

# Über die thermische Zersetzung der Vitriole in Hinblick auf die Schwefelsäuregewinnung

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Chemische und Pharmazeutische  
Wissenschaften der Johann Wolfgang Goethe–Universität  
in Frankfurt am Main

von Fariba Maysamy Tmar  
aus Tehran

Frankfurt 2003

(DF1)

Vom Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften der Johann  
Wolfgang Goethe–Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. H. Schwalbe

Gutachter: Prof. Dr. M.Trömel, Prof. Dr. N. Auner

Datum der Disputation: 06.02.04

Diese Arbeit entstand zwischen Dezember 1997 und September 2003 unter Anleitung von Prof. Dr. Martin Trömel am Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe–Universität in Frankfurt am Main.

Bedanken möchte ich mich bei:

Herrn Prof. Dr. M. Trömel für die wertvollen Anregungen und die gute Betreuung,

Herrn Prof. Dr. N. Auner für die Benutzung des DTA/TG-Gerätes,

Herrn Dr. E. J. Zehnder (†) für die Hilfe bei der Interpretation der IR-Aufnahmen,

Herrn Dr. K. Mehraban für die Hilfe bei den DTA/TG Messungen,

Herrn Dr. L. Fink für kompetente Hilfsbereitschaft in allen Fragen,

Frau Edith Alig für ihre Hilfe im Röntgenlabor,

Bärbel, Christoph und Sven für ihr fachliches und persönliches Interesse während unsere gemeinsame Zeit,

Mein persönlicher Dank gilt ausserdem auch meinem Mann Human und meinem Sohn Hamed.

## Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Experimenteller Teil	5
2.1 Ausgangssubstanzen	5
2.2 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie	6
2.3 Öfen	8
2.4 Reaktionsbedingungen	8
2.5 Analysenmethoden	10
2.5.1 Röntgenbeugung	10
2.5.2 Hochtemperatur-Röntgenbeugung	11
2.5.3 Tieftemperatur-Röntgenbeugung	12
2.5.4 Quantitative Analyse	12
3 Ergebnisse	14
3.1 Thermische Zersetzung einiger Sulfate	14
3.1.1 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	19
3.1.2 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	20
3.1.3 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{ZnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	22
3.1.4 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	24
3.2 System Eisen- Schwefel- Sauerstoff-(Wasser)	26
3.2.1 Literatur	26
3.2.2 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	28

3.2.3 Röntgenographische Untersuchung der Abbau- produkte von $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	30
3.2.4 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ unter Argon	41
3.2.5 Röntgenographische Untersuchung der Abbau- produkte von $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ unter Argon	43
3.2.6 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	45
3.2.7 Röntgenographische Untersuchung der Abbau- produkte von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	47
3.3 System Cobalt- Schwefel- Sauerstoff-(Wasser)	52
3.3.1 Literatur	52
3.3.2 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	53
3.3.3 Röntgenographische Untersuchung der Abbau- produkte von $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ an der Luft	55
3.3.4 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ unter Argon	63
3.3.5 Röntgenographische Untersuchung der Abbau- produkte von $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ unter Argon	65
3.4 System Mangan- Schwefel- Sauerstoff-(Wasser)	66
3.4.1 Literatur	66
3.4.2 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ an der Luft	67
3.4.3 Röntgenographische Untersuchung der Abbau- produkte von $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ an der Luft	69

3.4.4 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ unter Argon	74
3.4.5 Röntgenographische Untersuchung der Abbau- produkte von $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ unter Argon	76
4 Diskussion	77
4.1 Kristalline Phasen bei der thermischen Zersetzung von Sulfaten	77
4.1.1 Nickelsulfathydrat	78
4.1.2 Magnesiumsulfathydrat	78
4.1.3 Zinksulfathydrat	78
4.1.4 Aluminiumsulfathydrat	79
4.1.5 Eisen(II)-sulfathydrat	79
4.1.6 Eisen(III)-sulfathydrat	80
4.1.7 Cobaltsulfathydrat	81
4.1.8 Mangansulfathydrat	81
4.2 Zur Freisetzung von $\text{SO}_3$ bei der thermischen Zersetzung von Sulfaten	82
4.3 Laborverfahren	84
4.4 Das frühe technische Verfahren	84
4.5 Das spätere technische Verfahren	85
5 Zusammenfassung	87
6 Literaturverzeichnis	89
7 Anhang	1a
8 Lebenslauf	29a
9 Veröffentlichung	30a

## 1. Einleitung

Als Vitriole wurden die Heptahydrate der Sulfate zweiwertiger Metalle bezeichnet, wobei als Metalle Eisen, Mangan, Nickel, Cobalt, Zink, Kupfer und Magnesium vorkommen (Naumann-Zirkel, 1907). Kupfervitriol,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , gehört im strengen Sinne nicht zu den Vitriolen. Eisenvitriol ist schon seit der Antike bekannt (vgl. Dittberner, 1971, Seite 30). Bei der thermischen Zersetzung von Vitriolen an der Luft werden Schwefeltrioxid, Schwefeldioxid, Sauerstoff und Wasser abgespalten. Leitet man das entstandene Schwefeltrioxid in Wasser, so entsteht Schwefelsäure. Das technische Verfahren wurde Vitriolbrennen genannt.

Die Gewinnung der Schwefelsäure, islamischen Wissenschaftler bereits seit dem 8. oder 9. Jahrhundert und in Europa seit dem 13. Jahrhundert bekannt, beruhte zunächst auf dieser thermischen Zersetzung von Sulfaten (vgl. Dittberner, 1971, Seite 84). Eisenvitriol,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , in den ältesten Vorschriften grüner Vitriol genannt, ist dort als geeigneter Ausgangsstoff bezeichnet. In europäischen Quellen wird ein Gemisch von Vitriol und Alaun als Reaktionsmischung genannt. Bezüglich der Reaktionsbedingungen und Stoffbezeichnungen sind die Angaben problematisch, da keine exakte Temperaturangabe möglich war und es sich kaum um Reinstoffe handelte. Außerdem hat sich die Bedeutung der Bezeichnungen seither geändert. „Vitriol“ ist ein markantes Beispiel. Bei Plinius erscheint dieser als Chalcanthum (griech. „Erzausblüfung“ entsprechend der Entstehung durch Verwitterung von Sulfiden), und da er auch als „atramentum sutorium“ (Schusterschwärze) bezeichnet wird und die Schwarzfärbung mit Gallusextrakt als Nachweis diente, handelte es sich dabei im Wesentlichen um Eisensulfat,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . In der arabischen Literatur heißt die Verbindung „qalqand“, muss aber kupferhaltig gewesen sein, denn als Nachweis wird die Rotfärbung bei Berührung mit angefeuchtetem Eisen angegeben. Bei Albertus Magnus ist „qalqand“ mit

arabischem Artikel als „alcalcantum“ latinisiert. Vitriole wurden im Mittelalter und in der frühen Neuzeit in erheblichen Mengen bergmännisch gewonnen. Sie fanden sich als Sekundärminerale, die durch Verwitterung von Pyrit oder Markasit, beide  $\text{FeS}_2$ , entstanden waren, oder auch in Lösungen, wurden aber hauptsächlich aus „Kupferrauch“, dem beim Feuersetzen entwässerten und teilweise oxidierten vitriolhaltigen Gestein, durch Auslaugen erhalten (Lunge, 1903, Spier 1994). Man ließ auch Pyrit bzw. Markasit oder die Rückstände der Schwefelgewinnung auf Halde verwittern und laugte sie anschließend aus (Lunge, 1903). Die verschiedenen Arten der Vitriolgewinnung sind bei Agricola ausführlich beschrieben (Agricola, 1556). Da Verwitterung sich bei Zutritt von Luft und Wasser in großem Umfang abspielt, enthalten auch Grubenabwässer häufig erhebliche Mengen Vitriol (Bernhardt, 1755). Es gibt Berichte von Wässern, die aufgrund ihres Kupfergehalts Eisen in Kupfer „verwandeln“. Paracelsus schreibt im 16. Jahrhundert: „dann die Bauren in Hungern (Ungarn), So sie ein Eisen sein Zeit in Zipser brunnen legen, so wirt es zu einem rost gefressen, welcher durch den Schmelzofen gelassen, von stundan ist ein rein Kupffer, und nimmer zu Eysen wird reduciert“ (zitiert nach Gmelin, 1797).

Spätestens seit dem 17. Jahrhundert gewann man auf diese Art das wertvolle Kupfer aus den rohen Vitriollösungen (Spier, 1994). Um diese Zeit verschob sich die Bedeutung des Wortes „Vitriol“. Es bezeichnete nun farbige Sulfate oder auch andere Kupfersalze. Boyle nannte das blaue Kupfernitrat Vitriol: „Wenn man Kupfer in aqua fortis oder Salpetersäure auflöst, kann man durch Kristallisation der Lösung einen tüchtigen Vitriol erhalten“ (Boyle 1668). Zur Verwirrung trug bei, dass im 19. Jahrhundert  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , „Kupfervitriol“, das nach Zusammensetzung und Struktur kein Vitriol ist, den heute noch gültigen Mineralnamen „Chalkanthit“ erhielt. Eisenvitriol, das alte „Chalkanthum“, wurde dagegen „Melanterit“ (von gr. melas = schwarz) genannt.



In einer Schrift, die unter dem Decknamen Basilius Valentinus erschienen ist, wird das grüne Kupferacetat als Victriol(= Vitriol) bezeichnet:

„ Gemein Kupfer / daraus mach ein Grünspan / den reib klein / extrahir mit distillirtem Essig / ziehe es ab ad oleum / laß schiessen in loco frigido, so überkommest du einen hochgradirten Victriol“ ( Basilius Valentinus, 1711).

Bei der Entdeckung der Schwefelsäure und bei der frühen technischen Gewinnung diente der Eisenvitriol als Rohstoff, bei der späteren im 19. Jahrhundert dagegen „Vitriolstein“. Dieser wurde zunächst aus Vitriol und Alaun enthaltenden Laugen gewonnen, die eingedampft wurden; später, indem man pyrithaltigen Vitriolschiefer verwittern ließ und auslaugte. Die böhmischen Vitriolschiefer enthielten anscheinend erhebliche Mengen der Alaunminerale Alunit,  $KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$ , das mehr Aluminiumsulfat als Kaliumsulfat enthält (Strübel, Zimmer,1991). Wird aus dessen Lösungen der Alaun abgetrennt, so bleibt freies Aluminiumsulfat übrig, das in einer Analyse des Vitriolsteins (Lunge, 1903) in erheblicher Menge vorhanden ist (der Kaliumsulfat-Gehalt ist demgegenüber verschwindend gering). Auch die Analyse des Glührückstands („Caput mortuum“ = Totenkopf) zeigt erhebliche Mengen „Tonerde“ (Aluminiumoxid) an.

Bis zum Ende des 19. Jahrhunderts blieb Vitriolbrennen das einzige Verfahren zur Herstellung von konzentrierter Schwefelsäure ("Vitriolöl", Oleum), die in dieser Zeit in immer größerem Umfang benötigt wurde. Der Hauptnachteil der Vitriolbrennerei war ihr außerordentlich hoher Arbeits- und Energieaufwand. Die Schwefelsäuregewinnung aus Pyrit oder aus elementarem Schwefel verläuft insgesamt exotherm, es bestand jedoch bei der Oxidation von Pyrit oder Markasit durch Luftsauerstoff auf der Halde oder im Bergwerk keine Möglichkeit, die Reaktionswärme zu nutzen. Bei dem späteren Nitroverfahren wie auch beim Kontaktverfahren musste die Reaktionswärme dagegen abgeführt werden, als man

den Durchsatz durch möglichst kleine Reaktionsvolumina zu steigern suchte. Deshalb arbeiten moderne Schwefelsäureanlagen als Wärmekraftwerke (Schmieding, 1991).

Neue Untersuchungen in Bezug auf die Vitriolbrennerei zeigen, dass aus Alaunen (Habersack, 1997) und Vitriolen (Kubitza, Mittler, 1997) Schwefelsäure mit geringer Ausbeute erhalten wird. Bessere Ausbeuten werden nach Oxidation des Eisens im Eisenvitriol durch schonendes Erhitzen unter Luftzutritt erhalten. Dabei wird Eisen(III)-sulfat,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , als Ausgangsverbindung für den Zerfall in  $\text{SO}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bezeichnet (Lunge, 1903). Etwas später wurde die Verbindung  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  als Rückstand bei der vollständigen Entwässerung und Oxidation des Eisenvitriols angegeben (Keppeler, d'Ans, 1908, Hofman, Wanjukow, 1912). Zur damaligen Zeit war eine Identifizierung der auftretenden festen Verbindungen nicht möglich. Daher wurden in dieser Arbeit experimentelle Untersuchungen mit den heute verfügbaren festkörperchemischen Methoden wie Differential-Thermoanalyse, Röntgenbeugung und Schwingungsspektroskopie durchgeführt und die auftretenden Verbindungen analysiert. Die vorliegende Untersuchung soll folgende Fragen klären:

Was sind die chemischen Grundlagen für die Entdeckung dieses Weges zur Schwefelsäure und zu ihrer technischen Gewinnung?

Warum führte dieser Weg nicht über andere Sulfate zwei- oder dreiwertiger Metalle, die als Mineralien vorkommen?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurde die thermische Zersetzung von Sulfathydraten der Elemente Eisen, Mangan, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Magnesium und Aluminium untersucht, um die Bedingungen für die Abspaltung von  $\text{SO}_3$  zu ermitteln und die auftretenden Verbindungen zu identifizieren.

## 2 Experimenteller Teil

### 2.1 Ausgangssubstanzen

Als Edukte wurden folgende Substanzen verwendet:

Hersteller	Reinheit	Bezeichnung	Zahl der Moleküle Kristallwasser pro Formeleinheit
Fluka	> 99,9 %	$\text{Fe(II)SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6.2 - 6.4
Fluka	> 99,9 %	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0 - 1
Fluka	> 99,0 %	$\text{Co(II)SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5.7- 6.1
Fluka	> 99,9 %	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	5.1
Fluka	> 99,9 %	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3.4
Fluka	> 99,9 %	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.7 – 1.5
Fluka	> 99,0 %	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5. 9 - 6
Fluka	> 99,0 %	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	7

Die durchgeführte Untersuchungen zeigten, dass die Edukte ausser  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in der Regel nicht die angegebenen Wassermengen enthielten. Deshalb war es nötig, bei jedem einzelnen Versuch mit Gewichtskontrolle die Probe bis zu dem jeweiligen

Metalloxid zu glühen und den anfänglichen Wassergehalt sowie die einzelnen Massenänderungen aus diesem Rückstand zu berechnen.

## 2.2 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie

DTA ist eine Methode, bei der die Temperaturunterschiede  $\Delta T$  zwischen einer Probe und einem thermisch inerten Referenzmaterial aufgezeichnet werden, während die Temperatur programmiert variiert wird.

Probe und Referenzmaterial befinden sich in Aluminiumoxidtiegel und sind über ein Thermoelement miteinander verbunden. Die Tiegel werden im Ofen unter der gewählten Gasatmosphäre mit einer definierten Heizrate erhitzt bzw. abgekühlt. Die Temperaturunterschiede zwischen Referenz und Probe werden aufgezeichnet (DTA-Kurve). Die TG-Kurve zeigt die Massenänderungen an. Damit bekommt man Informationen über die möglichen entstandenen Reaktionsprodukte. Die Untersuchungen wurden mit einem Gerät der Firma Setaram (TG-DTA 22-16) durchgeführt. Als Gasatmosphäre für den Ofenraum wurden synthetische Luft oder Argon verwendet. Datenerfassung und –auswertung erfolgten computerunterstützt.

Folgende DTA-TG-Aufnahmen wurden angefertigt:

Tab-2.2.1 DTA/TG-Aufnahmen.

Substanz	Gasatmosphäre	Einwaage (mg)	Aufheizrate (°C/min)	Temperaturbereich (°C)
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	Synthetische	27.283	10	20 – 1000
	Luft	67.425	5	"
	Argon			
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	Synthetische Luft		10	"
CoSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	Synthetische Luft		10	"
CoSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	"	29.674	5	"
CoSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	"	43.685	1	"
MnSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	Synthetische	24.65	10	20-1200
	Luft Argon	26.13		
"	Synthetische Luft	35.33	5	"
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	Synthetische Luft	43.51	10	"
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	Synthetische Luft	36.42	10	"
NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	Synthetische Luft	39.63	10	"

## 2.3 Öfen

Zur Untersuchung der in Frage kommenden Verbindungen wurden folgende Öfen verwendet:

Tab-2.3.1 Verwendete Öfen.

Typ	Firma	Maximale Temperatur (°C)	Steuerung
Kammerofen N 11 / R	Naber	1100	Program Controller C 19
Rohrofen RoF 4/50	Heraeus	1300	Program Controller C16

Durch Wahl relativ kleiner Aufheizraten (1°C/min bzw. 2°C/min) sollten Überhitzung und Temperaturschwankungen vermieden werden.

## 2.4 Reaktionsbedingungen

Die Festkörperreaktionen wurden in unglasierten Keramikschißchen durchgeführt. Die Schißchen wurden vorher mit konzentrierter HCl sowie Wasser ausgekocht und bei 800°C getrocknet. Das Edukt wurde in einem Achatmörser zu feinem Pulver verrieben.

Im Verlauf der Untersuchungen wurden die Reaktionsparameter Einwaage, Reaktionstemperatur, Reaktionsdauer, Aufheizgeschwindigkeit und Abkühlungsart optimiert. Als optimal erwiesen sich Einwaagen um 1 g.

Um keine röntgenamorphen Produkte zu erhalten, war es erforderlich, für längere Zeit zu erhitzen. Außer wenigen länger dauernden Versuchen wurde über 16 bzw. 30 Stunden erhitzt.

Die Reaktionen wurden unter Argon (im Rohrofen), an der Luft (im Kammerofen bzw. Ölbad) oder an vorgetrockneter Luft (im Rohrofen) durchgeführt. Um unter reproduzierbaren Bedingungen arbeiten zu können, wurden die Proben möglichst an die gleiche Stelle des Rohrofens direkt unter das Thermoelement gestellt. Die Luft wurde mittels einer Membranpumpe durch konzentrierte Schwefelsäure sowie KOH in den Rohrofen geleitet. Der bei der Zersetzung entstandene Wasserdampf kondensierte zunächst an den kälteren Stellen des SiO<sub>2</sub>-Rohres. Um dies zu verhindern, wurde ein Keramikschieffchen mit Molekularsieb (bei 400°C im Ofen getrocknet und im Exsikkator abgekühlt) am Ende des Rohres eingestellt. Der entstandene Wasserdampf wurde so vollständig vom Molekularsieb aufgenommen. Die entstandenen Produkte wurden entweder langsam oder durch Abschrecken mit flüssigem Stickstoff abgekühlt.

Einige Proben wurden unter ähnlichen Bedingungen wie bei den DTA/TG-Untersuchungen im Kammerofen erhitzt:

30-50 mg Edukt wurden mit einer Aufheizrate von 10°C/min bzw. 5°C/min aufgeheizt und nach Erreichen der erwünschten Temperaturen sofort aus dem Ofen genommen.

## 2.5 Analysemethoden

### 2.5.1 Röntgenbeugung

Die Röntgenpulveraufnahmen wurden überwiegend an einem RIGAKU Pulverdiffraktometer (SG-9R) angefertigt. Das Gerät war mit einer Cu-Röhre, Ni-Filter, elektronischem Zählwerk und Szintillationszähler ausgestattet. Die Wellenlänge der Cu  $K\alpha$ -Strahlung betrug 1,5406 Å, der Röhrenstrom 25 mA und die Röhrenspannung 40 kV. Das Diffraktometer wurde mit Hilfe des Programms GONIO.PRG von L. Fink (1990) gesteuert. Die Daten wurden mit Hilfe des Programms XRAYPOWD von L. Martin (1989) ausgewertet.

Zur Messung wurden die Proben auf einen mit Polymerfilm überzogenen Aluminiumprobenträger gebracht, mit Ethanol aufgeschlämmt oder mit Vaseline vermischt und möglichst gleichmäßig verteilt.

Einige Röntgenpulveraufnahmen wurden an einem Stoe  $\Theta/\Theta$  - Diffraktometer angefertigt. Das Gerät war mit Cu-Röhre, Sekundärmonochromator und Szintillationszähler ausgestattet. Zur Messung wurden die Proben auf den Probenhalter (Silicium-Einkristallscheibe, Wafer) gegeben und mit wenig Äthanol aufgeschlämmt. Das Diffraktometer wurde mit Hilfe des Programms WinXPow (Version 1.01(f) Stoe& Cie GmbH) gesteuert. Die Daten wurden konvertiert und mit Hilfe des Programms XRAYPOWD von L. Martin (1989) ausgewertet.

Die Proben wurden über einen Bereich von  $3-45^\circ\Theta$  mit einer Schrittweite von  $0.01^\circ\Theta$  und einer Aufnahmezeit von einer Sekunde pro Meßpunkt untersucht. Langzeitaufnahmen wurden mit einer Aufnahmezeit von 10 bzw. 15 Sekunden pro Meßpunkt angefertigt.



Bei einigen Messungen wurde Cu-Pulver als interner Standard verwendet.

## 2.5.2 Hochtemperatur-Röntgenbeugung

Die Hochtemperaturmessungen erfolgten an einem Pulverdiffraktometer Siemens D 5000 mit Hochtemperaturaufsatz der Firma Paar und einer Fe-Röhre. Die Proben wurden dabei auf dem Probenträger (Platinheizband) mittels Widerstandsheizung aufgeheizt. Die Temperatursteuerung erfolgte mit dem Gerät HTK 2-HC der Firma Paar. Zur Durchführung der Messungen wurden die Proben mit Ethanol auf den Probenträger gebracht und getrocknet.

Folgende Verbindungen wurden bei hohen Temperaturen vermessen:

Eisenvitriol wurde in einer Messreihe zwischen 50°C bis 620°C mit einer Aufheizrate von 10°C/min in 50°-Schritten gemessen. Für Cobaltvitriol wurde die erste Messreihe bei Raumtemperatur begonnen und die Temperatur mit einer Aufheizrate von 10°C/min in 20°-Schritten bis 900°C erhöht. In einer weiteren Messreihe wurde von 500°C in 50°-Schritten mit einer Aufheizrate von 5°C/min bis 900°C gemessen.

Eine dritte Messreihe wurde durch schnelles Aufheizen auf 700°C (10°C/min) und anschließend in 50°-Schritten bis 950°C durchgeführt.

Manganvitriol wurde in einer Messreihe beginnend bei Raumtemperatur bis 1100°C in 30°- oder 50°-Schritten mit einer Aufheizrate von 5°C/min gemessen. Die Messungen wurden an der Luft durchgeführt.

### 2.5.3 Tieftemperatur-Röntgenbeugung

Die Tieftemperaturmessungen erfolgten an dem Pulverdiffraktometer Siemens D 5000 mit Tieftemperaturzusatz TTK der Firma Paar. Zur Durchführung der Messungen wurden die Proben heiß aus dem Ofen genommen, in flüssigem Stickstoff abgeschreckt und sofort mit Ethanol auf den Probenträger gebracht, getrocknet und bei 120-125 K gemessen.

### 2.5.4 Quantitative Analysen

#### 2.5.4.1 Fe(II)- und Fe(III)-Bestimmung

Zur Bestimmung des Fe(II)- und Fe(III)-Gehalts wurden folgende Methoden angewandt:

#### Manganometrie:

a) Fe(II)-Bestimmung nach der Methode von Reinhardt -Zimmermann (Jander- Jahr).

b) Bestimmung des Gesamteisen-Gehaltes nach der Methode von Reinhardt-Zimmermann (Jander- Jahr).

#### Komplexometrische Titration:

Fe(III)-Bestimmung mit 0.01 mol/l Ethylendiamin-Tetraessigsäure (G.-O. Müller).

### 2.5.4.2 Cobalt-Bestimmung

Zur Bestimmung des Co(II)-Gehalts wurde folgende Methode angewandt:

Titration:

Co(II)-Bestimmung durch komplexometrische Titration mit 0.01mol/l Ethylendiamintetraessigsäure und Murexid als Indikator (G.-O Müller).

### 2.5.4.3 Mangan (II)-Bestimmung

Oxidimetrisch (G.-O.Müller).

Bestimmung nach Volhard / Wolff mit 0.1 n  $\text{KMnO}_4$ .

Komplexometrische Titration:

Bestimmung mit 0.01mol/l Ethylendiamintetraessigsäure und Indikator- Puffertablette (G.-O Müller).

### 3.5.4.4 Sulfatbestimmung

Der Sulfatgehalt wurde gravimetrisch bestimmt (G.-O Müller).

### 3.1 Thermische Zersetzung einiger Sulfate

Um festzustellen, welche Komponente des Vitriolsteins hauptsächlich im technischen Verfahren (siehe Einleitung) zur Gewinnung der Schwefelsäure führte, wurden einige Bestandteile des Vitriolsteins unter ähnlichen Bedingungen wie beim technischen Verfahren thermisch zersetzt.

Für verschiedene Proben von Vitriolstein und Caput mortuum des technischen Verfahrens gibt Lunge (1903) folgende Zusammensetzungen in Massenprozent an:

Vitriolstein:		Caput mortuum (Rückstand):	
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	50.17	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	74.62
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	11.94	$\text{Al}_2\text{O}_3$	12.53
$\text{FeSO}_4$	1.35	-----	
$\text{MgSO}_4$	1.17	$\text{MgO}$	3.23
$\text{CaSO}_4$	0.33	$\text{CaO}$	0.82
$\text{CuSO}_4$	0.20	$\text{CuO}$	0.20
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.11	-----	
$\text{KSO}_4$	0.13	-----	
$\text{H}_2\text{SO}_4$	1.49	$\text{SO}_3$	5.17
$\text{SiO}_2$	9.10	$\text{SiO}_2$	1.17
$\text{H}_2\text{O}$	23.31	$\text{H}_2\text{O}$	1.30

Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Salze wurden im Kammerofen mit einer Aufheizrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  24 Stunden in Schritten von  $50^\circ\text{C}$  zwischen  $500^\circ\text{C}$  und  $1200^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Aus dem Gewichtsverlust sollte der Beginn der Zersetzung ( $\text{SO}_3$ -Abspaltung) bestimmt werden. Einen weiteren Hinweis auf den

Beginn der Zersetzung lieferten die beobachteten Farbänderungen der Salze. Die Temperaturen, bei denen Farbänderungen beobachtet wurden, sind mit \* gekennzeichnet. Tabelle 3.1.1 zeigt den jeweiligen Gewichtsverlust der untersuchten Salze und den entsprechenden Rückstand in Abhängigkeit von der Temperatur. Die letzte Zeile gibt an, welche Oxide bei Gewichtskonstanz entstanden waren.

