

**U 63 130**

**Hydrothermalsynthesen von  
PbS-ZnS und FeS-ZnS**

**Diplom-Ingenieur HEINZ PRZEWOSNY**



# Hydrothermalsynthesen von PbS-ZnS und FeS-ZnS

Von der  
Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
D o k t o r - I n g e n i e u r s  
genehmigte Dissertation

Vorgelegt von  
Diplom-Ingenieur HEINZ PRZEWOSNY

aus Königshütte O/S

Uni Göttingen  
233 842 322

7



Referent: Professor Dr. D. Schachner  
Korreferent: Professor Dr. O. Knacke  
Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1963

## Inhaltsübersicht:

	<u>Seite</u>
A. Einleitung	4
B. Die in der Literatur angeführten Untersuchungen und Synthesen	
I. Das System Zn - S	5
a. Trockene Synthesen	
b. Nasse Synthesen	6
c. Strukturen	7
II. Synthesen von PbS	
a. trocken	8
b. nass	8
III. Synthesen von ZnS - PbS	9
IV. Synthesen von FeS - ZnS	10
C. Eigene Untersuchungen	
I. Experimenteller Teil	13
a. Herstellung der Proben für die Hydrothermalsynthese	13
b. Erhitzungsapparatur und Erhitzungsdauer.	14
c. Untersuchung der synthetischen Produkte	16
II. Hydrothermalsynthesen von ZnS	
a. Beschreibung der Versuche	18
b. Zusammenfassung der Ergebnisse	25
III. Hydrothermalsynthesen von PbS	
a. Beschreibung der Versuche	26
b. Zusammenfassung der Ergebnisse	31
IV. Hydrothermalsynthesen von ZnS - PbS	
a. Beschreibung einiger Versuchsreihen mit verschiedenen Reaktionszeiten und -Temperaturen	31



	<u>Seite</u>
b. Versuche zur Klärung der Reihenfolge der Ausscheidung von Zinkblende und Bleiglanz unter wechselnden Bedingungen	33
c. Zusammenfassung der Ergebnisse	46
V. Hydrothermalsynthesen von FeS - ZnS	
a. Beschreibung der Vorversuche	51
b. Bestimmung der Gitterkonstanten von (Fe,Zn)S	54
c. Hydrothermalsynthesen bei 100°, 200° und 300°C	57
d. Bestimmung des Eisengehaltes der (Fe,Zn)S-Mischkristalle	62
e. Hydrothermalsynthesen mit wechselnden Zink- und Eisenkonzentrationen	68
f. Bedingungen für die Entstehung von Wurtzit	69
g. Zusammenfassung der Ergebnisse	72
D. Bedeutung der Versuchsergebnisse für die Lagerstättenkunde	73
Literaturverzeichnis	81
Nachwort	86
Lebenslauf des Verfassers	87

## A. Einleitung

Der Anlaß für die in dieser Arbeit unternommenen hydrothermalsynthetischen Versuche war die auf sulfidischen Bleizinkerzlagerstätten allgemein beobachtete Erscheinung, daß Zinkblende vor Bleiglanz auskristallisiert. Die umgekehrte Reihenfolge der Kristallisation müßte erwartet werden, da Bleiglanz schwerer löslich ist als Zinkblende und daher aus einer erzführenden Lösung vor dieser ausfallen sollte.

Weiterhin ergab sich die Frage, ob der Säuregrad der Erzlösung für die Reihenfolge der Kristallisation bei der Lagerstättenbildung von Bedeutung ist, da amorphes ZnS gut aus basischer oder neutraler Lösung gefällt werden kann, während aus stärker saurer Lösung amorphes PbS durch Zugabe von Schwefelwasserstoff ausfällt.

Im Zusammenhang mit der Darstellung der Zinkblende durch Hydrothermalsynthesen sollte auf gleichem Wege die Mischkristallbildung von Fe-Zn-S untersucht werden. In der Natur findet man keine reinen Zinkblendens. Neben Cadmium verursacht hauptsächlich die isomorphe Vertretung des Zinks durch Eisen im ZnS-Gitter eine Färbung der Zinkblende. Von der hellen eisenarmen Zinkblende, genannt Honigblende, gibt es alle Übergänge bis zum schwarzen eisenreichen Marmatit. Der unterschiedliche Eiseneinbau, bzw. die Farbe der Zinkblende, gibt dem Lagerstättenkundler einen ersten Anhalt über die Bildungstemperatur einer Zinkerzlagerstätte. Falls Eisen in der Lösung angeboten wurde kann man sagen, daß helle eisenarme Zinkblende eine Bildung aus relativ kalten Lösungen ist und eine dunkle eisenreiche eine höhertemperierte Bildung wahrscheinlich macht. Die Aussagen über die Temperaturen beziehen sich hierbei auf den hydrothermalen

Bildungsbereich mit Temperaturen bis  $400^{\circ}\text{C}$ .

Die im folgenden beschriebenen Hydrothermalsynthesen untersuchen die Abhängigkeit des Eiseneinbaus in der Zinkblende nicht nur von Temperatur, sondern auch vom pH-Wert. Die Azidität der Lösungen ist von Bedeutung, da das Eisensulfid in saurem Medium schwerer fällbar ist als das Zinksulfid und zum Teil in Lösung bleibt.

## B. Die in der Literatur angeführten Untersuchungen und Synthesen.

### I. Das System Zn-S

Neben der kubischen Modifikation, dem  $\beta$ -ZnS (Zinkblende, Sphalerit), gibt es noch eine hexagonale, das  $\alpha$ -ZnS oder Wurtzit.

#### a. Trockene Synthesen

Die Arbeiten über die Synthesemöglichkeiten bis 1956 sind bei ABEGG und bei GMELIN zusammengestellt.

Durch das Zusammenschmelzen der beiden Elemente Zn und S im stöchiometrischen Verhältnis soll schon 1787 ZnS synthetisiert worden sein. Läßt man S-Dämpfe über glühendes Zn streichen, so bildet sich weißes ZnS.

Erhitzt man Zink zusammen mit HgS, so nimmt es den Schwefel unter Explosion und Verdampfung des Hg auf.

Läßt man auf Zn-Dämpfe im hessischen Tiegel  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas einwirken, so entsteht hexagonales ZnS. Beim Erkalten im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom entstehen säulenartige hexagonale Kristalle.

Reguläres ZnS entsteht durch Einwirken von  $\text{H}_2\text{S}$ -Dämpfen auf Dämpfe von  $\text{ZnCl}_2$  bei hohen Temperaturen.

ZnS bildet sich sehr langsam bei Einwirken von  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas auf lufttrockenes  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

### b. Nasse Synthesen

Nach ABEGG und GMELIN kann man amorphes ZnS aus sauren Zn-Salzlösungen fällen. Die Fällbarkeit aus neutralen oder sauren Lösungen durch  $H_2S$  hängt wesentlich von der Konzentration und Azidität ab. Bei Temperaturen zwischen  $20^\circ$  und  $200^\circ C$  soll das Produkt der Fällung aus neutraler oder gleich zu Beginn saurer Lösung stets amorph sein. Bei der Fällung aus alkalischer Lösung fällt weißes, amorphes ZnS aus.

Nach ALLEN u. CRENSHAW (1912) erhält man kristallines ZnS, wenn man  $H_2S$  oberhalb  $250^\circ C$  auf schwefelsaure  $ZnSO_4$ -Lösung einwirken läßt. Abb.1 zeigt die Gebiete der Bildung von Wurtzit und Zinkblende.

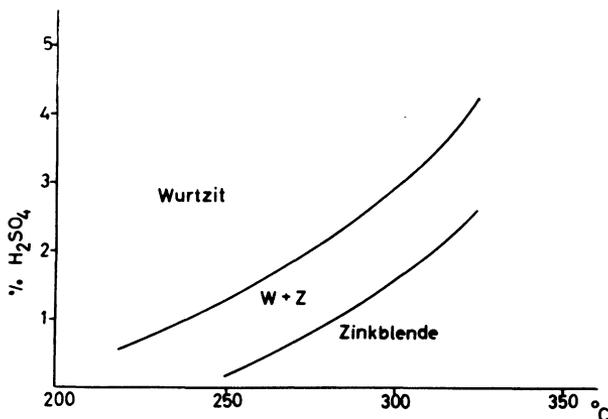


Abb. 1: Abhängigkeit der Wurtzit- und Zinkblende-bildung von der Temperatur und dem Endsäuregehalt der Lösung in  $\% - H_2SO_4$ .  
(nach ALLEN u. CRENSHAW)

Danach ist bei einer konstanten Temperatur die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Wurtzit umso größer,

je höher die Endsäurekonzentration ist. Umgekehrt ist bei konstanter Endsäurekonzentration mit Zunahme der Temperatur eine Bildung der Zinkblende begünstigt. Über  $350^{\circ}\text{C}$  kann sich nach den beiden Autoren kein Wurtzit bilden, da die zur Wurtzitbildung benötigte Säuremenge so groß wäre, daß kein  $\text{ZnS}$  mehr ausfällt. Versuchs, kristallines  $\text{ZnS}$  aus salzsauren  $\text{ZnCl}_2$ -Lösungen zu erhalten, schlugen fehl.

LAUDISE u. BALLMAN (1960) haben Versuche gemacht,  $\text{ZnS}$ -Kristalle zu züchten. Sie untersuchten die Systeme  $\text{ZnS-H}_2\text{O-Na}_2\text{S}$  und  $\text{ZnS-H}_2\text{O-NaOH}$ . Als Kristallkeime nahmen sie fein gepulvertes  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn(OH)}_2$  und  $\text{ZnS}$  und füllten dieses zusammen mit  $\text{Na}_2\text{S}$ - und  $\text{NaOH}$ -Lösungen in einen Autoklaven. Die Versuchstemperaturen lagen zwischen  $345^{\circ}$  und  $410^{\circ}\text{C}$ . Dabei fanden sie die kubische Modifikation des  $\text{ZnS}$  als stabil und es gelang ihnen,  $\text{ZnS}$ -Kristalle bis 2 mm Größe zu züchten.

### c. Strukturen

Die Umwandlungstemperatur des regulären  $\text{ZnS}$  in die hexagonale Modifikation wurde 1912 von ALLEN u. CRENSHAW mit ca.  $1020^{\circ}\text{C}$  bestimmt. Unterhalb dieser Temperatur hat das  $\text{ZnS}$  ein kubisches Gitter, das sich beim Überschreiten von  $1020^{\circ}\text{C}$  in ein hexagonales Gitter umwandelt.

ULRICH u. ZACHARIASEN (1925) erhitzen nach den oben erwähnten Autoren die reguläre Modifikation in Schwefeldampf bis etwa  $1100^{\circ}\text{C}$  und erhielten ein Gemisch von Zinkblende und Wurtzit, das sie zur Bestimmung der Gitterkonstanten des Wurtzits benutzten.

FRONDEL u. PALACHE fanden durch Strukturuntersuchungen an natürlichen Einkristallen 1950 drei neue  $\text{ZnS}$ -Modifikationen, die polytype Bildungen des bis dahin bekannten Wurtzits sind. Sie unterscheiden sich dadurch, daß sie in Richtung der c-Achse Doppellagenfolgen höherer Periodizität als bei dem normalen Wurtzit haben.

Während letzterer 2 Doppellagen hat, haben die polytypen Strukturen 4 und 6 Doppellagen und eine rhomboedrische Struktur mit 15 Doppellagen ( 2H, 4H, 6H und 15R ). MÜLLER hat 1952 die von FRONDEL u. PALACHE entdeckten Strukturen an synthetischen Wurtziten, die bei 850-1000°C getempert wurden, nachgewiesen.

BUCK u. STROCK entdeckten 1955 an synthetischer ZnS eine dritte Modifikation, das  $\gamma$ -ZnS. Es handelt sich um eine rhomboedrische Struktur mit 3 Doppellagen, die zwischen  $\beta$ - und  $\alpha$ -ZnS liegt, instabil ist und schnell zerfällt. STROCK u. BROPHY (1955) haben weitere Untersuchungen angestellt und Übereinstimmung mit der Polytypie von Siliziumcarbid (SiC) gefunden. Sie sind der Ansicht, daß es bei synthetischen ZnS-Kristallen noch differenziertere Übergänge im Gitteraufbau gibt, als bei natürlichen ZnS-Kristallen.

## II. Synthesen von PbS

In der Natur gibt es nur eine Modifikation von PbS, den kubischen Bleiglanz (Galenit).

### a. trocken

Amorphes PbS bildet sich nach ABEGG und GMELIN schon bei gewöhnlicher Temperatur aus Pb und S unter einem Druck von 6000 Atm. Es bildet sich umso mehr PbS, je häufiger die Pressungen wiederholt werden.

Aus seinen Elementen entsteht PbS, wenn man Blei im Schwefeldampf erhitzt. Aus Pb und SO<sub>2</sub> bildet sich PbS schon bei 300°C. Durch Reduktion des Bleisulfats mit Kohlenstoff entsteht amorphes PbS. Das amorphe PbS läßt sich durch Erhitzen unter Sauerstoffabschluß in das kristallinierte überführen.

### b. nass

Aus gelösten Bleisalzen entsteht durch Fällung mit H<sub>2</sub>S in essigsaurer Lösung amorphes PbS.

Mit genügend HNO<sub>3</sub> versetzte Pb-Lösungen geben nach

GMELIN durch Fällung mit  $H_2S$  ein aus makroskopischen Würfeln bestehendes  $PbS$ . Aus Lösungen von  $Pb(NO_3)_2$  und 10 %iger  $HNO_3$  und Fällung mit  $H_2S$  bekommt man bei  $15^\circ C$  Bleiglanzwürfel mit 0,019 mm, bei  $40^\circ-90^\circ C$  mit 0,025 mm Kantenlänge.

### III. Synthesen von $ZnS$ - $PbS$ .

Von SMITH wurde 1940 Zinkblende und Bleiglanz hydrothermal-synthetisch zusammen hergestellt.

Er machte drei Versuche in einem mit Graphit ausgekleideten Autoklaven. In den ersten beiden Versuchen wurde in den Autoklaven eine  $Na_2S$ -Lösung, ged. Schwefel,  $PbCl_2$ - und  $ZnCl_2$ -Salz gegeben. Beim dritten Versuch wurde die  $Na_2S$ -Lösung durch Einleiten von  $H_2S$  mit diesem gesättigt und dann  $PbCl_2$  und  $ZnCl_2$  zugegeben.

Die Lösungen wurden im Autoklaven in 2 Std. auf  $410-425^\circ C$  erhitzt und kühlten dann in 18 - 20 Std. auf Zimmertemperatur ab. Die Fällungsprodukte wurden durchlichtmikroskopisch untersucht. In allen drei Versuchen bildete sich Bleiglanz und Zinkblende, beim dritten Versuch wurde neben Zinkblende auch Wurtzit beobachtet. Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß sich zuerst Zinkblende und dann Bleiglanz gebildet hatte. Der Verfasser fand, daß die Zinkblende von der Lösung angegriffen und später als kleine Zinkblendekristalle, als hochdisperses  $ZnS$  oder hexagonalhemimorphe Wurtzitkristalle abgesetzt wurde. Bleiglanz wurde weniger angegriffen und bei weiterer Abkühlung als hochdisperses  $PbS$  oder in Mikrokriställchen abgesetzt. Die Wiederauflösung hält SMITH für eine 'kolloide Dispergierung', die umso geringer ist, je höher die Schwefelkonzentration in der Lösung ist (1. und 2. Versuch). Mit erhöhter  $H_2S$ -Konzentration (Versuch 3) soll die Tendenz zur Bildung von Wurtzit auf Kosten der Zinkblende zunehmen.

Da Zinkblende sich in der Natur ebenfalls vor Bleiglanz ausscheidet, hält es der Autor für möglich, daß auch in den natürlichen Erzlösungen Natriumpolysulfide und Natriumhydrosulfide vorhanden sind.

Die Veröffentlichung von SMITH ist die einzige Arbeit, die sich mit der gleichzeitigen Synthese von PbS und ZnS beschäftigt.

#### IV. Synthesen von FeS - ZnS.

Mit der FeS - ZnS -Synthese hat sich KULLERUD (1953) eingehend beschäftigt. FeS (Pyrrhotin, Magnetkies) von stöchiometrischer Zusammensetzung wurde aus reinem Fe und S durch Erhitzen trocken synthetisiert.

Analytisch reines Zink und reiner Schwefel wurden im stöchiometrischen Verhältnis gemischt und durch Erhitzen Zinkblende synthetisiert. Mischkristalle verschiedener Zusammensetzung entstanden aus Mischungen der reinen Sulfide durch Erhitzen auf verschiedene Temperaturen. Die Mischkristalle bildeten sich leicht bei Temperaturen über  $850^{\circ}\text{C}$ , unterhalb dieser Temperatur nur durch längeres Erhitzen. Die Zeit für die Herstellung der Gleichgewichtszustände schwankte zwischen einigen Stunden bei  $1000^{\circ}\text{C}$  und 9 Monaten bei  $500^{\circ}\text{C}$ .

Abb. 2 zeigt das Zustandsdiagramm des Systems FeS-ZnS. Für die Bestimmung der Zustandskurven unterhalb  $400^{\circ}\text{C}$  sind thermodynamische Berechnungen angestellt worden. Von FRIEDRICH (1908) ist die Schmelzkurve untersucht worden. Er fand ein Eutektikum für 5 % ZnS bei  $1170^{\circ}\text{C}$ . Die Liquiduskurve AE und ein Teil von EB sind von FRIEDRICH aufgestellt worden. Seine Werte, wie Werte für Teile dieser Kurve aus den 'International Critical Tables' benutzte KULLERUD zur Aufstellung des Zustandsdiagramms.

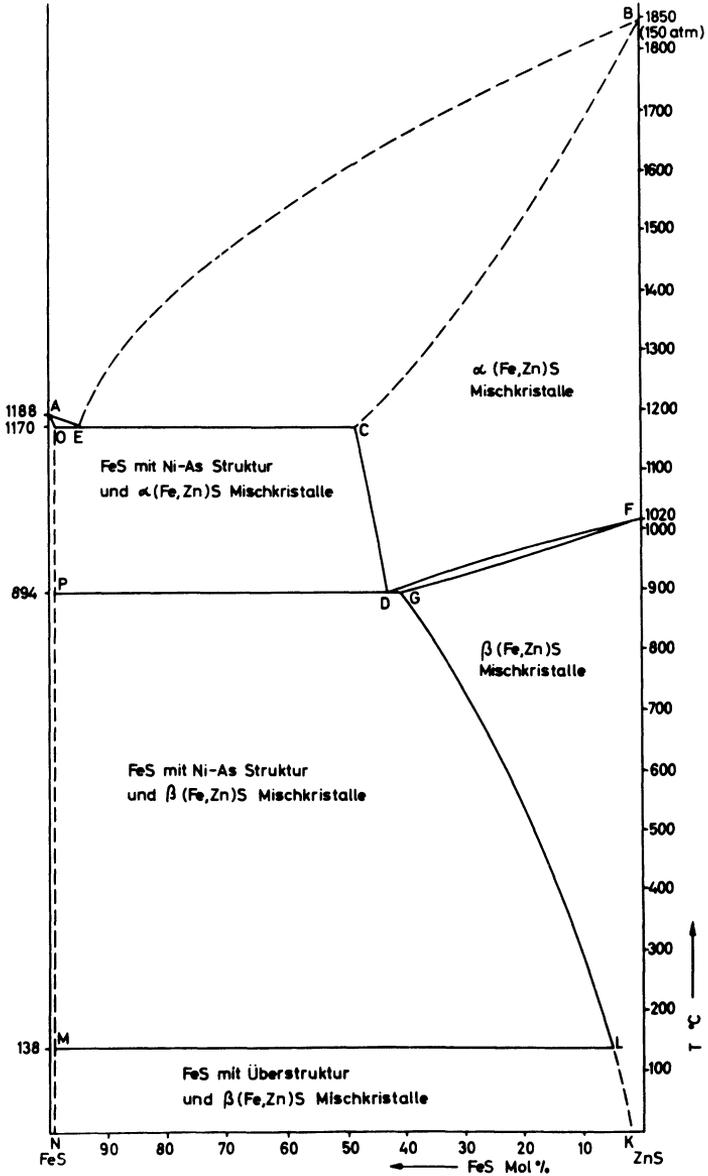


Abb. 2: Zustandsdiagramm des Systems FeS - ZnS (nach KULLERUD).

