM 1-0984, beim H_2S -Niederschlag tritt durch Korngröße bedingte Linienverbreiterung auf.

SnS_2 (Kahlbaum): hellbraun, $n > 2,45$. Das Röntgendiagramm zeigt verbreiterte Linien, d -Werte mit ASTM 1-1010 übereinstimmend, daneben SnO_2 -Anteil nachweisbar.

SnSO_4 : Darstellung nach *Donaldson* und *Moser*³⁹. Farblose Stengel, $n \sim 1,84$, stark doppelbrechend. Das Röntgendiagramm zeigt Übereinstimmung mit *Donaldson* und *Moser*³⁹ und ist gegenüber ASTM 1-0814 verbessert.

SnO_2 : farblos, $2,01 > n_{\text{Li}} > 1,84$, schwach doppelbrechend, z. T. orientiertes Wachstum in bezug auf den ursprünglichen SnSO_4 -Kristall. Röntgendiagramm übereinstimmend mit ASTM 5-0467.

Bei beiden SnS-Präparaten ist der Zerfall über SnS_2 und SnO_2 festzustellen, beim gröberkristallinen ist der Reaktionsablauf um etwa 100°C gegen höhere Temperaturen verschoben. Desgleichen zeigte eine Einwaage von 1 g in einem Alsint-Tiegel nach 5 Minuten bei 300°C eine schichtige Anordnung. Von der Wandung gegen das Tiegelinnere zu folgten: SnS unverändert, SnS mit Spuren eines weißen Anflugs, rötlichgelbe Schicht (SnO_2 , SnS_2) in hellgelbe Schicht (SnO_2) übergehend. Die Menge des weißen Anflugs war für eine Identifizierung zu gering, vermutlich liegt SnSO_4 vor. Zur Kontrolle wurde SnS_2 erhitzt und der Übergang in SnO_2 bestätigt.

Klushin und *Nadinskaya*⁴⁰ nehmen aus DTG-Daten primäre Bildung von SnSO_4 beim Erhitzen von SnS an der Luft an. Daneben geben sie Bildung von Sn_2S_3 , SnS_2 , Sn, SnO_2 an. *Klushin* und Mitarb.⁴¹ finden im Bereich $550\text{--}750^\circ\text{C}$ SnS, SnO, SnSO_4 , Sn, im Bereich $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ wird SnS vorwiegend zu SnO_2 oxydiert.

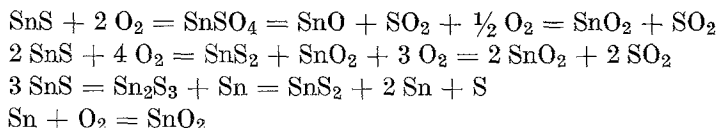
³⁸ *L. Gmelin*, Handbuch der anorg. Chem. Vol. 4/1, Heidelberg, Winter (1911).

³⁹ *J. Donaldson* und *W. Moser*, J. Chem. Soc. [London] 1960, 4000.

⁴⁰ *D. Klushin* und *O. Nadinskaya*, J. priklad. Chim. 32, 1729 (1959); Chem. Abstr. 53, 21503.

⁴¹ *D. Klushin*, *O. Nadinskaya* und *K. Bogatina*, Sbornik Trudev Gosudarst. Nauch. Issledovatel. Inst. Tsvetnykh Met. 192 (1959); Chem. Abstr. 54, 20727.

In allen diesen Versuchen ergab sich keine Gleichgewichtseinstellung. Die Reaktionen laufen teilweise unter Ausschluß des Luftsauerstoffs ab und lassen sich vermutlich formulieren wie folgt:



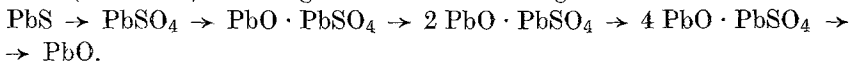
SnO, Sn₂S₃ (auch von *Wolynski* und *Ssewrjukow*⁴² erwähnt) und Sn₃S₄ (*Bok* und *Boeyens*⁴³) wurden bei den eigenen Untersuchungen nicht nachgewiesen.

SnSO₄ wird, beginnend bei 350°C, in SnO₂ umgewandelt, die Reaktion verläuft rasch zwischen 350 und 400°C. Damit übereinstimmend ist der mit DTG festgestellte starke Reaktionsablauf bei 378°C von *Donaldson* und *Moser*³⁹. Ein intermediäres Sn-Oxysulfat wurde nicht beobachtet und ist bis jetzt nur als SnO · SnSO₄ aus basischer Lösung dargestellt worden (*Carson*⁴⁴).

Abschließend kann festgestellt werden, daß als primäres Umwandlungsprodukt von SnS unter dem Partialdruck des Luftsauerstoffs sehr wahrscheinlich das Sulfat anzusehen ist. Versuche an gut durchlüfteten Präparaten bei niedriger Temperatur sollten in Kombination mit elektronenoptischen Untersuchungen eine Abklärung ergeben.