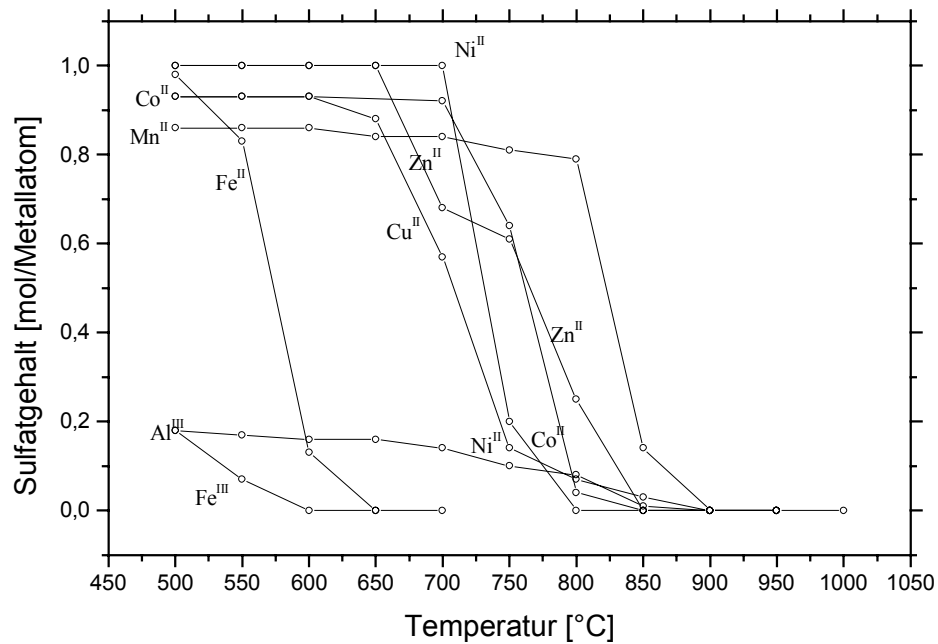
Anhand der Gewichtsverluste lässt sich der Beginn der  $\text{SO}_3$ -Abspaltung von Eisen(II)- und Eisen(III)-sulfat bei weniger als  $500^\circ\text{C}$  feststellen. Aluminiumsulfat ist bei  $500^\circ\text{C}$  bereits zu mehr als 80 % zersetzt. Die entsprechende Zersetzung von Mangan-, Cobalt- und Kupfersulfat beginnt bei  $650^\circ\text{C}$ . Nickel- und Zinksulfat beginnen bei  $750^\circ\text{C}$  zu zerfallen und Magnesiumsulfat bei  $850^\circ\text{C}$ .

Tab. 3.1.1 Gewichtsänderung der untersuchten Sulfathydrate nach Tempern im Ofen.

T [°C]	Fe (II)	Fe (III)	Mn (II)	Co (II)	Ni (II)	Zn (II)	Al	Cu (II)
	$\Delta m$ Rückstand (%)	$\Delta m$ Rückstand (%)	$\Delta m$ Rückstand (%)	$\Delta m$ Rückstand (%)	$\Delta m$ Rückstand (%)	$\Delta m$ Rückstand (%)	$\Delta m$ Rückstand (%)	$\Delta m$ Rückstand (%)
500	40.1	11.8	10.79	44.98	44.34	43.29	68.31	37.0
	59.9*	88.2*	89.21	55.02	55.66	56.71	31.69	63.0
550	45.2	24.04	10.87	45.03	44.45	43.38	68.62	37.0
	54.8	75.96	89.13	54.97	55.55	56.62	31.38	63.0
600	66.17	31.13	10.95	45.08	44.45	43.45	69.30	37.0
	33.83	68.87	89.05	54.92	55.55	56.55	30.7	63.0
650	69.8	31.24	11.67*	45.36*	44.48	43.45	69.30	38.47
	30.2	68.76	88.3	54.64	55.52	56.55	30.7	61.53
700	69.8	31.24	11.67	46.34	44.48	52.63	70.0	48.6
	30.2	68.76	88.33	53.66	55.52	47.37	30.0	51.4
750			13.36	53.27	64.75	54.34	72.61	62.85
			86.64	46.73	35.25	45.66	27.39	37.15
800			23.21	70.92	73.19	64.18*	73.49	65.08
			76.79	29.08	26.81	35.82	26.51	34.92
850			47.46	71.49	73.19	71.46	77.14	66.33
			52.54	28.51	26.81	28.54	22.86	33.67
900			53.33	71.49		71.46	77.79	67.43
			46.67	28.51		28.54	22.21	32.57
950			53.33				77.79	67.43
			46.67				22.21	32.57
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	NiO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO

Abbildung 3.1.1 stellt den Sulfatgehalt der untersuchten Salze in Abhängigkeit von der Temperatur dar.

Abb. 3.1.1 Sulfatgehalt der untersuchten Salze.



Aus Tabelle 3.1.1 und Abbildung 3.1.1 kann man entnehmen, dass aus Fe(II)- und Fe(III)-sulfathydrat und Al(III)-sulfathydrat am ehesten größere Mengen Schwefeltrioxid freigesetzt werden können. Sulfate dreiwertiger Kationen sind weniger basisch, und damit sind die Zersetzungstemperaturen niedriger. Obwohl bei Mangan(II)-sulfathydrat und Cobalt(II)-sulfathydrat eine partielle Oxidation des Metalls zur dreiwertigen Stufe stattfindet, spalten sie erst oberhalb 700°C SO<sub>3</sub> ab. Ni-, Mg-, Zn und Al-sulfathydrat, deren Metalle beim Erhitzen an der Luft nicht oxidiert wurden, wurden durch DTA/TG untersucht.

Die Abbildungen 3.1.2 bis 3.1.5 zeigen die DTA/TG-Kurven der Hydrate von NiSO<sub>4</sub>,

MgSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub> und Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Bis ca. 200°C sind erste endotherme Effekte mit Massenabnahme zu beobachten, dies deutet auf Wasserabspaltung hin. Das letzte Kristallwasser wird erst zwischen 300°C und 400°C abgespalten. Die endothermen Effekte mit Massenabnahme oberhalb 800°C zeigen SO<sub>3</sub>-Abspaltung an. Die Zersetzungsprodukte sind NiO, MgO, ZnO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

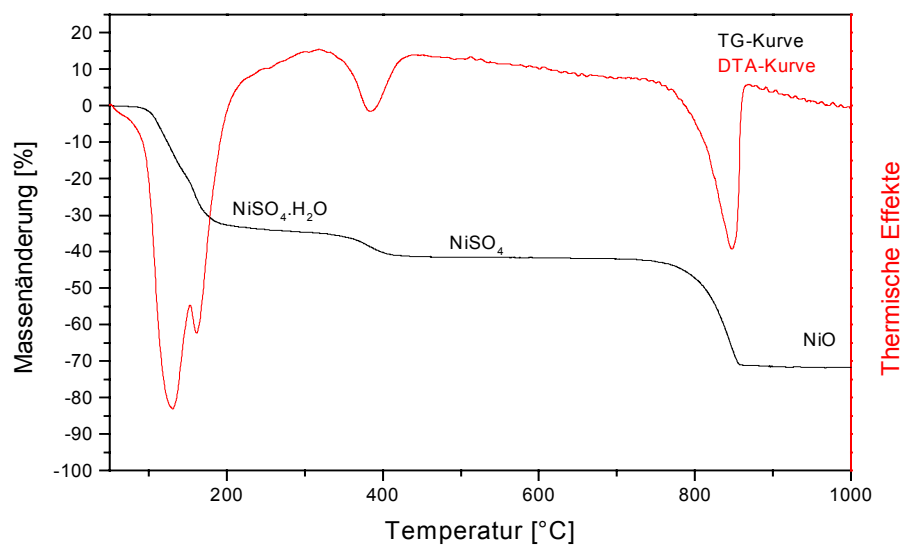
Die Tabellen 3.1.2 bis 3.1.4 fassen die Temperaturen, bei denen die Effekte beobachtet werden und damit verbundene Gewichtsänderungen zusammen. Die Temperaturangaben beziehen sich jeweils auf den Abschluss der Reaktion.



### 3.1.1 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

DTA/TG-Aufnahme von  $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  unter Luft,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  zwischen  $50^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$ :

Abb. 3.1.1.1 DTA / TG-Aufnahme von  $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  an der Luft.



Tab. 3.1.1.1 Thermische Effekte und Massenverluste der DTA/TG Aufnahme von  $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  an der Luft und die zugeordneten Zusammensetzungen.

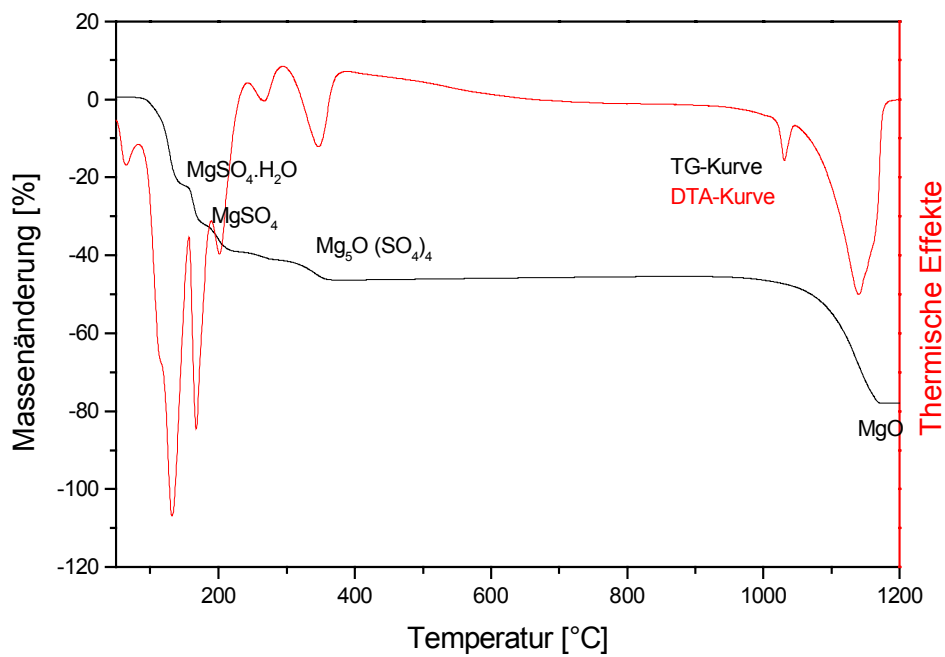
Effekte	endotherm	endotherm	endotherm
T( $^\circ\text{C}$ )	200	410	860
$\Sigma\Delta m$ (%)	34.8	40.8	71.5
Rückstand (%)	65.2	59.2	28.4
Rückstand berechnet (%)	65.2	59.3	28.4
Reaktionsprodukt	$\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4$	$\text{NiO}$

Die Summe der Gewichtsverluste bis 800°C beträgt 71.5%. Da sich NiO bildete, betrug der anfängliche Wassergehalt 5.96 Mol.

### 3.1.2 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

DTA/TG-Aufnahme von  $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  unter Luft, Aufheizrate  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  zwischen  $50^\circ\text{C}$  und  $1200^\circ\text{C}$ :

Abb. 3.1.2.1 DTA/TG-Aufnahme von  $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  an der Luft.



Tab. 3.1.2.1 Thermische Effekte und Massenverluste der DTA/TG-Aufnahme von  $\text{MgSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  an der Luft und die zugeordneten Zusammensetzungen.

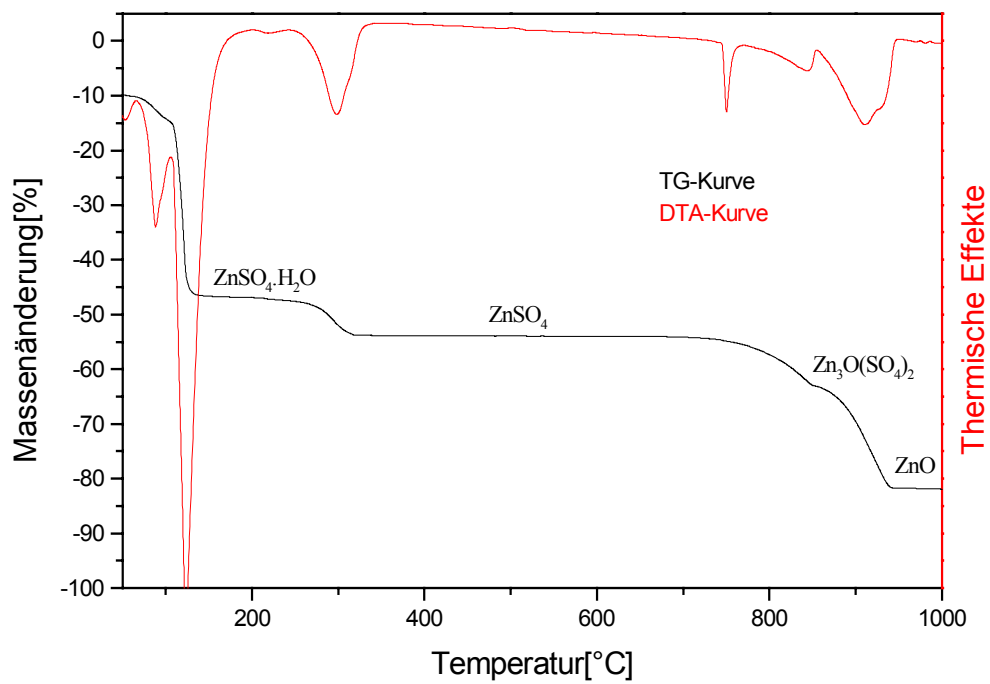
Effekte	endotherm	endotherm	endotherm	endotherm
T(°C)	120	180	380	1180
$\Sigma\Delta m$ (%)	23.5	33.1	45.2	77.8
Rückstand (%)	76.5	66.9	54.8	22.2
Rückstand berechnet (%)	76.3	66.4	54.7	22.2
Reaktionsprodukt	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4$	$\text{Mg}_5\text{O}(\text{SO}_4)_4$	$\text{MgO}$

Die Summe der Gewichtsverluste bis 1200°C beträgt 77.8%. Da sich MgO bildet, lässt sich daraus ein Wassergehalt von 3.39 Mol für das eingesetzte Hydrat berechnen.

### 3.1.3 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

DTA/TG-Aufnahme von  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  unter Luft, Aufheizrate  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  zwischen  $50^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$ :

Abb.3.1.3.1 DTA/TG-Aufnahme von  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  an der Luft.



Tab. 3.1.3.1 Thermische Effekte und Massenverluste der DTA/TG-Aufnahme von  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  an der Luft und die zugeordneten Zusammensetzungen.

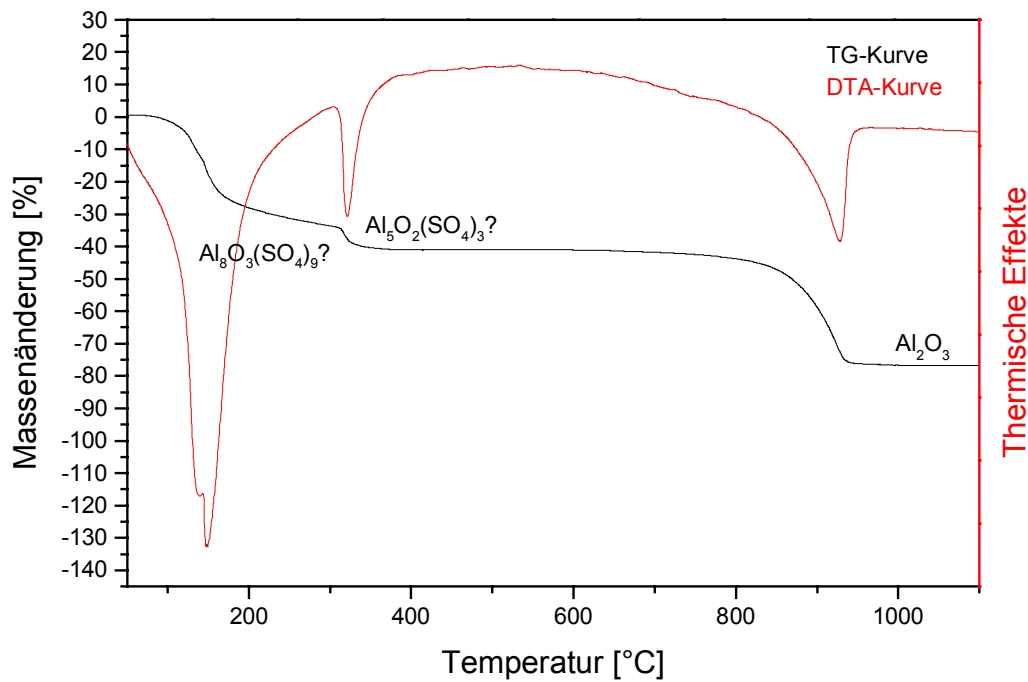
Effekte	endotherm	endotherm	endotherm	endotherm
T(°C)	130	310	830	920
$\Sigma\Delta m$ (%)	37.1	43.8	53.5	71.8
Rückstand (%)	62.9	56.2	46.5	28.2
Rückstand berechnet (%)	62.3	56.0	46.7	28.2
Zusammensetzung	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4$	$\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$	$\text{ZnO}$

Die Summe der Gewichtsverluste bis 1200°C beträgt 71.8%. Da sich ZnO bildet, lässt sich daraus für das eingesetzte Hydrat ein Wassergehalt von 7.05 Mol berechnen.

### 3.1.4 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

DTA/TG-Aufnahme von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  unter Luft, Aufheizrate  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  zwischen  $50^\circ\text{C}$  und  $1100^\circ\text{C}$ :

Abb. 3.1.4.1 DTA/TG-Aufnahme von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  an der Luft.



Tab. 3.1.4.1 Thermische Effekte und Massenverluste der DTA/TG Aufnahme von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  an der Luft.

Effekte	endotherm	endotherm	endotherm
T(°C)	130	350	930
$\Sigma\Delta m$ (%)	34.9	43.1	76.5
Rückstand (%)	65.1	56.9	23.5
Rückstand berechnet (%)	64.9	56.4	23.5
Reaktionsprodukt	$\text{Al}_8\text{O}_3(\text{SO}_4)_9?$	$\text{Al}_5\text{O}_2(\text{SO}_4)_3?$	$\text{Al}_2\text{O}_3$

Die Summe der Gewichtsverluste bis 1000°C beträgt 76.5%. Da sich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bildet, lässt sich aus diesem Massenverlust für das eingesetzte Hydrat ein Wassergehalt von 5.08 Mol berechnen.

DTA/TG-Aufnahmen der anderen Sulfathydrate von Fe(II), Fe(III), Co(II) und Mn(II) sind bei den jeweiligen Systemen diskutiert.

## 3.2 System Eisen- Schwefel- Sauerstoff-(Wasser)

### 3.2.1 Literatur

In der älteren Literatur findet man wenig einheitliche Angaben über die thermische Zersetzung von Eisenvitriol.

Thorpe und Watts (1880) beschreiben die Bildung von  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bei  $120^\circ\text{C}$  und von  $\text{FeSO}_4$  in trockener Wasserstoff-Atmosphäre.

Scharizer (1899) untersuchte die Entwässerung von  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  an der Luft. Nach seinen Untersuchungen entstand beim Lagern des Eisenvitriols an der Luft das Tetrahydrat innerhalb eines Zeitraumes von 24 h bis zu einer Woche (je nach Kristallgröße). Bei  $40^\circ\text{C}$  wurden 3 Mol Wasser, zwischen  $60^\circ\text{C}$  und  $80^\circ\text{C}$  weitere 3 Mol Wasser unter teilweiser Oxidation des Eisens abgegeben. Zwischen  $100^\circ\text{C}$  und  $130^\circ\text{C}$  wurde  $1/3$  Mol, zwischen  $160^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$   $1/6$  Mol Wasser abgegeben. Das wasserfreie Eisen(II)-sulfat entstand nach seinen Angaben bei Erhitzen des Eisenvitriols an der Luft nicht.

Das wasserfreie Eisen(II)-sulfat wurde von Keppeler und d'Ans (1908) unter trockenem Wasserstoff erhalten. Sie nahmen für die Zersetzung dieses Sulfats an der Luft die Entstehung von Eisen(III)-oxidsulfat an, das sie erhielten, indem wasserfreies Eisen(II)-sulfat bei  $300^\circ\text{C}$  im trockenen Luftstrom erhitzt wurde.

Hofman und Wanjukow (1913) erhielten Eisen(II)-sulfatmonohydrat im trockenen Wasserstoffstrom bei  $180\text{-}200^\circ\text{C}$ . Sie beschrieben, dass die vollständige Zersetzung zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  unter intermediärer Bildung von  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  stattfindet.

Nach Moles und Crespi (1927) kann Eisen(II)-sulfat-Monohydrat beim Erhitzen von Eisenvitriol bei  $120\text{-}130^\circ\text{C}$  entstehen.

Pistorius (1959) bestimmte die Gitterkonstanten von  $\text{FeSO}_4$  und Le Fur und Coing-Boyat(1966) die von  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



Walter-Lewy und Quemeneur (1968) untersuchten die thermische Zersetzung von basischen Eisen-sulfaten verschiedener Zusammensetzung. Durch das Erhitzen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  zwischen  $160^\circ\text{C}$  und  $320^\circ\text{C}$  entstand nach ihren Angaben eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welche sich ab  $500^\circ\text{C}$  zu einer Verbindung der vermutlichen Zusammensetzung  $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{SO}_3$  zersetzte. Das Verhältnis des Eisens zum Sulfat wurde nicht experimentell bestimmt.

Kleschev, Kellerman und Burmistrov (1986) erhielten Eisen(II)-sulfat-monohydrat durch Erhitzen des Eisen(II)-sulfat-heptahydrats bei  $100\text{-}150^\circ\text{C}$ . Bei weiterem Erhitzen des Monohydrats unter Sauerstoff bei  $300^\circ\text{C}$  erhielten sie  $\text{FeOHSO}_4$ , während unter Argon  $\text{FeSO}_4$  entstand.

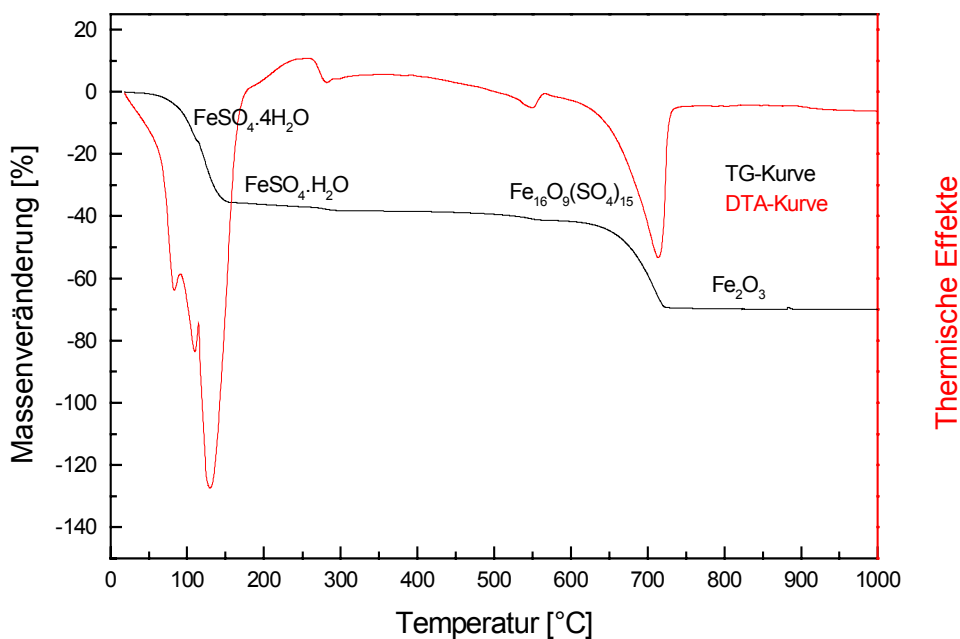
$\text{Fe(II)Fe(III)}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde hydrothermal von Wildner und Giester (1991) erhalten, indem sie  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Wasser in einem Teflongefäß bei ca.  $340^\circ\text{C}$  eine Woche erhitzten.

Kubitza und Mittler (1997) untersuchten die thermische Zersetzung von Vitriolen im Hinblick auf ihre Verwendung zur Schwefelsäureherstellung. Sie erhielten bei  $200^\circ\text{C}$  ein Zwischenprodukt und schlugen anhand des ermittelten Gewichtsverlustes aus einer DTA/TG-Aufnahme die Formel  $\text{Fe(II)}_4\text{Fe(III)}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  für dieses Zwischenprodukt vor.

### 3.2.2. Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ unter Luft

DTA/TG-Aufnahme von Eisen-sulfat-hexahydrat unter Luft, Aufheizrate  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  zwischen  $20^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$ :

Abb. 3.2.2.1 DTA/ TG-Aufnahme von  $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  an der Luft



Die ersten Anhaltspunkte für das Verständnis der Zersetzungsreaktionen liefern die auftretenden Massenverluste. Zusätzlich muß berücksichtigt werden, dass neben dem Massenverlust durch  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{SO}_3$ -Abspaltung bei der Oxidation des Eisens durch Luftsauerstoff auch eine Massenzunahme auftritt. Bei  $80^\circ\text{C}$  entsteht  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Der Massenverlust ist mit zwei weiteren endothermen Effekten gekoppelt, dies zeigt eine weitere  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung an. Bei ca.  $200^\circ\text{C}$  entsteht  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Bei ca.  $280^\circ\text{C}$  und  $550^\circ\text{C}$  sind zwei Effekte zu beobachten. Es ist nicht

eindeutig erkennbar, ob diese Effekte endotherm oder exotherm sind. Sie sind mit kleinen Massenabnahmen auf der TG-Kurve verbunden. Die Zuordnung der Effekte zu den Gewichtsänderungen ist schwierig. Eine genaue Berechnung des abgespaltenen Wassers bzw. Schwefeltrioxids ist bei gleichzeitiger Oxidation des Eisens hier nicht durchführbar. Durch den Vergleich der Massenverluste aus der DTA/TG-Aufnahme mit der chemische Analyse kann für die bei 550°C gebildete Phase die wahrscheinliche Formel  $\text{Fe}_{16}\text{O}_9(\text{SO}_4)_{15}$  bestimmt werden, (Seite 39 ff.). Die Summe der Gewichtsverluste bis 600°C ist 69,9 %. Da sich  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bildete, betrug der anfängliche Wassergehalt 6.3 Mol.