Die Löslichkeit von ZnS in hexagonalem FeS ist bei  $1160^{\circ}\text{C}$  kleiner als 0,5 Gew.-% und dieses Mischkristallgebiet ist durch die unterbrochene Linie OPMN angedeutet. Die Löslichkeit von FeS in  $\alpha$ - und  $\beta$ -ZnS ist aus den Kurven CD und GLK zu ersehen.

Zinksulfid tritt in zwei enantiotropen Modifikationen auf.  $\beta$ -ZnS oder Zinkblende ist als Tieftemperaturmodifikation kubisch. Bei  $1020^{\circ}\text{C}$  wandelt sich Zinkblende in  $\alpha$ -ZnS oder Wurtzit mit einem hexagonalen Gitter um.

Reines FeS schmilzt bei  $1180^{\circ}\text{C}$  und Atmosphärendruck, reines  $\alpha$ -ZnS schmilzt aber nicht bei Atmosphärendruck, sublimiert jedoch bei  $1185^{\circ}\text{C}$ . Der Schmelzpunkt soll bei  $1850^{\circ}\text{C}$  und 150 Atm. liegen. Deshalb fällt der rechte obere Teil des Diagramms aus dem Gebiet gleichen Druckes, den das Diagramm darstellen soll, heraus.

Oberhalb der Kurve AEB existiert nur eine Schmelze. In den Feldern AOE und BEC sind Kristalle neben Schmelze. Die Zusammensetzung der Schmelze wird durch die Kurven AE und BE bestimmt, die der Kristalle durch die Soliduskurven AO und CB. Im Feld BCDF sind  $\alpha$ -(Fe,Zn)S-Mischkristalle, in FGK  $\beta$ -(Fe,Zn)S-Mischkristalle stabil. Das getrennte Feld FGD enthält  $\alpha$ - und  $\beta$ -(Fe,Zn)S-Mischkristalle.

Im Feld LMNK befindet sich FeS vom Ni-As-Gittertyp mit einer Überstruktur neben  $\beta$ -(Fe,Zn)S-Mischkristallen. Beim Erhitzen wandelt sich diese Überstruktur des FeS in die Ni-As-Anordnung um und ist neben  $\beta$ -(Fe,Zn)S-Mischkristallen im Gebiet PGLM stabil.

Außer dieser Arbeit von KULLERUD existiert eine Veröffentlichung von ASWEGEN u. VERLEGER aus dem Jahre 1960, die die Gitterkonstantenveränderung von (Fe,Zn)S in Abhängigkeit vom Fe-Gehalt zum Thema hat. Die Verfasser haben für diese Untersuchungen ZnS und FeS wie KULLERUD trocken synthetisiert.

Über Hydrothermalsynthesen von (Fe,Zn)S wurden in der Literatur keine Angaben gefunden.

## C. Eigene Untersuchungen.

### I. Experimenteller Teil

a. Herstellung der Proben für die Hydrothermalsynthese.

Die für die Synthesen verwendeten Chemikalien wurden von der Fa. Merck, Darmstadt, bezogen. Die Metallsalze hatten nach Firmenangabe folgende Zusammensetzungen:

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  mit Spuren von Mn, Fe, As, deren Gehalte maximal 0,0003 % betragen;

$\text{ZnCl}_2$  mit Spuren von max. 0,005 % Pb und Fe;

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (reinst);

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  mit Spuren Cu und Fe, deren Anteil höchstens 0,002 % war;

$\text{PbCl}_2$  (reinst);

$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  mit Spuren von Cu, Mn, Zn, As, Alkali- und Erdalkalimetalle von maximal 0,025 %.

Als Fällungsmittel diente  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in Analysenreinheit und bei einigen Versuchen  $\text{H}_2\text{S}$ , hergestellt im Kippschen Apparat aus Schwefeleisen und Salzsäure.

Die Säuregrade der Lösungen wurden durch entsprechende Zugabe von Salzsäure, Schwefelsäure oder Natronlauge eingestellt. Diese Reagenzien wurden in Titrationsreinheit von Merck bezogen.

Von den Metallsalzen wurden  $m/2$  (halbmolare) Lösungen hergestellt und mit den entsprechenden Mengen  $m$ - (molarer)  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung versetzt.

Die Fällung der Sulfide ging nach folgender allgemeinen Reaktionsgleichung vor sich :



Dabei stellt  $\text{Me}^{2+}$  die zweiwertigen Metallionen von Blei, Zink oder Eisen dar,  $\text{MeS}$  sind die entsprechenden Sulfide.

Die Fällung der Metallsulfide ist vom pH-Wert der Lösung abhängig. Im alkalischen Bereich ( $\text{pH} > 7$ ) ist sie quantitativ. Mit zunehmendem Säuregrad ( $\text{pH} < 7$ ) ist die Fällbarkeit, vor allem der Sulfide des Zinks und Eisens, geringer. Über die Zugaben an Säure ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) oder Lauge ( $\text{NaOH}$ ) zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes wird bei den einzelnen Versuchsreihen berichtet.

Da die Löslichkeit von  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas in Wasser temperaturabhängig ist (0,21 mol/l bei  $0^\circ\text{C}$ , 0,11 mol/l bei  $20^\circ\text{C}$ ), wurde bei den meisten Versuchen als Fällungsmittel  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung wegen der besseren Regulierbarkeit vorgezogen. Diese Lösung läßt sich leicht in der stöchiometrischen Menge zur Metallionenkonzentration bemessen und ermöglicht die Reproduzierbarkeit der Versuche.

In den meisten Fällen wurde mit den gleichen Konzentrationen an Metall- und Schwefelionen, 20 ccm m/2-Metallsalzlösung und 10 ccm m- $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung, gearbeitet. Diese Konzentrationen ergaben sich aus dem Fassungsvermögen der für die Versuche verwendeten Glasampullen.

Zur pH-Messung der Lösungen oder Suspensionen stand das Universal-Indikatorpapier der Fa. Merck mit einer Abstufung von  $\pm 0,2$  Einheiten und der pH-Redox-Tester, Type pH 54/RT der Fa. Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim/Obb., mit einer Ablesegenauigkeit von  $\pm 0,1$  pH zur Verfügung.

Als Reaktionsgefäße dienten Glasampullen aus Jenaer Glas mit einem Inhalt von ca. 50 ccm.

Die Lösungen wurden in den vorgegebenen Mengen in die Ampullen pipettiert und diese sofort zugeschmolzen, um ein Entweichen des entstehenden  $\text{H}_2\text{S}$ -Gases zu verhindern.

#### b. Erhitzungsapparat und Erhitzungsdauer.

Die Proben wurden Temperaturen bis  $300^\circ\text{C}$  unterworfen. Für Temperaturen bis  $100^\circ\text{C}$  wurde ein elektrisch beheiztes

Wasserbad benutzt, dessen Temperaturregelung über ein Quecksilber-Kontaktthermometer und ein Schaltrelais erfolgte.

Für Reaktionen bei höheren Temperaturen diente ein elektrisch beheizter stehender Autoklav der Fa. Hofer, Mülheim/Ruhr. Es handelte sich um einen Magnet-Hub-Rührautoklav mit einem Inhalt von 2 Litern, dessen maximalen Betriebsbedingungen  $350^{\circ}\text{C}$  und 300 Atm. sind. Von der Magnet-Hub-Rührvorrichtung wurde kein Gebrauch gemacht.

Die Druckmessung erfolgte durch ein Manometer. Zur Temperaturmessung und -regelung dienten ein durch ein Rohr in das Innere des Autoklaven geführtes Thermoelement und ein damit verbundenes Quecksilber-Fern-Thermometer mit einer elektrischen Kontakteinrichtung, welche beim Erreichen der gewählten Temperatur den Stromkreis zum Relais unterbricht.

Um die Temperaturschwankungen beim Erreichen der Endtemperatur so gering wie möglich zu halten, wurde ein Regeltransformator zum Regeln der elektrischen Heizung eingeschaltet. Durch Versuche wurde nach Erreichen der Endtemperatur die Heizleistung so weit heruntergeregelt, daß die zugeführte Wärme der Abstrahlungswärme des Autoklaven entsprach. Auf diese Weise gelang es, die Temperaturschwankungen auf  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  bei  $300^{\circ}\text{C}$  Endtemperatur zu vermindern.

In den Autoklaven wurden 6 Ampullen gleichzeitig eingesetzt. Eine dem Füllungsgrad der Ampullen entsprechende Menge Wasser wurde zugegeben, um dem beim Erhitzen der Proben entstehenden Überdruck das Gleichgewicht zu halten und ein Platzen der Ampullen zu verhindern.

Mit steigender Versuchstemperatur wurde der Füllungsgrad des Autoklaven und der Ampullen vermindert. Nach einigen Fehlversuchen wurde mit einem Füllungsgrad von maximal 60 - 70 % gearbeitet. Der Druck bei den Versuchen entspricht dem von der Temperatur abhängigen Dampfdruck

des Wassers ( 200°C - 16 Atm., 300°C - 90 Atm.). Die Aufheizzeit auf 300°C betrug etwa 1 Stunde. Für die meisten Versuche wurde eine Reaktionszeit von 4 Tagen gewählt. Nähere Angaben über die Erhitzungszeiten erfolgen bei der Beschreibung der Synthesen.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Beheizung des Autoklaven abgeschaltet. Es dauerte im Durchschnitt 20 Std. bis der Autoklav auf Zimmertemperatur abgekühlt war und die Proben zur Untersuchung entnommen werden konnten.

### c. Untersuchung der synthetischen Produkte.

Die dem Autoklaven entnommenen Proben wurden abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Es bestand die Gefahr einer Oxydation des Eisens der feinkörnigen Produkte bei der FeS-ZnS-Synthese. Daher wurden diese Proben einer Spezialbehandlung unterworfen, die später genau beschrieben wird.

Auf die qualitative Untersuchung der Restlösungen sowie die quantitativen Analysen bei der PbS-ZnS-Synthese wird bei den einzelnen Kapiteln eingegangen.

Die getrockneten Produkte wurden alle röntgenographisch untersucht, die der PbS-ZnS und der FeS-ZnS-Synthese zusätzlich auch noch optisch.

Allgemein ist festzustellen, daß Sulfide, die aus extrem alkalischen Lösungen gefällt wurden, für eine mikroskopische Untersuchung zu feinkörnig waren. Bei längeren Reaktionszeiten erhielt man Produkte, die auch eine mikroskopische Untersuchung gestatteten. Gut zu mikroskopierende Proben ergaben die Fällungen im sauren Bereich.

Die bei Zimmertemperatur gewonnenen Proben wurden nur röntgenographisch untersucht.

Für die optische Untersuchung wurden die Proben in Araldit, eine Kunstharzmasse der Fa. Ciba, Basel, eingebettet und auf Vanderwilt-Rehwald-Maschinen der Fa. Depiereux in

Düren poliert. Die Untersuchung dieser Anschliffe erfolgte mit dem Polarisationsmikroskop Dialux-Pol der Fa. Leitz, Wetzlar.

Die Röntgenaufnahmen wurden mit dem Kristalloflex IV der Fa. Siemens gemacht. Es wurde mit Cu-Strahlung und Ni-Filter gearbeitet.

Vergleichsaufnahmen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren diente die Halbwellen-Röntgeneinrichtung Mikro 60 der Fa. Müller, Hamburg. Als Anode wurde auch Kupfer benutzt, dessen Strahlung mit Nickel gefiltert wurde. Die Kamera hatte einen Durchmesser von 57,3 mm und die benutzten Glaskapillaren einen von 0,2 und 0,3 mm.

Zur Ausmessung der belichteten Filme diente ein Koinzidenz-Maßstab (System Hoffrogge und Weyerer).

Bei der Auswertung der nach dem Straumanisverfahren aufgenommenen Interferenzen wurde nur die Stäbchendicke mit

$$\Delta 2\vartheta = \varrho (1 + \cos 2\vartheta) \quad (2\varrho = 0,2 \text{ od. } 0,3 \text{ mm})$$

korrigiert.

Der Fehler einer Exzentrizität der Präparatdrehachse konnte vernachlässigt werden, da er im Bereich von 0,01 mm lag.

Bei den verwendeten Rundblenden von 0,5 mm  $\varnothing$  ist auch der Fehler der endlichen Präparathöhe so klein, daß er vernachlässigt wurde.

Das Debye-Scherrer-Verfahren wurde lediglich zu Vergleichsaufnahmen und zur Identifizierung der vorliegenden Sulfide herangezogen.

Gitterkonstantenbestimmungen erfolgten nur nach der Zählrohrmethode, da die Ablesegenauigkeit der Winkelwerte wesentlich größer ist. Während bei den Debye-Scherrer-Aufnahmen in einer Kamera von 57,3 mm Durchmesser 1 mm = 1° = 2  $\vartheta$  entspricht, kann man beim Zählrohrverfahren 1° = 1 oder 2 cm entsprechen lassen.

Geringe Veränderungen der Gitterdimensionen lassen sich nach diesem Verfahren wesentlich genauer bestimmen.

## II. Hydrothermalsynthesen von ZnS.

### a. Beschreibung der Versuche.

Für die Hydrothermalsynthese von ZnS wurde folgende Lösung hergestellt:

20 ccm m/2-ZnSO<sub>4</sub> + 10ccm m-Na<sub>2</sub>S + x ccm n-NaOH od. n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

In der Rubrik 'Säuregrad' sind die benutzten Mengen Säure oder Lauge angegeben, unter 'pH' die Werte am Anfang und am Ende der Reaktion. Der pH-Wert am Anfang der Reaktion liegt immer höher, da nach Abschluß der Reaktion Schwefelsäure frei wird.

Versuche bei Raumtemperatur und einer Standzeit von 4,5 Monaten ergaben nach den Röntgenaufnahmen nur Zinkblende-reflexe mit untereinander unterschiedlichen Intensitäten. Diffuse Linien und ein hoher Untergrund wiesen auf einen größeren röntgenamorphen Anteil ( Kristalle  $< 0,1\mu$  ) im Niederschlag hin. Ein bei diesen Versuchen bei pH  $< 3$  und pH  $> 9$  gefälltes ZnS ergab bessere Intensitäten, als ein um den Neutralpunkt gefälltes.

Versuche bei 50°C, Reaktionszeit 1 Woche

Nr.	Säuregrad	pH	Röntgenaufnahme
11	6 ccm n-NaOH	>13	Zinkblende
12	4 " "	12,0-11,8	"
13	2 " "	7,5- 7,0	"
14	- -	3,9- 3,7	"
15	4 " n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,1- 2,0	"
16	8 " "	1,6- 1,5	"
17	12 " "	1,3- 1,2	"
18	16 " "	1,0- <1	"

Alle Diagramme dieser Versuche ergaben Reflexe der Zinkblende. Zum Teil handelt es sich um diffuse Linien.

Die Intensitäten der Hauptreflexe (111) und (220) wiesen immerhin auf einen größeren kristallinen Anteil hin als derjenigen, der bei Versuchen entstand, die bei Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von 4,5 Monaten vorgenommen wurden. Die Proben 15-18 ergaben die besten Diagramme. In ihrem Filtrat konnte Zink mit Kaliumferrocyanid,  $K_4[Fe(CN)_6]$ , nachgewiesen werden.

Versuche bei 100°C, Reaktionszeit 1 Woche

Nr.	Säuregrad	pH	Röntgenaufnahme
20	6 ccm n-NaOH	13,0	Zinkblende
19	- -	3,9 - 3,7	" "
21	8 " n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,6 - 1,5	" "
22	12 " "	1,3 - 1,2	" "
23	16 " "	1,0 - <1	" "

Auch bei diesen Versuchen hatte sich nur Zinkblende gebildet. Die schmalen Peaks der Diagramme lassen auf ein gutes Kristallisat schließen. Amorphes ZnS scheint nicht vorzuliegen, da der Untergrund verschwunden ist.

Versuche bei 200°C, Reaktionszeit 4 Tage

Nr.	Säuregrad	pH	Röntgenaufnahmen
95	6 ccm n-NaOH	13,0 - 10,0	Zinkblende
96	2 " "	7,5 - 7,0	" "
97	- -	3,9 - 3,3	" "
98	2 " n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,4 - 2,1	" "
99	4 " "	2,1 - 1,4	" "
100	16 " "	1,0 - 0,9	" "

Es bildete sich bei allen Säuregraden nur Zinkblende. Röntgenamorphes ZnS lag nicht vor, da die Intensitäten sehr stark sind. Die aus den Interferenzen der Zählrohrdiagramme berechneten  $a_0$ -Werte wurden auf  $\vartheta = 90^\circ$  extrapoliert. Für reine Zinkblende wurde eine Zellkantenlänge

von  $a_0 = 5,406 \text{ \AA}$  ermittelt. Dieser Wert stimmt mit den Angaben der ASTM-Kartei überein.

Versuche bei  $300^\circ\text{C}$ , Reaktionszeit 4 Tage

Nr.	Säuregrad	pH	Röntgenaufnahmen
109	6 ccm n-NaOH	13,0 - 10,0	Zinkblende
110	2 " "	7,5 - 7,0	"
111	- -	3,9 - 3,3	"
112	2 " n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,4 - 2,1	"
113	4 " "	2,1 - 1,4	"
114	16 " "	1,0 - 0,8	"

Auch bei  $300^\circ\text{C}$  bildete sich nur Zinkblende. Die Röntgen-diagramme zeigen hohe Intensitäten. Auch die scharfen Linien der Debye-Scherrer-Aufnahmen deuten darauf hin, daß in den Proben kein Anteil an amorphen ZnS vorliegt. Für die Gitterkonstante der Zinkblende ergab sich derselbe Wert.

ALLEN u. CRENSHAW gelang es nicht, aus salzsauren Zinkchloridlösungen kristallines ZnS zu erhalten. Beide Autoren konnten sich diese Erscheinung nicht erklären.

Zur Untersuchung dieser angeführten Beobachtung wurden je 2 Versuche mit ZnCl<sub>2</sub>- und ZnSO<sub>4</sub>-Lösung durchgeführt. Die Proben wurden 1 Woche auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Die röntgenographische Untersuchung ergab in allen 4 Fällen gleich starke Zinkblendereflexe, d.h. Zinkblende kristallisiert auch aus Zinkchloridlösung aus.

Es sei darauf hingewiesen, daß ALLEN u. CRENSHAW ihre Fällungsprodukte damals nur optisch untersuchen konnten. Nach ALLEN u. CRENSHAW sollte im sauren Bereich auch die hexagonale Modifikation ( s. Abb. 1 ) des ZnS entstehen. Da die beiden Autoren unter  $250^\circ\text{C}$  kein kristallines ZnS fanden, nahmen sie für die Wurtzitbildung unterhalb dieser Temperatur geringere Säuregrade an.

Zu dieser Annahme führte eine Extrapolation ihrer aufgestellten Kurven auf tiefere Temperaturen.

Um diese Angaben zu kontrollieren, wurden Versuche bei  $\text{pH} < 1$  durchgeführt.

Versuche bei  $100^{\circ}\text{C}$ , Reaktionszeit 1 Woche

Nr.	Säuregrad	pH	Röntgenaufnahme
64	0,5 ccm konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$	1,0	Zinkblende
65	1,0 " "	<1,0	"
66	1,5 " "	<1,0	"
67	2,0 " "	<1,0	"
68	3,0 " "	<1,0	"

20 ccm  $\text{m}/2\text{-ZnSO}_4$ -Lösung wurde mit den auf der Tabelle angeführten Mengen konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und 10 ccm  $\text{m-Na}_2\text{S}$ -Lösung zugegeben.

Als Reaktionstemperatur wurden  $100^{\circ}\text{C}$  gewählt. Nach den Angaben von ALLEN u. CRENSHAW hätte sich Wurtzit bilden sollen. Die Zählrohrdiagramme ergaben nur Zinkblende-reflexe und kein Anzeichen für eine Wurtzitbildung.

