

## Röntgenuntersuchung des Systems Co-S

Von DICK LUNDQVIST und A. WESTGREN

Kobaltsulfide sind schon mehrmals Gegenstand röntgenographischer Untersuchungen gewesen. N. ALSÉN<sup>1)</sup> hat gefunden, daß CoS wie NiAs kristallisiert. W. F. DE JONG und H. W. V. WILLEMS<sup>2)</sup> haben festgestellt, das CoS<sub>2</sub> Pyritstruktur hat und in einer späteren Arbeit geben sie an, daß im Co-S-System auch eine Phase Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> auftritt, die dem natürlichen Linneit entspricht und mit Spinellstruktur kristallisieren soll<sup>3)</sup>. Das von V. CAGLIOTI und G. ROBERTI<sup>4)</sup> als Co<sub>4</sub>S<sub>3</sub> aufgefaßte Sulfid, für das O. HÜLSMANN und F. WEIBKE<sup>5)</sup> die Formel Co<sub>6</sub>S<sub>5</sub> vorgeschlagen haben, ist durch eine von uns gemeinsam mit MÄRTA LINDQVIST ausgeführte Röntgenuntersuchung als Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> erkannt worden<sup>6)</sup>.

Im Anschluß an eine Tensionsanalyse des Systems CoS/CoS<sub>2</sub> haben O. HÜLSMANN und W. BILTZ<sup>7)</sup> ihre Co-S-Präparate auch röntgenographisch untersucht. Dabei haben sie die Existenz der Phase Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> nicht bestätigen können. Über das Vorkommen dieses Sulfids im Co-S-System herrschen also verschiedene Meinungen; ein Ziel der Untersuchung, über die im folgenden berichtet werden soll, war eben, diese Frage wenn möglich zu entscheiden. Hauptaufgabe unserer Arbeit war jedoch eine vollständige Röntgenanalyse des Co-S-Systems durchzuführen um nachzuprüfen, ob bei den bisherigen Untersuchungen desselben irgendeine Phase übersehen worden ist, ferner sollte die Natur der schon bekannten Kobaltsulfide näher erforscht werden. Es schien uns besonders von Interesse zu sein, aufzuklären, ob bei der Phase CoS ähnliche

<sup>1)</sup> N. ALSÉN, Geol. Förening Stockholm Förhandl. **47** (1925), 19.

<sup>2)</sup> W. F. DE JONG u. H. W. V. WILLEMS, Z. anorg. allg. Chem. **160** (1927), 185.

<sup>3)</sup> W. F. DE JONG u. H. W. V. WILLEMS, Z. anorg. allg. Chem. **161** (1927), 311.

<sup>4)</sup> V. CAGLIOTI u. G. ROBERTI, Gazz. chim. Ital. **62** (1932), 19.

<sup>5)</sup> O. HÜLSMANN u. F. WEIBKE, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 113.

<sup>6)</sup> M. LINDQVIST, D. LUNDQVIST u. A. WESTGREN, Svensk kem. tidskr. **48** (1936), 156.

<sup>7)</sup> O. HÜLSMANN u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 73.

Verhältnisse obwalten wie die, welche G. HÄGG und I. SUCKSDORFF<sup>1)</sup> bei FeS vorgefunden haben.

Eine Reihe von Co-S-Präparaten wurde durch Zusammenschmelzen von aus reduziertem Oxyd erhaltenem Metall mit Schwefelblumen in evakuierten und zugeschmolzenen Quarzröhren hergestellt. Gepulverte Proben dieser Co-S-Legierungen wurden bei verschiedenen Temperaturen kürzere oder längere Zeit getempert und dann in kaltem Wasser abgeschreckt. Um nicht oxydiert zu werden, waren die Proben dabei wieder in evakuierte Röhren eingeschlossen.

Die Röntgenogramme haben das Vorkommen der Sulfide  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{Co}_3\text{S}_4$  und  $\text{CoS}_2$  bestätigt. In den Photogrammen der bei  $500\text{--}650^\circ$  getemperten Legierungen lösen sich die Interferenzreihen dieser vier Sulfide kontinuierlich ab, so daß in diesem Temperaturintervall zwischen ihnen sicher keine anderen Phasen vorkommen. Das  $\text{CoS}$  mit NiAs-Struktur wandelt sich aber, wenn es bei  $200^\circ$  lange getempert wird, in eine verwickelt gebaute Kristallart um.

**$\text{Co}_9\text{S}_8$ .** Für dieses Sulfid wurde die Elementarkubuskante immer zu  $9,907 \text{ \AA}$  bestimmt. Sie erwies sich völlig unabhängig davon, ob die untersuchten Präparate bei  $200^\circ$ ,  $500^\circ$ ,  $650^\circ$  oder  $800^\circ$  getempert und abgeschreckt worden waren oder ob das Sulfid mit Co oder  $\text{CoS}$  in Gleichgewicht auftritt. Diese Phase scheint also unter allen hier angegebenen Verhältnissen eine genau bestimmte Zusammensetzung zu haben.