Die Tabelle 3.2.2.1 fasst die thermischen Effekte und Massenabnahmen aus dem DTA/TG Diagramm von Eisen(II)-sulfathydrat an der Luft (Seite 28) zusammen

Tab. 3.2.2.1 Thermische Effekte und Massenverluste von Eisen(II)-sulfathydrat an der Luft.

Effekte	endotherm	endotherm	endotherm	endotherm	endotherm
TG: T°C	100	180	280	550	800
$\Sigma\Delta m$ (%)	15.9	36.6	38.3	41.3	69.9
Rückstand (%)	84.1	63.4	61.7	58.6	30.1
Rückstand berechnet (%)	84.4	63.8		58.7	30.1
Formel	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Fe}_{16}\text{O}_9(\text{SO}_4)_{15}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$

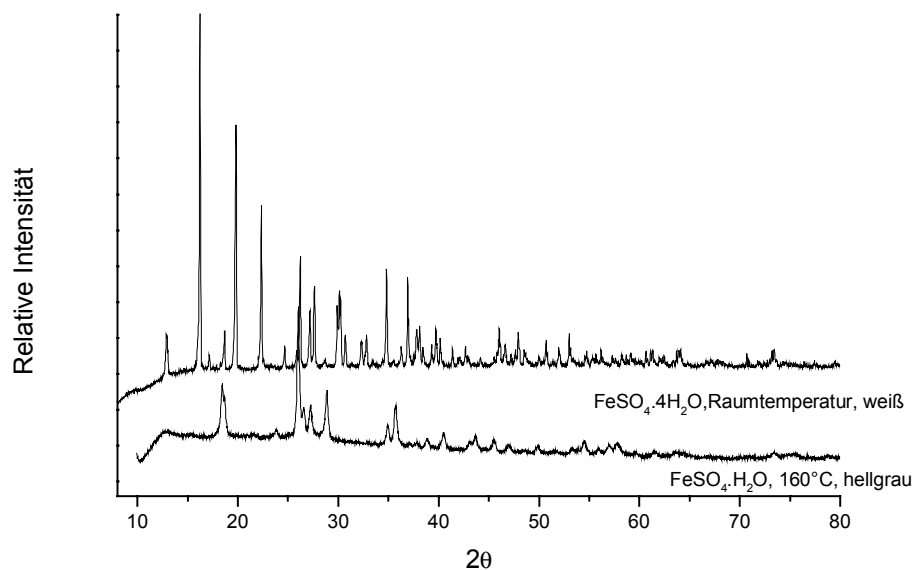
### 3.2.3 Röntgenographische Untersuchung der Abbauprodukte von $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Beim Verreiben des Eisenvitriols geht die grüne Farbe vorübergehend in weiß über. Nach einigen Minuten ist wieder die hellgrüne Farbe zu beobachten. Lässt man das grüne Eisen(II)-sulfathydrat ohne Verreiben an der Luft stehen, so entsteht nach drei Tagen ein weißes Pulver.

Dies ist die erste Phase, die sich bei der Verwitterung von Eisenvitriol bildet. Es handelt sich um monoklines Eisen(II)-Sulfattetrahydrat (PDF Nr. 76-0655) mit folgenden Gitterparametern (Abb. 3.2.3.1; Indizierung siehe Anhang Tab. 7.1):

$a = 5.966(1) \text{ \AA}$	Literaturwerte:	$a = 5.97 \text{ \AA}$	
$b = 13.605(2) \text{ \AA}$		$b = 13.64 \text{ \AA}$	
$c = 7.968(1) \text{ \AA}$		$c = 7.98 \text{ \AA}$	
$\beta = 90.461(6)^\circ$		$\beta = 90.43$	$Z = 4$

Abb. 3.2.3.1 Röntgenbeugungsdiagramme von  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



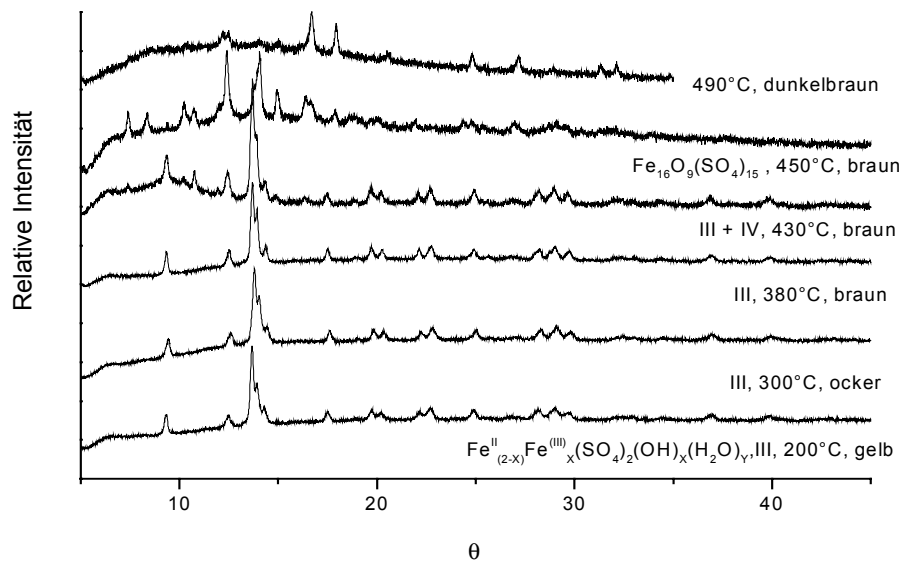
Die zweite Phase, die sich bildet, ist Eisen(II)-sulfatmonohydrat. Es entsteht bei 90°C und langsamem Erhitzen (1°C/min) des Eisen(II)-sulfatheptahydrats (Abb. 3.2.3.1; Indizierung: PDF Nr. 83-0078, Anhang, Tab. 7.2). Die monokline Verbindung weist die folgenden Gitterparameter auf:

$a = 7.107(2) \text{ \AA}$	Literaturwerte:	$a = 7.112 \text{ \AA}$	
$b = 7.543(2) \text{ \AA}$		$b = 7.542 \text{ \AA}$	
$c = 7.799(2) \text{ \AA}$		$c = 7.802 \text{ \AA}$	
$\beta = 90.401(2)$		$\beta = 90.43^\circ$	$Z = 2$

Das wasserfreie Eisen(II)-sulfat entsteht nicht an der Luft, denn bei weiterem Erhitzen wird oberhalb von 100°C Fe(II) teilweise zu Fe(III) oxidiert.

Die bei Temperaturen zwischen 200°C und 380°C im Kammerofen bei langsamer Zersetzung entstandenen Proben zeigen unterschiedliche Farben (gelb, ocker, braun), aber die gleiche kristalline Phase (Phase III, Abb. 3.2.3.2).

Abb. 3.2.3.2 Röntgenaufnahme der Zersetzungsprodukte von  $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  an der Luft im Kammerofen.



Um einen niedrigeren Untergrund zu erhalten, wurde Phase III noch einmal mit Kupferstrahlung und Sekundärmonochromator bei Raumtemperatur vermessen. (Abb. 3.2.3.3) Die monokline Indizierung (siehe Anhang, Tab. 7.3) ergibt folgende Gitterkonstanten:

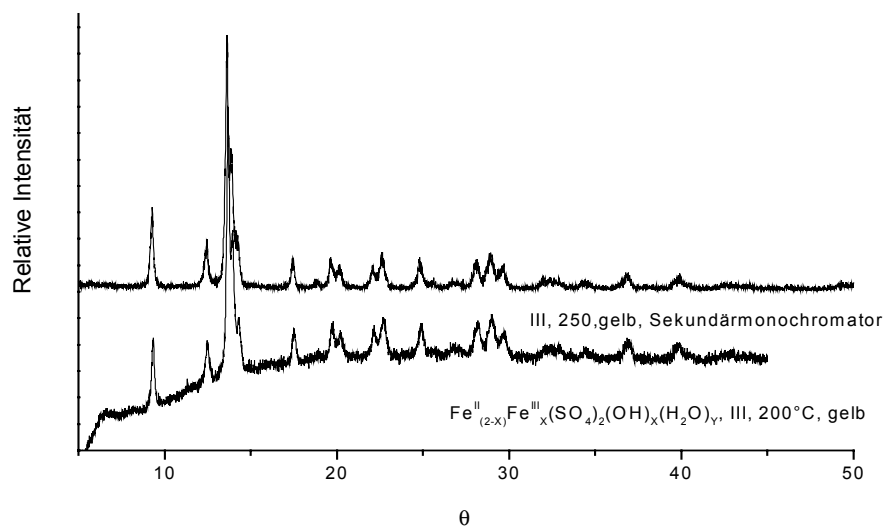
$$a = 9.802(1) \text{ \AA}$$

$$b = 7.162(1) \text{ \AA}$$

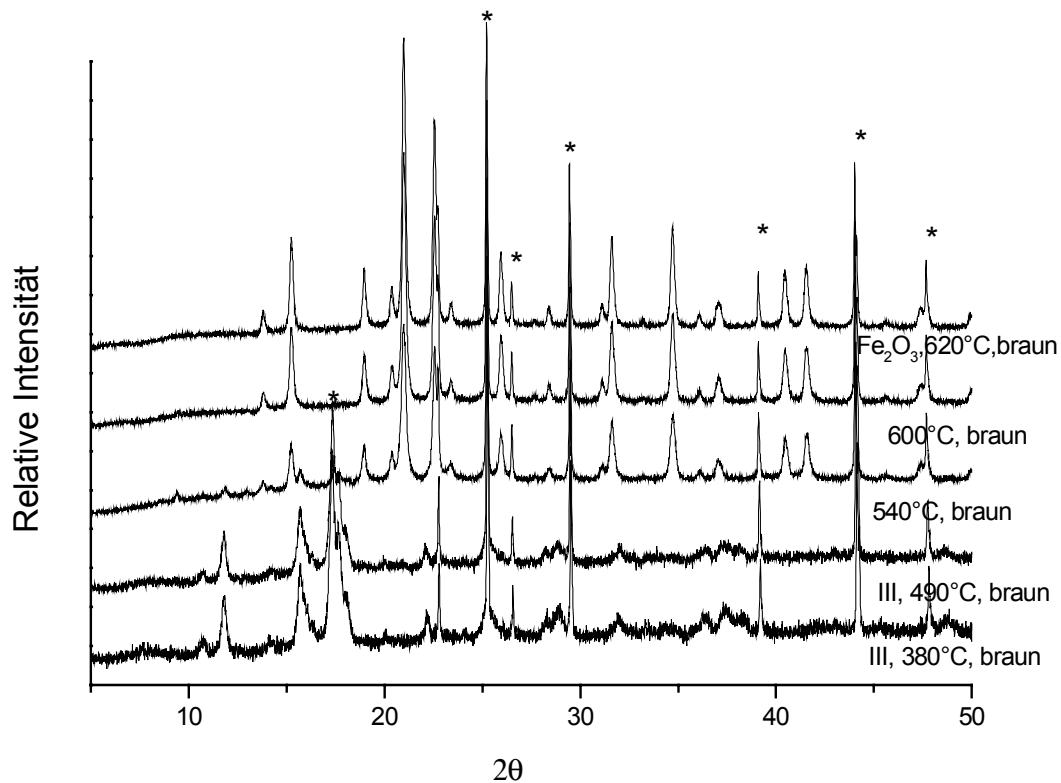
$$c = 8.142(1) \text{ \AA}$$

$$\beta = 92,925(7)^\circ$$

Abb. 3.2.3.3 Röntgendiagramm der Phase III mit und ohne Sekundärmonochromator.



Die gleiche kristalline Phase III entstand auch bei Hochtemperatur-Röntgenbeugungsuntersuchungen mit Eisenstrahlung an der Luft (Siemens D5000) zwischen 200°C und 490°C. Die Farben der Proben (gelb bei 200°C, ocker bei 300°C, braun ab 380°C) änderten sich dabei ebenfalls mit der Temperatur (Abb. 3.2.3.4).

Abb. 3.2.3.4 Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen von  $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  .

\* Platinreflexe vom Probenträger

Nach Tempern von  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  bei 410°C bis 430°C im Kammerofen traten zusätzlich wenige schwache Reflexe zwischen 5 und 30° $\Theta$  auf, die auf eine weitere Phase im Gemisch mit Phase III schließen lassen (Phase IV, Abb. 3.2.3.2).

Bei 450°C, vor allem bei einer Aufheizrate von 5°C/min, entstand eine weitere kristalline Phase. Das sowohl im Rohrofen als auch im Kammerofen unter Luft entstandene dunkelrotbraune Reaktionsprodukt ist hygroskopisch.

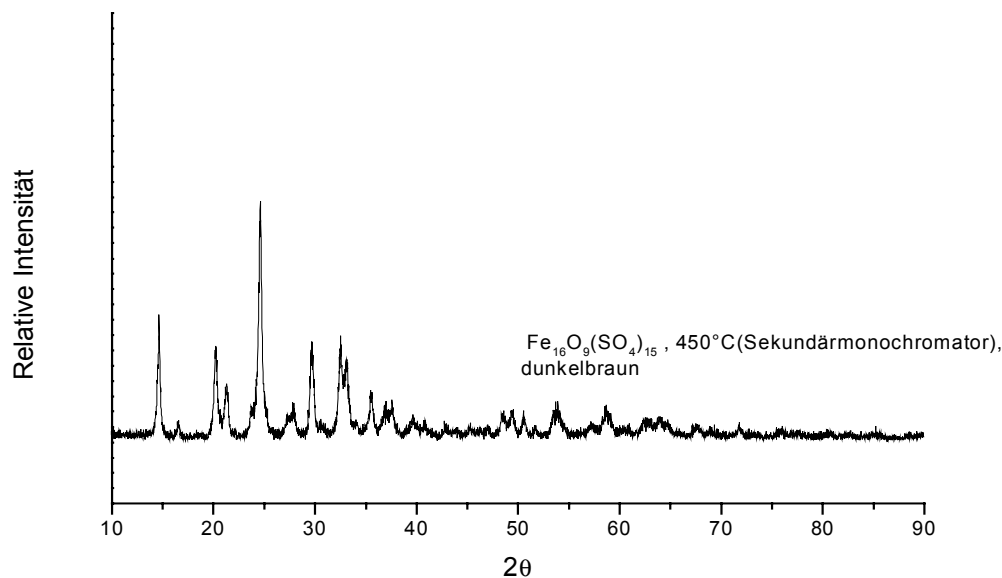


Seine Röntgenaufnahme konnte nach Aufnahme mit einem Sekundärmonochromator mit den folgenden Zellparametern triklin indiziert werden:

$$\begin{array}{ll}
 a = 6.123(1) \text{ \AA} & \alpha = 88.010(2) \\
 b = 5.484(1) \text{ \AA} & \beta = 91.193(2) \\
 c = 11.983(2) \text{ \AA} & \gamma = 99.097(1) \quad \text{Zellvolumen } V_z = 397.0 \text{ \AA}^3
 \end{array}$$

(Abb. 3.2.3.5, Indizierung siehe Anhang Tab. 7.4). Das Röntgendiagramm zeigt einige Reflexe einer Substanz der angegebenen Zusammensetzung  $\text{Fe}_{12}\text{O}_7(\text{SO}_4)_{11}$  (Walter-Lewy und Quemeneur, 1968). Die Diagramme sind aber nicht identisch. Die eigene Untersuchung macht die Formel  $\text{Fe}_{16}\text{O}_9(\text{SO}_4)_{15}$  wahrscheinlich (Seite 39ff).

Abb. 3.2.3.5 Röntgenbeugungsdiagramm der bei 450°C entstandenen Phase V. Messung mit und ohne Sekundärmonochromator



Bei Temperaturen über 490°C entstand  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , das nach Erhitzen auf 600°C allein vorlag (identifiziert nach PDF Nr. 33-664, Tab. 7.5).

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist hexagonal mit den Gitterkonstanten:

$$a = 5.033(1) \text{ \AA} \quad \text{Literaturwerte: } a = 5.034 \text{ \AA}$$

$$c = 13.752(3) \text{ \AA} \quad b = 13.73 \text{ \AA} \quad Z = 6$$

Zur Zusammensetzung von Phase III:

Die Zersetzungsprodukte wurden quantitativ auf Fe(II), Fe(III) und Sulfat analysiert. Jede Bestimmung wurde dreimal durchgeführt. Die Analysen zeigen, dass die Sulfatabspaltung bei Temperaturen von etwa 400°C beginnt. Die Analysenergebnisse führen zu folgenden Zusammensetzungen (Tabelle 3.2.3.1).

Tab. 3.2.3.1 Ergebnisse der quantitativen Analyse der Reaktionsprodukte des Eisen(II)-sulfatheptahydrats.

Reaktions- Temperatur (°C)	Reaktion s- Dauer (h)	Gewichts- verlust (%)	Fe(II) Gew.- (%)	Fe(III) Gew.- (%)	Gesamt -Fe Gew.- (%)	Sulfat Gew.- (%)	Wasserg ehalt (mol)
200	30	37,6	22,77± 0,01	10,58± 0,01	33,36	-	0,72
300	30	38,1	6,73± 0,01	26,71± 0,01	33,42	-	0,49
320	30	40,7	7,02± 0,01	26,89± 0,01	33,91	-	0,36
410	30	41,7	2,07± 0,01	32,89± 0,01	34,95	57,81± 0,02	0
450	30	42,7	0	36,59± 0,02	36,59	59,37± 0,02	0
460	30	42,8	0	37,05± 0,02	37,05	60,00± 0,02	0
200	200	38,0	2,44	30,56± 0,01	32,81	-	0,60
300	500	40,4	2,27	32,40± 0,01	34,89	-	0

Die Analyse von Phase III, die zwischen 200°C und 320°C an der Luft im Kammerofen erhalten wurde, ergab trotz nahezu identischer Röntgenbeugungsaufnahmen unterschiedliche Zusammensetzungen.

Zum Nachweis von OH-Gruppen wurden von den Phasen III und V und von dem Edukt IR-Spektren aufgenommen. Sie sind in den Abb. 3.2.3.8 bis 3.2.3.10 gegenübergestellt.

Abb. 3.2.3.8 IR-Spektrum des Eisenvitriols.

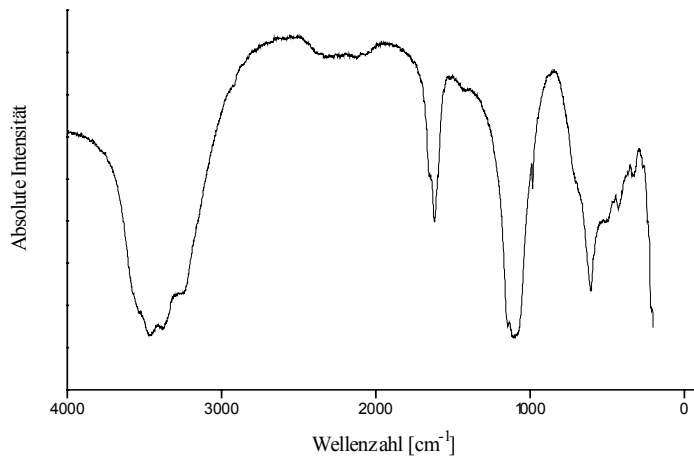
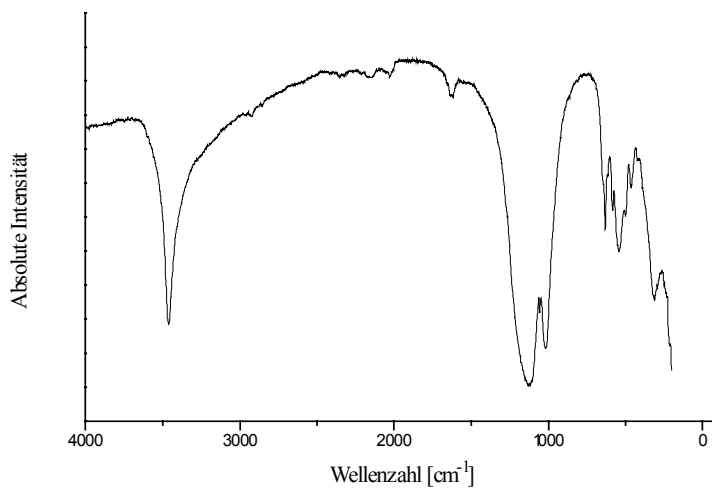
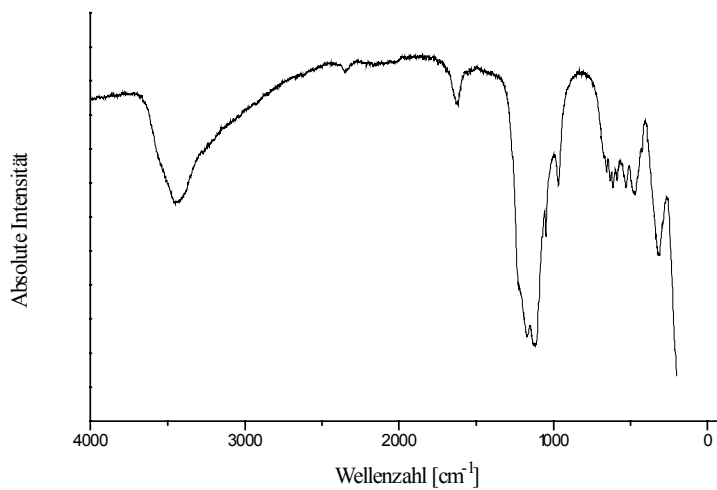


Abb. 3.2.3. 9 IR-Spektrum der bei 300°C entstehenden Phase III.

Abb. 3.2.3.10 IR-Spektrum der bei 450°C entstehenden Phase Fe<sub>16</sub>O<sub>9</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>15</sub>.

Das Infrarot-Spektrum des Edukts zeigt bei  $3460\text{ cm}^{-1}$  eine breite Bande der Valenzschwingungen von Wasser. Die Bande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  kann den Deformationsschwingungen des Wassers zugeordnet werden.

Die Spektren (Abb. 3.2.1.9) der Proben, die bei  $200^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$  erhalten wurden (Phase III), zeigen bei  $3480\text{ cm}^{-1}$  scharfe Peaks, die charakteristisch für OH-Gruppen sind (Hesse, Meier, Zeeh, 1995). Diese unterscheiden sich nur in der Intensität. Die Banden bei  $1120\text{ cm}^{-1}$  und  $600\text{ cm}^{-1}$  zeigen Valenz- bzw. Deformationsschwingungen der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gruppierung (Socrates, 1980).

Die unterschiedliche Zusammensetzung dieser Phase bei gleichem Röntgendiagramm in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer kann damit erklärt werden, dass Eisen(II) während der Reaktion teilweise zur dreiwertigen Stufe oxidiert wird und pro Mol Eisen(III) eine zusätzliche OH-Gruppe aus  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht, ohne dass sich die kristalline Phase ändert. Die Oxidation des Eisens läuft in diesem Temperaturbereich noch nicht vollständig ab. Ohne Bestimmung des Wassergehalts ist keine genaue Formelangabe möglich. Die allgemeine Formel  $\text{Fe}^{II}_{(2-x)}\text{Fe}^{III}_x(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y$  für die Phase III gibt den beschriebenen Reaktionsablauf wieder.

Eine andere Erklärung für die unterschiedliche Zusammensetzung und Farbe der Proben mit gleichen Röntgendiagrammen wäre, dass möglicherweise eine röntgenamorphe Substanz neben dem Zwischenprodukt vorliegt. In diesem Fall könnten keine Angaben über die Zusammensetzung der Phase III gemacht werden.

Zur Zusammensetzung von  $\text{Fe}_{16}\text{O}_9(\text{SO}_4)_{15}$ :

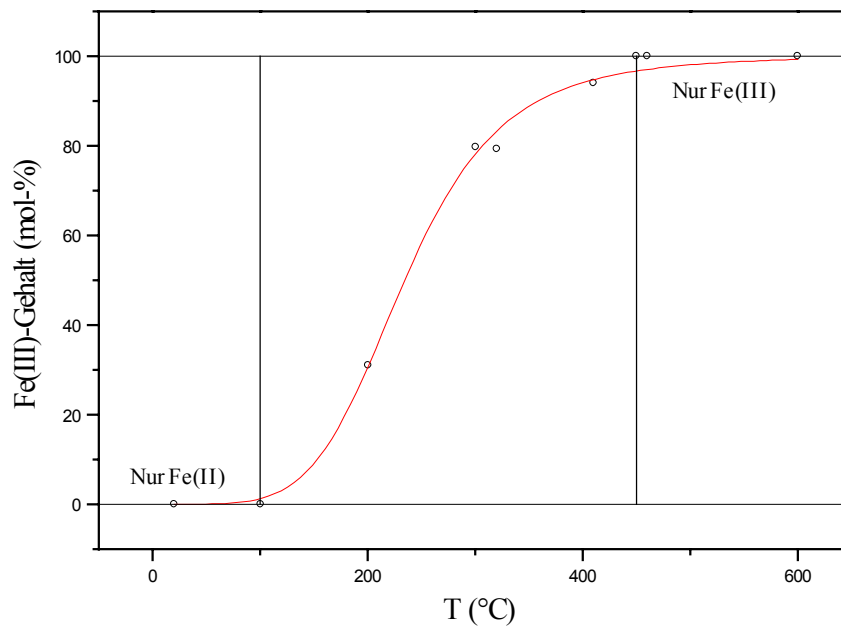
Die bei Temperaturen von 450°C und 460°C im Ofen entstandene dunkelrotbraune hygroskopische Phase enthält nur dreiwertiges Eisen. Die Analysenergebnisse (Tab. 3.2.3.1) zeigen, dass das entstandene Zwischenprodukt kein Wasser oder  $\text{OH}^-$  mehr enthält. Das IR-Spektrum (Abb. 3.2.3.10) dieser Verbindung zeigt ebenfalls keine OH-Bande, sondern bei  $3460\text{ cm}^{-1}$  eine breite Bande der Valenzschwingungen des Wassers. Diese ist eventuell auf die hygroskopische Eigenschaft der Probe zurückzuführen.