ALLEN u. CRENSHAW benutzten für ihre Synthesen Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) als Fällungsmittel. In ein Doppelrohr gaben sie innen die mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerte  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung und in das äußere Rohr Natriumthiosulfat, das beim Erhitzen  $\text{H}_2\text{S}$  liefert und ein langsames Ausfallen von  $\text{ZnS}$  zur Folge hat.

Es wurden zwei Versuche unternommen, um zu prüfen, ob die langsame Fällung einen Einfluß auf die Struktur des sich bildenden  $\text{ZnS}$  hat.

Die Doppelrohrmethode von ALLEN u. CRENSHAW wurde hierfür angewendet, obwohl nur die Azidität der Metallsalzlösung von Einfluß sein sollte.



Reaktion 1,0 und die Röntgenaufnahmen ergaben scharfe Zinkblendeinterferenzen.

c.) Um eine langsame Fällung von ZnS nicht schon bei Raumtemperatur sondern erst beim Erhitzen der Probe zu erhalten, wurde in Versuch 187 10 ccm m/2-ZnSO<sub>4</sub>-Lösung mit 3 ccm n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und gediegen Schwefel zugegeben. Bei Zimmertemperatur fiel kein Sulfid aus. Nach einer Erhitzungszeit von 1 Monat bei einer Reaktionstemperatur von 200°C hatte sich nur Zinkblende und kein Wurtzit gebildet, obwohl die Lösung mit pH = 0,8 stark sauer war.

d.) Idiomorphe ZnS-Kristalle von der Kirka Grube in Thrazien, Griechenland, wurden röntgenographisch untersucht. Das Diagramm ergab Reflexe für Wurtzit und Zinkblende. Ein Teil dieser natürlichen Probe wurde für den Versuch 188 als Kristallisationskeim 10 ccm m/2-ZnSO<sub>4</sub>-Lösung zugegeben und diese Lösung mit 4 ccm n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. Nach der Doppelrohrmethode wurde in die Glasampulle ein Rohr mit 1,5 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingelassen. Die Probe wurde 1 Monat auf 200°C erhitzt. Nach der Reaktion hatte die Lösung einen pH-Wert von 0,5. Das Röntgendiagramm ergab starke Zinkblende- neben schwächeren Wurtzitreflexen. Aus dem Vergleich der Intensitäten der natürlichen Kristalle vor dem Versuch mit denjenigen der Produkte nach dem Versuch war zu ersehen, daß sich nur Zinkblende neu gebildet hatte. Da die Intensitäten der Wurtzitreflexe wesentlich kleiner waren als vor dem Erhitzen, kann mit Sicherheit angenommen werden, daß die saure Lösung die Kristallisationskeime angegriffen und zum Teil gelöst hat. Die anwesenden Wurtzitkeime haben in keinem Fall zur Bildung von Wurtzit angeregt.

Auch die folgenden Versuche beschäftigen sich mit der Behauptung von ALLEN u. CRENSHAW, daß die Säurekonzentration der allein entscheidende Faktor für die Bildung von

Wurtzit ist.

Es mußte noch geklärt werden, ob die Konzentration der Metallionen von Bedeutung für die Wurtzitenstehung ist.

Versuche bei 200°C, Reaktionszeit 6 Tage

Nr.	Chemische Zusammensetzung der Lösungen
195	20 ccm m/2-ZnSO <sub>4</sub> + 1 ccm konz.H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,8 ccm m-Na <sub>2</sub> S
196	" " + " + 1,3 "
197	10 ccm ges.ZnCl <sub>2</sub> + 0,5 ccm konz.HCl + 0,5 "
198	" " + " + 1,3 "
199	10 ccm ges.ZnSO <sub>4</sub> + 0,5 ccm konz.H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,6 "
200	" " + " +0,3 "

Durch langsame Na<sub>2</sub>S-Zugabe in die angesäuerten Metallsalzlösungen wurde die Na<sub>2</sub>S-Menge ermittelt, bei der sich bei Raumtemperatur ein unlöslicher ZnS-Niederschlag bildet (Versuche 195, 197 und 200).

In den Versuchen 196, 198 und 199 wurden die Na<sub>2</sub>S-Mengen erhöht, um eine ZnS-Bildung beim Erhitzen der Proben zu gewährleisten.

Die bei den Versuchen 197 - 200 benutzten Zinksalzlösungen wurden bei Zimmertemperatur gesättigt.

Nach Ablauf der sechstägigen Versuchszeit wurden folgende Reaktionsprodukte festgestellt:

Probe 195 u. 196: Neben Zinkblende war rhombischer Schwefel ausgefallen.

Probe 197 u. 198: Es kam zu keinem Sulfidniederschlag. Die Lösung war so sauer, daß die Zinkionen in Lösung blieben und sich nur kristalliner rhombischer Schwefel bildete.

Probe 199 u. 200: Zinkblende fiel neben rhombischem Schwefel aus.

Die anfallenden Sulfidmengen waren so klein, daß nur

Debye-Scherrer-Aufnahmen gemacht werden konnten.

Mit diesen Versuchen waren extreme Bedingungen geschaffen worden. Die Lösungen waren so sauer, daß es nur zu einem kleinen Sulfidniederschlag kam und der Restschwefel kristallin ausfiel. Nach ALLEN u. CRENSHAW hätte sich Wurtzit bilden müssen.

#### b. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Syntheseveruche ergaben unabhängig vom Säuregrad der wässrigen Lösungen nur die kubische Modifikation des ZnS, die Zinkblende.

Die Kristallinität der Zinkblende ist unabhängig vom verwendeten Metallsalz ( $\text{ZnCl}_2$  oder  $\text{ZnSO}_4$ ). Sie steigt mit der Reaktionstemperatur und der Dauer der Erhitzung. Innerhalb eines Temperaturbereiches ist die Kristallinität abhängig von der Azidität der Lösung. Es fallen unterhalb pH = 5 mit steigendem Säuregrad immer bessere Kristallisate an, der Anteil röntgenamorpher Zinkblende (Kristalle unter  $0,1/\mu$ ) wird geringer.

Die Versuche, Wurtzit nach ALLEN u. CRENSHAW zu erhalten, mißlingen. Es entstand nur Zinkblende.

COREY äußerte 1953 Bedenken hinsichtlich der Wurtzitsynthesen von 1912. Er untersuchte die Fällungsprodukte aus stark alkalischen und sauren  $\text{ZnSO}_4$ -Lösungen bei  $15^\circ$ - $100^\circ\text{C}$  durch Fällung mit  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Einen Versuch von ALLEN u. CRENSHAW bei  $250^\circ\text{C}$  und 4 Gew.%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 48 Stunden Reaktionszeit wiederholte er mit der Doppelrohrmethode.

Im Gegensatz zu ALLEN u. CRENSHAW, die 100 % Wurtzit fanden, bekam COREY nur Zinkblende.

Bei  $1100^\circ\text{C}$  hergestellter Wurtzit wurde bei  $250^\circ\text{C}$  mit

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen verschiedener Säuregrade 48 Stunden erhitzt. Der synthetische Wurtzit wandelte sich ganz in Zinkblende um.

MÜLLER wies 1952 auf die Möglichkeit hin, daß beim Mörsern des synthetischen Wurtzits sich aus dieser Zinkblende bilden kann. Aus diesem Grunde wurde ein aus saurer ZnSO<sub>4</sub>-Lösung bei Zimmertemperatur gefälltes ZnS ohne Zerkleinerung röntgenographisch untersucht. Entsprechend dem hohen Anteil an röntgenamorphen ZnS ergab die Aufnahme diffuse Interferenzen. Die Maxima der Interferenzen zeigten aber eindeutig, daß sich nur Kristallisationskeime der kubischen Modifikation des ZnS gebildet hatten.

Auf die Möglichkeiten einer Wurtzitbildung wird noch einmal später eingegangen.

### III. Hydrothermalsynthesen von PbS.

#### a. Beschreibung der Versuche.

Wegen der geringen Löslichkeit von PbCl<sub>2</sub> in Wasser bei Zimmertemperatur (n. Seidl 1,06 g in 100 g Wasser bei 25°C) wurde für die Synthese bei Zimmertemperatur das wasserlösliche Bleinitrat, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, als Metallsalz benutzt. 20 ccm m/2-Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung wurden mit verschiedenen Mengen n-NaOH oder HNO<sub>3</sub> versetzt und 10 ccm m-Na<sub>2</sub>S zugegeben. Nach einer Standzeit von 5 Monaten zeigten die Röntgenaufnahmen Bleiglanzreflexe mit zum sauren Bereich hin stärkeren Intensitäten. Alle Reflexe waren schärfer und weniger diffus als diejenigen der bei Raumtemperatur synthetisierten Zinkblende.

Bei den Erhitzungsversuchen wurde als Metallsalz Bleichlorid (PbCl<sub>2</sub>) genommen, da beim Erhitzen von Bleinitratlösung zusammen mit Natriumsulfid und Salpetersäure im sauren Bereich die Gefahr einer Bildung des schwer-

löslichen Bleisulfats ( $\text{PbSO}_4$ ) besteht.

Versuche bei  $50^\circ\text{C}$ , Reaktionszeit 1 Woche

Nr.	Säuregrad	pH	Röntgenaufnahme
32	6 ccm n-NaOH	13,0-12,5	Bleiglanz
33	4 " "	12,5-12,0	"
34	2 " "	12,2-11,5	"
35	- -	12,0-11,0	"
36	6 ccm n- HCl	11,6- 1,5	"
37	12 " "	6,7- 1,2	"
38	18 " "	1,4- 1,0	"
39	20 " n-NaOH	> 13	"

Wegen der geringen Löslichkeit des  $\text{PbCl}_2$  wurden 3,0 g trocken eingewogen und zusammen mit 20 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  in die Glasampullen gefüllt. Die oben angegebenen Lauge- und Säuremengen dienten der Einstellung verschiedener Aziditäten und als Fällungsmittel wurden 10 ccm m- $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung zugegeben.

Die Anfangs- und End-pH-Werte der Versuche 36 und 37 liegen weit auseinander. Das ist dadurch begründet, daß bei Raumtemperatur das Bleichlorid gering gelöst ist und das basische  $\text{Na}_2\text{S}$  nicht mit den Bleitionen unter Bildung von  $\text{PbS}$  reagieren kann. Das  $\text{Na}_2\text{S}$  neutralisiert bei Raumtemperatur die Salzsäure. Erst beim Erhitzen löst sich das  $\text{PbCl}_2$  und reagiert mit dem  $\text{Na}_2\text{S}$ . Die Azidität der Lösung steigt dann nach der Reaktion.

Die Fällungsprodukte waren im basischen Bereich schwarz, entsprechend dem Anteil an amorphen Bleisulfid, im sauren Bereich dagegen grau mit Metallglanz entsprechend dem Auftreten von kristallinem Bleiglanz. Die Röntgenaufnahmen zeigten besonders bei Fällungen aus sauren Lösungen scharfe Bleiglanzinterferenzen.

Versuche bei 100°C, Reaktionszeit 1 Woche

Nr.	Säuregrad	pH	Röntgenaufnahme
40	6 ccm n-NaOH	13,0-12,5	Bleiglanz
41	4 " "	12,5-12,0	"
42	2 " "	12,2-10,5	"
43	-	12,0- 5,8	"
44	6 ccm n- HCl	11,6- 1,4	"
45	12 " "	6,7- 1,0	"
46	16 " "	1,4- 0,8	"
47	20 " "	1,0- 0,5	"

Die Konzentration an Metallsalz und Fällungsmittel entsprach den Versuchen bei 50°C. Alle Versuchsprodukte erhielten Bleiglanz, der auf Grund der höheren Erhitzungstemperatur besser kristallisiert war.

Versuche bei 200°C, Reaktionszeit 4 Tage

Nr.	Säuregrad	pH	Röntgenaufnahme
115	3 ccm n-NaOH	> 13- 9,7	Bleiglanz
116	1 " "	13,0- 5,8	"
117	-	12,5- 5,4	"
118	1 ccm n- HCl	12,0- 1,1	"
119	2 " "	11,5- 0,9	"
120	8 " "	5,8- 0,6	"

Für die Versuche bei 200° und 300°C wurde der Füllungsgrad der Glasampullen wegen des höheren Wasserdampfdruckes bei diesen Temperaturen herabgesetzt. 1,5 g PbCl<sub>2</sub> wurden mit 10 ccm H<sub>2</sub>O, 5ccm m-Na<sub>2</sub>S und den oben angegebenen Mengen an NaOH oder HCl zur Reaktion gebracht. Der Niederschlag war kristallines Bleisulfid. An dem in saurem Medium gefällten Bleiglanz waren schon makroskopisch metallisch glänzende Würfelflächen zu sehen. In den Versuchen 118-120

bildeten sich neben Bleiglanz noch Nadeln von  $\text{PbCl}_2$ . Die Reaktion beim Erhitzen verlief nicht quantitativ und beim Abkühlen der Proben ist das Bleichlorid neu in Nadelform auskristallisiert.

Versuche bei  $300^\circ\text{C}$ , Reaktionszeit 2 Tage

Nr.	Säuregrad	pH	Röntgenaufnahme
121	3 ccm n-NaOH	>13 - 9,7	Bleiglanz
122	1 " "	13,0- 5,8	" "
123	- -	12,5- 5,4	" "
124	1 ccm n- HCl	12,0- 1,1	" + $\text{PbCl}_2$
125	2 " "	11,5- 0,9	" "
126	8 " "	5,8- 0,6	" "

Die Röntgenaufnahmen zeigten bei den Produkten aller Versuche die Reflexe für Bleiglanz, bei den Proben 124-126 noch zusätzlich solche von Cotunnit ( $\text{PbCl}_2$ ). Auch makroskopisch wurden in diesen drei Proben die neu gebildeten Bleichloridnadeln beobachtet.

Fällung von amorphen  $\text{PbS}$  durch Zugabe von  $\text{Na}_2\text{S}$  in das Filtrat sämtlicher Proben bewies, daß noch  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen in den Restlösungen vorhanden waren.

Aus den Winkelwerten der Interferenzen wurde die Gitterkonstante des Bleiglanzes mit  $a_0 = 5,935 \text{ \AA}$  bestimmt. In der ASTM-Kartei ist die Zellkantenlänge des Bleiglanzes mit  $a_0 = 5,9362 \text{ \AA}$  angegeben.

Da Bleiglanz bei diesen Hydrothermalsynthesen mit Zunahme der Temperatur immer bessere Kristallisate bildete, wurden noch einige Versuche unternommen, makroskopisch sichtbare Kristalle zu erhalten. Da die Temperatur mit dem benutzten Autoklaven nicht wesentlich gesteigert werden konnte, wurde die Reaktionszeit erhöht.

Versuche bei 100°C, Reaktionszeit 2 Monate

Nr.	Chemische Zusammensetzung der Lösungen
176	3 g $\text{PbCl}_2$ + 10 ccm $\text{H}_2\text{O}$ + 6 ccm n-HCl + 10 ccm m- $\text{Na}_2\text{S}$
177	" " " 12 " "
178	" " " 20 " "
179	" " " 2 ccm konz.HCl "
180	" " " 4 " "

Die gefällte Substanz der Versuche 176 und 179 hatte zwar einen metallischen Glanz, makroskopisch sichtbare Kristalle hatten sich aber nicht gebildet.

Versuch 180 ergab keinen Niederschlag, da die Lösung zu sauer war.

Die Produkte der Versuche 177 und 178 enthielten makroskopische Bleiglanzwürfel. Die größten Kristalle in Versuch 177 hatten eine Würfelkantenlänge von 260  $\mu$ . Aus der stärker angesäuerten Lösung des Versuchs 178 hatten sich Bleiglanzwürfel mit einer Kantenlänge bis 600  $\mu$  gebildet (siehe folgende Abb. ).

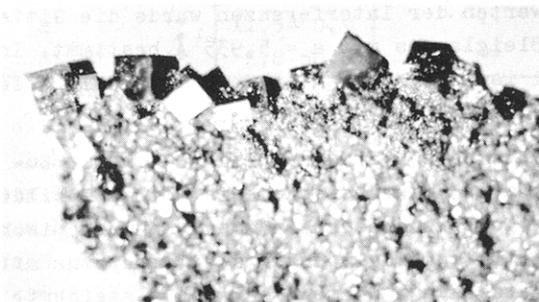


Abb. 3: Bleiglanzkristalle mit Würfelkantenlängen bis 600  $\mu$  (Versuch 178).

#### b. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Wie bei der ZnS-Synthese bilden sich mit zunehmender Reaktionstemperatur größere Kristalle. Innerhalb eines Temperaturbereiches steigt die Kristallinität der Fällungsprodukte mit dem Säuregrad der Lösungen.

Die zuletzt geschilderten Versuche zeigen, daß die Reaktionszeit einen wesentlichen Einfluß auf die Größe der sich bildenden Kristalle hat.

GMELIN erwähnt, daß aus einer mit  $\text{HNO}_3$  angesäuerten  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung bei  $90^\circ\text{C}$  Bleiglanzwürfel mit einer Kantenlänge bis  $28\mu$  erhalten wurden.

Aus einer mit  $\text{HCl}$  angesäuerten  $\text{PbCl}_2$ -Lösung konnten hier bei  $100^\circ\text{C}$  Bleiglanzwürfel mit einer Kantenlänge bis  $600\mu$  synthetisiert werden.

#### IV. Hydrothermalsynthesen von ZnS - PbS.

##### a. Beschreibung einiger Versuchsreihen mit verschiedenen Reaktionszeiten und - Temperaturen.

Zuerst wurden einige orientierende Versuche bei Zimmertemperatur und einer Reaktionszeit von 4 Monaten durchgeführt.

Als Metallsalze dienten das wasserlösliche Blei- und Zinknitrat. Die Aziditäten wurden durch Zugabe von Salpetersäure oder Natronlauge eingestellt. Die Sulfide wurden mit Natriumsulfid gefällt.

Aus den Röntgendiagrammen war zu ersehen, daß sowohl Zinkblende als Bleiglanz entstanden waren. Im alkalischen Bereich waren die Interferenzen diffus, was auf einen hohen röntgenamorphen Sulfidanteil hindeutete. Zum sauren Bereich stieg die Kristallinität der Fällungen, die Reflexe wurden schärfer. Aus den Intensitäten der Interferenzen ging hervor, daß Bleiglanz besser kristallisiert war als Zinkblende. Vergleiche mit den Röntgendiagrammen von Fällungen der einzelnen Sulfide ergaben, daß der Bleiglanz jeweils

genauso gut kristallisiert war, die Zinkblende jedoch wesentlich feinkristalliner vorlag. Die gleichen Beobachtungen wurden auch bei den folgenden Versuchen gemacht.

Versuche bei 50°C, Reaktionszeit 1 Woche

Nr.	Säuregrad	pH	Röntgenaufnahme
48	20 ccm n-NaOH	>13	Zinkbl. + Bleigl.
49	10 " "	13,0-12,5	" "
50	4 " "	12,5-12,0	" "
51	- -	12,0- 5,8	" "
52	6 ccm n- HCl	8,2- 1,5	" "
53	12 " "	1,2- 1,0	" "
54	16 " "	1,0- 0,8	" "
55	20 " "	0,8- 0,5	" "

Als Metallsalze dienten die Chloride des Zinks und Bleis ( $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ). Bei Versuchen mit höheren Temperaturen kann wie schon erwähnt nur Bleichlorid benutzt werden. Zinksulfat kann nicht zusammen mit  $\text{PbCl}_2$  verwendet werden, da in der Lösung die  $\text{SO}_4^{2-}$ - Ionen mit den  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen reagieren und sich das schwerlösliche Bleisulfat bildet.  $\text{PbCl}_2$  wurde wegen seiner geringen Löslichkeit trocken eingewogen.

1,5 g  $\text{PbCl}_2$  mit 10 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und 10 ccm m/2- $\text{ZnCl}_2$ -Lösung wurden wie oben angegeben mit NaOH oder HCl versetzt und 10 ccm m- $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung zugegeben.

An der Farbe des Sulfidgemisches war schon makroskopisch der Anteil an kristallisiertem Bleiglanz auszumachen. Die Produkte aus sauren Lösungen waren grau und enthielten den besser kristallisierten Bleiglanz, was auch die Röntgenaufnahmen bestätigten.