**$\text{CoS}$ .** Diese Phase ähnelt FeS insofern, als ihre Gitterdimensionen sich mit steigendem Schwefelgehalt vermindern. Für Legierungen, die bei  $650^\circ$  getempert waren, stellten sie sich als  $a = 3,367$ ,  $c = 5,177 \text{ \AA}$  (die Phase mit Co gesättigt) und  $a = 3,361$ ,  $c = 5,160 \text{ \AA}$  (die Phase mit S gesättigt) heraus. Diese Abnahme der Gittergröße, die einer Volumverminderung der Einheitszelle von  $50,8$  auf  $50,5 \text{ \AA}$  entspricht, ist im Verhältnis zu der des Eisensulfids sehr klein. Nach HÄGG vermindert sich das Volumen der Grundzelle von FeS, wenn der Schwefelgehalt von  $50$  auf  $55,5 \text{ Atom-}\%$  steigt, von  $59,8$  bis zu  $57,3 \text{ \AA}^3$ . Die Volumabnahme der FeS-Grundzelle ist somit etwa 8 mal so groß wie die der  $\text{CoS}$ -Zelle, die Breite des Homogenitätsgebiets der letzteren Phase bei  $650^\circ$  dürfte demgemäß geringer als  $1 \text{ Atom-}\%$  sein. Dies stimmt mit der Tatsache überein, daß die Interferenzen der Phase  $\text{Co}_3\text{S}_4$  schon in den Photogrammen von Legierungen mit  $54,5 \text{ Atom-}\%$  S deutlich hervortreten.

<sup>1)</sup> G. HÄGG u. I. SUCKSDORFF, Z. physik. Chem. Abt. B 22 (1933), 444.

Es dürfte fraglich sein, ob die Sättigungsgrenze der Phase „CoS“ nach der Co-Seite des Zustandsschaubilds von Co-S wirklich mit 50 Atom-% S zusammenfällt. Bei der Röntgenanalyse von Legierungen, die nach den Atomproportionen von CoS zusammengeschmolzen sind, sind in den Photogrammen nicht nur die Linien von „CoS“ sondern auch die Interferenzen von  $\text{Co}_9\text{S}_8$  ganz kräftig hervorgetreten. Es darf indessen die Möglichkeit nicht außer Acht gelassen werden, daß die Präparate, obwohl sie bei dem Tempern in engen Quarzröhren mit ganz kleinen Überschußvolumina zusammengepackt gewesen sind, dabei doch etwas Schwefel verloren haben, so daß sie bei der Röntgenanalyse tatsächlich etwas weniger als 50 Atom-% S enthielten. Diese Möglichkeit kann nicht als ganz ausgeschlossen angesehen werden, jedoch halten wir es für wahrscheinlich, daß das Homogenitätsgebiet von „CoS“ bei  $650^\circ$  irgendwo zwischen 51 und 53 Atom-% S fällt.

Irgendwelche Überschußlinien in den Photogrammen von „CoS“, die auf eine Überstruktur, etwa wie die von HÄGG für FeS gefundene, hindeuten, haben wir nicht gefunden.

Wie schon oben erwähnt, erleidet die „CoS“-Phase mit NiAs-Struktur, wenn sie andauernd bei  $200^\circ$  getempert wird, eine Umwandlung. Es wurden mehrere Legierungen im Intervalle 50 bis 57 Atom-% S monatelang der Wirkung einer Erwärmung bei dieser Temperatur ausgesetzt. In ihren Photogrammen konnten die Linien von  $\text{Co}_3\text{S}_4$  wahrgenommen werden, die Interferenzen des bei höheren Temperaturen stabilen „CoS“ waren aber völlig verschwunden. Statt diesen traten eine Anzahl diffuser und verhältnismäßig schwacher Linien auf, die offenbar von einer verwickelt gebauten Phase oder möglicherweise sogar mehreren Phasen herrühren. Es schien nicht möglich zu sein, diese komplizierten und ziemlich undeutlichen Photogramme zu deuten. Wie das Zustandsschaubild von Co-S in diesem Gebiet eigentlich gezeichnet werden soll, haben wir deswegen nicht entscheiden können.

$\text{Co}_3\text{S}_4$ . Sämtliche Legierungen im Intervalle 54—66 Atom-% S haben in ihren Photogrammen eine Linienreihe aufgewiesen, die offenbar der Phase  $\text{Co}_3\text{S}_4$  entspricht. Sie gehört einer flächenzentriert kubischen Phase mit einer Würfelkante von  $9,382 \text{ \AA}$ , was gut mit dem von DE JONG und WILLEMS angegebenen Wert  $9,36 \text{ \AA}$  übereinstimmt. Die Gittergröße dieses Sulfids ist unabhängig davon, ob es sich mit CoS oder  $\text{CoS}_2$  in Gleichgewicht befindet.