Da  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  im Verhältnis von 1 zu 0,942 vorliegen, ist die wahrscheinlichste Zusammensetzung des Zwischenprodukts  $\text{Fe}_{16}\text{O}_9(\text{SO}_4)_{15}$  mit einem Verhältnis  $\text{Fe} : \text{SO}_4$  von 1 : 0.938.

Es wurde versucht, die Zahl der Formeleinheiten in der Zelle  $Z = V_Z/V_F$  zu ermitteln. Dabei ist  $V_Z$  das Zellvolumen, das sich aus der Indizierung ergibt und  $V_F$  das Formelvolumen, das aus dem Zellvolumen des Oxids und des Sulfats abgeschätzt werden kann. Dazu wurden die Formelvolumina von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $50.3\text{ \AA}^3$ , PDF 87-1166) und  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $205.9\text{ \AA}^3$ , PDF 75-1767) zu Grunde gelegt. Für  $\text{Fe}_{16}\text{O}_9(\text{SO}_4)_{15}$ , entsprechend  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , ergibt sich damit ein Formelvolumen von  $1180.4\text{ \AA}^3$ . In der Zelle mit dem Volumen  $397.0\text{ \AA}^3$  kann daher nur etwa ein Drittel einer Formeleinheit enthalten sein ( $397.0 / 1180.4 = 0.336$ ). Nimmt man an, dass eine der Gitterkonstanten zu verdreifachen ist, so betrüge das Zellvolumen  $1191\text{ \AA}^3$ , in sehr guter Übereinstimmung mit dem abgeschätzten.

## Zur Oxidation von Eisen(II)-sulfat:

Abb. 3.2.3.12 Fe(III)-Gehalt der Proben in Abhängigkeit von der Temperatur bei Reaktionszeiten von 30 h.

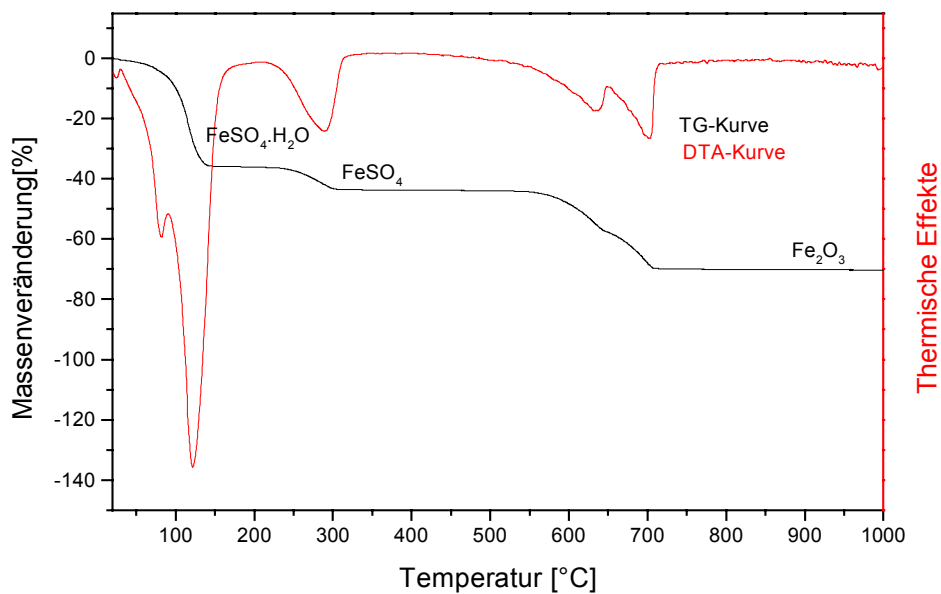


Die Abbildung gibt den Anteil von Fe(III) und Fe(II) auf Grund der Analysenergebnisse wieder. Bei 450°C bis 460°C ist Fe(II) vollständig zu Fe(III) oxidiert.

Die Werte lassen sich näherungsweise durch eine logistische Kurve nach der Gleichung  $y = 100 * [1 - 1 / \{1 + (T / a) ^ b\}]$ ,  $a = 235(4)$ ,  $b = 5,2(3)$  beschreiben.

### 3.2.4 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ unter Argon

Abb. 3.2.4.1 DTA/TG-Aufnahme von  $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  mit einer Aufheizrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  unter Argon



Es gibt bei der DTA/TG-Untersuchung unter Argon keine Hinweise auf die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) durch abgespaltenes Schwefeltrioxid ( $\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$ ), weil die DTA-Effekte immer mit Massenabnahmen auf der TG-Kurve verbunden sind. Schon bei leicht erhöhter Temperatur überlagern sich mehrere endotherme Effekte. Der Gewichtsverlust zeigt bei  $120^\circ\text{C}$  die Bildung des Monohydrats von Fe(II)-sulfat an. Bei  $270^\circ\text{C}$  entsteht das wasserfreie Fe(II)-sulfat. Erst oberhalb  $550^\circ\text{C}$  wird das Sulfat zersetzt. Ab  $700^\circ\text{C}$  liegt nur noch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vor. In der DTA/TG-Aufnahme entsprechen die Gewichtsverluste bis  $700^\circ\text{C}$  70.4%. Da sich  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bildet, lässt sich aus diesem Massenverlust ein Wassergehalt des eingesetzten Hydrats von 6.4 Mol berechnen.

Tabelle 3.2.4.1 gibt die thermischen Effekte und Massenverluste von Eisen(II)-sulfathydrat wieder.

Tab. 3.2.4.1 Thermische Effekte und Massenverluste von Eisen(II)-sulfathydrat unter Argon.

DTA/TG				
Effekte	endotherm	endotherm	endotherm	endotherm
TG:				
T(°C)	130	300	640	700
$\Sigma\Delta m$ (%)	35.9	43.5	55.4	70.4
Rückstand (%)	64.1	56.5	44.6	29.6
Rückstand berechnet (%)	63.6	56.8	44.4	29.6
Reaktions- produkt	$\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4$	$\text{Fe}_2\text{O}_2\text{SO}_4?$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$



### 3.2.5 Röntgenographische Untersuchung der Abbauprodukte von $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ unter Argon.

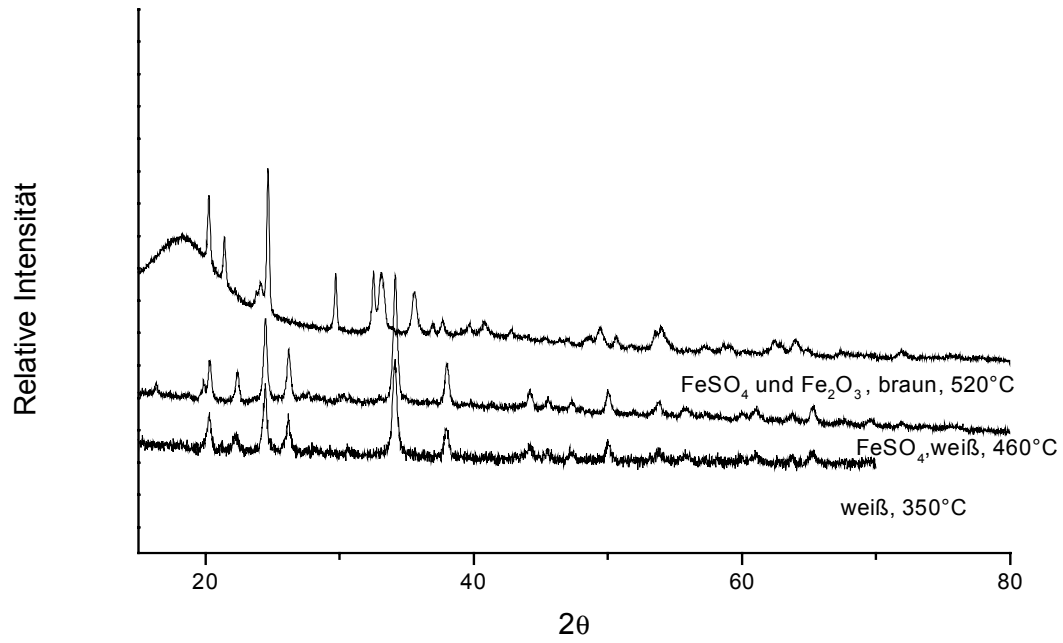
Bei den Zersetzungen von Eisen(II)-sulfathydrat unter Argon entstand bei langsamem Erhitzen ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) ab  $160^\circ\text{C}$  das Fe(II)-sulfat-monohydrat.

Bei langsamem Erhitzen ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) ab  $460^\circ\text{C}$  bildete sich wasserfreies Eisensulfat  $\text{FeSO}_4$  (Abb. 3.2.5.1). Die Indizierung (PDF Nr. 17-0783, Anhang Tab. 7.6) entspricht einer orthorhombischen Elementarzelle mit den Gitterkonstanten:

$a = 5.255(1) \text{ \AA}$	Literaturwerte: $a = 5.26 \text{ \AA}$		
$b = 7.967(2) \text{ \AA}$	$b = 8.01 \text{ \AA}$		
$c = 6.590(2) \text{ \AA}$	$c = 6.49 \text{ \AA}$	$Z = 4$	

Die Röntgenbeugungsaufnahme einer unter Argon bei  $520^\circ\text{C}$  erhaltenen Probe zeigt die stärksten Reflexe von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  neben den Reflexen von  $\text{FeSO}_4$ . Bei  $600^\circ\text{C}$  lag ausschließlich  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vor.

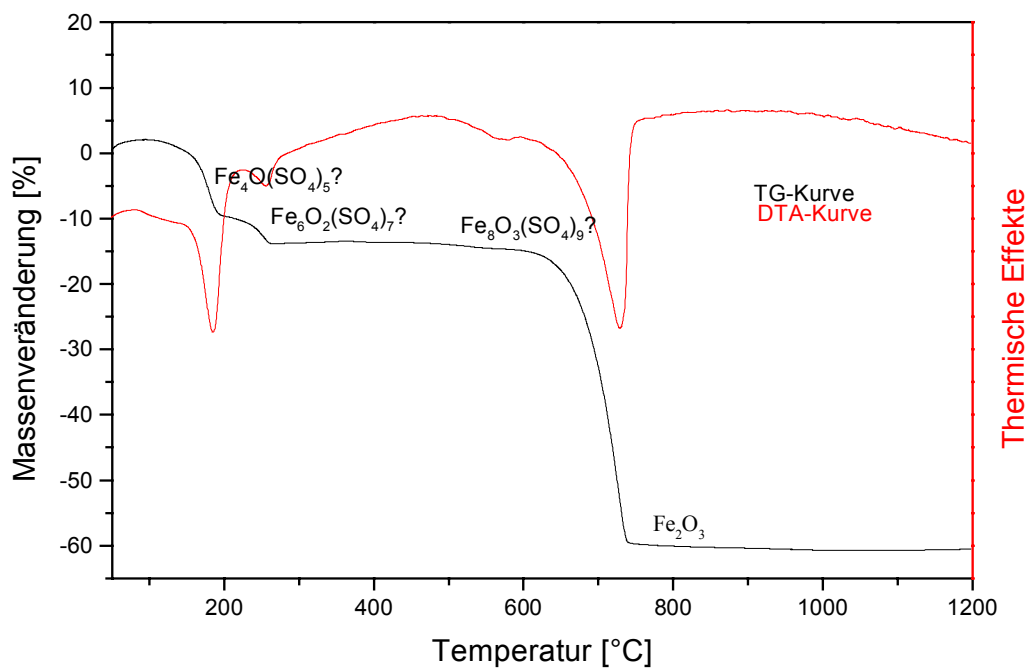
Abb. 3.2.5.1 Röntgendiagramme der Zersetzungsprodukte des Eisenvitriols unter Argon (T=350°C-520°C)



### 3.2.6 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

DTA/TG-Aufnahme, unter Luft, Aufheizrate  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , zwischen  $20^\circ\text{C}$  und  $1200^\circ\text{C}$ :

Abb.3.2.6.1 DTA/TG-Aufnahme vom Eisen(III)-sulfatmonohydrat



Die auftretenden Massenverluste beziehen sich auf  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{SO}_3$ -Abspaltung. Eine Gewichtszunahme ist hier nicht zu erwarten, da Eisen bereits dreiwertig vorliegt. In Tabelle 3.2.6.1 sind die thermischen Effekte des Eisen(III)-sulfatmonohydrats zusammengestellt.

Tab. 3.2.6.1 Thermische Effekte und Massenverluste von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  an der Luft

DTA/TG				
Effekte	endotherm	endotherm	endotherm	endotherm
T(°C)	200	280	580	750
$\Sigma\Delta m$ (%)	10.1	13.8	14.8	60.2
Rückstand (%)	89.9	86.2	85.2	39.8
Rückstand berechnet (%)	90.0	86.6	85.0	39.8
Reaktions- produkt	$\text{Fe}_4\text{O}(\text{SO}_4)_5 ?$	$\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{SO}_4)_7 ?$	$\text{Fe}_8\text{O}_3(\text{SO}_4)_9 ?$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$

Die Summe der Gewichtsverluste beträgt 60.2%. Da sich  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bildet, handelt es sich bei dem eingesetzten Edukt um wasserfreies Eisen(III)-sulfat.

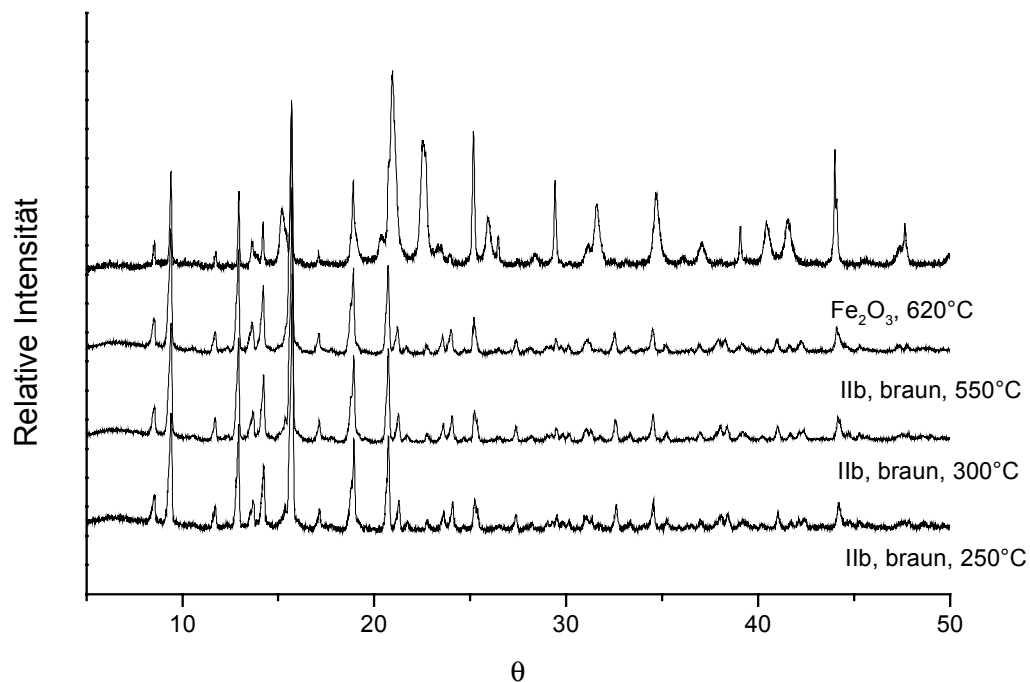
Die ersten zwei endothermen Effekte sind bei 180°C und ca. 280°C zu beobachten. Sie sind mit Massenabnahme auf der TG-Kurve verbunden und deuten auf  $\text{SO}_3$ -Abspaltung hin. Weitere endotherme Effekte sind bei ca. 580°C und 750°C vorhanden. Also erfolgt die  $\text{SO}_3$ -Abspaltung stufenweise. Bei 750°C ist die Zersetzung vollständig. Als Zersetzungsprodukt entsteht  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (identifiziert nach Powder Diffraction File Nr. 33-0664). Die berechneten Massenänderungen lassen die angegebenen Zusammensetzungen vermuten. Bei der thermische Zersetzung im Ofen entstanden keine Verbindungen dieser Zusammensetzungen.

### 3.2.7 Röntgenograpische Untersuchung der Zersetzung von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ unter Luft.

Bei den Zersetzungen von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  entstanden je nach Bedingungen drei Phasen. Die Zersetzungsprodukte von Fe(III)-sulfathydrat entsprechen nicht denen des Eisenvitriols.

Bei Hochtemperatur-Röntgenbeugungsaufnahmen an der Luft war zwischen 200°C und 560°C nur ein Zwischenprodukt zu beobachten.

Abb. 3.2.7.1 Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen von Eisen(III)-sulfatmonohydrat,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .



Die Reflexe stimmen ungefähr mit den stärkeren Reflexen des schlecht aufgelösten nicht indizierten Röntgendiagramms von  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3$  (Walter-Lewy und Quemeneur 1968, Reflexliste Tab. 7b.1) überein. Dessen Zusammensetzung entspricht der

Formel  $\text{Fe}_4\text{O}(\text{SO}_4)_5$  (Tab. 3.2.6.1., Seite 46). Das Röntgendiagramm ist monoklin indizierbar (Anhang, Tab. 7b.1) und führt zu folgenden Zellparametern:

$$a = 14.876(2)\text{\AA}$$

$$b = 9.793(1)\text{\AA}$$

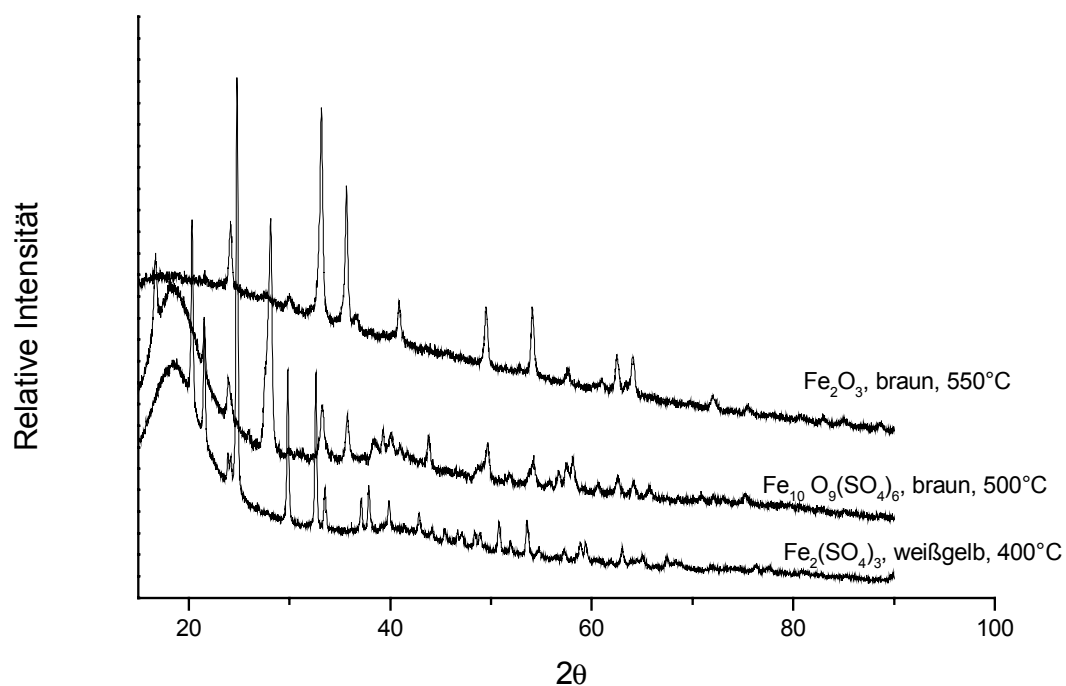
$$c = 9.842(1)\text{\AA}$$

$$\beta = 100.804(6)^\circ$$

$$V_z = 1408.4\text{\AA}^3$$

Bei  $400^\circ\text{C}$  im Kammerofen entstand wasserfreies  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (Abb. 3.2.7.2) identifiziert nach Powder Diffraction File Nr. 47-1774 (Indizierung siehe Anhang, Tab. 7b.2).

Abb. 3.2.7.2 Röntgendiagramme der Zersetzungsprodukte (Kammerofen) von Eisen(III)-sulfatmonohydrat an Luft



Das Röntgendiagramm ist hexagonal indizierbar (Powder Diffraction File Nr. 47-1774) mit den Zellparametern:

$$a = 8.225(1) \text{ \AA}$$

$$\text{Literaturwerte: } a = 8.14 \text{ \AA}$$

$$c = 22.068(5) \text{ \AA}$$

$$c = 21.99 \text{ \AA}$$

$$Z = 6$$

Bei 500°C entstand eine neue Phase. Die Analyse macht die Formel  $\text{Fe}_{10}\text{O}_9(\text{SO}_4)_6$  wahrscheinlich (Seite 51). Weder das Röntgendiagramm noch die Zusammensetzung entsprechen dem von Walter-Lewy und Quemeneur vermuteten  $\text{Fe}_{12}\text{S}_7(\text{SO}_4)_{11}$ .

Die Röntgenbeugungsaufnahme ist monoklin indizierbar (Anhang Tab. 7b.3). Die Zellparameter sind:

$$a = 9.466(2) \text{ \AA}$$

$$b = 10.356(3) \text{ \AA}$$

$$c = 7.983(2) \text{ \AA}$$

$$\beta = 91.72(1)^\circ$$

$$V_Z = 782.2 \text{ \AA}^3$$

Abb. 3.2.7.3 und Abb. 3.2.7.4 stellen die IR-Spektren von  $\text{Fe}_{10}\text{O}_9(\text{SO}_4)_6$  und dem Edukt gegenüber.

Abb. 3.2.7.3 IR-Spektrum des Eisen(III)-Sulfatmonohydrats .

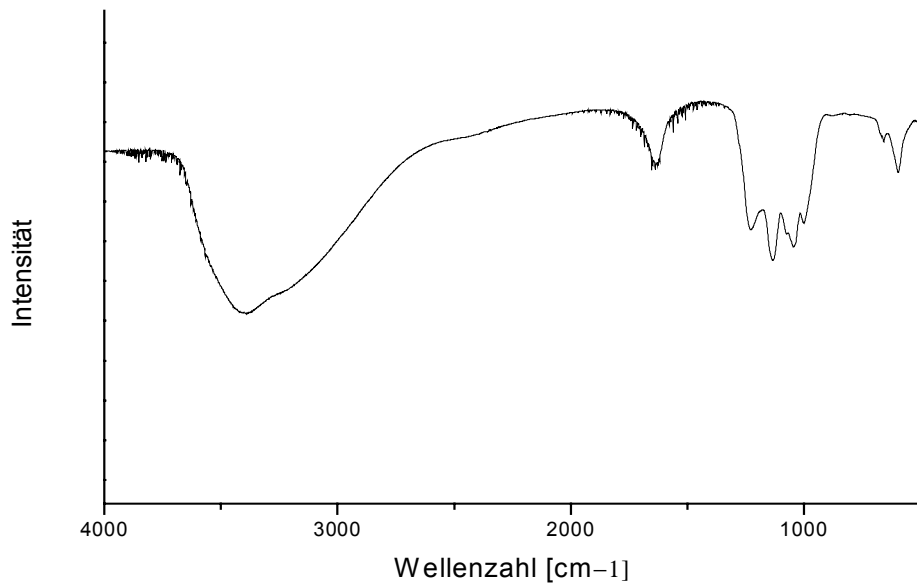
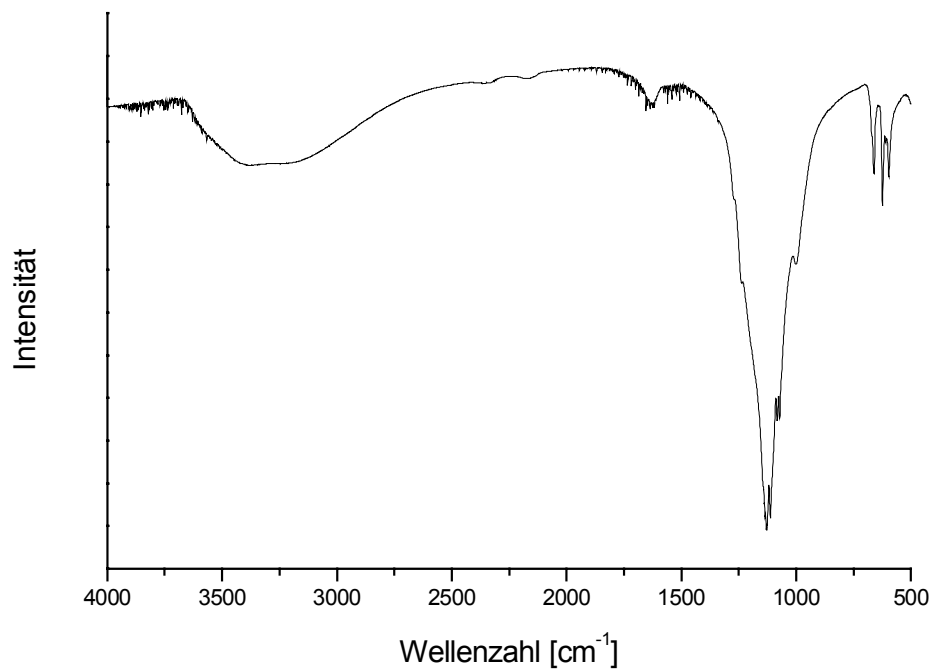


Abb. 3.2.7.4 IR-Spektrum von  $\text{Fe}_{10}\text{O}_9(\text{SO}_4)_6$





Das Infrarot-Spektrum des Edukts (Eisen(III)-sulfatmonohydrat) zeigt bei  $3460\text{ cm}^{-1}$  eine breite Bande der Valenzschwingungen von Wasser. Die Bande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  kann den Deformationsschwingungen des Wassers zugeordnet werden (Hesse, Meier, Zeeh, 1995). Die Banden bei  $1120\text{ cm}^{-1}$  und  $600\text{ cm}^{-1}$  zeigen Valenz- bzw. Deformationsschwingungen der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gruppierung (Socrates, 1980).