Die Zinkblende hatte diffuse bis schärfere Interferenzen zum sauren Bereich hin. Sie hatte also ein wesentlich feineres Korn als der Bleiglanz.

Versuche bei 100°C, Reaktionszeit 1 Woche

Nr.	Säuregrad	pH	Röntgenaufnahme
56	20 ccm n-NaOH	>13	Zinkbl. + Bleigl.
57	10 " "	13,0-12,5	" "
58	4 " "	12,5-12,0	" "
59	- -	12,0- 5,8	" "
60	6 ccm n- HCl	8,2- 1,5	" "
61	12 " "	1,2- 1,0	" "
62	16 " "	1,0- 0,8	" "
63	20 " "	0,8- 0,5	" "

Die Lösungszusammensetzung entsprach der bei den Synthesen bei 50°C. Die Untersuchung ergab mit der erhöhten Reaktionstemperatur größere Intensitäten der Interferenzen. Bleiglanz war aber wesentlich besser kristallisiert als Zinkblende.

b. Versuche zur Klärung der Reihenfolge der Ausscheidung von Zinkblende und Bleiglanz unter wechselnden Bedingungen.

Es wurden gleiche Konzentrationen an  $Pb^{2+}$ - und  $Zn^{2+}$ -Ionen mit der stöchiometrischen Menge an  $S^{2-}$ -Ionen zur Bildung von  $ZnS$  und  $PbS$  in die Lösungen gebracht.

Von dem wasserlöslichen  $ZnCl_2$  wurde eine molare Lösung hergestellt. 5 ccm m- $ZnCl_2$ -Lösung ( 0,005 Mol  $ZnCl_2$  ) entsprachen einer Einwage von 1,3906 g  $PbCl_2$  (= 0,005 Mol) mit 5 ccm  $H_2O$ .

Dieser Lösung wurden verschiedene Mengen NaOH oder HCl und 10 ccm m- $Na_2S$ -Lösung (= 0,01 Mol) zugegeben.

Die Mengen an Säure oder Lauge zur Einstellung der verschiedenen Anfangs-pH-Werte wurden durch Versuche bei Zimmertemperatur ermittelt.

Versuche bei 100°C, Reaktionszeit 4 Tage

Nr.	Säuregrad	pH	Röntgenaufnahme
139	3,0 ccm n-NaOH	13 -11,0	Zinkbl. + Bleigl.
140	0,5 " n-HCl	12,0-5,8	" "
141	4,0 " "	11,0-1,5	" "
142	4,4 " "	9,1-1,4	" "
143	4,7 " "	8,0-1,3	" "
144	5,4 " "	7,0-1,2	" "
145	6,3 " "	6,0-1,1	" "
146	6,6 " "	4,8-1,0	" "
147	6,7 " "	4,0-1,0	" "
148	6,8 " "	3,0-0,9	" "
149	7,0 " "	2,0-0,8	" "
150	7,5 " "	1,0-0,5	" "

Aus den Röntgenaufnahmen war zu ersehen, daß Zinkblende und Bleiglanz kristallin vorlagen. Von allen Proben wurden Anschliffe angefertigt. Zinkblende überschritt eine Korngröße von 4-5  $\mu$  nicht, während sich Bleiglanz Kristalle von optimal 160  $\mu$  (Versuch 147) gebildet hatten. Selbst im basischen Bereich hat der Bleiglanz noch eine Größe von 40  $\mu$  (Versuch 140). Da die Zinkblende als Einschluss im Bleiglanz auftritt, kann gefolgert werden, daß die Zinkblende vor ihm auskristallisierte.

Versuche bei 200°C, Reaktionszeit 4 Tage

Nr.	Säuregrad	pH	Röntgenaufnahme
127	3,0 ccm n-NaOH	13 -10,8	Zinkbl. + Bleigl.
128	0,5 " n-HCl	12,0-5,8	" "
129	4,0 " "	11,0-1,5	" "
130	4,4 " "	9,1-1,4	" "
131	4,7 " "	8,0-1,3	" "
132	5,4 " "	7,0-1,2	" "
133	6,3 " "	6,0-1,1	" "

Versuche bei 200°C, Reaktionszeit 4 Tage (Fortsetz.)

Nr.	Säuregrad	pH	Röntgenaufnahme
134	6,6 ccm n-HCl	4,8-1,0	Zinkbl. + Bleigl.
135	6,7 " "	4,0-1,0	" "
136	6,8 " "	3,0-0,9	" "
137	7,0 " "	2,0-0,8	" "
138	7,5 " "	1,0-0,5	" "

Es hatte sich Zinkblende und Bleiglanz gebildet. Die Kristallgrößen des Bleiglanzes schwanken zwischen 8 und 120  $\mu$  (Versuche 137 und 138). Die Zinkblende hat eine Größe von 6  $\mu$  und ist häufig im Bleiglanz eingeschlossen ( s. folgende Mikrophotos). In allen Proben ist sie vor dem Bleiglanz ausgefallen.

Versuche bei 300°C, Reaktionszeit 4 Tage

Nr.	Säuregrad	pH	Röntgenaufnahme
151	3,0 ccm n-NaOH	13 -11,5	Zinkbl. + Bleigl.
152	0,5 " n-HCl	12,0-5,8	" "
153	4,0 " "	11,0- 1,5	" "
154	4,4 " "	9,1-1,4	" "
155	4,7 " "	8,0-1,3	" "
156	5,4 " "	7,0-1,2	" "
157	6,3 " "	6,0-1,1	" "
158	6,6 " "	4,8-1,0	" "
159	6,7 " "	4,0-1,0	" "
160	6,8 " "	3,0-0,9	" "
161	7,0 " "	2,0-0,8	" "
162	7,5 " "	1,0-0,5	" "

Die Kristalle des Bleiglanzes sind kleiner. Sie erreichen nur noch maximal 80  $\mu$ . Die Zinkblende bildete größere Kristalle. Im Anschliff des Versuchs 156 wurde sogar ein Zinkblendekorn von 120  $\mu$  Größe beobachtet. Zinkblende war

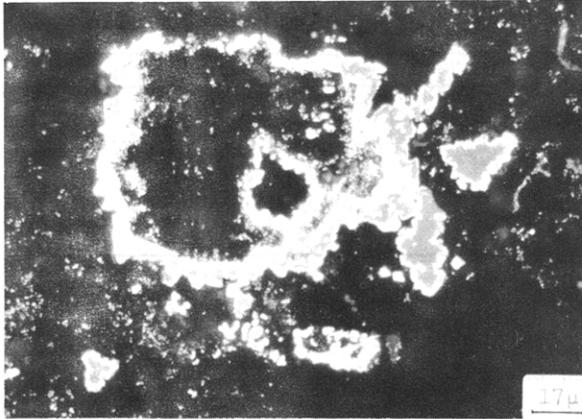


Abb. 4: Randlich teilweise idiomorpher Bleiglanz (weiß) umschließt Zinkblende (grau), Einbettungsmasse Araldit ist schwarz (Versuch 127).

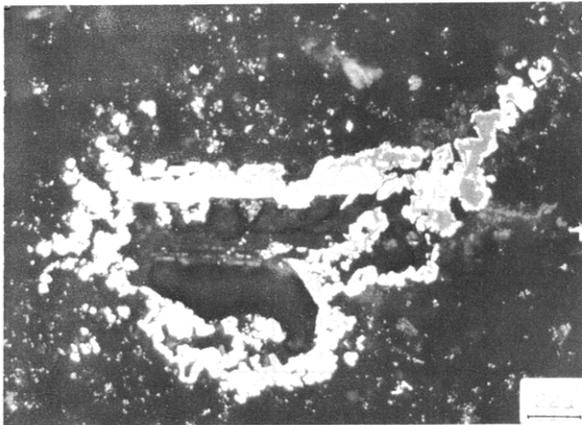


Abb. 5: Zinkblende (grau) wird von Bleiglanz (weiß) eingeschlossen (Versuch 127).

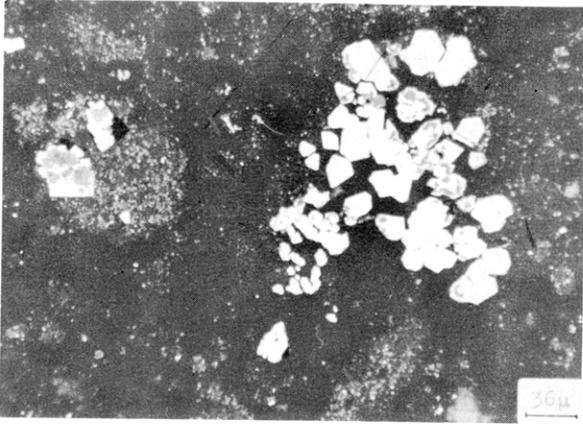


Abb. 6: Idiomorpher Bleiglanz (weiß) mit Zinkblende-einschlüssen (grau), (Versuch 128).

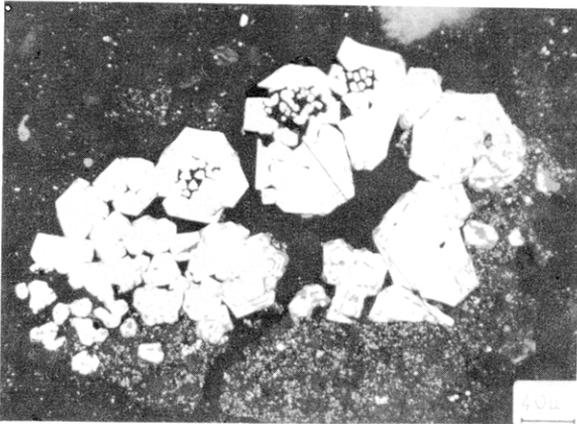


Abb. 7: Wahrscheinlich rhythmische Verdrängung von Zinkblende (grau) durch Bleiglanz (weiß).  
(Versuch 128)

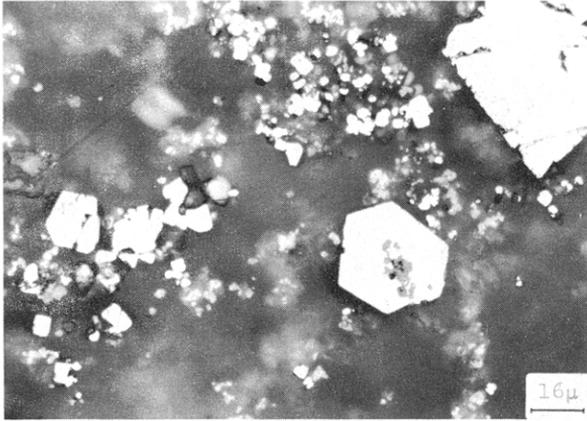


Abb. 8: Xenomorphe Zinkblende (grau) in idiomorphem Bleiglanz (weiß), (Versuch 156).

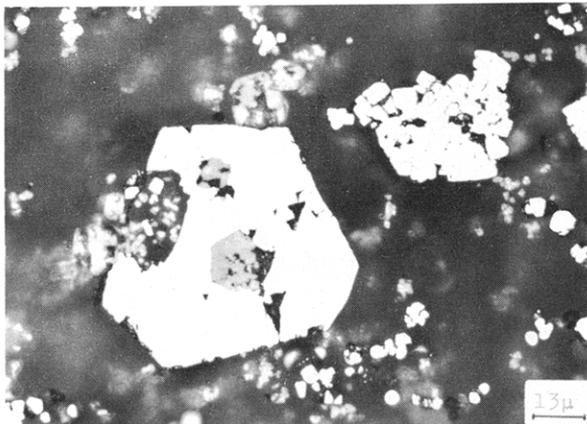


Abb. 9: Idiomorphe Zinkblende (grau) in idiomorphem Bleiglanz (weiß), (Versuch 158).

immer vor Bleiglanz kristallisiert.

Ein mit Steigen der Reaktionstemperatur häufiger werdendes Auftreten von  $\text{PbCl}_2$  in den Anschliffen ließ vermuten, daß die Fällung der Sulfide nicht quantitativ erfolgte. Das bei höheren Temperaturen gelöste  $\text{PbCl}_2$ , das nicht mit  $\text{S}^{2-}$ -Ionen unter Bildung von  $\text{PbS}$  reagierte, fiel beim Abkühlen tropfenförmig aus.

Auf Grund dieser Beobachtung wurden die Versuche 127-162 wiederholt, um festzustellen, wieviel Bleiglanz und Zinkblende sich bei den Synthesen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und den verschiedenen Säuregraden der Lösungen gebildet hatte.

Das Filtrat der Versuche wurde quantitativ analytisch untersucht und die in der Restlösung verbliebenen  $\text{Pb}^{2+}$ - und  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen, die nicht als entsprechendes Sulfid ausgefallen waren, als Zinkphosphat  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und Bleioxyd  $\text{PbO}$  bestimmt. Die Analysen wurden folgendermaßen ausgeführt:

Der Inhalt der Glasampullen wurde gefiltert und der Niederschlag mehrfach mit kochendem Wasser ausgewaschen, um vorhandenes  $\text{PbCl}_2$  zu lösen. Das Filtrat wurde mit  $\text{HCl}$  angesäuert und aufgeköcht, um den Schwefel in Form von  $\text{H}_2\text{S}$  zu vertreiben. Danach wurde die Lösung mit  $\text{NH}_3$  ammoniakalisch gemacht. Vorhandenes Blei fiel als Bleioxyd  $\text{PbO}$  oder Bleihydroxyd  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  aus. Es wurde im Filtertiegel von der Lösung getrennt, geglüht und als  $\text{PbO}$  ausgewogen. Der ammoniakalischen Restlösung wurde Ammoniumphosphat  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  zugegeben und die Lösung aufgeköcht. Es fiel Zinkammoniumphosphat aus, das im Filtertiegel vom restlichen Wasser getrennt wurde. Der Niederschlag wurde geglüht und als Zinkphosphat ausgewogen.

Zur Kontrolle wurde der ausgefallenen Bleiglanz und die Zinkblende getrocknet, gewogen und das Sulfidgewicht mit den Ergebnissen der Analysen verglichen.

Die Ergebnisse der Analysen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

Versuche bei 100°C

Nr.	% Zn <sup>2+</sup> in Lösung	% Pb <sup>2+</sup> in Lösung
139	6,21	5,01
140	7,52	5,00
141	7,46	4,86
142	8,91	4,60
143	8,83	3,28
144	9,68	3,31
145	10,43	3,00
146	12,14	2,20
147	15,23	2,12
148	19,47	1,28
149	23,57	1,35
150	28,67	1,01

Versuche bei 200°C

Nr.	% Zn <sup>2+</sup> in Lösung	% Pb <sup>2+</sup> in Lösung
127	4,87	8,09
128	4,63	8,16
129	4,98	7,79
130	6,16	6,99
131	7,04	5,47
132	7,91	5,34
133	7,98	5,02
134	8,43	4,31
135	9,01	4,16
136	9,83	3,82
137	11,16	3,62
138	14,56	2,98

Versuche bei 300°C

Nr.	% Zn <sup>2+</sup> in Lösung	% Pb <sup>2+</sup> in Lösung
151	2,93	10,34
152	3,04	10,79
153	3,02	9,83
154	3,92	9,06
155	4,70	8,54
156	5,37	8,20
157	6,01	7,69
158	6,72	6,32
159	6,63	6,44
160	7,94	5,13
161	8,73	4,19
162	10,24	4,62

Anschaulicher werden die Ergebnisse der Analysen, wenn man die %-Zahlen der nicht ausgefallenen Metallionen über den pH-Werten der Ausgangslösung für die verschiedenen Reaktionstemperaturen aufträgt.

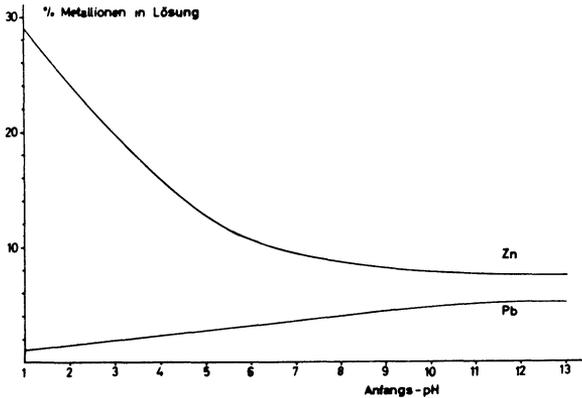


Abb. 10 : Versuche bei 100°C.

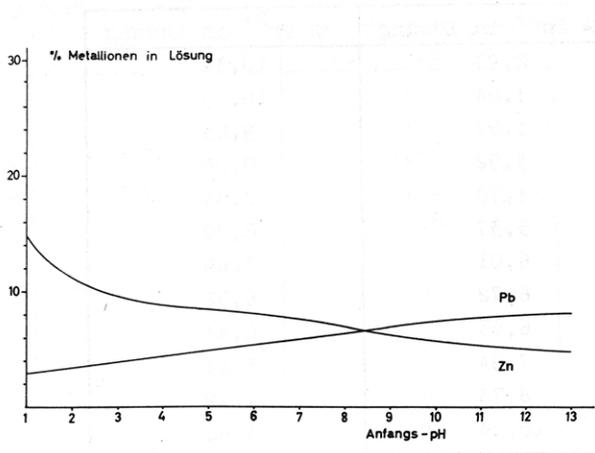


Abb. 11 : Versuche bei 200°C.

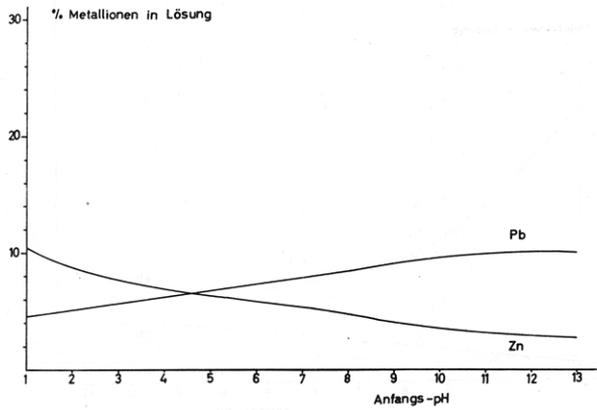


Abb. 12 : Versuche bei 300°C.

Durch diese Art der Darstellung wird der Einfluß der Endtemperatur veranschaulicht, da als Abszisse die Säuregrade der Lösungen am Anfang der Reaktion gewählt wurde und die Zusammensetzungen der Lösungen für die Versuche in den drei Temperaturintervallen gleich waren.

Die Diagramme zeigen, daß mit steigender Temperatur mehr  $Pb^{2+}$ - Ionen in Lösung geblieben sind, d.h. es fällt immer weniger Bleiglanz aus. Die Zinkblende verhält sich umgekehrt. Je höher die Temperatur war, umso weniger  $Zn^{2+}$ -Ionen konnten im Filtrat nachgewiesen werden, es fiel mehr Zinkblende aus.

Die mit steigender Temperatur zunehmende Löslichkeit der Sulfide kann bei diesen Versuchen nicht die Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse sein, da nach dem Erhitzen eine Abkühlung auf Zimmertemperatur erfolgte. Ein den Temperaturen von  $100^{\circ}$ ,  $200^{\circ}$  und  $300^{\circ}C$  entsprechender Anteil der Sulfide wird gelöst gewesen sein, fällt dann aber beim Abkühlen auf  $25^{\circ}C$  wieder als Sulfid aus.

Die unterschiedliche Löslichkeit der Sulfide beeinflusst die Reihenfolge der Kristallisation.

In neuerer Zeit wurden interessante theoretische Werte für die Löslichkeit von Bleiglanz und Zinkblende aus thermodynamischen Daten berechnet. Diese Werte unterscheiden sich wesentlich von denen älterer Autoren und sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

1938 hat VERHOOGEN die Sulfidlöslichkeiten von  $25^{\circ}$ - $400^{\circ}C$  und  $pH = 7$  berechnet. Jüngere Angaben werden von CZAMANSKE 1959 gemacht, der die Löslichkeiten bis  $600^{\circ}C$  und den  $pH$ -Werten 3 - 7 - 11 berechnete. Die jüngsten Werte stammen von KRAUSKOPF (1961).