Bleiverbindungen

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind an anderer Stelle veröffentlicht (*Hoschek*⁴⁵) und zeigen eine Reaktionsfolge:



Die thermische Stabilität der Sulfide

a) Die Umwandlung in die Hochtemperaturmodifikation:

CuS —

ZnS 1020°C *Kubaschewski*³⁵

CdS 400—500°C diese Arbeit

HgS 385°C *Kubaschewski*³⁵, 300—400°C diese Arbeit

SnS 602°C *Orr* und *Christensen*⁴⁶

PbS —

⁴² *L. Wolynski* und *N. Ssewrjukow*, J. obschtsch. Chim. **25**, 2380 (1955); Chem. Zbl. **1957**, 12695.

⁴³ *L. Bok* und *J. Boeyens*, J. S. African Chem. Inst. **10**, 49 (1957); Chem. Zbl. **1959**, 12484.

⁴⁴ *C. Carson*, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 906 (1926).

⁴⁵ *G. Hoschek*, N. Jb. Mineral., Mh. **1962**, 68.

⁴⁶ *R. Orr* und *A. Christensen*, J. phys. Chem. **62**, 124 (1958).

Die bei höheren Temperaturen gelegenen Umwandlungen konnten infolge der früher eintretenden Zersetzung nicht nachgewiesen werden.

b) Die Reaktion mit Sauerstoff:

Berechnungen der freien Reaktionsenthalpie ΔG_T und der Gleichgewichtskonstante $K_{p,T}$ für die Reaktion $MS + 2O_2 = MSO_4$ zeigten, daß das Gleichgewicht im Bereich 25—600°C restlos auf der Sulfatseite liegt. Zur Auswertung wurden die Gleichungen $\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T$

und $\ln K_{p,T} = \frac{-\Delta G_T}{R \cdot T}$ mit Daten aus *Kubaschewski*³⁵ herangezogen.

Der Ausgangspunkt wurde auf $p_{O_2} = 1$ at. normiert. Die ΔC_p -Werte sind im betrachteten Bereich vernachlässigbar.

$$-\log p_{O_2} \text{ (at)} = \frac{1}{2} \log K_{p,T}$$

25°C 600°C

CuS 54 12

ZnS 60 14

CdS 59 14

HgS 47 10 $S_{298}^\circ \text{ K}$ für $HgSO_4$ zu 30 cal/grad · mol angesetzt

SnS — — keine Daten

PbS 63 15

Die thermische Stabilität der Sulfate

a) Die Umwandlung in die Hochtemperaturmodifikation:

CuSO₄ —

ZnSO₄ 735°C *Shargorodskij*²³, 700—800°C *Nam*²⁶

CdSO₄ 760—775°C, 830—840°C *Shargorodskij*²³, 550°C, 730°C

*Maximowa*²⁷, 750—800°C diese Arbeit

HgSO₄ —

SnSO₄ —

PbSO₄ 861°C *Jaffray*⁴⁷

Die Rückbildung der Tieftemperaturmodifikation des ZnSO₄ verläuft sehr rasch, sodaß ein Nachweis nicht zu erwarten war. Beim CdSO₄ ist bis jetzt nur die Umwandlung im 750°C Bereich gesichert. PbSO₄ erfährt im angegebenen Temperaturbereich schon starke Zersetzung, sodaß ein Nachweis mit der verwendeten Methodik nicht zu bringen war.

b) Die thermische Zersetzung:

Die Sulfate (mit Ausnahme von SnSO₄) zeigen nach vorliegender Untersuchung eine Reaktion vom Typ $MSO_4 = xMO \cdot yMO_4 + zSO_2 + z/2 O_2$. Die Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen konnten nicht berechnet werden, da thermodynamische Daten bis jetzt nur von den Bleioxysulfaten bekannt sind (*Kellog* und *Basu*⁴⁸).

⁴⁷ *J. Jaffray*, J. Phys. Radium **19**, 614 (1958).

⁴⁸ *H. Kellog* und *S. Basu*, Trans. Amer. Inst. Mining Met. Engrs. **218**, 70 (1960).

Unter den gegebenen p , T -Bedingungen sind die Sulfide instabil und werden zu Sulfaten oxydiert. Bei niederen Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit gering, sodaß mit der zur Verfügung stehenden Methodik dieses Verhalten nur bei den Verbindungen von Cu, Cd, Pb beobachtet werden konnte. Für ZnS wurde der Nachweis von anderen Autoren erbracht, für SnS ist gleiches Verhalten wahrscheinlich. Bei HgS fehlen diesbezügliche Beobachtungen noch.

Bei höheren Temperaturen erfolgt Abbau der Sulfate über Oxysulfate zu den Oxyden. In Temperaturbereichen mit geringer Bildung bzw. Zersetzung der Sulfate treten als Nebenreaktionen Umwandlungen in Hochtemperaturmodifikationen auf.

Die abweichenden Verhältnisse bei den Zinnverbindungen sind durch den Übergang in den vierwertigen Zustand bedingt, bei den Quecksilberverbindungen durch den hohen Dampfdruck.

Für die Benutzung der Einrichtungen des Institutes ist der Verfasser Herrn Prof. Dr. *F. Raaz*, Vorstand des Instituts für Mineralogie, Kristallographie und angewandte Petrographie, Technische Hochschule Wien, zu Dank verpflichtet.