Das Infrarot-Spektrum der bei  $500^\circ\text{C}$  erhaltenen Probe (Abb. 3.2.7.4) zeigt bei  $3300\text{ cm}^{-1}$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  die Valenz- und Deformationsschwingungen von Wasser, was auf Verreiben der Probe mit KBr zurückzuführen ist.

Deformations- und Valenzschwingungen der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gruppierung sind bei  $1100\text{ cm}^{-1}$  und  $600\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, jedoch keine OH-Bande. Deshalb wurde die Formel für Oxidsulfat bestimmt.

Die Titration des Eisens und die gravimetrische Bestimmung des Sulfats ergaben  $43.72 \pm 0.02\text{ Gew.-% Eisen}$  und  $45.07 \pm 0.02\text{ Gew.-% Sulfat}$  entsprechend einem Molverhältnis von  $1 : 0.606$ . Die wahrscheinliche Zusammensetzung ist daher  $\text{Fe}_{10}\text{O}_9(\text{SO}_4)_6$ .

Auch hier wurde versucht, die Zahl der Formeleinheiten in der Zelle zu ermitteln (vgl. Seite 39). Das Verhältnis  $V_z / V_F = Z$ , das die Zahl der Formeleinheiten in der Zelle angibt, müsste ganzzahlig sein. Da  $V_z / V_F = 1.39$  ergibt, ist die Indizierung zweifelhaft.

### 3.3 System Cobalt- Schwefel- Sauerstoff- (Wasser)

#### 3.3.1 Literatur

In der Literatur sind die Hepta-, Hexa-, Tetra- und Monohydrate des Cobalt(II)-sulfats beschrieben. Cobaltvitriol, roter Vitriol, kommt in der Natur als Mineral Bieberit vor. Die weiteren Hydrate entstehen durch Entwässerung des Heptahydrats.

Über die Darstellung und Beständigkeit der Hydrate werden unterschiedliche Angaben gemacht. Als thermisches Zersetzungsprodukt nach Entwässerung der Cobaltvitriols wird auch ein basisches Oxidsulfat bezeichnet (Herroun 1934).

Hammel (1936) beschreibt die kristallographischen Eigenschaften von  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wird nach Schiffers (1938) durch Entwässerung des Heptahydrats, nach Hammel (1939) durch Entwässerung des Heptahydrats über  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei  $40^\circ\text{C}$  gebildet.  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  erhielt Fedoroff (1941) durch Entwässerung des Heptahydrats bei  $95$  und  $120^\circ\text{C}$ , während nach Simon und Knauer (1939) die Entwässerung des Heptahydrats über  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei  $40^\circ\text{C}$  bis zum Monohydrat führt.

Das wasserfreie  $\text{CoSO}_4$  entsteht nach Watts (1880) durch Entwässern des Heptahydrats bei  $250^\circ\text{C}$ , nach Gerasimov (1948) bei  $250$ - $300^\circ\text{C}$  und nach Hammel (1939) bei  $250^\circ\text{C}$  an der Luft über  $\text{P}_2\text{O}_5$  als Trockenmittel, nach Zanko und Brodskij (1938) bei  $450^\circ\text{C}$ , nach Hammel (1939) bei  $600^\circ\text{C}$  und nach Hocart und Serres (1931) durch Entwässerung der Hydrate bei  $700^\circ\text{C}$ .

Über die Zersetzungstemperatur und Zersetzungsprodukte des Kobaltsulfats liegen ebenso unterschiedliche Angaben vor. So beginnt die Zersetzung nach Serres (1932) bei  $800^\circ\text{C}$ , nach Hammel (1939) bei  $700^\circ\text{C}$  und nach Herroun (1934) oberhalb  $600^\circ\text{C}$  unter Bildung eines basischen Cobaltsulfats unbekannter Zusammensetzung.

### 3.3.2 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

DTA/TG-Aufnahme von  $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  an der Luft, Aufheizrate  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ :

Abb. 3.3.2.1 DTA/TG-Aufnahme von Cobalt(II)-sulfathydrat an der Luft.

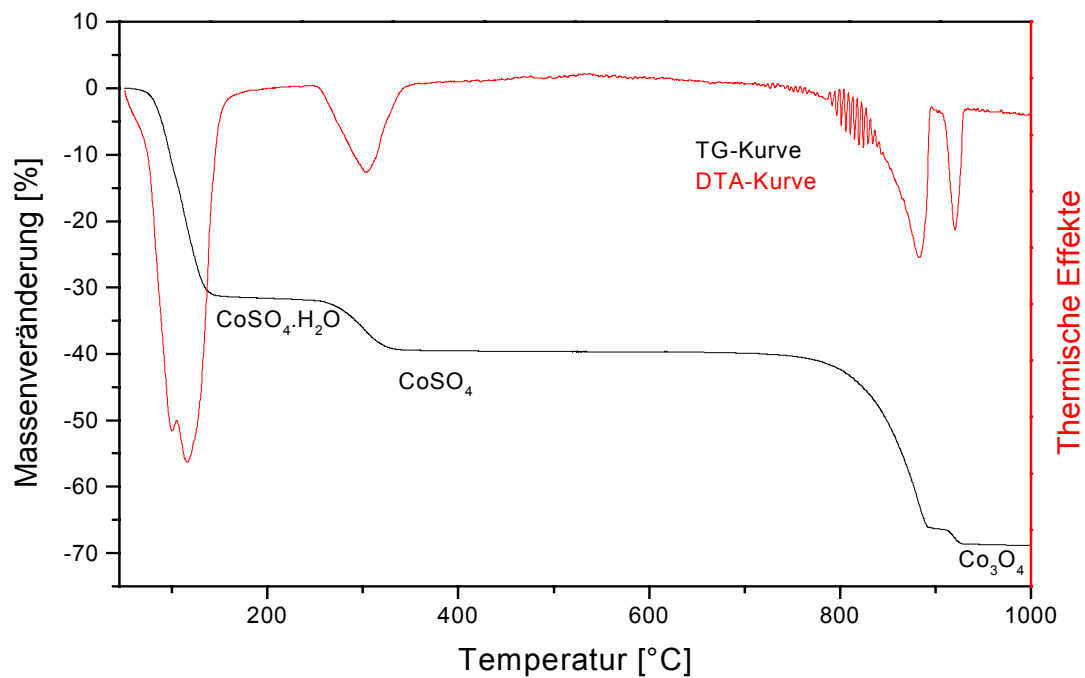


Tabelle 3.3.2.1 fasst die thermischen Effekte und Massenverluste von Cobalt(II)-sulfathydrat an der Luft zusammen.

Tab. 3.3.2.1 Thermische Effekte und Massenverluste von Cobalt(II)-sulfathydrat an der Luft

DTA/TG				
Effekte	endotherm	endotherm	endotherm	endotherm
T(°C)	150	330	890	930
$\Sigma\Delta m$ (%)	31.6	39.7	65.7	68.8
Rückstand (%)	68.4	60.3	34.3	31.2
Rückstand berechnet (%)	67.3	60.3		31.2
Zusammensetzung	CoSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	CoSO <sub>4</sub>	unbekannt, nicht Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

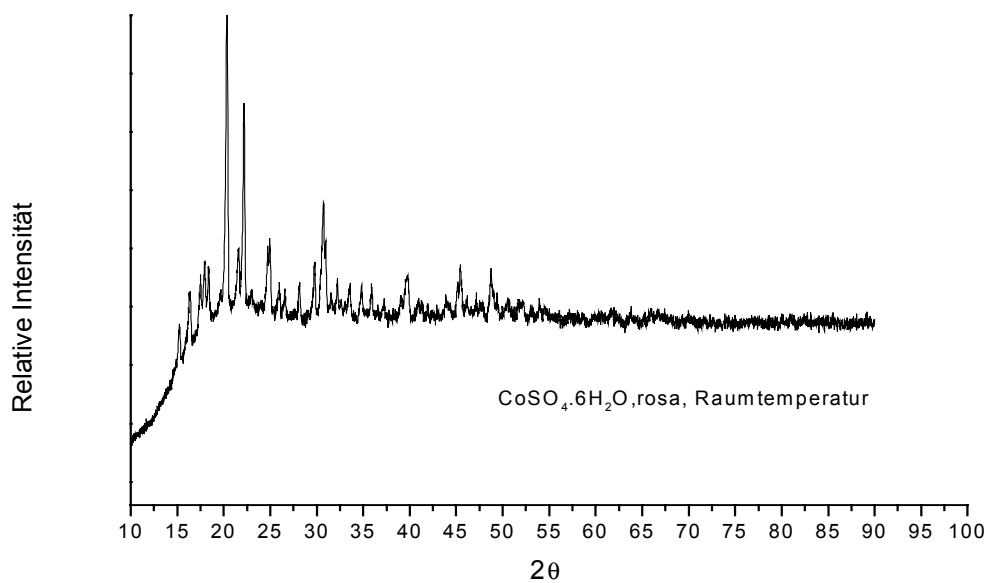
In der DTA/TG-Aufnahme sind die endotherme Effekte der DTA-Kurve mit Massenabnahmen auf der TG-Kurve verbunden und zeigen die Abspaltung von Wasser bzw. Schwefeltrioxid an. Die Summe der Massenverluste bis 1000°C ist 68.8%. Da sich Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bildete, lässt sich aus diesem Massenverlust ein Wassergehalt des eingesetzten Hydrats von 5.67 Mol berechnen.

Die bei 890°C gebildete Phase, die auch bei Zersetzung unter Argon auftrat (Seite 65), ist nicht Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, für das sich ein Rückstand von 35.2 % berechnen würde. Wahrscheinlich handelt es sich um ein komplizierter zusammengesetztes Oxidsulfat.

### 3.3.3 Röntgenographische Untersuchung der Abbauprodukte von $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ an der Luft

Das Röntgendiagramm des Eduktes (gemessen auf Siemens D5000) bei Raumtemperatur entspricht dem Cobalt(II)-sulfathexahydrat,  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Abb. 3.3.3.1. Röntgendiagramm von Cobalt(II)-sulfathexahydrat, gemessen auf Siemens D5000 bei Raumtemperatur.



Die Indizierung des Diagramms (Powder Diffraction File Nr. 78-1799, Anhang, Tab.

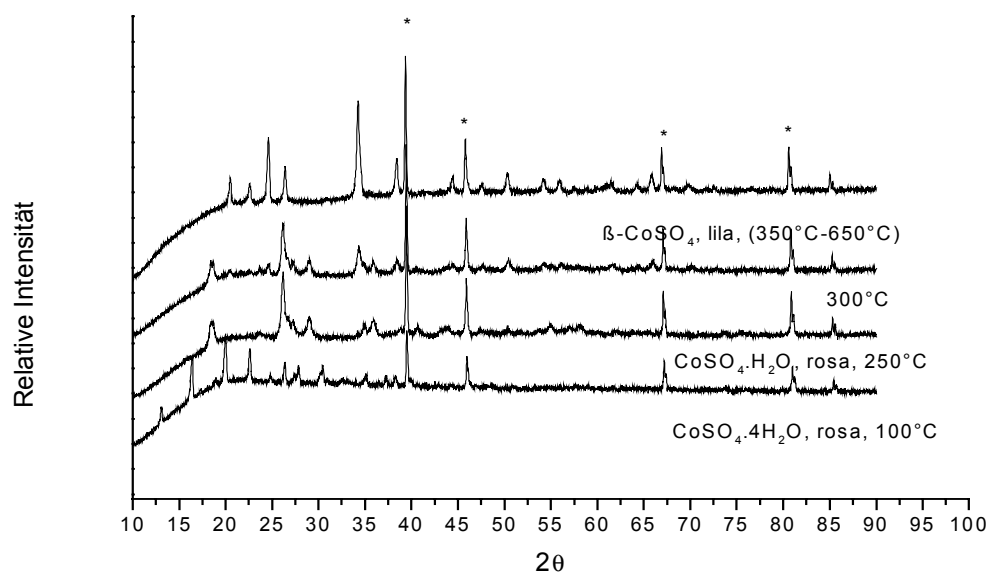
7c.1) ergab eine monokline Elementarzelle mit den Gitterkonstanten:

$a = 9.997(2) \text{ \AA}$	Literaturwerte:	$a = 10.022 \text{ \AA}$	
$b = 7.202(2) \text{ \AA}$		$b = 7.217 \text{ \AA}$	
$c = 24.259(5) \text{ \AA}$		$c = 24.224 \text{ \AA}$	
$\beta = 98.32(1)^\circ$		$\beta = 98.42^\circ$	$Z = 8$

Bei der Untersuchungen entstanden je nach Bedingungen 5 Phasen. Bei einer Aufheizrate von 5°C/min entstand während der Hochtemperatur-Röntgenbeugungsuntersuchung bei 100°C monoklines Cobalt(II)-sulfattetrahydrat  $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Abb. 3.3.3.2, Powder Diffraction File Nr. 16-0488), mit folgenden Gitterkonstanten (Anhang, Tab 7c.2):

$a = 5.957(3) \text{ \AA}$	Literaturwerte:	$a = 5,937 \text{ \AA}$	
$b = 13.589(5) \text{ \AA}$		$b = 13.546 \text{ \AA}$	
$c = 7.917(5) \text{ \AA}$		$c = 7.888 \text{ \AA}$	
$\beta = 90.53(3)^\circ$		$\beta = 90.55^\circ$	$Z = 4$

Abb. 3.3.3.2 Hochtemperatur-Röntgendiagramm von Cobalt(II)-sulfathydrat bis 650°C.



\* Platinreflexe vom Probenträger

Zwischen 200 °C und 250 °C (Hochtemperatur-Röntgenbeugungs-Untersuchung, Aufheizrate 5°C/min) bildete sich  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Abb. 3.3.3.2, Powder Diffraction File

Nr. 74-1330, Anhang, Tab 7c.3). Die bei 250°C gebildete Phase ist monoklin mit den Gitterkonstanten:

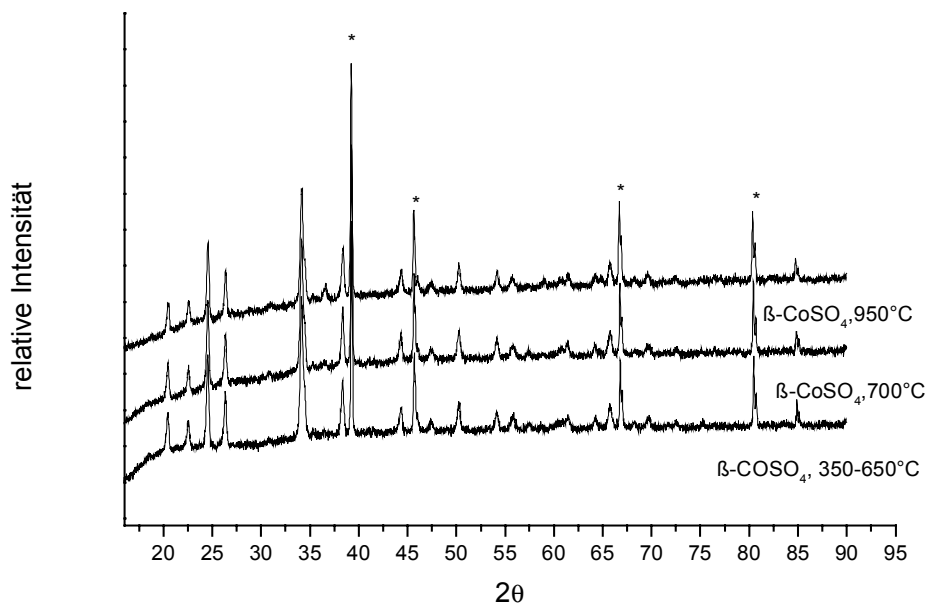
$a = 7.006(2) \text{ \AA}$	Literaturwerte: $a = 6.963 \text{ \AA}$	
$b = 7.518(3) \text{ \AA}$	$b = 7.58 \text{ \AA}$	
$c = 7.450(2) \text{ \AA}$	$c = 7.47 \text{ \AA}$	
$\beta = 116.36 (3)^\circ$	$\beta = 116.358^\circ$	$Z = 4$

$\beta$ -CoSO<sub>4</sub> entstand während der Hochtemperatur-Röntgenbeugungsuntersuchung zwischen 350°C und 650°C und blieb bei langsamer Temperaturerhöhung (2°C/min) in Schritten von jeweils 50°C bis 950°C Hauptbestandteil der Probe (Abb. 3.3.3.3, Anhang, Tab 7c.4). Die Indizierung des Diagramms (entstanden bei 650°C) führt zu einer orthorhombischen Elementarzelle mit folgenden Gitterparametern (Powder Diffraction File Nr. 28-0386 Abb. 3.3.3.5, Anhang, Tab.7c.4):

$a = 6.558(2) \text{ \AA}$	Literaturwerte: $a = 6.522 \text{ \AA}$	
$b = 7.870(2) \text{ \AA}$	$b = 7.871 \text{ \AA}$	
$c = 5.202(1) \text{ \AA}$	$c = 5.198 \text{ \AA}$	$Z = 4$

Versuche bei höheren Temperaturen führen zur Beschädigung des Diffraktometers und wurden deshalb nicht weitergeführt.

Abb. 3.3.3.3 Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen der Zersetzungsprodukte von Cobalt(II)-sulfathydrat oberhalb von 350°C.

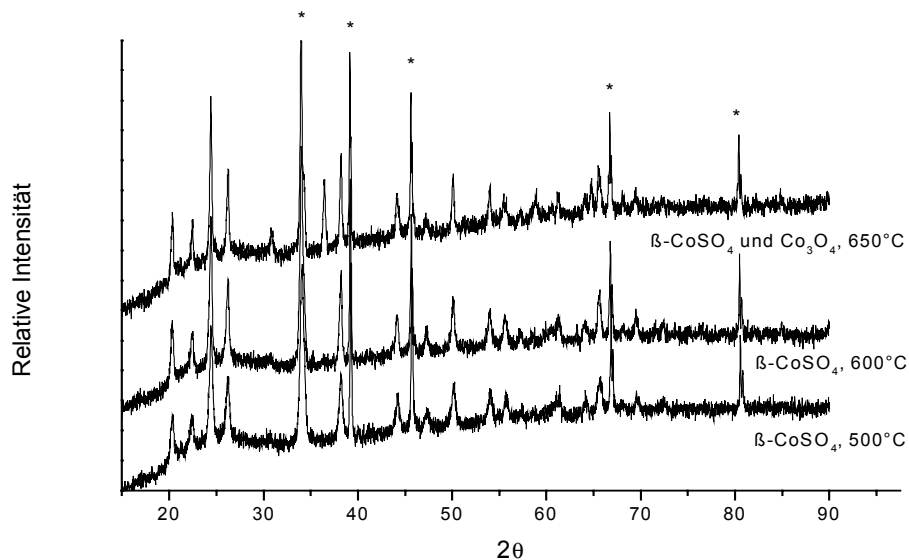


\* Platinreflexe vom Probenträger

Beim schnellen Aufheizen des Cobalt-sulfathexahydrats ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) in einem Schritt auf  $500^\circ\text{C}$  entstand auf dem Diffraktometer ebenfalls  $\beta\text{-CoSO}_4$ . Beim weiteren langsamen ( $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) Erhitzen oberhalb von  $650^\circ\text{C}$  entstand  $\text{Co}_3\text{O}_4$  neben  $\beta\text{-CoSO}_4$  (indiziert nach PDF Nr. 46-000 4, 28-0386, Abb. 3.3.3.4).



Abb. 3.3.3.4 Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen der Abbauprodukte von  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  beim schnellen Aufheizen .

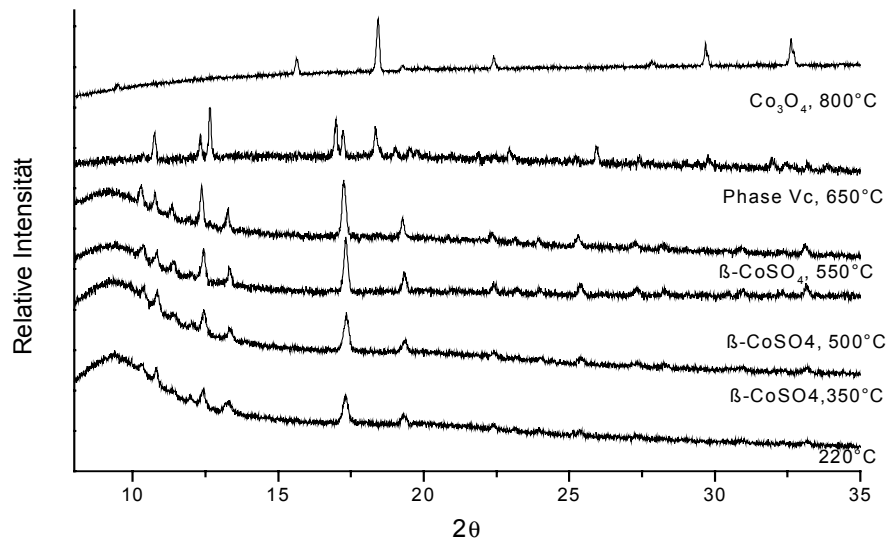


\* Platinreflexe von Probenträger

Im Kammerofen bildete sich bei langsamer Temperaturerhöhung ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) bei  $500^\circ\text{C}$   $\beta\text{-CoSO}_4$ .

Bei  $650^\circ\text{C}$  und langsamem Erhitzen ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) entstand im Kammerofen eine weitere Phase  $V_c$ , deren Diagramm im vorderen Winkelbereich mit ähnlichen Gitterparametern wie  $\alpha\text{-CoSO}_4$  indiziert werden kann, aber andere Intensitäten aufweist. In höheren Winkelbereich war keine Indizierung möglich. Dies könnte durch eine Symmetrierniedrigung des Gitters verursacht sein. (Abb. 3.3.3.5, Anhang, Tab 7c.5).

Abb. 3.3.3.5 Röntgendiagramme der Zersetzungsprodukte des Cobalt(II)-sulfathexahydrats.



Zwei Zersetzungsprodukte wurden quantitativ auf Cobalt und Sulfat analysiert. Jede Bestimmung wurde dreimal durchgeführt. Die Analysenergebnisse sind in Tab. 3.3.3.1 zusammengefasst.

Tab. 3.3.3.1 Quantitative Analyse der Reaktionsprodukte von Cobalt-sulfathydrat bei 500°C und 650°C.

Reaktions- Temperatur(°C)	Reaktionsdauer (h)	Gewichtsverlust (%)	Co Gew.-(%)	SO <sub>4</sub> Gew.-(%)
500	48	42.57	36.70 ± 0.01	59.91 ± 0.02
650(Phase Vc)	48	56.21	39.13 ± 0.01	58.69 ± 0.02

Die bei 500°C gebildete Probe ist nach der Analyse  $\text{CoSO}_4$ .

Zur Prüfung auf Vorliegen von OH-Gruppen wurde die Phase Vc mittels IR-Spektroskopie (Abb. 3.3.3.7) untersucht und das Spektrum dem Edukt-Spektrum (Abb. 3.3.3.6) gegenübergestellt.

Abb. 3.3.3.6 IR-Spektrum von  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

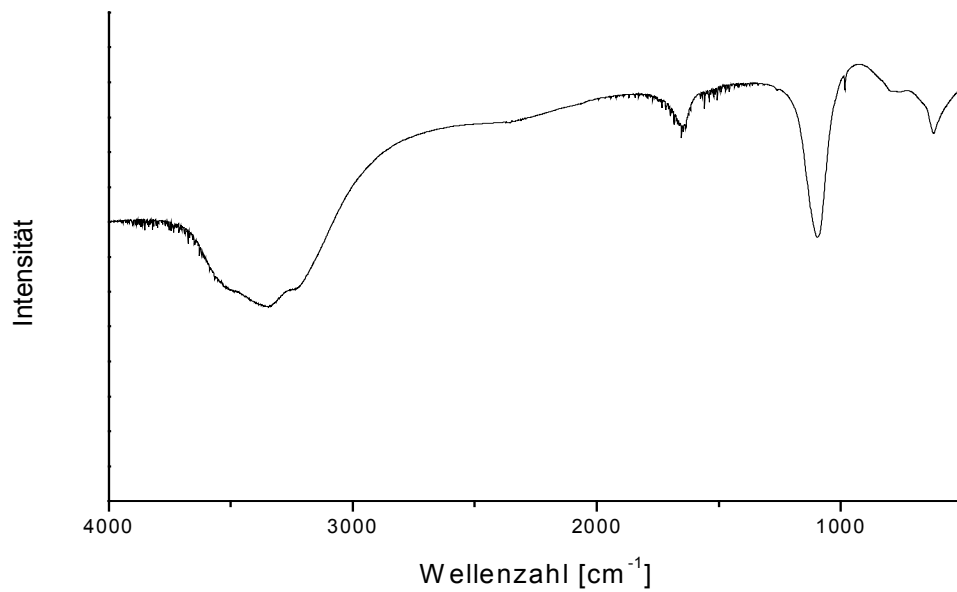
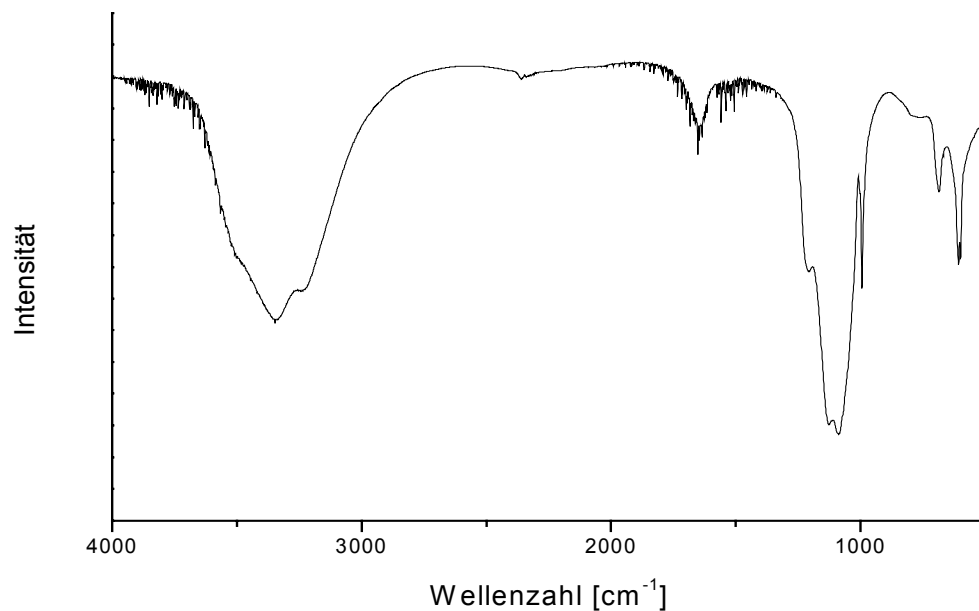


Abb. 3.3.3.7 IR-Spektrum der bei 650°C erhaltene Probe.