Eine Gegenüberstellung der Werte, besonders der beiden ersten Autoren, zeigt wesentliche Unterschiede, insbesondere für die Löslichkeit der Zinkblende.

Löslichkeit von Zinkblende in Mol/Liter bei pH = 7

	100°C	200°C	300°C	400°C
VERHOOGEN	$3,08 \cdot 10^{-7}$	$2,05 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$7,18 \cdot 10^{-2}$
CZAMANSKE	$1,35 \cdot 10^{-9}$	$4,29 \cdot 10^{-9}$	$1,24 \cdot 10^{-8}$	$4,22 \cdot 10^{-8}$
KRAUSKOPF	$9,0 \cdot 10^{-10}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-9}$	---

VERHOOGEN  
CZAMANSKE  
KRAUSKOPF

Löslichkeiten von Bleiglanz in Mol/Liter bei pH = 7

	100°C	200°C	300°C	400°C
VERHOOGEN	$1,25 \cdot 10^{-11}$	$2,09 \cdot 10^{-10}$	$2,51 \cdot 10^{-9}$	$3,34 \cdot 10^{-8}$
CZAMANSKE	$3,38 \cdot 10^{-11}$	$6,36 \cdot 10^{-10}$	$8,56 \cdot 10^{-9}$	$1,82 \cdot 10^{-7}$
KRAUSKOPF	$3,3 \cdot 10^{-11}$	$4,5 \cdot 10^{-10}$	$7,0 \cdot 10^{-9}$	---

VERHOOGEN  
CZAMANSKE  
KRAUSKOPF

Die Unterschiede in den Werten ergeben sich aus den thermodynamischen Daten, die als Berechnungsgrundlage zur Zeit der Veröffentlichung gerade vorlagen.

CZAMANSKE räumt ein, daß bei der Ausgangsformel

$\Delta F = \Delta H - T \Delta S$  zur Berechnung der freien Energie ( $\Delta F$ ) sich die Werte für die Änderung der Enthalpie ( $\Delta H$ ) und Entropie ( $\Delta S$ ) mit zunehmender Temperatur ändern können.

Da man das noch nicht feststellen kann, wurden die für 25°C geltenden Werte unter der Annahme verwendet, daß sie temperaturunabhängig sind. Er kommt zu der Feststellung, daß die relativen Löslichkeiten von Bleiglanz und Zinkblende bei ca. 300°C wechseln, bei Temperaturen von etwa 300°C Zinkblende schwerer löslich ist als Bleiglanz. Für die Lagerstättenbildung ist diese Feststellung von Bedeutung, da bei den angegebenen Bildungstemperaturen Bleiglanz noch in Lösung bleiben würde, während Zinkblende schon ausfällt.

KRAUSKOPF schränkt allerdings ein, daß diese Berechnungen der Löslichkeiten aus Daten, die für 25°C gelten, nur für Temperaturänderungen in Zehnern von Graden extrapoliert werden können. Abschätzungen der Löslichkeiten wären noch angehend zuverlässig bis 100°C. Bei 200° und 300°C könnte es sich nur noch um Mutmaßungen handeln. Da die theoretischen und die gemessenen Löslichkeiten in Gegenwart von H<sub>2</sub>S zu niedrig angegeben werden, um die Bildung von Erzlagerstätten zu erklären, glaubt er an die Entstehung von Komplexionen beim Metalltransport. Seine Annahme bedürfe aber noch der Bestätigung durch experimentelle Arbeiten.

Experimentell hat ELLIS (1959) die Löslichkeit der Zinkblende in Wasser bestimmt. Er erhitzte natürliche Zinkblende in Wasser auf verschiedene Temperaturen und stellte fest, daß zwischen 200° und 300°C weniger als  $5 \cdot 10^{-6}$  Mol ZnS gelöst sind.

BARNES fand 1959 durch Versuche, daß die Löslichkeit von Zinkblende unter  $H_2S$ -Drucken von  $< 1$  bis 28 Atm. bei pH 4 bis 8 und Temperaturen von  $25^\circ$  bis  $195^\circ C$  etwa 0,03 Mol/Liter beträgt. Diese unerwartet hohe Löslichkeit erklärt er mit der Annahme, daß sich ein Komplexion der Formel  $HZnS_2^-$  bildet.

### c. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Hydrothermalsynthesen von  $ZnS - PbS$  ergaben in allen Versuchen kristalline Produkte mit unterschiedlichen Graden der Kristallinität. Je saurer die Ausgangslösung und je höher die Erhitzungstemperatur war, umso kleiner wurde der Anteil von amorphen Sulfid, was aus der Breite und Schärfe der Interferenzen der Röntgenaufnahmen gefolgert werden konnte.

Die Größe der Kristalle war unterschiedlich bei verschiedenen Bildungstemperaturen. Wie die optische Untersuchung der Anschliffe zeigte, steigt die Größe der Zinkblende mit der Temperatur ( max.  $5\mu$  bei  $100^\circ C$  bis  $100\mu$  bei  $300^\circ C$  ), während die des Bleiglanzes abnimmt (max.  $160\mu$  bei  $100^\circ C$  bis  $80\mu$  bei  $300^\circ C$ ).

Eigenartigerweise nimmt das Kristallisationsvermögen der Zinkblende bei der Synthese zusammen mit Bleiglanz ab. Die chemischen Analysen ergaben, daß mit steigender Temperatur weniger Bleiglanz ausfällt, während der Anteil auskristallisierter Zinkblende zunimmt.

Die Untersuchung der Anschliffe zeigte, daß Zinkblende sich unabhängig vom Säuregrad der Lösungen bei allen Temperaturen vor Bleiglanz gebildet hatte. Die Reihenfolge der Ausscheidung entspricht der auf Bleizinkerz-lagerstätten beobachteten.

NEWHOUSE untersuchte 1932 Fließigkeitseinschlüsse in Zinkblenden und Bleiglanz, um Hinweise auf die Zusammen-

setzung der Erzlösungen zu erhalten. Er fand im Bleiglanz von Leadville, Freiberg und auch Erz des Mississippi-Valley Flüssigkeitseinschlüsse mit sehr hohen NaCl-Konzentrationen ( 12-25 g NaCl/100 ccm H<sub>2</sub>O ).

Daraus schloß NEWHOUSE, daß das Blei als Chlorid zusammen mit Alkalisulfiden transportiert wurde und nach der Formel  $PbCl_2 + Na_2S = 2 NaCl + PbS$  als Bleiglanz ausgeschieden wurde. Der hohe NaCl-Gehalt in den Einschlüssen wäre nach dieser Gleichung erklärt.

GRUNER lehnt 1933 im Gegensatz zu NEWHOUSE die Bedeutung der NaCl-Lösungen für alle Metalle außer Antimon, Arsen und Quecksilber ab. Seiner Ansicht nach könnten solche Lösungen nicht mit SiO<sub>2</sub> existieren, da sich Alkalisilikate bilden würden.

GARRELS (1941) deutet mit den von NEWHOUSE nachgewiesenen Chloridlösungen die zonare Ablagerung der Bleizinksulfide des Mississippi-Valley. Zinkblende ist im Lagerstätten-tiefsten abgelagert, während sich der Bleiglanz näher zur Tagesoberfläche befindet. GARRELS erklärt diese Erscheinung mit der Bildung von PbCl-Komplexen in der erzbringenden Lösung. Die Menge des in Lösung befindlichen Metalls ist die totale Konzentration, der Anteil der reaktionsfähigen Metallionen die effektive Konzentration der Lösung. Der Aktivitätskoeffizient ist das Verhältnis der effektiven zur totalen Konzentration. Je größer der Aktivitätskoeffizient ist, umso schneller fällt das Metallion bei Anwesenheit eines Fällungsmittels (Na<sub>2</sub>S oder H<sub>2</sub>S) als Metallsulfid aus. Ist der Aktivitätskoeffizient klein, so reagiert das Metallion nicht und bleibt in Lösung. GARRELS fand ein unterschiedliches Verhalten der Zn<sup>2+</sup>- und Pb<sup>2+</sup>-Ionen bei Anwesenheit von Cl<sup>-</sup> - Ionen. Das Pb<sup>2+</sup>-Ion bildet mit den Cl<sup>-</sup>-Ionen Komplexe, die den Aktivitätskoeffizienten des Pb so stark herabsetzen, daß in Anwesenheit eines Fällungsmittels kein PbS ausfallen

kann. Die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  von der Chloridkonzentration zeigt die folgende Abbildung.

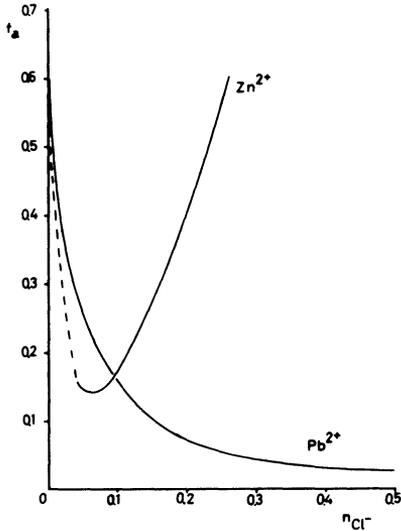


Abb. 13: Die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten des Zn- und Pb-Ions von der Konzentration eines neutralen Chlorids (nach GARRELS).

Bis zu einer Konzentration von 0,1 n (normal) sinken die Aktivitätskoeffizienten beider Metalle nahezu gleichmäßig. Über 0,1 n fällt der Aktivitätskoeffizient von Blei weiter, während der des Zinks wieder steigt. Kommt ein Fällungsmittel hinzu, so fällt  $\text{ZnS}$  aus, das Blei bleibt in Lösung. Die komplexbildende Wirkung des Chlorids nimmt

mit der Konzentration und Temperatur zu. Beispielsweise würde bei  $100^{\circ}\text{C}$ , einem gleichen Verhältnis an Metall und einer Konzentration von  $2,0 \text{ m-NaCl}$  die Aktivität des Zinks  $10\,000\,000$  mal größer sein als die von Blei. Ein Fällungsmittel würde  $10\,000\,000$  mal mehr Zinkblende als Bleiglanz fällen. Beim Aufstieg der Erzlösung und Verdünnung mit Oberflächenwasser sinkt die  $\text{Cl}^-$ -Konzentration. Erreicht sie einen Wert unter  $0,1 \text{ n}$ , dann steigt der Aktivitätskoeffizient vom Blei wieder, es wird reaktionsfähig und wird als Bleiglanz ausfallen.

GARRELS weist zur Bestätigung seiner Theorie auf eine Arbeit von DEDE u. BONIN (1922) hin. Diese Autoren stellten fest, daß die Fällung des Bleiglanzes durch Schwefelwasserstoff in Anwesenheit von  $\text{Cl}^-$ -Ionen stark beeinflusst wird. Schon geringe Mengen Chlorwasserstoff verhindern eine Fällung fast ganz und schon ausgefallener Bleiglanz würde wieder gelöst werden. Ihrer Ansicht nach bilden sich Komplexe der Formel  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$  und  $[\text{PbCl}_6]^{4-}$ , die bei hoher Chlorionenkonzentration so fest sind, daß bei einer geringen Wasserstoffionenkonzentration  $\text{H}_2\text{S}$  kein  $\text{PbS}$  mehr fällt.

Bei den hier durchgeführten  $\text{PbS} - \text{ZnS}$ -Synthesen sind als Metallsalze die Chloride von Zink und Blei verwendet worden. Nach GARRELS sind die  $\text{Cl}^-$ -Ionenkonzentration und die Temperatur die allein entscheidenden Faktoren für die Verminderung der Aktivitätskoeffizienten. DEDE u. BONIN erwähnen, daß geringe Konzentrationen an Wasserstoff die Fällung von  $\text{PbS}$  verhindern.

Gegen diese von GARRELS geäußerten Vorstellungen sprechen die hier angeführten Versuchsdaten. Es sei der Versuch 152 herausgestellt:

Der Versuch erfolgte bei  $300^{\circ}\text{C}$  und einer Zugabe von  $0,5 \text{ ccml}$   $\text{HCl}$ . Wenn man annimmt, daß bei  $300^{\circ}\text{C}$  die Metallsalze

als Ionen gelöst waren, dann hatte die Lösung eine Chlorionenkonzentration von ca. 1,0 normal ( 0,728 g  $\text{Cl}^-$ -Ionen in 20,5 ccm Lösung). Wie die Untersuchung der Anschliffe ergab, fiel zuerst ZnS aus. Die Chlorionenkonzentration würde nach GARRELS völlig ausreichen, um Bleikomplexe der Formel  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$  zu bilden. Eine Verdünnung der Lösung mit Wasser trat nicht ein - eine Bedingung nach GARRELS für die PbS-Bildung - und eine damit verbundene Konzentrationsabnahme an Chlorionen. Die Anschliffe und Analysen ergaben aber, daß Bleiglanz ausgefallen war.

Anschließende Versuche zeigten, daß die Pb-Komplexbildung nicht der allein entscheidende Faktor für eine stufenweise Fällung von ZnS und danach PbS sein kann.

Wasserlösliches  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  wurde 1, 2, 3 und 4 molaren NaCl-Lösungen zugegeben. Bei Zimmertemperatur fiel sofort das schwerlösliche  $\text{PbCl}_2$  aus. Aus diesen Lösungen wurde schwarzes amorphes PbS durch  $\text{Na}_2\text{S}$  und bei anderen Versuchen durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas gefällt. Der Niederschlag ( $\text{PbCl}_2$  und PbS) wurde abfiltriert und das  $\text{PbCl}_2$  mit kochendem Wasser ausgewaschen. Beim Auswiegen des PbS wurde festgestellt, daß 35 - 40 % des im  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  enthaltenen Pb als PbS ausgefallen war. Der Grund für den geringen Anteil an ausgefallenem PbS ist wohl nicht in einer Bleichlorid-Komplexbildung zu suchen, sondern in der geringen Löslichkeit des zuerst ausgefallenen  $\text{PbCl}_2$  bei Zimmertemperatur.

Bei einem weiteren Versuch war 1,0 g  $\text{PbCl}_2$  Salz in einer 0,25 molaren NaCl-Lösung bei  $100^\circ\text{C}$  völlig gelöst. Bei dieser Temperatur wurde  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas in die Lösung geleitet. Eine Gewichtsbestimmung ergab, daß das Blei annähernd quantitativ als PbS ausgefallen war.

HEMLEY nahm in seiner 1953 veröffentlichten Arbeit über die Löslichkeit von Bleisulfiden in  $\text{H}_2\text{S}$ -gesättigten Lösungen bei verschiedenen pH-Werten an, daß sich

$\text{Pb}(\text{HS})_2^-$  und  $\text{Pb}(\text{HS})_3^-$ -Komplexe bilden. Er kam zu dieser Annahme, da in einem pH-Bereich von 1 - 8 Blei bis nahezu  $10^{-6}$  g/l gelöst sind und dieser Wert höher ist, als das Löslichkeitsprodukt angibt. Die Konzentration der Komplexe wächst mit steigender Konzentration an 2-wertigem Schwefel und nimmt mit  $\text{pH} > 7$  ab.

## V. Hydrothermalsynthesen von FeS - ZnS.

### a. Beschreibung der Vorversuche.

Als Metallsalze für die Hydrothermalsynthesen wurden die Sulfate des Zinks und Eisens verwendet. Es wurden jeweils halb- oder molare Lösungen hergestellt und die Säuregrade der Lösungen durch Zugabe entsprechender Mengen an Natronlauge oder Schwefelsäure eingestellt. Als Fällungsmittel diente Natriumsulfidlösung im Unterschluß, um die Möglichkeit einer Eisendisulfidbildung zu vermindern.

Zink und Eisen wurde in gleichen Konzentrationen verwendet, um auf jeden Fall genügend  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen für verschiedene Mischkristallbildungen, abhängig von Temperatur und pH-Wert, in der Lösung zu haben.

Ein besonderes Problem war die Verhinderung einer Oxydation des FeS. Die Oxydation von Eisen-II-Sulfid in wässriger Lösung führt nach GRIFFITH u. MORCOM (1945) über  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Lepidokrokit) zum  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Maghemit) bei Wasserabspaltung. Bei Oxydation der getrockneten Sulfidniederschläge in Luft bildet sich nach ROSENTHAL (1956)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Hämatit). ROSENTHAL weist in seiner Arbeit auf die Schwierigkeiten einer Verhinderung der Oxydation des aus wässrigen Lösungen gefällten FeS hin. Wegen der Feinkörnigkeit der Produkte tritt innerhalb von Minuten eine Oxydation ein. Er nahm die Fällung von FeS und die Füllung der Kapillaren für die Debye-Scherrer-Aufnahmen in inerter Atmosphäre (Stickstoff) vor. Auf diese Weise

konnte ROSENTHAL aus kalten wässrigen Lösungen gefälltes FeS röntgenographisch nachweisen, unabhängig davon, ob die Lösung sauer oder alkalisch war.

Bei den ersten Versuchen wurden 10 ccm m/2-FeSO<sub>4</sub> und 10 ccm m/2-ZnSO<sub>4</sub>, die unten angeführten Säure- oder Lauge-mengen und als Fällungsmittel 8 ccm m-Na<sub>2</sub>S gemischt. Zur Vermeidung einer Oxydation wurde allen Proben als Reduktionsmittel 0,5 ccm Azetaldehyd (CH<sub>3</sub>COH) zugegeben. Bei den folgenden Versuchen werden nur die pH-Werte am Ende der Reaktion angegeben.

Versuche bei 50°C, Reaktionszeit 1 Woche

Nr.	Säuregrad	pH	Röntgenaufnahme
69	20 ccm n-NaOH	>13	diffuse Linien
70	10 " "	12,5	" "
71	4 " "	6,2	" "
72	-	5,8	diffuse ZnS-Reflexe
73	2 " n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,4	" " "
74	6 " "	4,0	Zinkblende
75	12 " "	1,2	"
76	16 " "	1,0	"

Die Zählrohraufnahmen ergaben im alkalischen Bereich nur diffuse Reflexe für ZnS mit einem hohen Untergrund. Die Aufnahmen wurden mit einer Cu-Röhre gemacht und der hohe Untergrund entsprach der Eigenstrahlung der in der Probe vorliegenden Eisenverbindung. Mit steigendem Säuregrad (Versuche 74-76) wurden die Zinkblendereflexe stärker und der Untergrund schwächer, da im sauren Bereich ein größerer Anteil des Eisens in der Lösung blieb und nicht ausfiel.

Obwohl beim Auswaschen der Produkte Reduktionsmittel zugesetzt wurde, färbte sich beim Trocknen der ursprünglich

schwarze Niederschlag (FeS) langsam braun bis braunrot. Das FeS wurde vermutlich zum  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hämatit) aufoxydiert. Die Zählrohraufnahmen und die zum Vergleich gemachten Debye-Scherrer-Aufnahmen ergaben allerdings keine Reflexe für eine im kristallinen Zustand vorliegende Eisenoxydverbindung. Vergleiche mit den Diagrammen der ZnS-Synthese unter gleichen Bedingungen (Versuch 11-18) zeigten, daß die Intensitäten der Zinkblendereflexe bei den Versuchen 69-76 wesentlich schwächer waren.

Eine Wiederholung dieser Versuche bei 100°C und sonst gleichbleibenden Bedingungen erbrachte keine anderen Ergebnisse. Aus den stärkeren Intensitäten der Röntgeninterferenzen konnte gefolgert werden, daß die Kristallinität der Produkte besser war. Trotzdem ergibt ein Vergleich mit den Röntgenaufnahmen der ZnS-Synthesen bei gleichen Bedingungen (Versuch 20-23), daß die Niederschläge der FeS-ZnS-Synthesen schlechter kristallisiert waren. Die Vermutung, daß das als Reduktionsmittel zugegebene Azetaldehyd einen Einfluß auf die Kristallbildung hatte, wurde durch Versuche ohne Azetaldehydzugabe bei sonst gleichen Bedingungen und 100°C bestätigt. Eine Verfärbung der Produkte durch Oxydation trat trotz Zugabe an Reduktionsmittel ein.