Das Infrarot-Spektrum des Edukts zeigt bei  $3350\text{ cm}^{-1}$  und  $1650\text{ cm}^{-1}$  die Valenz- und Deformationsschwingungen des Kristallwassers und bei  $1100\text{ cm}^{-1}$  und  $620\text{ cm}^{-1}$  die Valenz- und Deformationsschwingungen der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gruppe.

Das Infrarot-Spektrum der bei  $650^\circ\text{C}$  hergestellten Probe ( Abb. 3.3.3.7) zeigt bei  $1250\text{ cm}^{-1}$  die Deformationsschwingungen der OH-Gruppen (Hesse, Meier, Zeeh, 1995). Die Banden bei  $1120\text{ cm}^{-1}$  und  $600\text{ cm}^{-1}$  zeigen Valenz- bzw. Deformationsschwingungen der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gruppe (Socrates, 1980). Die Deformationsschwingungen des Wassers bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  können durch die Probenpräparation bedingt sein (KBr-Pressling).

Die Analyse (Seite 60) der Probe zeigt, dass Cobalt und Sulfat im Verhältnis von 1 zu 0.918 vorliegen. Das Sulfat ist also teilweise zersetzt. Da der OH-Gehalt unbekannt ist, reichen die Analysendaten nicht zur Aufstellung der Formel aus.

$\text{Co}_3\text{O}_4$  entstand bei  $800^\circ\text{C}$  und langsamem Erhitzen ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) im Kammerofen. Es konnte kubisch mit folgender Gitterkonstante indiziert werden (Abb. 3.3.3.5, Powder Diffraction File Nr. 42-1467, Anhang, Tab. 7c.6):

$$a = 8.077(1)\text{ \AA}$$

$$\text{Literaturwert: } a = 8.083\text{ \AA}$$

### 3.3.4 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ unter Argon

DTA/TG-Aufnahme, Aufheizrate  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  :

Abb. 3.3.4.1 DTA/TG-Aufnahme von Cobalt(II)-sulfathydrat unter Argon.

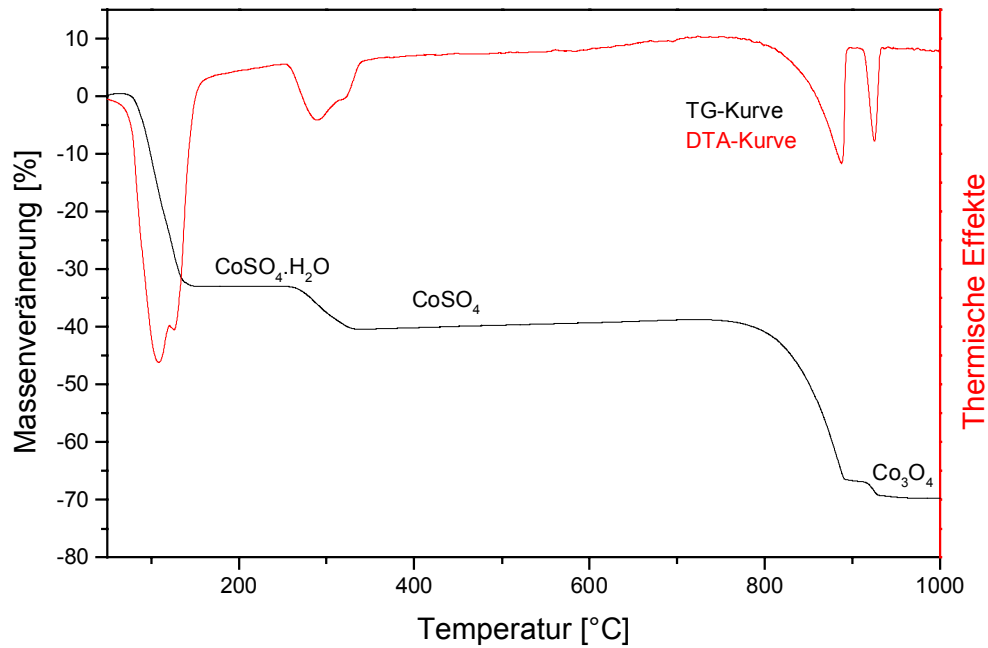


Tabelle 3.3.4.1 fasst die thermischen Effekte und Massenabnahmen beim Aufheizen des Cobalt-sulfathydrat unter Argon zusammen.

Tab. 3.3.4.1 Thermische Effekte und Massenverluste nach den DTA/TG-Aufnahmen von  $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  unter Argon zwischen  $50^\circ\text{C}$  und  $1100^\circ\text{C}$ .

DTA/TG				
Effekte	endotherm	endotherm	endotherm	endotherm
T(°C)	150	330	900	930
$\Sigma\Delta m$ (%)	33.0	40.4	66.7	69.7
Rückstand (%)	67.0	59.6	33.3	30.3
Rückstand berechnet (%)	65.2	58.4		30.3
Reaktionsprodukt	$\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CoSO}_4$	unbekannt, nicht $\text{Co}_2\text{O}_3$	$\text{Co}_3\text{O}_4$

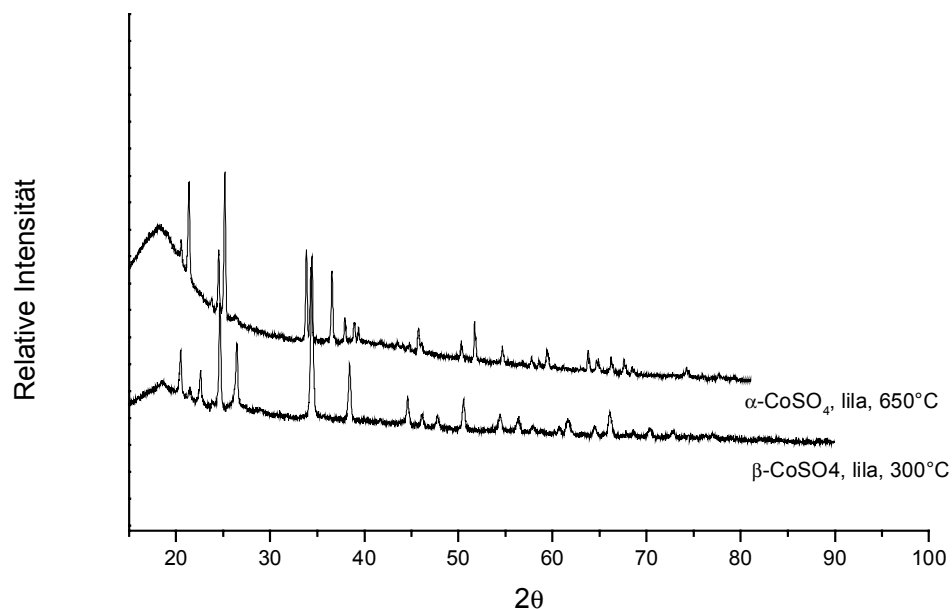
Das DTA/TG-Diagramm der Messung unter Argon entspricht der Messung, die an der Luft ausgeführt wurde (Abb. 3.3.2.1). Die Sulfatabspaltung beginnt ab  $800^\circ\text{C}$ . Bei Temperaturen bis  $800^\circ\text{C}$  ist eine scheinbare Gewichtszunahme zu beobachten, die wahrscheinlich durch einen Gerätefehler vorgetäuscht wurde.

Die Summe der Gewichtsverluste bis  $1000^\circ\text{C}$  ist 69.8%. Aufgrund der Bildung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  lässt sich ein Wassergehalt des eingesetzten Hydrats von 6.1 Mol berechnen.

### 3.3.5 Röntgenographische Untersuchung der Abbauprodukte von $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ unter Argon

Die Röntgenbeugungsaufnahme der im Rohrfen bei langsamer Zersetzung ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) ab  $300^\circ\text{C}$  unter trockenem Argon erhaltene Probe zeigt die Reflexe von  $\beta\text{-CoSO}_4$  (Abb. 3.3.5.1).

Abb. 3.3.5.1 Röntgenbeugungsdiagramm von  $\beta\text{-CoSO}_4$  und  $\alpha\text{-CoSO}_4$  (entstanden unter Argon).



Bei langsamem Tempern ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) im Rohrfen unter Argon entstand ab  $650^\circ\text{C}$   $\alpha\text{-CoSO}_4$  (Abb. 3.3.5.1), (Powder Diffraction File Nr. 46-0004, Anhang, Tab. 7c.5), das orthorhombisch mit folgenden Gitterkonstanten indiziert werden konnte:

$a = 8.609(1) \text{ \AA}$	Literaturwerte:	$a = 8.612 \text{ \AA}$	
$b = 6.703(1) \text{ \AA}$		$b = 6.750 \text{ \AA}$	
$c = 4.738(1) \text{ \AA}$		$c = 4.739 \text{ \AA}$	$Z = 4$

## 3.4 System Mangan Schwefel-Sauerstoff–(Wasser)

### 3.4.1 Literatur

In der Literatur sind die Hepta-, Penta-, Tetra- und Monohydrate des Mangansulfats beschrieben. So werden Mangan(II)-sulfat-Heptahydrat, das in der Natur als Mallardit vorkommt, von Krepelka und Rejha (1933) und Mangan(II)-sulfat-Pentahydrat von Brandes (1830) als stabile Phasen im System  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bezeichnet. Nambu und Mitarbeiter (1978) geben die kristallographischen Eigenschaften des Heptahydrats und Pentahydrats an. Das Tetrahydrat kommt in der Natur als rosafarbenes Mineral Liesit vor. Die kristallographischen Eigenschaften des Tetrahydrats wurden von Baur (1962) beschrieben. Die Verbindung lässt sich durch thermische Zersetzung höherer Hydrate darstellen.

Über die Darstellung des Mangansulfat-Monohydrats wurden unterschiedliche Angaben gemacht. So gibt Pistorius (1961) an, die Verbindung durch einstündiges Erhitzen des Tetrahydrats auf  $100^\circ\text{C}$  hergestellt zu haben. Nach Krepelka und Rejha (1933) geht Heptahydrat bei  $100^\circ\text{C}$  in das Monohydrat über. Brinkmann und Schmedding (1938) beobachteten bei  $130^\circ\text{C}$  bereits eine langsame Zersetzung des Monohydrats unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Abgabe.

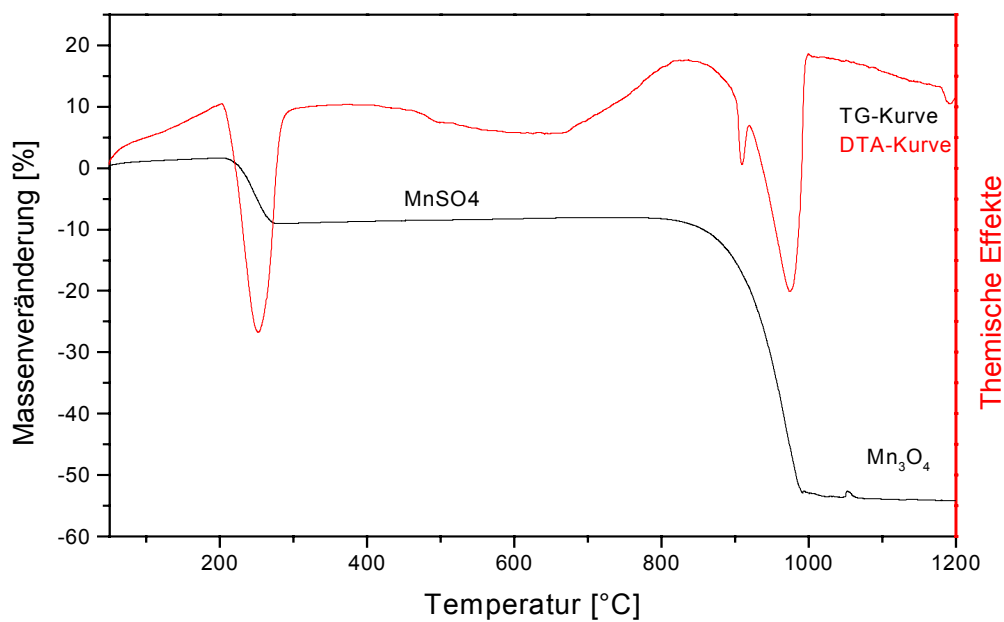
Über die Darstellung des wasserfreien Mangan(II)-sulfats werden ebenso unterschiedliche Angaben gemacht. Die Verbindung wird durch Trocknen der Hydrate bei höheren Temperaturen erhalten. Die Temperaturangaben in der Literatur schwanken zwischen  $180^\circ\text{C}$  und  $550^\circ\text{C}$ . Über die Zersetzungstemperatur des Mangansulfats sind ebenfalls unterschiedliche Angaben vorhanden. So beginnt die Zersetzung nach Friedrich (1912) bei  $700^\circ\text{C}$ ; Geisler und Kohlmeyer (1958) geben eine Zersetzungstemperatur von  $1000^\circ\text{C}$  an.



### 3.4.2 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ an der Luft.

DTA/TG-Aufnahme an Luft, Aufheizrate  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ :

Abb. 3.4.2.1 DTA/TG-Aufnahme des Mangan(II)-sulfathydrats.



Die endotherme Effekte sind mit Massenabnahmen auf der TG-Kurve verbunden und zeigen die Abspaltung von Wasser bzw. Schwefeltrioxid an. Eine Massenzunahme ist nicht zu beobachten.

Tab. 3.4.2.1 Thermische Effekte und Massenverlust von Mangansulfathydrat an der Luft .

DTA/TG		
Effekte	endotherm	endotherm
T(°C)	270	1000
$\Sigma\Delta m$ (%)	10.6	54.3
Rückstand (%)	89.4	45.7
Rückstand berechnet (%)	89.3	45.7
Reaktionsprodukt	MnSO <sub>4</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

Bei 270°C ist der erste endotherme Effekt zu beobachten. Die Probe gibt hier Wasser ab und liegt dann als MnSO<sub>4</sub> vor. Ab 400°C beobachtet man einen breiten endothermen Effekt ohne Gewichtsverlust. Die letzten endothermen Effekte sind mit einer Gewichtsabnahme von 43.7% auf der TG-Kurve verbunden und zeigen die SO<sub>3</sub>-Abspaltung an.

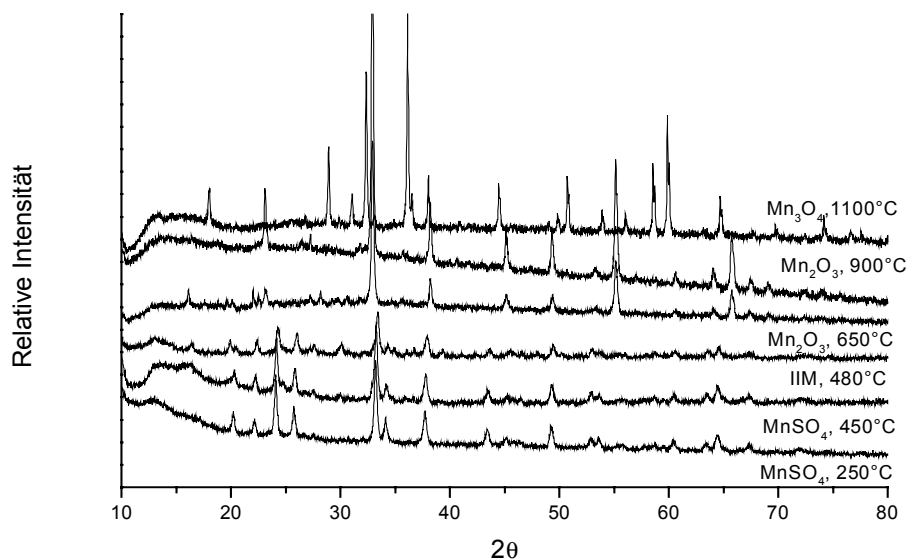
Die Summe der Gewichtsverluste bis 1000°C ist 54.3%. Aufgrund der Bildung von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> lässt sich aus diesem Gewichtsverlust ein Wassergehalt des eingesetzten Hydrats von 1 Mol berechnen.

### 3.4.3 Röntgenographische Untersuchung der Abbauprodukte von $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ an der Luft

Die langsame Zersetzung der Probe ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) im Kammerofen an der Luft zwischen  $200^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$  ergibt orthorhombisches  $\alpha$ -Mangan(II)-sulfat (Abb. 3.4.3.2, Powder Diffraction File Nr. 35-0751, Anhang, Tab. 7d.1) mit den Gitterkonstanten:

$a = 5.262(2) \text{ \AA}$	Literaturwerte:	$a = 5.265 \text{ \AA}$	
$b = 8.020(3) \text{ \AA}$		$b = 8.041 \text{ \AA}$	
$c = 6.846(2) \text{ \AA}$		$c = 6.844 \text{ \AA}$	$Z = 4$

Abb. 3.4.3.2 Röntgenbeugungsdiagramme der Zersetzungsprodukte von Mangan(II)-sulfatmonohydrat im Kammerofen.



Bei langsamer Zersetzung ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) im Kammerofen (Abb. 3.4.3.2) entstand bei  $480^\circ\text{C}$  eine neue Phase, genannt Phase IIIM. Vergleicht man ihr Röntgendiagramm

mit dem des Mangansulfats, so zeigt es einige zusätzliche Reflexe. Die restlichen Reflexe entsprechen mit geringen Verschiebungen den Reflexen des Mangansulfats. Das Diagramm lässt sich bei Verdoppelung zweier Gitterkonstanten ebenfalls orthorhombisch indizieren (Anhang Tab. 7d.2).

Phase IIm	MnSO <sub>4</sub>	
a = 10.528(2) Å	a = 5.265 Å	
b = 8.059(1) Å	b = 8.041 Å	
c = 13.720(2) Å	c = 6.844 Å	Z = 4

Diese Probe (Phase IIm, Abb 3.4.3.4) wurde mittels IR-Spektroskopie untersucht und das Spektrum mit dem Spektrum des Eduktes verglichen (Abb. 3.4.3.3).

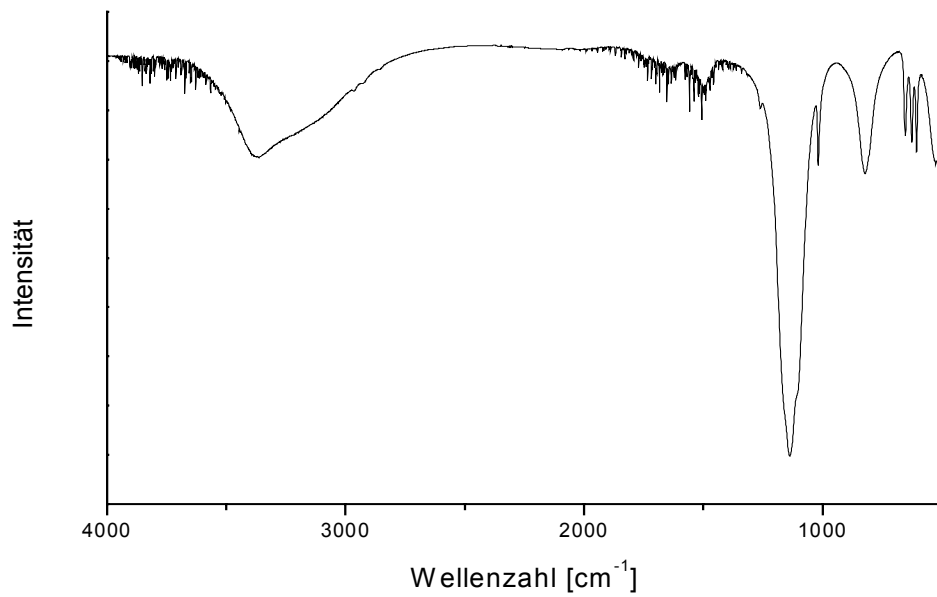
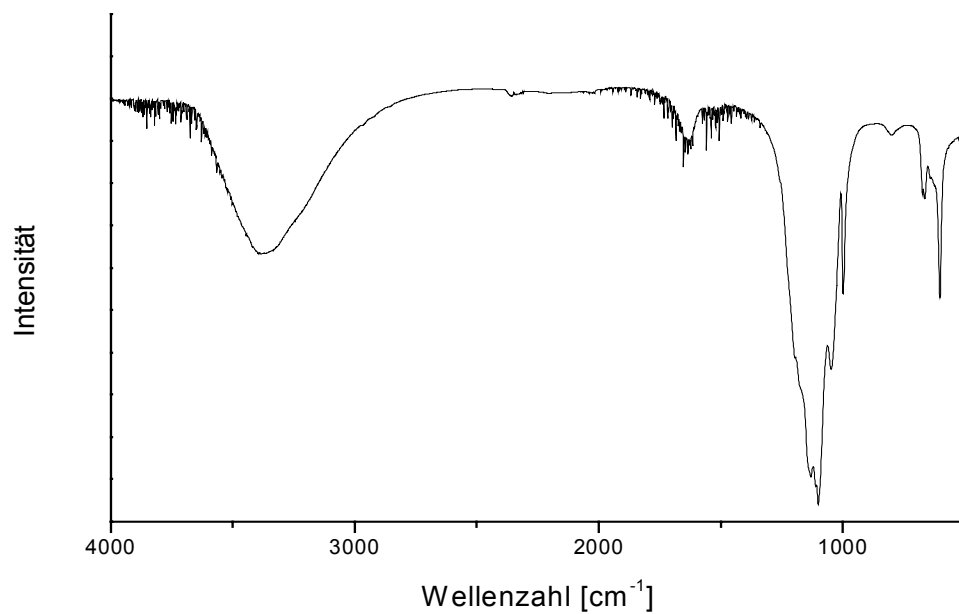
Abb. 3.4.3.3 IR-Spektrum von  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Abb. 3.4.3.4 IR-Spektrum der bei 480°C erhaltene Probe.



Das Infrarot-Spektrum des Edukts zeigt bei 3350  $\text{cm}^{-1}$  und 1650  $\text{cm}^{-1}$  die Valenz- und Deformationsschwingungen des Kristallwassers und bei 1100  $\text{cm}^{-1}$  und 620  $\text{cm}^{-1}$  die Valenz- und Deformationsschwingungen der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gruppe.

Das Infrarot-Spektrum der Probe, die bei 480°C entstand (Diagramm 3.4.3.6), zeigt 1250 cm<sup>-1</sup> zwei Peaks für Deformationsschwingungen der OH-Gruppen (Hesse, Meier, Zeeh, 1995). Die Banden bei 1120 cm<sup>-1</sup> und 600 cm<sup>-1</sup> entsprechen Valenz- bzw. Deformationsschwingungen der SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Gruppe (Socrates, 1980).

Aufgrund der beobachteten OH-Gruppen in IR-Spektrum kann die Zusammensetzung der Probe nicht angegeben werden.

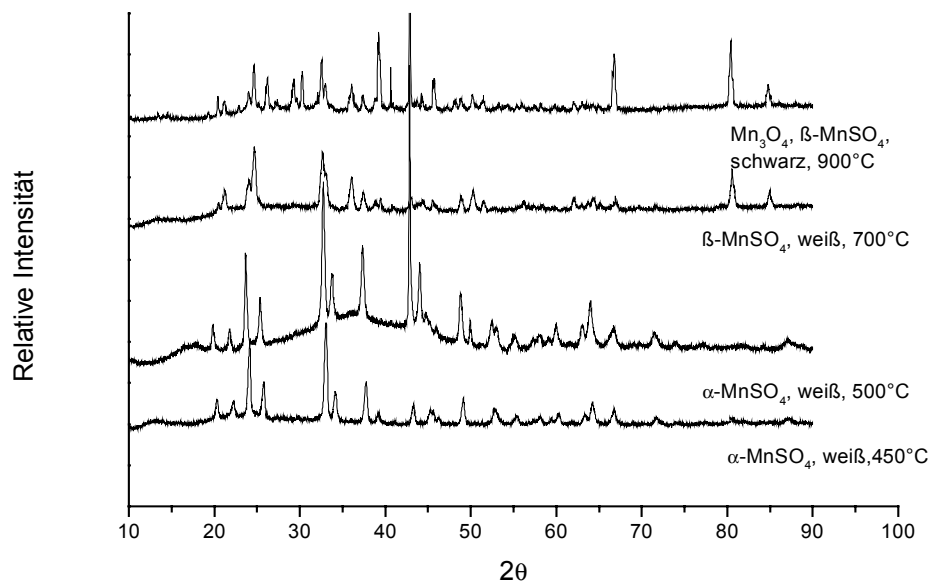
Bei Temperaturen über 650°C im Kammerofen (Abb. 3.4.3.2) und langsamer Zersetzung (1°C/min) entstand Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das nach Erhitzen auf 900°C als einzige Phase vorlag. Die Indizierung des Diagramms (Powder Diffraction File Nr. 31-0825, Anhang, Tab. 7d.3) ergab eine kubische Elementarzelle mit der Gitterkonstanten

a = 9.403(3) Å                      Literaturwert:      a = 9.411 Å              Z = 16.

Bei 1100°C und langsamer Zersetzung (1°C/min) entstand im Kammerofen Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Abb. 3.4.3.2, Powder Diffraction File Nr. 80-0382, Anhang, Tab. 7d.4), das sich tetragonal mit folgenden Gitterkonstanten indizieren ließ:

a = 5.763(1) Å                      Literaturwerte:      a = 5.765 Å  
c = 9.478(1) Å                      c = 9.442 Å              Z = 4

Abb. 3.4.3.5 Hochtemperatur-Röntgendiagramme (gemessen auf Siemens D 5000) der Zersetzungsprodukte des Mangansulfatmonohydrats (Temperaturbereich von 230°C bis 900°C) .