Versuche bei Zimmertemperatur, Reaktionszeit 4 Monate

Nr.	Säuregrad	pH	Röntgenaufnahme
101	20 ccm n-NaOH	>13	Zinkbl.z.T. diffus
102	12 " "	12,5	" "
103	4 " "	10,0	" "
104	- -	5,4	Zinkblende
105	2 " n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,1	" + $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
106	3 " "	4,4	" "
107	6 " "	2,5	Zinkblende
108	20 " "	0,8	" "

Diese Versuche wurden ohne Zugabe eines Reduktionsmittels durchgeführt. Beim Trocknen und Zerkleinern der Fällungsprodukte für die Röntgenaufnahmen änderte sich die schwarze Farbe des feuchten Niederschlages in braun bis rot. Alle Proben zeigten die Interferenzen der Zinkblende und in Versuch 105 und 106 hatte sich daneben noch Maghemit gebildet. Die Kristallinität nahm zum sauren Bereich zu und war besser als bei den Versuchen bei 50°C und 1 Woche Reaktionszeit.

Wie ROSENTHAL bewiesen hat, fällt FeS aus kalten Lösungen aus, wenn ein Schwefelüberschuß die Möglichkeit einer Bildung von Eisendisulfiden vermindert. Die schwarze Farbe der Fällungsprodukte bei den eigenen Versuchen zeigte, daß FeS ausgefallen war. Die größte Gefahr einer Oxydation bestand beim Mörsern der Sulfide für die Röntgenaufnahme.

#### b. Bestimmung der Gitterkonstanten von (Fe,Zn)S.

Da die Sulfide der Hydrothermalsynthesen relativ fein kristallisieren und keiner Zerkleinerung für die Röntgenaufnahmen bedürfen, wurde nach einem Weg gesucht, den Niederschlag ohne Trocknung und Zerkleinerung, ähnlich wie ROSENTHAL, sofort röntgenographisch zu untersuchen.

Ein Präparathalter für Röntgenbeugungsaufnahmen wurde so umgebaut, daß an Stelle eines Glasobjektträgers ein Flüssigkeitsbehälter der Siemens-Fluoreszenzeinrichtung in die Halterung eingesetzt werden konnte.

Nach der Entnahme der Glasampullen aus dem Autoklaven wurde der Niederschlag durch Schütteln der Ampullen in der Lösung fein verteilt, die Ampulle geöffnet und ein Teil der aufgeschlämmten Probe in einen Büchner-Trichter (4,5 cm Ø) geschüttet. In dem Trichter lag ein Filterpapier, auf dem sich das Sulfid gleichmäßig absetzte, wenn eine angeschlossene Wasserstrahlpumpe in Tätigkeit gesetzt wurde und die Restlösung absaugte. Das Filterpapier mit dem

Sulfid wurde von beiden Seiten mit Hostaphanfolie belegt und in den Flüssigkeitsbehälter eingelegt. Ein Schraubring mit einer Gummidichtung sorgte für luftdichtes Abschließen der Probe. Die verwendeten Hostaphanfolien ( L. Nr. 176804 von Siemens ) sind unempfindlich gegen Säuren oder Basen und verursachen, wie durch mehrere Versuche festgestellt wurde, keine Verschiebung der Interferenzen bei der Röntgenaufnahme. Eine Oxydation, bzw. Farbänderung der Sulfide in der Probenhalterung wurde selbst nach Stunden nicht festgestellt. Von der Probenentnahme aus der Glasampulle bis zur Röntgenuntersuchung vergingen maximal 2 Minuten.

Für die Aufnahmen wurde eine Cu-Röhre verwendet. Zur Vermeidung der Untergrundbildung durch Fluoreszenzstrahlung des Eisens im Niederschlag wurde ein Monochromator vor das Zählrohr angeordnet.

Um die Interferenzenverschiebung bei den (Fe,Zn)S-Mischkristallen genau bestimmen zu können, wurde Quarz als Standard benutzt. Eine gleichmäßige Verteilung des Standards auf dem Sulfidniederschlag wurde dadurch erreicht, daß jeweils 0,2 g  $\text{SiO}_2$ -Pulver in destilliertem Wasser aufgeschlämmt und kurz vor dem Absaugen der Restlösung in den Büchner-Trichter gegossen wurden. Das Quarzpulver verteilte sich dann gleichmäßig auf dem Filterpapier. Durch die Zugabe des Standards konnten Verschiebungen der Zinkblendeinterferenzen mit dem Koinzidenzmaßstab leicht ausgemessen werden. Zur Gitterkonstantenbestimmung wurde je eine Interferenz der Zinkblende und des Standards ausgesucht. Die Interferenzen für eine genaue Bestimmung müssen relativ stark sein und gut ausmeßbar in einem kleinen Winkelbereich liegen. Für die Zinkblende war es der (220)- und für Quarz der (112)-Reflex. Die entsprechenden  $d$ -Werte sind 1,912 und 1,817. Bei der verwendeten Cu-Strahlung liegen diese beiden Interferenzen in einem Winkelbereich von  $4^\circ$ . Um die Genauigkeit der

Messungen zu erhöhen, wurde die geringstmögliche Goniometer- und Papiergeschwindigkeit (  $1/16^{\circ}$  pro Minute ) gewählt.

Zuerst wurde eisenfreie, hydrothermalsynthetisch hergestellte Zinkblende (  $a_0 = 5,4060 \text{ \AA}$  ) zusätzlich mit dem Standard versetzt und die zur Berechnung nötigen Winkelwerte ausgemessen. Eine Gitteraufweitung der Zinkblende durch Mischkristallbildung mit FeS macht sich in einer Vergrößerung des Abstandes Zinkblende - Quarzreflex bemerkbar. Deshalb wurde jeweils der Abstand des  $\text{SiO}_2$ - zum (Fe,Zn)S-Reflex bestimmt.

Nichtkontrollierbare Veränderungen in der Geometrie der Aufnahmeeinrichtung und damit verbundene Verschiebungen der Interferenzen werden durch dieses Verfahren eliminiert, da sich beide Reflexe um gleiche Beträge verschieben würden. Von jeder Probe wurde zur Kontrolle der entsprechende Winkelbereich (  $46^{\circ}$ - $51^{\circ}$  ) zweimal aufgenommen.

Für die zweite Aufnahme wurde die Probe in der Halterungsebene verschoben, um die Interferenzen an einer anderen Stelle des Präparates aufnehmen zu können. Für die ermittelten Winkel wurden die d-Werte den 'Tables for Conversion of x-ray Diffraction Angles to Interplanar Spacing' entnommen.

Zur Identifizierung von neben Zinkblende und Quarz in der Probe vorliegenden Substanzen wurde nach der Aufnahme der Interferenzen für die Gitterkonstantenbestimmung von jeder Probe eine Gesamtaufnahme durchgeführt.

Für alle Röntgenaufnahmen wurden gleiche Meßbedingungen eingehalten, um vergleichbare Werte zu erhalten.

Der in den Glasampullen verbliebene Teil der Synthesen wurde in der üblichen Weise ausgewaschen und getrocknet. Von dem Rest wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen gemacht, um die im getrockneten Zustand durch Oxydation eventuell aufgetretenen Veränderungen zu bestimmen. Von den Synthese-

produkten bei 200° und 300°C wurden einige Anschliffe angefertigt.

c. Hydrothermalsynthesen bei 100°, 200° und 300°C.

Um gut kristallisierte Proben für die Gitterkonstantenbestimmung zu erhalten, wurden die Reaktionszeiten für die drei Temperaturintervalle in der Weise verändert, daß die Dauer der Erhitzung mit steigender Temperatur verkürzt wurde. Einige Vorversuche zeigten bei konstanter Temperatur und bei Erhitzungszeiten von 4 - 50 Tagen keine durch verschiedenen Fe-Einbau im Gitter bedingte Verschiebung des (220)-Reflexes der (Fe,Zn)S-Mischkristalle. Innerhalb dieses Zeitraumes ist die Mischkristallzusammensetzung nicht von der Erhitzungsdauer abhängig. Aus den Röntgenaufnahmen der Vorversuche war wohl zu entnehmen, daß die Erhitzungsdauer einen Einfluß auf die Kristallinität hat.

Versuche bei 100°C, Reaktionszeit 50 Tage

Nr.	Säuregrad	pH	$a_0$ -(Fe,Zn)S [ $\text{Å}$ ]
201	4 ccm n-NaOH	>13 -11,0	5,4124
202	3,5 "	12,0-10,5	5,4093
203	3,0 "	11,0- 6,7	5,4082
204	1,5 "	10,0- 6,5	5,4082
205	1,1 "	9,0- 6,4	5,4082
206	0,6 "	6,0- 5,8	5,4082
207	0,5 ccm n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,0- 4,8	5,4082
208	1,0 "	4,0- 3,2	5,4060
209	1,5 "	3,0- 2,6	5,4060
210	2,2 "	2,0- 1,5	5,4060
211	4,0 "	1,0- 1,0	5,4060
212	5,0 "	<1,0	5,4060

Die Lösungen bestanden aus je 10 ccm m/2-ZnSO<sub>4</sub> und FeSO<sub>4</sub> und den oben angegebenen Säure- oder Laugemengen. Als

Fällungsmittel wurde 8 ccm m-Na<sub>2</sub>S-Lösung zugegeben. Durch die bei der Reaktion freiwerdende Schwefelsäure sank der pH-Wert. Die Verschiebung des (220)-Reflexes wurde auf die vorher beschriebene Art gemessen, der entsprechende d-Wert ermittelt und die Gitterkonstanten berechnet. Die errechneten a<sub>0</sub>-Werte sind in der Tabelle eingetragen.

Neben den Zinkblendereflexen zeigten die Röntgenaufnahmen aller Proben schwache Reflexe für Magnetkies und Pyrit. Das Auftreten von Pyrit im sauren Bereich überraschte zuerst. Es läßt sich aber vielleicht dadurch erklären, daß unmittelbar bei Zugabe von Natriumsulfid in die angesäuerte Metallsalzlösung eine Abstumpfung der Schwefelsäure stattfindet ( $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ), da sich Natriumsulfat bildet. Der Neutralpunkt wird kurzzeitig erreicht oder überschritten und es bildet sich Pyrit.

ROSENTHAL leitete in eine neutrale Fe-Salzlösung H<sub>2</sub>S-Gas ein. Obwohl der pH-Wert der Lösung auf 4,4 sank, erhielt er Pyrit.

Um eine Eisendisulfidbildung zu vermeiden, wurde mit Schwefelunterschluß gearbeitet. Beim Einfüllen des Fällungsmittels in die Glasampullen wurde diese geschüttelt, damit sich an der Eintrittsstelle des Na<sub>2</sub>S keine zu hohe Schwefelkonzentration bildete. Trotzdem konnte eine untergeordnete Eisendisulfidbildung nicht vermieden werden, wie die Röntgendiagramme und die optische Untersuchung der Anschliffe erwiesen.

Die Röntgenaufnahmen der Versuche 201 bis 205 zeigten schwache Wurtzitinterferenzen. Diese Interferenzen wurden auch in den Debye-Scherrer-Aufnahmen des getrockneten Sulfidniederschlages beobachtet.

Magnetkies konnte nicht mehr nachgewiesen werden, dagegen Linien des Hämatits. Beim Trocknen und Zerkleinern der Proben muß das FeS durch Sauerstoffeinwirkung zum  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  aufoxydiert worden sein. In den Anschliffen wurden dann auch feine Hämatitnadeln beobachtet.

Versuche bei 200°C, Reaktionszeit 10 Tage

Nr.	Säuregrad	pH	$a_0\text{-(Fe,Zn)S [Å]}$
239	4,0 ccm n-NaOH	>13 -11,0	5,4168
240	3,5 " "	12,0-10,2	5,4168
241	3,0 " "	11,0- 6,7	5,4158
242	1,5 " "	10,0- 6,2	5,4158
243	1,1 " "	9,0- 6,0	5,4124
244	0,6 " "	6,0- 5,7	5,4124
233	0,5 " n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,0- 4,1	5,4135
234	1,0 " "	4,0- 3,0	5,4112
235	1,5 " "	3,0- 2,2	5,4124
236	2,2 " "	2,0- 1,2	5,4112
237	4,0 " "	1,0- 0,8	5,4093
238	5,0 " "	<1 - 0,6	5,4066

Die Zusammensetzung der Lösungen entsprach den Versuchen bei 100°C.

Neben starken Zinkblendereflexen ergab die Röntgenuntersuchung schwache Reflexe für Magnetkies und Pyrit. Die Diagramme der Versuche 239 - 243 hatten auch Wurtzitreflexe. Diese schwachen Reflexe traten ebenfalls in den Debye-Scherrer-Aufnahmen auf. Magnetkieslinien konnten hier nicht beobachtet werden. Das Eisenmonosulfid war wieder zu Hämatit oxydiert.

Versuche bei 300°C, Reaktionszeit 4 Tage

Nr.	Säuregrad	pH	$a_o$ -(Fe,Zn)S [ $\text{\AA}$ ]
250	7,5 ccm n-NaOH	>13 -9,0	5,4158
245	7,0 " "	>13 -9,0	5,4158
246	6,4 " "	13,0-8,8	5,4147
247	5,2 " "	12,0-8,4	5,4136
248	4,7 " "	11,0-8,2	5,4136
249	-	10,0-3,4	5,4136
251	1,5 " n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,0-3,0	5,4136
252	2,5 " "	4,0-2,4	5,4113
253	3,5 " "	3,0-2,2	5,4113
254	4,0 " "	2,0-1,6	5,4093
255	5,7 " "	1,0-0,8	5,4093
256	6,5 " "	< 1-0,6	5,4093

Für die Hydrothermalsynthesen bei 300°C mußte der Füllungsgrad der Glasampullen wegen der Zunahme des Dampfdruckes herabgesetzt werden. Die Lösungsmenge wurde dadurch vermindert, daß von den Metallsalzen nicht mehr halbmolare sondern molare Lösungen genommen wurden. Das Lösungsvolumen nahm dadurch um 10 ccm ab, ohne die für die Untersuchung benötigten Mengen des Sulfidniederschlages zu verkleinern.

Je 5 ccm m-ZnSO<sub>4</sub>- und m-FeSO<sub>4</sub>-Lösung wurden mit 8 ccm m-Na<sub>2</sub>S gefällt, nachdem mit den oben angeführten Säure- und Laugemengen die Ausgangs-pH-Werte eingestellt waren. Die röntgenographische Untersuchung hatte die gleichen Ergebnisse wie bei den vorangegangenen Versuchen.

Die Diagramme der Versuche 245 - 250 hatten schwache Wurtzitinterferenzen. Nach dem Trocknen der Restsulfidmengen war FeS wieder zu Hämatit oxydiert worden, wie die Debye-Scherrer-Aufnahmen und die Anschliffe zeigten ( s. umseitige Mikroaufnahmen ).

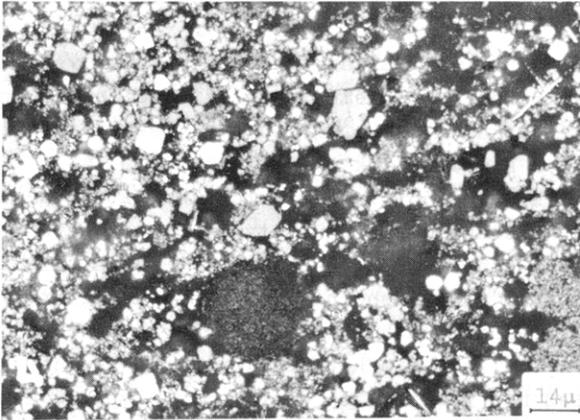


Abb. 14: Idiomorphe Zinkblende (grau), idiomorpher Pyrit (weiß) und in der rechten Bildecke oben eine Hämatitnadel (Versuch 249).



Abb. 15 :Neben idiomorpher Zinkblende (grau) kleine idiomorphe Pyrite (weiß) und Hämatit (grau-weiß, nadelig) , (Versuch 254).

d. Bestimmung des Eisengehaltes der (Fe,Zn)S-Mischkristalle.

Der Einbau von Eisen in das Zinkblendegitter verursacht eine Vergrößerung der Elementarzeldimensionen. Eine Aufweitung ist nicht zu erwarten, da Eisen als Ion und Atom kleiner als das Zink ist.

KULLERUD erklärt 1953 die Expansion des Gitterparameters mit einer Änderung des Bindungstyps. Die lineare Abhängigkeit zwischen dem Anwachsen der Bausteindistanz mit dem Einbau von Eisen in das Zinkblendegitter stellt er sich mit einer Zunahme des Ionencharakters der Bindung im (Fe,Zn)S-Mischkristall vor. Er ist der Meinung, daß das FeS des Zinkblende- oder Wurtzittyps zu etwa 36 % Ionenbindung hat. Die Erweiterung der Gitterdimensionen erklärt sich, wenn man annimmt, daß die Ionenbindung von 20 % in der Zinkblende bis 36 % im reinen FeS vom ZnS-Typ steigt.

Zum ersten Mal wurde eine Abhängigkeit des  $a_0$ -Wertes der Zinkblende vom Fe-Einbau von CHUDOBA u. MACKOWSKY 1939 röntgenographisch bestimmt. Von vier Zinkblenden mit unterschiedlichem Fe-Gehalt wurden die Gitterkonstanten ermittelt und eine Gittervergrößerung mit steigendem Fe-Gehalt festgestellt.

HENRIQUES untersuchte 1957 Zinkblenden mit einem FeS-Gehalt von 0,008 - 20,31 Gew.-% und fand, daß die entsprechenden Gitterkonstanten zwischen  $a_0 = 5,410$  und  $5,416 \text{ \AA}$  liegen.

Im Gegensatz zu KULLERUD (1953) und SKINNER u. BARTON (1958), die eine lineare Abhängigkeit zwischen Fe-Gehalt und  $a_0$ -Wert der (Fe,Zn)S-Mischkristalle mit einer Mischbarkeit bis etwa 39 Mol % FeS gefunden haben, untersuchten ASWEGEN u. VERLEGER 1960 trockensynthetisch hergestellte (Fe,Zn)S-Mischkristalle und fanden, daß das

System FeS - ZnS zuerst dem Vegard'schen Gesetz folgt und dann einem konstanten  $a_0$ -Wert zustrebt. Oberhalb von 21 At.-% Fe sei das System abgesättigt und die Zinkblende nehme kein Eisen mehr auf.

KRAUSE bestätigt mit seiner Arbeit 1961 diese Versuche. Er untersuchte natürliche Zinkblenden mit verschiedenen Fe-Gehalten und fand, daß das System bis etwa 10 Mol % FeS dem Gesetz von Vegard folgt, aber mit weiterem Fe-Einbau der  $a_0$ -Wert einem konstanten Betrag zustrebt. Zur Verdeutlichung dieser unterschiedlichen Untersuchungsergebnisse sind in Abb.16 die von SKINNER u. BARTON, ASWEGEN u. VERLEGER und KRAUSE gefundenen  $a_0$ -Werte in Abhängigkeit von der Mischkristallzusammensetzung aufgetragen. Die Eisengehalte sind auf Mol-% FeS umgerechnet worden.

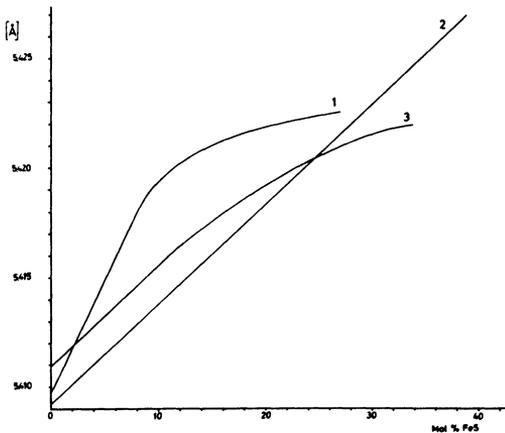


Abb.16: Kurve 1 nach KRAUSE, 2 nach SKINNER u. BARTON, 3 nach ASWEGEN u. VERLEGER.

Die Kurve von KRAUSE hat die größten  $a_0$ -Werte. Er verwendete natürliche Zinkblenden, die laut chemischer Analyse noch Gehalte an Cadmium ( bis 0,58 % Cd ) und Mangan ( bis 0,32 % Mn ) enthielten.

Der Einbau von Cadmium und Mangan im Zinkblendegitter bewirkt ebenso wie der von Eisen eine Elementarzellaufweitung.

Die in der Literatur angegebenen unterschiedlichen  $a_0$ -Werte für reine Zinkblenden und (Fe,Zn)S-Mischkristallen haben zu verschiedenen Untersuchungen Anlaß gegeben.

SKINNER u. BARTON fanden 1958 experimentell, daß Zinkblende bis 0,7 Gew.-% ZnO aufnehmen kann. ZnS mit 0,7 Gew.-% ZnO hat eine Gitterdimension von 5,4070 Å.

So hat aus wässriger Lösung bei Zimmertemperatur hergestellte Zinkblende einen kleinen  $a_0$ -Wert entsprechend dem Sauerstoffgehalt in seinem Gitter. Der Sauerstoff kann durch Erhitzen der Zinkblende im Vakuum in Anwesenheit von Mg-Metall ausgetrieben werden. Die Zellgröße wächst dann bis zu der der reinen Zinkblende (  $a_0 = 5,4093$  Å ). Die Anwesenheit des Sauerstoffs, der den Schwefel im ZnS-Gitter ersetzen kann, dient als Erklärung für das Fehlen einer Übereinstimmung in den Angaben verschiedener Autoren.

SKINNER , BARTON u. KULLERUD geben in einer Berichtigung 1959 an, daß KULLERUD zur Bestimmung seiner Kurve 1953 teilweise oxydiertes FeS benutzt hat. Deshalb wären seine Werte etwas zu hoch, da weniger FeS das ZnS in den (Fe,Zn)S-Mischkristallen ersetzen würde.

Auch der ursprüngliche Wert von  $a_0 = 5,3985$  Å für eisenfreie Zinkblende muß mit  $a_0 = 5,4093$  Å angegeben werden.

Die Formel für die lineare Abhängigkeit des  $a_0$ -Wertes lautet dann:

$$a_0 = 5,4093 + 0,000456 \cdot X$$

wobei X in Mol % FeS im (Fe,Zn)S-Mischkristall gemessen wird.

Die Korrektur wurde schon in Abb. für die Kurve von SKINNER u. BARTON berücksichtigt.

Diese Formel wurde zur Bestimmung des Fe-Gehaltes der hydrothermalsynthetisch hergestellten (Fe,Zn)S-Mischkristalle benutzt. Der  $a_0$ -Wert der reinen synthetischen Zinkblende der eigenen Versuche wurde mit  $a_0 = 5,4060 \text{ \AA}$  bestimmt und ist kleiner als der von KULLERUD bestimmte Wert für trockensynthetisch hergestellte Zinkblende. Wahrscheinlich ist diese Zelldimensionenverkleinerung auf den bei der Herstellung der Zinkblende aus wässriger Lösung möglichen Sauerstoffeinbau (SKINNER u. BARTON) zurückzuführen. Es sei aber erwähnt, daß in der Arbeit von KLEMM (1961) für die trockene Synthese der Mischkristallreihe Zinkblende - Stilleit (ZnS - ZnSe) der  $a_0$ -Wert für reine Zinkblende mit  $5,4060 \text{ \AA}$  angegeben wird. Auch in der ASTM-Kartei hat der Gitterparameter für eisenfreie trockensynthetisch hergestellte Zinkblende den Wert von  $5,4060 \text{ \AA}$ .

Die Formel von SKINNER u. BARTON kann trotz dieser Unstimmigkeit übernommen werden, da der lineare Faktor  $0,000456 \cdot X$  für die Eisenbestimmung und Steigung der Vegard'schen Gerade unbeeinflusst bleibt.

Die hier angewendete Formel lautet dann:

$$a_0 = 5,4060 + 0,000456 \cdot X$$

Die errechneten Mischkristallzusammensetzungen in Mol % FeS für die hydrothermalsynthetisch hergestellten (Fe,Zn)S-Mischkristalle sind in den folgenden Tabellen angegeben.

Versuche bei 100°C

Nr.	$a_0$ [Å]	Mol % FeS
201	5,4124	14,04
202	5,4093	7,24
203	5,4082	4,82
204	5,4082	4,82
205	5,4082	4,82
206	5,4082	4,82
207	5,4082	4,82
208	5,4060	----
209	5,4060	----
210	5,4060	----
211	5,4060	----
212	5,4060	----

Versuche bei 200°C

Nr.	$a_0$ [Å]	Mol % FeS
239	5,4168	23,68
240	5,4168	23,68
241	5,4158	21,50
242	5,4158	21,50
243	5,4124	14,04
244	5,4124	14,04
233	5,4135	16,67
234	5,4112	11,62
235	5,4124	14,04
236	5,4112	11,62
237	5,4093	7,24
238	5,4066	1,22

Versuche bei 300°C

Nr.	$a_0$ [Å]	Mol % FeS
250	5,4158	21,50
245	5,4158	21,50
246	5,4147	19,08
247	5,4136	16,67
248	5,4136	16,67
249	5,4136	16,67
251	5,4136	16,67
252	5,4113	11,62
253	5,4113	11,62
254	5,4093	7,24
255	5,4093	7,24
256	5,4093	7,24

Innerhalb eines Temperaturbereiches nimmt generell gesehen die Mischkristallbildung mit steigendem Säuregrad der Lösung ab. Die  $Zn^{2+}$ - und  $Fe^{2+}$ -Ionenkonzentrationen sind in den Ausgangslösungen gleich. Auf Grund der größeren Löslichkeit des Eisens in saurem Medium bildet sich weniger FeS ( s. folgenden Abschnitt e). Mit steigender Temperatur nimmt der Einbau von Eisen im ZnS-Gitter zu. Eigenartigerweise liegen aber die höchsten Eisengehalte bei den Hydrothermalsynthesen bei 200°C (Versuch 239 und 240) mit 23,68 Mol % FeS.

Nach dem Zustandsdiagramm von KULLERUD (Abb.2) entsprechen die Eisengehalte der hier beschriebenen Versuche wesentlich höheren Bildungstemperaturen. Bei 100°C hydrothermalsynthetisch hergestelltes (Fe,Zn)S mit 14,04 Mol % FeS (Versuch 201) müßte nach KULLERUD eine Bildungstemperatur von ca. 400°C haben, ein Mischkristall mit 23,68 Mol % FeS eine Bildungstemperatur von etwas über 600°C.

Das durch trockene Synthesen aufgestellte Zustandsdiagramm gibt die Verhältnisse bei chemischem Gleichgewicht wieder. Diese Bedingungen werden bei Hydrothermalsynthesen nicht erreicht. Bei Fällungen aus wässrigen Lösungen kommt es zur Bildung instabiler Phasen, die auch bei Lagerstättenbildungen in der Natur auftreten.

Die höhere Mischbarkeit von FeS in ZnS bei Hydrothermalsynthesen steht im Einklang mit Ergebnissen einer Arbeit von SPRINGER (1961) über Bravoit. Er erhielt bei der nassen Synthese von Bravoit  $(\text{Fe,Ni,Co})\text{S}_2$  Mischkristallbildungen jeder Zusammensetzung im Gegensatz zu den mittels trockener Synthesen aufgestellten Zustandsdiagrammen, die Mischungslücken aufweisen. An natürlichen Bravoiten angeordnete Untersuchungen bestätigen die bei naßsynthetisch hergestellten Bravoiten gefundene lückenlose Mischbarkeit.

e. Hydrothermalsynthesen mit wechselnden Zink- und Eisenkonzentrationen.

Es wurden noch einige Versuche mit unterschiedlichen Eisen- und Zinkgehalten durchgeführt, um herauszufinden, ob Konzentrationsänderungen der Lösungen einen Einfluß auf die Mischkristallzusammensetzungen haben.

Die Lösungen wurden so stark angesäuert, daß sich bei Zimmertemperatur kein Niederschlag bildete und Sulfid erst beim Erhitzen ausfiel.

Bei den vorher beschriebenen Versuchen war der pH-Wert ein Regulativ für die Metallionenkonzentrationen.

Das Verhältnis der zugegebenen Metallionen war immer  $\text{Fe} : \text{Zn} = 1 : 1$ .

Bei den folgenden Versuchen wurden die Metallionenkonzentrationen den Lösungen vorgegeben.

Versuche bei 200°C, Reaktionszeit 14 Tage

Nr.	Zn : Fe	pH	Röntgenaufnahme
266	9 : 1	0,4-0,2	Zinkbl. + Markasit
267	8 : 2	"	" "
263	7,5 : 2,5	"	" "
268	5 : 5	"	" "
269	4 : 6	"	" "
270	3 : 7	"	" "
264	2,5 : 7,5	"	" "
271	2 : 8	"	" "
265	1 : 9	"	" "

Die röntgenographische Untersuchung ergab, daß nur eisenfreie Zinkblende und Markasit vorlag. Es kam zu keiner Ausfällung von Magnetkies und deshalb auch zu keinem Eiseneinbau in der Zinkblende.

Obwohl mit Schwefelunterschluß gearbeitet wurde, bildete sich Eisendisulfid. Im Filtrat fiel nach Zugabe von  $\text{Na}_2\text{S}$  schwarzes  $\text{FeS}$  aus. Entsprechend der starken Azidität der Lösungen blieb Eisen gelöst. Auf Grund der unterschiedlichen Löslichkeit von  $\text{FeS}$  und  $\text{FeS}_2$  konnte sich im stark sauren Gebiet  $\text{FeS}_2$  (Markasit) bilden, während das leichter lösliche  $\text{FeS}$  nicht ausfiel. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den vorangegangenen Versuchen, bei denen sich zum sauren Bereich hin Mischkristalle mit immer kleiner werdenden  $\text{FeS}$ -Gehalten bildeten.

Wurtzitinterferenzen wurden nicht beobachtet.

f. Bedingungen für die Entstehung von Wurtzit.

Bei den Hydrothermalsynthesen von  $(\text{Fe,Zn})\text{S}$  bildete sich bei 100°, 200° und 300°C im basischen und schwach sauren Gebiet Wurtzit. Bei diesen Bedingungen haben die Mischkristalle die höchsten Fe-Gehalte.

Der Wurtzit und Magnetkies kristallisieren hexagonal. Während die Kationen dieser beiden Sulfide zwei ineinandergestellte hexagonal primitive Gitter bilden, haben die Anionen beim Wurtzit 4-er und beim Magnetkies 6-er Koordination. Wegen der Ähnlichkeit der Gitter wurde vermutet, daß der FeS-Einbau im ZnS-Gitter eine Wurtzitbildung begünstigt, bzw. erst ermöglicht. Diese Annahme wird durch das Zustandsdiagramm und die Untersuchungen von KULLERUD gestützt. Während die reine  $\beta$ -ZnS-Modifikation sich in die instabile  $\alpha$ -ZnS-Modifikation bei  $1020^{\circ}\text{C}$  umwandelt, liegt die Umwandlungstemperatur für  $\beta$ -(Fe,Zn)S mit ca. 39 Mol % FeS mit etwa  $890^{\circ}\text{C}$  wesentlich tiefer. Bei trockenen Synthesen bewirkt der Einbau von FeS also eine tiefere Umwandlungstemperatur.

$\gamma$ -MnS hat ein Gitter vom Wurtzittyp. Nach KULLERUD senkt schon ein Einbau von etwa 12 Mol % MnS in ZnS die Umwandlungstemperatur auf  $600^{\circ}\text{C}$ .

Auch CdS (Greenockit) hat Wurtzitstruktur. Ein  $\beta$ -(Cd,Zn)S-Mischkristall mit 8,5 Mol % CdS wandelt sich in einen  $\alpha$ -(Cd,Zn)S-Mischkristall mit Wurtzitstruktur bei  $600^{\circ}\text{C}$  um. Schon 1935 vertrat SCHLEEDE die Ansicht, daß mit steigendem Cd/Zn-Verhältnis die Wahrscheinlichkeit der Bildung von kubischem ZnS kleiner wird.

KRÖGER (1939) kam bei der Untersuchung der Systeme ZnS-CdS-MnS zu entsprechenden Ergebnissen.

HARTMANN untersuchte 1960 ZnS-CdS-Mischkristalle röntgenographisch und fand, daß schon ein geringer CdS-Gehalt die Temperatur erniedrigt, bei der in trockenen Synthesen Wurtzitstruktur auftritt.

Die Vermutung, daß das Auftreten von Wurtzit in Hydrothermalsynthesen nur durch Zugabe von bestimmten Lösungsgenossen bewirkt wird, wurde durch ergänzende Versuche mit Cadmiumsulfid bestätigt.

5 ccm  $\text{m}/2\text{-CdSO}_4$ - und 5 ccm  $\text{m}/2\text{-ZnSO}_4$ -Lösung wurden mit den umseitig angegebenen Lauge- und Säuremengen versetzt

und 5 ccm m-Na<sub>2</sub>S-Lösung als Fällungsmittel zugegeben.

Versuche bei 200°C, Reaktionszeit 5 Tage

Nr.	Säuregrad	pH	Röntgenaufnahme
262	5 ccm n-NaOH	11,6	Zinkbl. Greenockit Wurtzit
261	2 " "	11,2	" " "
260	- -	3,2	" " "
259	1 " n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,8	Zinkbl. Greenockit
258	3 " "	1,5	" "
257	5 " "	1,0	" "

Die Röntgenaufnahmen zeigten, daß sich in allen Versuchen Zinkblende und Greenockit gebildet hatte. Im basischen und schwach sauren Bereich traten auch Wurtzitreflexe auf.

SKINNER u. BARTON (1960) untersuchten den Einbau von ZnO in synthetisch hergestellter ZnS und fanden, daß 0,7 Gew.% ZnO in der Zinkblende und 1,0 Gew.% ZnO im Wurtzit eingebaut werden können. Da ZnO Wurtzitstruktur hat, glaubten sie, daß das ZnO eine Rolle für die Bildung des instabilen Wurtzits spielt. Sie fällten bei Raumtemperatur Zinkblende aus ZnSO<sub>4</sub>-Lösung durch Einleiten von H<sub>2</sub>S-Gas. Der bis auf 1000°C, also bis unterhalb der Umwandlungstemperatur erhitzte Niederschlag enthielt röntgenographisch nachweisbaren Wurtzit. Sie erwähnen, daß sich schon Wurtzit durch den ZnO-Einbau in ZnS bei Raumtemperatur bildet. Mehrere eigene Versuche unter gleichen Bedingungen ergaben weder in den Zählrohr- noch in den Debye-Scherrer-Aufnahmen einen Hinweis auf Wurtzitbildung. Für die Bildung von Wurtzit in der Natur wäre allerdings nach den beiden Autoren die Vertretung des Schwefels durch Sauerstoff ohne Bedeutung.

g. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Zusammensetzung hydrothermalsynthetisch hergestellter (Fe,Zn)S-Mischkristalle zeigt eine Abhängigkeit vom Säuregrad der Lösung und der Bildungstemperatur. Innerhalb eines Temperaturbereiches nimmt der Anteil an eingebautem Eisen im Zinkblendegitter mit dem Säuregrad ab. Je höher die Temperatur ist, umso mehr Eisen kann das Zink im Gitter der Zinkblende ersetzen. Abb.17 zeigt zusammengefaßt die bei verschiedenen Temperaturen erreichten Mischkristallzusammensetzungen.

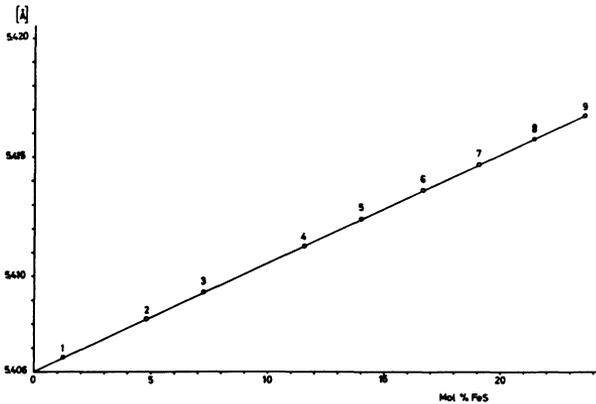


Abb.17 : Abhängigkeit der Gitterkonstanten der Zinkblende vom FeS-Gehalt. Die Zahlen geben die bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Mischkristallzusammensetzungen an.

1. 200°C. 2. 100°C. 3. 100°, 200° und 300°C.

4. 200° und 300°C. 5. 100° und 200°C.

6. 200° und 300°C. 7. 300°C. 8. 200° und 300°C.

9. 200°C.

In stark saurem Bereich kam es zu keiner Bildung von Magnetkies und dementsprechend zu keiner Mischkristallbildung. Die in der Lösung vorhandenen  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen reagierten mit dem Schwefel unter Bildung von Markasit.

Aus wässrigen Lösungen hergestellte  $\beta$ -(Fe,Zn)S-Mischkristalle haben einen höheren Fe-Anteil als die bei gleichen Temperaturen trocken synthetisierten. Vergleiche mit dem Zustandsdiagramm von KULLERUD zeigen, daß die vorliegenden Mischkristallzusammensetzungen im instabilen Bereich liegen.

Wurtzit bildete sich nur im alkalischen oder schwach sauren Bereich, wenn FeS und  $\beta$ -(Fe,Zn)S-Mischkristalle vorlagen. Entstehen nur eisenfreie Zinkblende und Eisendisulfid (Markasit oder Pyrit), dann bildet sich kein Wurtzit.

Daß nur die Lösungsgenossen FeS und CdS und wahrscheinlich auch MnS, die mit natürlichen Zinkblenden Mischkristalle bilden, für eine Entstehung der hexagonalen, instabilen Modifikation des ZnS aus wässrigen Lösungen verantwortlich sind, bestätigen die Versuche 257 - 262. Bei diesen Synthesen entstand neben Zinkblende und Greenockit untergeordnet Wurtzit.

#### D. Bedeutung der Versuchsergebnisse für die Lagerstättenkunde.

1. Bei der Hydrothermalsynthese von ZnS - PbS wurde eine Abhängigkeit der ausgefallenen Sulfidmengen von der Temperatur festgestellt. Mit steigender Temperatur bildet sich relativ mehr Zinkblende, während sich der Bleiglanz umgekehrt verhält. Die im Experiment erhaltenen Ergebnisse lassen sich in einem gewissen Grade mit den Beobachtungen auf hydrothermalen Bleizinkerzgangen in

Beziehung setzen.

Aus einer aufsteigenden hydrothermalen Erzlösung fällt bei hoher Temperatur im Lagerstättentiefsten überwiegend Zinkblende aus. Beim Höhersteigen kühlt die Erzlösung ab. Es bildet sich zunächst eine Mischzone von Zinkblende und schließlich eine bleiglanzreiche Zone.

Die Größe der im Experiment erhaltenen Bleiglanz- und Zinkblendekristalle ist von der Bildungstemperatur abhängig, jedoch nicht gleichsinnig für beide. Während die Kristalle der Zinkblende mit steigender Temperatur größer werden, bilden sich bei tiefen Temperaturen ( $100^{\circ}\text{C}$ ) die größeren Bleiglanzindividuen.

Vergleicht man das Kristallisationsvermögen der beiden Sulfide, so ist festzustellen, daß Bleiglanz mehr bestrebt ist, idiomorphe und grobe Kristalle zu bilden als Zinkblende.

In Lagerstätten tiefer Bildungstemperaturen, wie zum Beispiel Maubach, liegt der Bleiglanz in wesentlich größeren Kristallen vor als die Zinkblende. Zu erwähnen wäre hierbei, daß der Bleiglanz in Maubach überwiegt.

Die tiefthermalen Bildungen der Schalenblenden können vielleicht auch als Beispiel herangezogen werden, obwohl deren Genese noch nicht eindeutig festliegt. Die Zinkblende in den Schalenblenden ist feinkristallin, während der Bleiglanz makroskopisch grobkristallin vorliegt.