Während der Hochtemperatur-Röntgenbeugungsuntersuchung an der Luft entstand zwischen 250°C und 500°C  $\alpha$ -Mangan(II)-sulfat (Abb. 3.4.3.5, Anhang, Tab. 7d.1) .

Bei 700°C bildete sich orthorhombisches  $\beta$ -Mangansulfat (Powder Diffraction File Nr. 29-0898 Abb. 3.4.3.5, Tab. 7d.5)

mit den Gitterkonstanten:

Literaturwerte für Raumtemperatur:

$$a = 4.849(2) \text{ \AA}$$

$$a = 4.821 \text{ \AA}$$

$$b = 8.800(2) \text{ \AA}$$

$$b = 8.774 \text{ \AA}$$

$$c = 7.111(2) \text{ \AA}$$

$$c = 7.069 \text{ \AA}$$

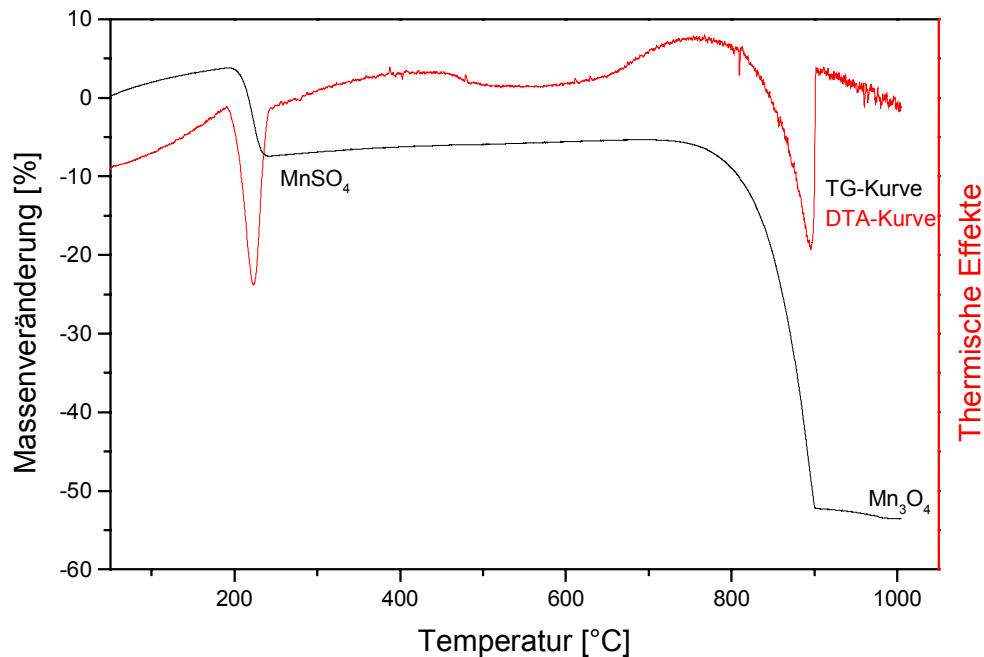
$$V_Z = 303.5 \text{ \AA}^3$$

$$V_Z = 299.0 \text{ \AA}^3$$

Bei 900°C lagen  $\beta$ -Mangansulfat und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nebeneinander vor (Abb. 3.4.3.5). Eine weitere Erhitzung war gerätebedingt nicht möglich ( $\text{SO}_3$ -Abspaltung bei hohen Temperaturen beschädigt das Diffraktometer) .

### 3.4.4 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ unter Argon.

Abb. 3.4.4.1 DTA/TG-Aufnahme von Mangan(II)-sulfathydrat,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , unter Argon.



Die DTA-Effekte sind endotherm und verbunden mit Massenabnahme. Zwischen  $400^\circ\text{C}$  und  $700^\circ\text{C}$  beobachtet man hier wie in Abb. 3.4.2.1 einen breiten endothermen Effekt ohne Gewichtsverlust.

Tabelle 3.4.4.1 gibt die thermischen Effekte der DTA/TG-Aufnahme von Mangansulfat-Monohydrat zwischen  $50^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$  an.



Tab. 3.4.4.1 Thermische Effekte des Mangansulfat-Monohydrats unter Argon im Temperaturbereich von 20°C bis 1300°C

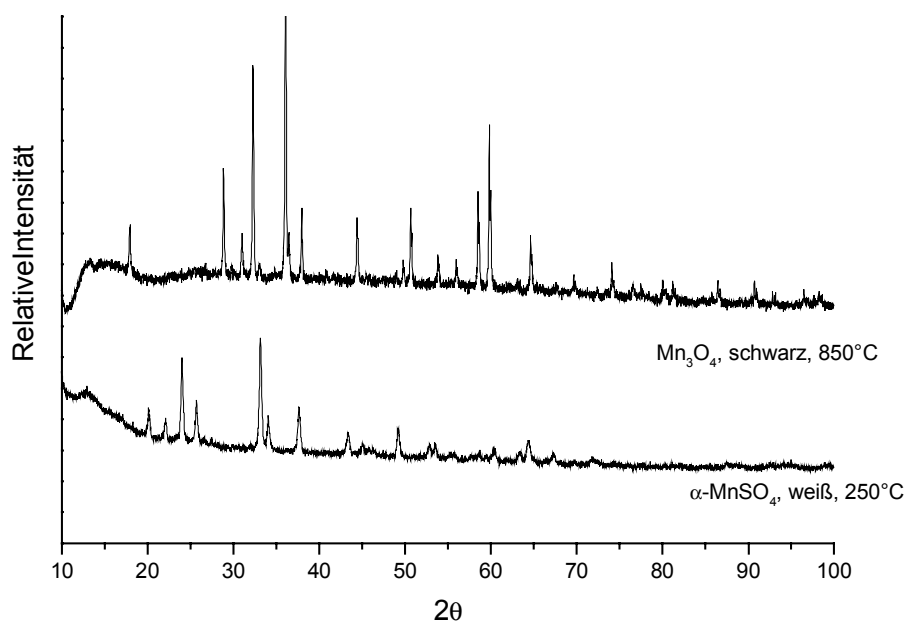
DTA/TG		
Effekte	endotherm	endotherm
T(°C)	240	900
$\Sigma\Delta m$ (%)	7.9	53.6
Rückstand (%)	92.1	46.4
Rückstand berechnet (%)	92.1	46.4
Reaktionsprodukt	MnSO <sub>4</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

Die Summe der Gewichtsverluste bis 1000°C beträgt 53.6%. Da sich Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bildete; lässt sich aus diesem Massenverlust ein Wassergehalt des eingesetzten Hydrats von 0.72 mol berechnen.

### 3.4.5 Röntgenographische Untersuchung der Abbauprodukte von $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ unter Argon.

Bei langsamer Zersetzung (Heizrate  $1^\circ\text{C}/\text{Min}$ ) unter Argon im Rohrfen entstand  $\alpha\text{-MnSO}_4$  (Abb. 3.4.3.4) bei  $250^\circ\text{C}$ . Diese Phase war bis  $650^\circ\text{C}$  beständig .

Abb. 3.4.3.4 Röntgenbeugungsdiagramme der Zersetzungsprodukte von  $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  unter Argon



Bei Temperaturen oberhalb von  $700^\circ\text{C}$  entstand  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  , das nach Erhitzen auf  $850^\circ\text{C}$  als einzige Phase vorlag.

Das bei  $900^\circ\text{C}$  an der Luft entstandene  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  bildete sich nicht unter Argon.

## 4. Diskussion

Die Untersuchung der thermischen Zersetzung von Metallsulfat-hydraten sollte neben einer möglichst vollständigen Beschreibung der Reaktionsabläufe Unklarheiten beseitigen, die die Entdeckung der Schwefelsäure und das älteste technische Verfahren ihrer Herstellung betreffen.

### 4.1 Kristalline Phasen bei der thermischen Zersetzung von Sulfaten:

Bei der Untersuchung der thermischen Zersetzung der Metallsulfat-hydrate zeigen die DTA/TG-Aufnahmen die Zersetzungstemperaturen an und geben durch die Gewichtsverluste Hinweise auf die Zusammensetzung der Zwischenprodukte. Diese können jedoch nur durch Röntgenbeugungs-Untersuchung und chemische Analyse eindeutig identifiziert werden. Dies wurde nur bei den Sulfaten versucht, die für die Gewinnung von Schwefelsäure von Bedeutung sind.

Insgesamt laufen die Zersetzungen unter verschiedenen Bedingungen z.T. sehr unterschiedlich ab. Dafür scheinen neben der Gasatmosphäre und der Aufheizgeschwindigkeit auch andere Faktoren von Bedeutung zu sein, wie das Tiegel- bzw. Trägermaterial bei der DTA/TG und der Röntgenbeugung.

### 4.1.1 Nickelsulfathydrat

Bei der thermischen Zersetzung von Nickel-sulfathydrat entstanden drei bekannte Phasen (Seite 19ff.):

Zusammensetzung	identifiziert durch	Literatur
$\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	DTA/TG	Pistorius, 1960
$\text{NiSO}_4$	DTA/TG	Dimaras, 1957
$\text{NiO}$	DTA/TG	McCarthy, 1991

### 4.1.2 Magnesiumsulfathydrat

Bei der thermischen Zersetzung von Magnesiumsulfathydrat entstanden folgende Phasen (Seite 21ff.):

Zusammensetzung	identifiziert durch	Literatur
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	DTA/TG	Leonhardt, Weiss, 1957
$\text{MgSO}_4$	DTA/TG	Renzeperis, Soldatos, 1958
$\text{Mg}_5\text{O}(\text{SO}_4)_4$	DTA/TG	diese Arbeit (S. 21)
$\text{MgO}$	DTA/TG	Freund, 1970

### 4.1.3 Zinksulfathydrat

Bei der thermischen Zersetzung von Zinksulfathydrat entstanden vier bekannte Phasen (S. 22ff.):

Zusammensetzung	identifiziert durch	Literatur
$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	DTA/TG	Wildner, Giester, 1991
$\text{ZnSO}_4$	DTA/TG	Gruehn, Spiess, 1979
$\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$	DTA/TG	Erdos, 1977
$\text{ZnO}$	DTA/TG	Swanson, Fuyat, 1953

#### 4.1. 4 Aluminiumsulfathydrat

Bei der thermischen Zersetzung von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  entstanden folgende Phasen:

Zusammensetzung	identifiziert durch	Literatur
$\text{Al}_8\text{O}_3(\text{SO}_4)_9?$	DTA/TG	diese Arbeit (S. 24)
$\text{Al}_5\text{O}_2(\text{SO}_4)_3?$	DTA/TG	diese Arbeit (S. 24)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	DTA/TG	Rooksby, 1951

Bei der Zersetzung der folgenden Sulfate, die für die Schwefelsäuregewinnung von Bedeutung waren, wurde versucht, die auftretenden festen Verbindungen durch Röntgenbeugung (XRD) zu identifizieren und z.T. ihre Zusammensetzung analytisch zu ermitteln.

#### 4.1. 5 Eisen(II)- sulfathydrat

Durch thermische Zersetzung des Eisen(II)-sulfathydrats bildeten sich folgende Phasen (Seite 28ff.):

Zusammensetzung	identifiziert durch	Literatur
$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	XRD	Baur, 1960
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	DTA/TG, XRD	Le Fur, Coing-Boyat, 1966
$\text{FeSO}_4$	DTA/TG, XRD	Pistorius, 1959
$\text{Fe(II)}_{(2-x)}\text{Fe(III)}_x(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_y$	XRD, IR	diese Arbeit (S. 38)
$\text{Fe}_{16}\text{O}_9(\text{SO}_4)_{15}$	XRD, IR	diese Arbeit (S. 39f.)
$\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)?$	DTA/TG	diese Arbeit (S.42 )
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	DTA/TG, XRD	Shirane et al., 1959

Einige schwache Röntgenreflexe deuten darauf hin, dass sich bei 430°C eine weitere Phase bildet, die nicht charakterisiert werden konnte (Phase IV, Seite 32). Für die Schwefelsäuregewinnung ist  $\text{Fe}_{16}\text{O}_9(\text{SO}_4)_{15}$  von besonderer Bedeutung da aus ihm bis 600°C alles  $\text{SO}_3$  vollständig abgespalten wird. Das von Keppeler und D'Ans (1908) bei 300°C im trockenen Luftstrom aus wasserfreiem  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$  erhaltene  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  liess sich bei der thermischen Zersetzung von Eisen(II)-sulfathydrat an der Luft nicht nachweisen.

Unter Luftausschluss bildet sich  $\text{Fe}_{16}\text{O}_9(\text{SO}_4)_{15}$  nicht. Die Oxidation des Eisens erfolgt bei der Bildung von  $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  durch  $\text{SO}_3$ , das in  $\text{SO}_2$  übergeht. Daher ist Luftzutritt für die technische Gewinnung von  $\text{SO}_3$  aus Eisenvitriol unerlässlich.

#### 4.1.6 Eisen(III)-sulfathydrat

Bei der thermischen Zersetzung von Eisen(III)-sulfathydrat entstanden folgende Phasen:

Zusammensetzung	identifiziert durch	Literatur
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	XRD	Christidis et al., 1983
$\text{Fe}_4\text{O}(\text{SO}_4)_5$ ?	DTA/TG, XRD	Walter-Lewy, Quemeneur, 1968
$\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{SO}_4)_7$ ?	DTA/TG	diese Arbeit (S. 45f)
$\text{Fe}_8\text{O}_3(\text{SO}_4)_9$ ?	DTA/TG	diese Arbeit (S. 45f)
$\text{Fe}_{10}\text{O}_9(\text{SO}_4)_6$	XRD, IR	diese Arbeit (S. 51)
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	DTA/TG, XRD	Shirane et al., 1959

Da bei der Zersetzung der Sulfathydrate von Cobalt und Mangan das Metall jeweils partiell zur dreiwertigen Stufe oxidiert wird, wurden diese Zersetzungen ebenfalls untersucht.

#### 4.1.7 Cobaltsulfathydrat

Aus Cobaltsulfathydrat entstanden bei der thermischen Zersetzung folgende Phasen:

Zusammensetzung	identifiziert durch	Literatur
$\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	DTA/TG, XRD	Le Fur, Coing-Boyat, 1966
$\beta\text{-CoSO}_4$	DTA/TG, XRD	NBS, 1963
$\alpha\text{-CoSO}_4$	DTA/TG, XRD	Hawthorne, 1993
unbekannt (Phase Vc)	XRD, IR	diese Arbeit, S. 60ff.
$\text{Co}_3\text{O}_4$	DTA/TG, XRD	Will et al., 1987

Die unbekannte Phase IVc enthält nach der IR-Untersuchung OH-Gruppen. Ihre Zusammensetzung konnte nicht ermittelt werden.

#### 4.1.8 Mangansulfathydrat

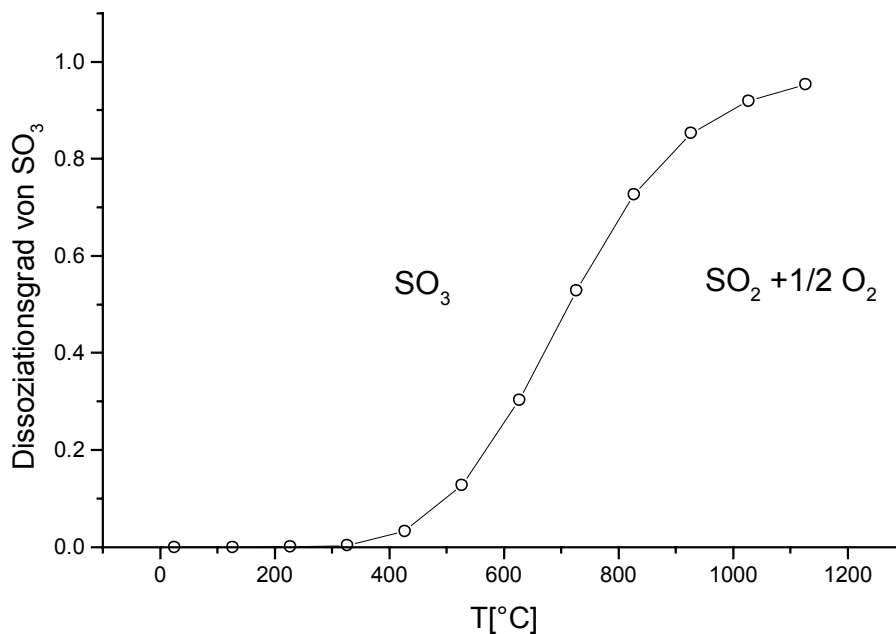
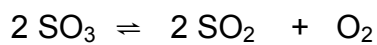
Bei der Zersetzung von Mangansulfathydrat bildeten sich folgende Phasen:

Zusammensetzung	identifiziert durch	Literatur
$\text{MnSO}_4$	DTA/TG, XRD	PDF File Nr. 35-0751
unbekannt (Phase IIIm)	XRD, IR	diese Arbeit, S. 69ff
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	XRD	Zachariasen, 1928
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	DTA/TG, XRD	Aminoff, 1926

Die unbekannte Phase IIIm enthält nach der IR-Untersuchung OH-Gruppen. Die Bildung von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  an der Luft wird in Literatur nicht erwähnt.

## 4.2 Zur Freisetzung von $\text{SO}_3$ bei der thermischen Zersetzung von Sulfaten:

Für die Gewinnung von Schwefelsäure ist die Freisetzung von nicht dissoziiertem  $\text{SO}_3$  erforderlich. Kubitza und Mittler (1998) berechneten den Dissoziationsgrad  $\alpha$  von  $\text{SO}_3$  für den Zerfall von Schwefeltrioxid in Schwefeldioxid und Sauerstoff in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 4.2.1):



Bei ca.  $700^\circ\text{C}$  ist  $\text{SO}_3$  zur Hälfte in  $\text{SO}_2$  und Sauerstoff zerfallen. Daher können bei der Zersetzung oberhalb dieser Temperatur nur geringe Anteile  $\text{SO}_3$  erhalten werden. Wegen dieser Lage des Gleichgewichts eignen sich nur Eisenvitriol und Eisen(III)-sulfat für die Gewinnung von Schwefelsäure. Die Zersetzungstemperaturen der



anderen Sulfate und insbesondere der Vitriole liegen so hoch, dass keine guten Ausbeuten an  $\text{SO}_3$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu erreichen sind (vgl. Tabelle 3.1.1, Seite 16). Das gilt auch für die Vitriole von Mangan und Cobalt, deren Metalle unter Luftzutritt teilweise zur dreiwertigen Stufe oxidiert werden. Aluminiumsulfat ist nach längerem Erhitzen auf  $500^\circ\text{C}$  bereits zu über 80% in Oxid und Schwefeltrioxid zerfallen, ähnlich wie Eisen(III)-sulfat. Während dieses aber schon nach Erhitzen auf  $600^\circ\text{C}$  vollständig in Oxid und  $\text{SO}_3$  zerfällt, sind dafür beim Aluminiumsulfat  $900^\circ\text{C}$  erforderlich. Alaune und Vitriole (ausser Eisenvitriol), die in früheren Rezepten für die Gewinnung von Schwefelsäure genannt werden, liefern sehr geringe Ausbeuten, die keinesfalls für die Gewinnung im Laboratorium oder gar im technischen Maßstab ausgereicht hätten.

### 4.3 Laborverfahren:

Da Eisenvitriol beim Erhitzen an der Luft zuerst Wasser, dann  $\text{SO}_3$  freisetzt, beziehen sich Vorschriften, Eisenvitriol zu erhitzen, auf Schwefelsäure. Die ältesten bekannten werden arabisch schreibenden Autoren des frühen Mittelalters, Imam Gafar al Sadiq (703?-765, Sezgin 1971, S.128ff.) und ar-Razi (865-925, Sezgin 1971, S. 275ff.) zugeschrieben. Die früheste Vorschrift ist zugleich die klarste, da „grüner Vitriol“ ohne Zusätze destilliert werden soll (vgl. Dittberner, 1971), während in anderen Fällen von Vitriol im Gemisch mit anderen Stoffen die Rede ist (Ruska, 1937). Sollte die Zuschreibung der Vorschriften zu den genannten Autoren unzutreffend sein, was damals durchaus üblich war, so sind die Texte doch zweifelsfrei im islamischen Bereich entstanden, aber erst nach 900 (vgl. Lockemann, 1950, S. 35f). In Europa wurde die Schwefelsäure erst um 1300 durch lateinische Schriften unter dem Namen Geber bekannt, die angeblich von dem arabischen Alchemisten Gabir ibn-Haiyan aus dem 8. Jahrhundert stammen. Darin wird die Destillation von Alaun,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , zur Darstellung von Schwefelsäure angegeben (vgl. Lockemann, 1950, S.47). Vincenz von Beauvais (Vincentius Bellovacensis) gibt an, dass Schwefelsäure aus Alaun oder Vitriol erhalten wird (ABC Geschichte der Chemie, 1989, S. 278). Bei Verwendung von Alaun können diese Verfahren nur schlechte Ausbeuten geliefert haben und wären für eine technische Anwendung kaum geeignet gewesen.

#### 4.4 Das frühe technische Verfahren:

Die technische Gewinnung von konzentrierter Schwefelsäure begann gegen Ende des 17. Jahrhunderts (ABC Geschichte der Chemie, 1989) erst im Harz, dann im Erzgebirge und im Vogtland. Die erste genauere Beschreibung stammt von Johann Christian Bernhardt (1755; vgl. Priesner, 1982). Danach wurde kupferhaltiger Eisenvitriol zunächst an der Luft teilentwässert und oxidiert und anschliessend in Galeerenöfen zersetzt. In diesen Öfen, die wahrscheinlich aus den alchemistischen Destillationsöfen für mehrere Apparaturen entwickelt worden sind, wurden 16 bzw. 24 Retorten, die jeweils 10-20 kg fassten, in Reihe angeordnet aufgeheizt. Je nach der vorgelegten Wassermengen wurde rauchende Schwefelsäure (Vitriolöl, eine Lösung von Dischwefelsäure in Schwefelsäure) oder feste Dischwefelsäure („chrySTALLINISCHES Vitriolöl“) erhalten.

#### 4.5 Das spätere technische Verfahren:

Dieses Verfahren wurde im Böhmen im ausgehenden 18. Jahrhundert entwickelt und bis 1900 betrieben. Die Heizung erfolgte nunmehr mit Kohle statt mit Holz. Statt des Vitriols, der im Harz oder im Erzgebirge in grossen Mengen anfiel, wurde „Vitriolstein“ eingesetzt.

Dieses wasserlösliche Gemisch von Sulfaten hauptsächlich des Eisens und Aluminiums entstand durch Verwittern von Pyrit- oder Markasit haltigen böhmischen Vitriol- bzw. Alaunschiefern, Auslaugen und Eindampfen der Lösung (Lunge, 1903). Die Anwesenheit von Aluminiumsulfat und der geringe Alkaligehalt des Vitriolsteines in den Analysen (S. 14) deuten darauf hin, dass der Alaun vor der Zersetzung abgetrennt wurde. Die Zersetzung erfolgte in z.T. sehr grossen Galeerenöfen mit mehreren hundert Retorten mit jeweils bis zu 1 kg Vitriolstein. Um beim Aufheizen

dessen vollständige Oxidation sicherzustellen, wurden die wassergefüllten Vorlagen erst beim Auftreten weisser Schwefelsäurenebel angekittet (Lunge, 1903).

Mit der hier vorgelegten Untersuchung werden die Besonderheiten des technischen Verfahrens verständlich. Nur Eisen(III)-Verbindungen und mit Einschränkung Aluminiumsulfat zersetzen sich bei hinreichend niedrigen Temperaturen, um eine gute Ausbeute an Schwefeltrioxid und damit Schwefelsäure zu ergeben. Die Analysen von Vitriolstein und Rückstand (Caput mortuum) zeigen Molverhältnisse Fe : Al von 7.97 bzw. 7.90. Daher war das Aluminiumsulfat für die Bildung der Schwefelsäure nur von untergeordneter Bedeutung. Die Anwesenheit anderer Vitriole setzte die Ausbeute herab und beeinträchtigte unter Umständen die Qualität des Eisenoxidrückstands (Colcothar, caput mortuum), wenn dieser als Pigment (Venetianischrot) genutzt wurde. Dem entspricht der sehr niedrige Kupfergehalt in der Analysen.

## 5 Zusammenfassung:

Die thermische Zersetzung von Vitriolen  $M^{II}SO_4 \cdot 7H_2O$  ( $M = Fe, Mn, Co, Ni, Zn$  und  $Mg$ ) und von anderen Sulfathydraten wurde untersucht, um zu klären, ob sie für die Entdeckung der Schwefelsäure und deren Gewinnung nach dem früher üblichen Verfahren der Vitriolbrennerei in Betracht kommen. Eisenvitriol wird beim Erhitzen entwässert, durch Luft oxidiert und zerfällt bei etwa  $550^\circ C$  in ein Eisen(III)-oxidsulfat der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $Fe_{16}O_9(SO_4)_{15}$ , aus dem bis  $650^\circ C$  alles Schwefeltrioxid abgespalten wird. Bei diesen Temperaturen zerfällt nur ein kleiner Teil des Schwefeltrioxids in Schwefeldioxid und Sauerstoff. Alle anderen Vitriole zersetzen sich erst bei  $800-850^\circ C$  vollständig, d.h. unter Bedingungen, unter denen überwiegend Schwefeldioxid gebildet wird. Die partielle Oxidation von Mangan und Cobalt, durch die  $Mn_3O_4$  bzw.  $Co_3O_4$  entstehen, findet ebenfalls bei  $600-700^\circ C$  statt. Die Zersetzung von Aluminium- und Eisen(III)-sulfat beginnt bei niedrigen Temperaturen und ist beim Eisen(III)-sulfat bei  $600-700^\circ C$  abgeschlossen. Aluminiumsulfat wird aber erst bei über  $800^\circ C$  vollständig zersetzt. Die Untersuchung der Zersetzungsreaktionen ließ verschiedene Zwischenprodukte erkennen, insbesondere Oxidsulfate, von denen einige – wie  $Fe_{16}O_9(SO_4)_{15}$  – näher charakterisiert wurden.