Ein bei Zimmertemperatur aus saurer Lösung gefälltes

Blei- und Zinksulfid hat nach einigen Tagen schon die metallgraue Farbe kristallinen Bleiglanzes und die Röntgenaufnahmen bestätigen das Vorhandensein von kristallinem PbS, während die Zinkblendeinterferenzen diffus und breit sind, die Zinkblende in dem gleichen Zeitraum also noch nahezu röntgenamorph ( $< 0,1\mu$ ) geblieben ist.

Bei den durchgeführten Versuchen fiel Zinkblende unabhängig vom pH-Wert der Lösungen bei 100°, 200° und 300°C vor Bleiglanz aus. Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen an natürlichen Blei-Zinksulfiden überein. GARRELS erklärte diese Erscheinung mit der Entstehung von Bleichlorid-Komplexen. Die Versuche aber zeigen, daß eine Pb-Cl-Komplexionenbildung nicht für die aufeinanderfolgende ZnS-PbS-Ausscheidung herangezogen werden muß.

Die Frage, ob die hier verwendeten Metallsalzlösungen und Fällungsmittel den Bedingungen bei der Lagerstättenbildung im hydrothermalen Bereich in der Natur entsprechen, kann bejaht werden.

KRISTOFFERSON (1936) ist durch Versuche zu der Ansicht gekommen, daß Blei und Zink oberhalb 300°C als flüchtige Chloride transportiert wurden. Unterhalb dieser Temperatur, bei der sie flüchtig sind, würden die Chloride in wässrigen Lösungen transportiert werden. SCHMEDEMAN (1938) hat die chemische Zusammensetzung der Erzlösungen im Zusammenhang mit der Nebengesteinsverwitterung betrachtet. Er ist der Ansicht, daß die Metalle in der Lösung als Chloride, Halogenide oder Sulfate vorlagen. Die Erzlösungen bei vielen Lagerstätten wären ursprünglich sauer gewesen und nur nach langem Weg und erkennbaren Reaktionen mit dem Neben-

gestein der Aufstiegsöffnungen neutral oder alkalisch geworden.

ELLIS (1959) teilt diese Meinung, denn nur in sauren Lösungen ist die Sulfidionenkonzentration so gering, daß genügend Metallionen transportiert werden können. SMITH (1940) fand experimentell, daß Zinkblende vor Bleiglanz bei der Fällung mit Natriumpolysulfid und Natriumhydrosulfid kristallisiert. Wegen dieser Kristallisationsreihenfolge, die der in der Natur entspricht, glaubt er, daß die Sulfide in den Erzlösungen als Alkalisulfidkomplexe vorlagen und Natriumpolysulfid in den erzbringenden Lösungen zugegen war.

2. Durch trockene ZnS-FeS-Synthesen und dem daraus resultierenden Zustandsdiagramm dieses Systems hat KULLERUD ein geologisches Thermometer zur Bestimmung der Bildungstemperaturen von Zinkblendelagerstätten aufgestellt.

Die durch nasse Synthesen hergestellten (Fe,Zn)S-Mischkristallzusammensetzungen würden aber nach dem Zustandsdiagramm höhere Bildungstemperaturen bedingen. Da die natürlichen Lagerstätten unter hydrothermalen Bedingungen entstanden sind, dürften die aus dem Zustandsdiagramm abgelesenen Temperaturen für die Bildungen in der Natur zu hoch liegen. Die Bildungsbedingungen der aus Lösungen gewonnenen Mischkristalle dürften den in der Natur wirksamen wesentlich näher kommen. Der Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit des FeS in ZnS kann nach Berechnungen von KULLERUD bis zu 5000 atm vernachlässigt werden.

Bei den trockenen Synthesen kann ein unterschiedlicher Säuregrad der Hydrothermallösungen gar nicht in Betracht gezogen werden. Wie die Versuche zeigten,

spielt innerhalb eines Temperaturbereiches der pH-Wert der Lösungen für die Mischkristallzusammensetzung eine entscheidende Rolle. Um für die gewählten Bedingungen (Temperatur und pH-Wert) genügend Eisenionen in Lösung zu haben, wurden die Konzentrationen an  $Zn^{2+}$ - und  $Fe^{2+}$ -Ionen im Verhältnis 1 : 1 vorgegeben. Der zweite entscheidende Faktor ist die T e m p e r a t u r. Bei den Versuchen stieg die Löslichkeit von FeS in ZnS unter sonst gleichen Bedingungen mit der Temperatur.

Auch wenn sich Eisendisulfid bei den Versuchen bildete, beweist das Vorhandensein von Magnetkies (FeS) neben Mischkristallen, daß die den Versuchsbedingungen entsprechende Löslichkeit von FeS in der Zinkblende erreicht war.

BARTON u, KULLERUD weisen 1957 darauf hin, daß das Zustandsdiagramm für Zinkblende-Pyrit-Verwachsungen nicht als geologisches Thermometer zu benutzen ist, wenn Magnetkies fehlt. Tritt neben Magnetkies und Zinkblende auch Pyrit auf, so gibt der Fe-Gehalt der Zinkblende nach dem Zustandsdiagramm die Bildungstemperatur der Erze an.

Die Hydrothermalsynthesen bei  $200^{\circ}C$  (Versuche 233 - 244) zeigen, daß der FeS-Gehalt der (Fe,Zn)S-Mischkristalle je nach dem pH-Wert der Lösungen, aus denen sie gefällt wurden, zwischen 1,22 und 22,68 Mol % liegt.

Röntgenaufnahmen zeigten neben Interferenzen der Mischkristalle solche von Magnetkies und Pyrit. Würde man für die Zusammensetzung dieser Mischkristalle eine Bildungstemperatur aus dem KULLERUD'schen Zustandsdiagramm entnehmen wollen, so hätte man eine Wahl zwischen  $0^{\circ}$  und  $600^{\circ}C$ .

Dieses Beispiel zeigt, daß das Zustandsdiagramm für die

Bestimmung der Bildungstemperaturen der aus wässrigen Lösungen synthetisierten (Fe,Zn)S-Mischkristalle versagt. Dasselbe gilt für hydrothermale ZnS-FeS-Bildungen in der Natur.

FRYKLUND u. FLETCHER (1956) bestätigen insofern diese Ansicht als sie glauben, daß bei der Entstehung hydrothermalen Lagerstätten selten Gleichgewichtszustände geherrscht haben.

Die Autoren nehmen an, daß bei Anwesenheit von Wasser sich die Beziehungen im System FeS-ZnS in der Weise ändern, daß mehr Fe bei tiefen Temperaturen in das ZnS-Gitter aufgenommen werden kann als bei hohen Temperaturen.

KULLERUD vertrat 1956 diesen Annahmen gegenüber die Meinung, daß Wasser nur einen Einfluß auf die Mischkristallzusammensetzung haben könnte, wenn es mit in die chemische Reaktion einbezogen wäre, etwa bei der Bildung von Mineralhydraten, nicht aber bei Sulfiden. Die hier durchgeführten Synthesen aus wässrigen Lösungen und die Hydrothermalsynthesen von SPRINGER zeigen, daß nasse Synthesen veränderte Mischkristallzusammensetzungen bedingen können.

3. ALLEN u. CRENSHAW haben 1912 aus wässrigen Lösungen reine Zinkblende hergestellt und die Bildungsbedingungen für Wurtzit festgelegt. Nach diesen Autoren bildet sich die hexagonale Modifikation des ZnS aus sauren Lösungen im Hydrothermalbereich ( $200^{\circ}$  -  $350^{\circ}$ C).

Auf diesen Aussagen basierten bislang die Vorstellungen über die Natur der Lösungen und die für die Bildung erforderlichen Temperaturen.

Die Synthesen von ALLEN u. CRENSHAW konnten durch die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche nicht bestätigt

werden.

Wurtzit kann sich aus reiner Zinksalzlösung nicht bilden. Der Einfluß des Druckes für die Wurtzitbildung kann unberücksichtigt bleiben, da Zinkblende die Hochdruckmodifikation des Wurtzits ist. KULLERUD stellte fest, daß bei einem Druck von 1000 atm die Umwandlungstemperatur von Zinkblende in Wurtzit von 1020°C auf 1040°C steigt. Nach KULLERUD hat  $\beta$ -ZnS mit 4,115 ein höheres spezifisches Gewicht als  $\alpha$ -ZnS, das ein spezifisches Gewicht von 4,106 hat.

Auf die polytypen Modifikationen des Wurtzits hat der Druck nach SMITH (1955) auch keinen Einfluß, da die Packungsdichte aller polytypen Glieder nahezu konstant ist.

Bei den hier durchgeführten Hydrothermalsynthesen bildete sich untergeordnet Wurtzit im basischen und schwach sauren Bereich, wenn Lösungsgenossen wie FeS oder CdS zugegen waren.

Geht man von dem Standpunkt aus, daß Erzlösungen in der Nähe ihrer Entstehung sauer sind (SCHMEDEMAN), so erklären die Versuchsergebnisse, weshalb Wurtzit in hochthermalen Zinkerzlagertstätten relativ selten zu finden ist.

Wurtzit tritt hauptsächlich in den Schalenblenden der tiefthermalen Lagerstätten des Typs Oberschlesien - Aachen - Joplin auf.

In Anschliffen der Schalenblenden ist Wurtzit mikroskopisch nicht zu identifizieren, wohl aber durchlichtmikroskopisch oder röntgenographisch.

Die Zinkblende in der Schalenblende schwankt in ihrer Farbe auf Grund geringer Fe-Gehalte von hellgelb nach

hellbraun. Der geringe Eisengehalt dieser Zinkblenden dürfte nach obigen Versuchsergebnissen die Bildung von Wurtzit nicht ermöglichen.

Zinkblende in Form von Schalenblende hat dagegen einen Gehalt an Cadmium, der wohl die Bildung von Wurtzit verursacht (s. Versuche 257 - 262).

Literaturverzeichnis

- Abegg R. : Handbuch der anorganischen Chemie, 3. Bd.,  
2. Abt., 1903, 'Blei'.
- Abegg R. : Handbuch der anorganischen Chemie, 2. Bd.,  
2. Abt., 1909, 'Zink'.
- Allen E. T., Crenshaw J. L. : The sulfides of zinc,  
cadmium and mercury; their crystalline forms  
and genetic conditions.  
Am. J. Sci., 34, 1912, S. 341 - 383
- Allen E. T., Crenshaw J. L. : Einfluß von Temperatur  
und Säuregrad auf die Bildung von Markasit  
und Wurtzit.  
Z. anorg. Chemie 90, 1915, Heft 1, S.107-149
- Aswegen V., Verleger H. : Röntgenographische Untersuchung  
des Systems ZnS - FeS.  
Naturwiss. 47, 1960, S.131
- Barnes H. L. : Ore solution system ZnS - H<sub>2</sub>S - H<sub>2</sub>O - NaOH.  
Ann. Rep. Geophys. Labor. 1340, 1959-60,  
S. 137 - 141, Washington D. C.
- Barton P. B., Kullerud G. : Preliminary report on the  
system FeS-ZnS-S and implications regarding the  
use of the sphalerite geothermometer (abstract).  
Geol. Soc. Am. Bull. 68, 1957, S. 1699
- Bijvoet J. M., Kolkmeijer N. H., MacGillavry C. H. :  
Röntgenanalyse von Kristallen.  
Berlin 1940
- Buck D. C., Strock L. W. : Trimorphism in zinc sulfide.  
Am. Min. 40, 1955, S. 192 - 200
- Chudoba K. F., Mackowsky M. Th. : Über die Isomorphie von  
Eisen und Zink in der Zinkblende.  
Zentralbl. Min. Geol. Pal. Abt.A, 1939, S.12-21

- Cohen M. U. : The elimination of systematic errors in powder photographs.  
Z. Krist. 94, 1936, S. 288
- Corey A. S. : Note on sphalerite and wurtzite.  
Am. Min. 38, 1953, S. 141 - 143
- Czamanske G. K. : Sulfide solubility in aqueous solutions.  
Ec. Geol. 55, 1959, S. 57 - 63
- Dede L., Bonin P. : Über die Verhinderung der Schwefelwasserstoff-Fällung durch neutrale Chloride.  
Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 1922, S. 2327/31
- Ellis A. J. : The solubility of zinc sulfide in water of high temperatures.  
Ec. Geol. 54, 1959, S. 1035 - 1039
- Friedrich K. : Die Zinkblende als Steinbildner.  
Metall. Z. ges. Hüttenk. 4, 1908, S. 114 - 128
- Frondel C., Palache C. : Three new polymorphs of zinc sulfide.  
Am. Min. 35, 1950, S. 29 - 42
- Fryklund jr. V. C., Fletcher J. D. : Geochemistry of sphalerite from the Star Mine Coeur D'Alene District, Idaho.  
Ec. Geol. 51, 1956, S. 223 - 247
- Garrels R. M. : The Mississippi Valley Type lead-zinc deposits and the problem of mineral zoning.
- Gmelin : Handbuch der anorg. Chemie, 7. Aufl. 1924, Bd. 4, Abt.2, 'Blei'
- Gmelin : Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl. 1924, Leipzig-Berlin, Verlag Chemie GmbH. 'Zink'
- Gmelin : Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl. 1956, Ergänzungsband 'Zink'
- Griffith R. H., Morcom A. R. : The interconversions of iron oxides and sulphides.  
J. chem. Soc. London 1945, S. 786 - 790

- Gruner J. W. : The solubilities of metallic sulfides in alkali sulfide solutions.  
Ec. Geol. 28, 1933, S. 773 - 777
- Hartmann H. : Kristallographische Untersuchungen an ZnS-CdS-Mischkristallen.  
Fortschr. Min. 38, 1960, S. 185 - 186
- Hemley J. J. : A study of lead sulfide solubility and it's relation to ore deposition.  
Ec. Geol. 48, 1953, S. 113 - 138
- Henriques A. : Gitterkonstanten von Sphalerit.  
Ark. Min. Geol.2, Nr.3, 1957, S. 275 - 278
- Jevins A., Straumanis M. : Experimentelle oder rechnerische Fehlerelimination bei Debye-Scherrer-Aufnahmen ?  
Z. Krist. 94, 1936, S. 40
- Jevins A., Straumanis M. : Bemerkungen zur Arbeit von M. U. Cohen: The elimination of systematic errors in powder photographs.  
Z. Krist. 95, 1936, S. 451
- Klemm D. D. : Über die Mischkristallreihe Zinkblende-Stilleit.  
N. Jhb. Min. 1961, Heft 11/12, S. 253 - 257
- Krause H. : Analytische und röntgenographische Untersuchungen natürlicher Zinkblenden.  
N. Jb. Min. Abh. 97, 1961, S. 143 - 164
- Krauskopf K. B. : Moderne Ansichten zur physikalischen Chemie erzbildender Lösungen.  
Naturwiss. 48, 1961, S. 441 - 445
- Kristofferson O. H. : Hydrothermal experiments with lead and zinc minerals.  
Ec. Geol. 31, 1936, S. 185 - 204
- Kröger F. A. : Formation of solid solutions in the system Zinksulfide - Manganesesulfide.  
Z. Krist. 100, 1939, S. 543 - 545

- Kröger F. A. : Solid solutions in the ternary system  
ZnS - CdS - MnS.  
Z. Krist. 102, 1940, S. 132 - 135
- Kullerud G. : The FeS - ZnS - System a geological thermo-  
meter.  
Norsk geol. tidsskr. 32, 1953, S. 61 - 147
- Kullerud G. : Geochemistry of sphalerite from the Star Mine.  
Ec. Geol. 51, 1956, S. 828 - 830
- Laudise R. A., Ballman A. A. : Hydrothermal synthesis of  
zinc oxide and zinc sulfide.  
J. Phys. Chem. 64, 1960, S. 688 - 691
- Müller H. : Die eindimensionale Umwandlung Zinkblende-  
Wurtzit und die dabei auftretenden Anomalien.  
N. Jb. Min. Abh. 84, 1952, S. 43 - 76
- Newhouse W. H. : The composition of vein solutions as shown  
by liquid inclusions in minerals.  
Ec. Geol. 27, 1932, S. 419 - 436
- Rosenthal G. : Versuche zur Darstellung von Markasit,  
Pyrit und Magnetkies.  
Heidelb. Beitr. Bd. 5, 1956, S. 146 - 164
- Schleede A. : Über die Zinksulfid- und Zinkcadmiumsulfid-  
Luminophore und ihre Bedeutung für das Fern-  
sehen.  
Angew. Chem. 48, 1935, S. 276 - 277
- Seidl. K. : Die Paragenese von Bleiglanz und Zinkblende  
in Karbonatgesteinen unter Einwirkung von  
Chloridlösungen.  
Erzmetall 11, 1958, S. 295 - 299
- Schmedeman O. C. : Notes on the chemistry of ore solutions.  
Ec. Geol. 33, 1938, S. 785 - 817
- Skinner B. J., Barton jr. P. B. : Recent work on sphalerite;  
it's bearing on the sphalerite-geothermometer.  
Geol. Soc. Am. Bull. 69, 1958, S. 1768

- Skinner B. J., Barton P. B., Kullerud G.: Effect of FeS on the unit cell edge of sphalerite, a revision.  
Ec. Geol. 54, 1959, S. 1040 - 1046
- Skinner B. J., Barton jr. P. B.: The substitution of oxygen for sulfur in sphalerite and wurtzite.  
Am. Min. 45, 1960, S. 612 - 625
- Smith F. G. : Solution and precipitation of lead and zinc sulphides in sodium sulphide solutions.  
Ec. Geol. 35, 1940, S. 646 - 658
- Smith F. G. : Structure of zinc sulphide minerals.  
Am. Min. 40, 1955, S. 658 - 675
- Springer G.: Hydrothermalsynthesen im System Fe-Ni-Co-S.  
Diss. Aachen, 1961
- Straumanis M., Jevins A. : Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode.  
Berlin, Verlag J. Springer, 1940
- Strock C. W., Brophy V. A.: Synthetic zinc sulfide polytype crystals.  
Am. Min. 40, 1955, S. 94 - 106
- Ulrich F., Zachariasen W. : Über die Kristallstruktur des  $\alpha$ - und  $\beta$ -CdS sowie des Wurtzits.  
Z. Krist. 62, 1925, S. 260 - 273
- Verhoogen J. : Thermodynamical calculations of the solubility of some important sulphides.  
Ec. Geol. 33, 1938, S. 34 - 51
- Verhoogen J. : Discussion and communications: Thermodyn. calculations of the solubility of some important sulphides.  
Ec. Geol. 33, 1938, S. 775 - 777

Nachwort

Die Anregung zu dieser Arbeit gaben die Untersuchungen der Blei-Zinkerzlagertstätten im Aachener Raum, die von Frau Prof. Dr. Schachner durchgeführt werden.

Frau Prof. Dr. Schachner gilt mein herzlicher Dank für ihr stetes Interesse und ihre anregende Hilfe bei der Anfertigung der Dissertation.

Herrn Dr. Messner und Herrn Dr.-Ing. Siemes möchte ich für die Unterstützung bei der Lösung chemischer und röntgenographischer Probleme und allen anderen Mitarbeitern des Institutes für vielseitige Hilfeleistungen danken.

Herrn Prof. Dr. Knacke und Herrn Dr. Fechner vom Institut für Theoretische Hüttenkunde der Technischen Hochschule Aachen gebührt besonderer Dank für wertvolle Hinweise und die Betreuung der Arbeit.

Lebenslauf.

Am 15. Juni 1933 wurde ich als zweites Kind des Kaufmanns Ladislaus Przewosny und seiner Ehefrau Lotte, geb. Metzner, in Königshütte O/S geboren.

Von 1939 bis 1943 besuchte ich die Volksschule in Beuthen O/S, anschließend bis 1944 die dortige Oberschule und von 1946 bis 1954 das humanistische Gymnasium in Siegburg, wo ich auch die Reifeprüfung ablegte.

Nach einem einjährigen Praktikum im Steinkohlen-, Braunkohlen- und Erzbergbau begann mein Studium der Fachrichtung Bergbau im WS 1955/56 an der Technischen Hochschule in Aachen, wo ich im WS 1959/60 die Diplomhauptprüfung bestand. Seit Oktober 1960 bin ich im Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Technischen Hochschule Aachen wissenschaftlicher Mitarbeiter.