Die Schwefelsäure ist wahrscheinlich beim Erhitzen von Eisenvitriol entdeckt worden, der schon seit der Antike bekannt war. Mehrere Vorschriften zum Erhitzen von Eisenvitriol allein oder im Gemisch mit anderen Sulfaten sind aus der arabischen Alchemie des frühen Mittelalters bekannt. In Europa erscheinen solche Vorschriften im 13. Jahrhundert. Auch dem frühen technischen Verfahren seit dem 17. Jahrhundert lag die Zersetzung von Eisenvitriol unter Luftzutritt zu Grunde. Verunreinigungen durch andere Vitriole, insbesondere des Zinks und Mangans,

haben vermutlich die Ausbeute verringert. Das neuere technische Verfahren, das bis 1900 betrieben wurde, ging von „Vitriolstein“ aus. Dieses Gemisch von Eisen(III)- und Eisen(II)-sulfat mit wenig Aluminiumsulfat und sehr geringen Mengen anderer Sulfate wurde durch Auslaugen von Vitriol- bzw. Alaunschiefer gewonnen. Welche Eisenverbindungen es enthielt, ist nicht sicher. Ihre Zersetzung lief aber wahrscheinlich ähnlich ab wie die von Eisen(III)-sulfat. Auch bei diesem Verfahren war der Eisensulfatgehalt des Rohstoffes entscheidend für den Erfolg.

## 6 Literaturverzeichnis

ABC Geschichte der Chemie, Leipzig 1989

Agricola, G.: De re metalica Libri XII, Basel 1556, deutsch: Zwölf Bücher vom Berg- und Hüttenwesen. München 1977, S. 489ff.

Aminoff, G.: Z. Kristallogr. 64 (1926) 475, zitiert nach PDF 75-1560.

Basilus Valentinus (1711), zitiert nach Hollosy, E.: Staatsexamensarbeit, Frankfurt a. M. 2003.

Baur, W. H.: Die Kristallstruktur von  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Naturwissenschaften 47 (1960) 467-468.

Baur, W.: Acta Cryst. 15 (1962) 815-821, zitiert nach Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Mangan, Verbindungen. Berlin 1932, S.115.

Bernhardt, J. C.: Chymische Versuche und Erfahrungen aus Vitriole, Salpeter, Ofenruss, Quecksilber, Arsenik, Galbano, Myrrhen, der Peruvianer Fieberrinde und Fliegenschwämmen kräftige Arzneyen zu machen. Leipzig 1755.

Boyle, R: Chymista Scepticus, Rotterdam 1668, deutsch: Der skeptische Chemiker, Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften, Band 229, Leipzig 1929, S.45.

Brandes, R.: Ann. Physik Chem. 20 (1830) 556-590, zitiert nach Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Mangan, Verbindungen. Berlin 1932, S.109.

Brinkmann, G., Schmedding, W.: Die Bestimmung des Mangans als  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : Z. Anal. Chem. 114 (1938), 161-170.

Christidis, P. C et al. : Z. Kristallogr. 164 (1983) 219, zitiert nach PDF 75-1767.

D'Ans, J.: Das wasserfreie Ferrosulfat und seine Zersetzung bei höheren Temperaturen. Dissertation, T.H. Darmstadt 1905, S. 7.

Dimaras, P. I.: Acta Crystallogr. 10 (1957) 313-17, zitiert nach PDF 72-1195.

Dittberner, H.: Zur Geschichte der Kenntnis und Ordnung der Salze. Dissertation, Frankfurt a. M. 1971.

Erdos, E. : J. Appl .Crystallogr. 10 (1977) 72, zitiert nach PDF 31-1469

Fedoroff, B.: Ann. Chim. 16 (1941) 154-214, zitiert nach Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kobalt, Teil A, Ergänzungsband: Die Verbindungen des Kobalts, Berlin 1961, S. 641.

Fink, L.: Programm GONIO.PRG. Frankfurt a. M. 1990.

Freund, B.: Ber. Dtsch. Keram. Ges. 47 (1970) 739, zitiert nach PDF 30-0794.

Friedrich, K.: Über ein einfaches Verfahren zur ersten Orientierung beim Studium der thermischen Dissoziation und der Konstitution leicht zerlegbarer Mineralien. Zentralblatt für Mineralogie 174 (1912) 207-210.

Geisler, K., Kohlmeyer, E.: Über das thermische Verhalten von Manganverbindungen im Schmelzfluss gegenüber Alkali- und Eisenoxiden. Z. Anorg. Allgem. Chem. 297 (1958) 189-212.

Gerasimov, L.: Zurnal obshch. Chim. [russ.] 18 (1948) 1580-89, zitiert nach Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kobalt, Teil A, Ergänzungsband: Die Verbindungen des Kobalts, Berlin 1961, S. 631.

Gmelin, J. F.: Geschichte der Chemie, Göttingen 1797, Nachdruck Hildesheim Hildesheim 1965, Band I, S. 221, Fussnote h.



Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Eisen, Teil B, Die Verbindungen des Eisens. Berlin 1932, S.405ff.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kobalt, Teil A, Ergänzungsband: Die Verbindungen des Kobalts, Berlin 1961, S. 635ff.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Mangan, Verbindungen, Berlin 1932, S. 81ff.

Gruehn, Z, Spiess, M.: Z. Anorg. allg. Chem. 456 (1979) 222, zitiert nach PDF 32-1477.

Günther, E.: Dis Jena 1908 S. 20, zitiert nach Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Mangan, Verbindungen. Berlin 1932, S.105.

Habersack, A.: Schwefelsäuregewinnung aus Alaunen, Staatsexamensarbeit, Frankfurt a. M. 1997.

Hammel, F.: Compt. Rend. 202 (1936) 57-59, zitiert nach Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kobalt, Teil A, Ergänzungsband: Die Verbindungen des Kobalts. Berlin 1961, S. 628.

Hammel, F.: Ann. Chim. (1939) 247-358, zitiert nach Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kobalt, Teil A, Ergänzungsband: Die Verbindungen des Kobalts. Berlin 1961, S. 628.

Hawthorne, F.: Powder Diffraction 8 (1993) 54, zitiert nach PDF 46-0004.

Herroun, E. F.: The Magnetic Suseceptibilities of the double Sulfates of the Magnetic Metals: with a note on the increased suseptibility produced by heating Cobalt salt, Proceedings of the Physical Society 46 (1934) 872- 881.

Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B.: Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, 5. Auflage. Stuttgart, New York 1995.

Hocart, R., Serres, A.: Compt. Rend. 193 (1931) 1180-82 , zitiert nach Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kobalt, Teil A, Ergänzungsband: Die Verbindungen des Kobalts. Berlin 1961, S. 628.

Hofman, H. O., Wanjukow, W.: The decomposition of metallic sulfates at elevated temperatures in a current of dry air. Transactions of the American Institute of Mining Engineers 43 (1913) 529-530.

Jander, G., Blasius, E.: Lehrbuch der analytischen und präparativen Chemie. Stuttgart 1988.

Jander, G., Jahr, K. F.: Maßanalyse. Berlin, New York 1986.

Keppeler, G., D'Ans, J.: Die thermische Dissoziation der wasserfreien Eisensulfate. Z. Phys. Chem. 62 (1908) 89-93.

Keppeler, G.: Die thermische Dissoziation der wasserfreien Eisensulfate. Z. anorg. Chem. 15 (1908) 810-815.

Kleschev, D. G., Kellermann, L. A., Burmistrov, G.: Protonic Structure and Thermolysis of  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . J. Appl. Chem. 59 (1986) 820-824.

Krepelka, H. J., Rejha, B.: Collection Czech. Chem. Commun. 5 (1933) 65-75., zitiert nach Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Mangan, Verbindungen. Berlin 1932, S. 110.

Kubitza, U., Mittler, N.: Vitriole und Vitriolbrennerei. Zur Geschichte der frühen Schwefelsäuregewinnung. Staatsexamensarbeit, Frankfurt a. M. 1997.

Larsen, S., Glenn, M. L.: Some Minerals of the Melanterite and Chalcantite Groups with optical data on the hydrous sulfates of manganese and cobalt. Am. J. Sci. 50 (1920) 228-32.

Le Fur, Y., Coing-Boyat, J.: Compt. Rend. Seances Acad. Sci., Ser. C, 262 (1966) 632, zitiert nach PDF 74-1331, PDF 74-1330.

Leonhardt, J., Weiss, R.: Das Kristallgitter des Kieserits  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Naturwissenschaften 44 (1957) 338-339.

Lockemann, G.: Geschichte der Chemie in kurzgefasster Darstellung, Berlin 1950.

Lunge, G.: Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige, 3. Auflage, Braunschweig 1903, Band I, Kap. 11.

Martin, L.: Programm XRAYPOWD. Frankfurt a. M. 1980.

McCarthy, G.: North Dakota State Univ., Fargo, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991), PDF 47-1049.

Merck: Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex. Darmstadt 0. J.

Moles, E., Crespi, M.: Zur Kenntnis des Volumens des Wassers in Metallsalzhydraten. Z. Phys. Chem. 130 (1927) 337-341.

Müller, G.O.: Lehrbuch der angewandten Chemie, Band III. Leipzig 1987.

Nambu, M. et al.: Mineral. J. 9 (1978)28, zitiert nach PDF 31-0836

Naumann, C. F., Zirkel, F.: Elemente der Mineralogie, Leipzig 1907, S. 567ff.

NBS (National Bureau of Standards, USA), Monographie 1963, zitiert nach PDF.

PDF (Powder Diffraction File). Hrsg.: International Centre for Diffraction Data (ICDD), Newtown, U S A 2002.

Pistorius, C. W.: Indian J . Phys. 33 (1959) 363, zitiert nach PDF 17-0873.

Pistorius, C. W.: Bull. Soc. Chim: Belg. 69 (1960) 570, zitiert nach PDF 21-0974.

Pistorius, C. W.: Crystallographic Data for Manganese(II)-sulfate-monohydrate, Z. Anorg. Allgem. Chem. 307 (1961), 226-228.

Priesner, C.: Chemie in unserer Zeit 16 (1982) 149-159.

Renzeperis, Soldatos: Acta Crystallogr. 11 (1958) 686, zitiert nach PDF 12-0017.

Rooksby: X-ray Identifikation and Crystal structures of clay, (1951) S. 264, zitiert nach PDF 29-0063.

Ruska, J.: Al Razis Buch Geheimnis der Geheimnisse. Berlin 1937.

Scharizer, R.: Beiträge zur chemischen Konstitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate I. Z. Kristallogr. 30 (1899) 211-216

Schiffers, B.: Diss. Aachen T. H. 1938, S. 8, zitiert nach Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kobalt, Teil A, Ergänzungsband: Die Verbindungen des Kobalts. Berlin 1961, S. 634.

Schmieding, F.: Der Energieaufwand der technischen Schwefelsäureerzeugung: Ein Beitrag zur Energiegeschichte der chemischen Industrie. Dissertation, Frankfurt a. M. 1991.

Serres, A.: Ann. Physique 17 (1932) 5-95, zitiert nach Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kobalt, Teil A, Ergänzungsband: Die Verbindungen des Kobalts. Berlin 1961, S. 631.

Sezgin, F.: Geschichte des arabischen Schrifttums, Band IV, Leiden 1971.

Shirane, G. et al. : J. Phys. Chem. Solids, 10 (1959) 35, zitiert nach PDF 73-2234.

Simon, A., Knauer, H.: Z. Anorg. Chem. 242 (1939) 375-92, zitiert nach Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kobalt, Teil A, Ergänzungsband: Die Verbindungen des Kobalts. Berlin 1961, S. 638.

Socrates, G.: Infrared Characteristic Group Frequencies. New York 1980, S.139.

Spier, H.: Historischer Rammelsberg. Wieda (Harz) 1994.

Strübel, G., Zimmer, S. H.: Lexikon der Minerale. 2. Auflage, Stuttgart 1991, S.10.

Swanson, Fuyat: NBS, Circular 539 (1953) 2-25, zitiert nach PDF 05-0664.

Thorpe, T., Watts, J.: Specific Volume of Water of Crystallization. J. Am. Chem. Soc. (1880) 114-118.

Walter-Lewy, Quemeneur, E.: Etude de l'hydrolyse du sulfate ferrique de 25 à 200°C. Bull. Soc. Chim. Fr.(1968) 495-502.

Watts, J.I.: J. Am. Chem. Soc. 37 (1880) 113-118, zitiert nach Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kobalt, Teil A, Ergänzungsband: Die Verbindungen des Kobalts. Berlin 1961, S. 639.

Wildner, M., Giester, G.: A new Fe(II)-Fe(III)-sulfate, Synthesis and Crystal Structure. Z. Kristallogr. 196 (1991) 269-273.

Will, G. et al.: J. Appl. Chem. 20 (1987) 394, zitiert nach PDF 78-1969.

Zachariasen, W.H.: Skr. Nor. Vidensk.-Akad., Kl. 1: Mat. Naturvidensk. Kl. 1928, zitiert nach PDF 76-0150.

Zanko, A. a., Brodskij, A. E.: Acta Physicochim. URSS 8 (1938) 309, zitiert nach Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kobalt, Teil A, Ergänzungsband: Die Verbindungen des Kobalts. Berlin 1961, S. 641.

## 7 Anhang

Tabelle 7.1: Röntgendiagramm von  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Wellenlänge: 1.5406 Å

Nullpunktkorrektur:

 $\Delta\theta = 0.004 \pm 0.004$ 

Gitterkonstanten:

a in [Å] =  $5.966 \pm 0.001$ 

Symmetrie: monoklin

b in [Å] =  $13.605 \pm 0.002$ c in [Å] =  $7.968 \pm 0.001$  $\beta$  in [°] =  $90.461 \pm 0.006$ Volumen der Elementarzelle in [Å<sup>3</sup>] = 646.8

$d_{\text{korr}}$	$d_{\text{ber}}$	I (rel)	h	k	l
6.8621	6.8761	0.0	0	1	1
5.4664	5.4638	97.6	1	1	0
5.1752	5.1739	5.5	0	2	1
4.8800		3.0			
4.7588	4.7475	16.8	1	0	1
4.4884	4.4854	100.0	1	2	0
3.9838	3.9843	65.9	0	0	2
3.8258	3.9843	2.0	0	1	2
3.6096	3.6105	10.5	1	3	0
3.4434	3.4380	9.2	0	2	2
3.4034	3.4014	41.7	0	4	0
3.2818	3.2826	25.0	1	3	1
3.230	3.2306	37.9	1	1	-2
3.1248	3.1283	5.3	0	4	1
2.9872	2.9878	24.0	1	2	-2
2.9689	2.9699	18.7	1	2	2
2.9561	2.9549	24.0	1	4	0
2.9123	2.9138	7.5	2	1	0
2.7714	2.7732	9.9	1	4	-1
2.7312	2.7297	12.5	2	1	1
2.6799	2.6829	2.3	1	3	-2
2.6059	2.6070	4.5	0	1	3
2.5785	2.5784	34.0	2	2	1
2.4900	2.4922	1.0	2	3	0
2.4762	2.4758	7.2	1	5	0
2.4342	2.4339	23.8	1	0	-3

2.3974	2.3972	2.9	2	0	-2
	2.3958		1	1	-3
2.3791	2.3787	19.1	2	0	2
2.3622	2.3620	16.3	1	5	1
2.3418	2.3422	6.2	2	1	2
2.2926	2.2920	4.7	0	3	3
2.2674	2.2676	18.5	0	6	0
2.2458	2.2454	9.3	2	2	2
2.1810	2.1810	3.8	0	6	1
2.1569	2.1554	1.1	2	4	1
2.1462	2.1464	3.5	1	3	-3
2.1203	2.1193	6.1	2	3	-2
2.1068	2.1066	4.2	2	3	2
2.0500	2.0499	3.1	1	6	-1
1.9921	1.9922	3.4	0	0	4
1.9799	1.9793	2.4	1	4	-3
1.9723	1.9715	13.5	1	4	3
1.9481	1.9493	10.0	2	4	2
1.9254	1.9258	0.0	3	0	1
1.9089	1.9088	3.8	3	2	0
1.8974	1.8974	8.5	2	2	3
1.87557	1.8761	2.2	1	1	-4
1.8692	1.8691	2.5	1	6	2
1.8242	1.8248	3.3	1	2	-4
1.8111	1.8114	1.1	2	3	3
1.8003	1.8013	11.7	1	7	-1
1.7783	1.7783	1.0	3	3	-1
1.7732	1.7726	1.1	3	3	1
1.7594	1.7588	7.6	3	1	2
1.7272	1.7266	8.6	3	2	-2
1.7163	1.7163	1.3	3	2	2
1.6810	1.6807	2.0	3	4	-1
1.6762	1.6759	4.1	3	4	1
1.6603	1.6611	2.4	3	3	-2
1.6555	1.6549	1.8	1	4	-4
1.6512	1.6505	3.0	2	0	4
1.6376	1.6385	2.5	2	1	4
1.6081	1.6074	1.3	0	5	4
1.6034	1.6040	1.2	2	2	4
1.5984	1.5981	1.5	3	0	-3
1.5859	1.5858	1.0	3	0	3
1.5826	1.5829	2.5	0	1	5
1.5725	1.5727	1.6	3	4	2
1.5687	1.5686	0.8	0	7	3
1.5618	1.5612	1.6	2	3	-4
1.5556	1.5558	1.3	3	2	-3
1.5514	1.5517	2.0	0	2	5
1.5430	1.5428	1.0	1	0	-5
1.5363	1.5366	1.1	1	0	5
1.5266	1.5269	2.2	1	1	5
1.5158	1.5152	2.4	1	7	3
1.5111	1.5117	2.9	0	9	0

---

1.5066	1.5073	0.6	3	3	-3
1.4969	1.4969	0.9	3	3	3
1.4935	1.4939	1.0	2	4	-4
1.4901	1.4897	0.5	2	6	3
1.4859	1.4859	2.1	3	5	2
1.4821	1.4819	1.0	4	1	0
1.4657	1.4654	1.6	1	9	0
1.4598	1.4597	2.8	4	1	-1
1.4558	1.4555	3.7	4	1	1
1.4516	1.4517	3.2	2	8	1
1.4379	1.4373	0.9	3	4	3
1.4322	1.4323	1.6	0	8	3
1.4116	1.4112	0.0	2	5	4
1.3934	1.3936	0.7	2	1	5
1.2926	1.2927	1.9	1	1	-6
1.2890	1.2892	2.7	4	5	1
1.2756	1.2756	0.5	1	6	-5
1.2756	1.2759	1.1	2	9	2
1.2719	1.2721	1.0	1	6	5
1.2717	1.2714	1.6	1	2	6
1.2640	1.2636	1.0	2	7	-4



Anhang Tabelle 7.2 Röntgendiagramm von  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Wellenlänge: 1.5406 Å

Nullpunktkorrektur:

Delta- $\Theta$  =  $-0.081 \pm 0.005$ 

Symmetrie: monoklin

Gitterkonstanten:

a in [Å] =  $7.107 \pm 0.002$ b in [Å] =  $7.543 \pm 0.002$ c in [Å] =  $7.799 \pm 0.002$  $\beta$  in [°] =  $90.401 \pm 0.002$ Volumen der Elementarzelle in [Å<sup>3</sup>] = 418.1

$d_{\text{korrr}}$	$d_{\text{ber}}$	I (rel)	h	k	l
4.8667	4.8671	46.7	1	1	-1
4.8028	4.8029	25.0	1	1	0
3.7776	3.7767	11.8	0	2	0
3.4553	3.4562	100.0	1	1	-2
3.3857	3.3851	25.3	1	1	1
3.3007	3.3014	33.0	0	2	1
3.1148	3.1143	42.1	2	0	0
2.5856	2.5858	19.1	2	2	-1
2.5278	2.5269	43.8	1	0	2
2.4380	2.4391	1.4	1	1	-3
2.3962	2.3960	3.7	1	1	2
2.3319	2.3316	9.6	1	3	0
2.2400	2.2392	14.9	3	1	-2
2.1115	2.1115	6.3	1	3	-2
2.0828	2.0838	13.6	2	2	-3
2.0011	2.0018	15.9	3	1	0
1.9443	1.9442	9.6	2	0	-4
1.8406	1.8403	9.9	1	1	-4
1.7179	1.7180	6.3	3	1	1
1.6912	1.6916	16.4	2	2	2
1.6510	1.6512	1.6	0	4	2
1.6233	1.6235	9.0	2	4	-2
1.5979	1.5981	12.3	3	2	1
1.5124	1.5121	6.2	2	3	2
1.2788	1.2883	8.1	4	4	-2

Tabelle 7.3: Röntgendiagramm von  $\text{Fe}^{\text{II}}_{(2-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y$ 

Wellenlänge: 1.5406 Å

Nullpunktkorrektur:

Delta- $\Theta$  =  $-0.009 \pm 0.004$ 

Symmetrie : monoklin

Gitterkonstanten:

a in [Å] =  $9.802 \pm 0.001$ b in [Å] =  $7.162 \pm 0.001$ c in [Å] =  $8.142 \pm 0.001$  $\beta$  in [°] =  $92.925 \pm 0.007$ Volumen der Elementarzelle in [Å<sup>3</sup>] = 570.8

$d_{\text{korr}}$	$d_{\text{ber}}$	I (rel)	h	k	l
4.7884	4.7797	32.0	1	1	-1
3.6809	3.6811	1.4	2	1	-1
3.5804	3.5812	20.0	0	2	0
3.2755	3.2774	100.0	0	2	1
	3.2793		1	1	2
3.2137	3.2089	61.1	2	0	-2
3.1254	3.1273	15.6	1	2	-1
2.5773	2.5785	6.0	1	0	3
2.5677	2.5694	6.2	1	2	2
2.3873	2.3875	3.0	0	3	0
2.3118	2.3111	1.3	4	0	1
2.2911	2.2908	13.6	0	3	1
2.2377	2.2377	11.7	1	3	-1
2.0502	2.0509	11.3	4	0	2
	2.0498		3	1	-3
2.0043	2.0043	20.6	1	3	2
1.8363	1.8355	15.1	3	2	-3
1.7863	1.7860	2.6	2	1	4
1.7149	1.7149	4.4	3	1	-4
1.6960	1.6962	3.2	5	2	-1
1.6401	1.6396	10.3	2	2	4
	1.6411		2	2	1
1.6318	1.6315	8.8	6	0	0
1.6045	1.6045	7.1	4	0	-4
1.5960	1.5959	5.7	4	3	-2
1.5932	1.5932	5.3	3	3	-3
1.5883	1.5882	9.7	4	2	3
1.5573	1.5576	15.4	5	2	2
1.4540	1.4541	7.7	1	2	5
1.4371	1.4374	5.7	5	3	-2
1.4181	1.4178	3.6	2	4	3
	1.4174		1	5	0
1.3665	1.3666	6.1	7	0	1

---

1.2849	1.2847	11.1	2	4	4
1.2033	1.2034	11.8	5	1	5
1.1387	1.1387	10.7	8	2	1

Tabelle 7.4: Röntgendiagramm von  $\text{Fe}_{16}\text{O}_9(\text{SO}_4)_{15}$ 

Wellenlänge: 1.54056 Å

Symmetrie : triklin

Nullpunktkorrektur:

Delta- $\Theta$  =  $-0.006 \pm 0.002$ a in [Å] =  $6.123 \pm 0.001$ b in [Å] =  $5.484 \pm 0.001$ c in [Å] =  $11.983 \pm 0.002$  $\alpha$  in [°] =  $88.010 \pm 0.002$  $\beta$  in [°] =  $91.193 \pm 0.002$  $\gamma$  in [°] =  $99.097 \pm 0.001$ Volumen der Elementarzelle in [Å<sup>3</sup>] = 397.0

$d_{\text{korrr}}$	$d_{\text{ber}}$	I (rel)	h	k	l
6.0254	6.0251	49.7	1	0	0
5.4253	5.4248	4.0	-1	0	1
5.3416	5.3421	7.7	1	0	1
4.3734	4.3727	39.9	-1	1	0
4.1602	4.1609	24.3	-1	1	1
3.7394	3.7387	14.3	1	1	0
3.6017	3.6021	100.0	-1	1	2
3.2609	3.2610	9.8	0	1	3
3.1939	3.1939	13.0	1	1	2
3.0017	3.0022	39.9	-1	1	3
2.9176	2.9170	7.1	2	0	1
2.8923	2.8917	7.3	1	-1	3
2.7447	2.7451	39.9	1	1	3
2.6979	2.6985	33.9	-1	0	4
2.6279	2.6270	8.2	-1	2	0
2.5263	2.5259	19.6	2	-1	2
2.5150	2.5156	19.1	-1	1	4
2.4325	2.4319	14.6	0	-2	2
2.3875	2.3867	15.1	2	0	3
2.2693	2.2671	10.6	0	2	3
2.2071	2.2080	7.4	0	-2	3
2.1099	2.1101	7.7	2	0	4
2.0668	2.0660	4.8	1	-1	5
1.9971	1.9977	6.6	-1	-2	3
1.9572	1.9570	5.3	3	-1	1
1.9376	1.9381	5.3	1	-2	4
1.8747	1.8751	11.1	3	-1	2
1.8416	1.8406	11.6	-1	1	6
1.8030	1.8032	11.6	-1	2	5
1.7651	1.7648	5.3	0	-2	5
1.7086	1.7092	12.7	0	0	7
1.6972	1.6979	15.3	-3	2	2
1.6794	1.6794	7.4	-3	1	4
1.6078	1.6081	7.4	1	3	2
1.5805	1.5812	9.3	0	-2	6
1.5723	1.5719	12.7	-1	3	4
1.5287	1.5279	5.0	3	0	5
1.4836	1.4842	9.8	2	2	5
1.4543	1.4540	10.3	0	1	8
1.4379	1.4370	7.4	-3	2	5

---

1.3831	1.3831	6.6	-1	-1	8
1.3609	1.3615	4.8	4	1	2
1.3139	1.3141	7.1	-2	4	0
1.2508	1.2502	5.0	2	3	5
1.2286	1.2275	4.5	3	-3	5
1.1923	1.1980	5.0	3	0	8
1.1693	1.1693	2.6	1	-2	9
1.1372	1.1383	4.8	-5	-1	1
1.1033	1.1042	3.7	0	-4	6
1.0824	1.0831	2.9	-4	3	6
1.0557	1.0564	4.2	-3	4	6
1.0367	1.0367	3.4	1	4	7
1.0206	1.0202	3.4	3	-4	6

Tabelle 7. 5 :Röntgendiagramm von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Wellenlänge: 1.5406 Å

Nullpunktkorrektur:

Delta- $\Theta$  =  $-0.057 \pm 0.008$ 

Symmetrie : hexagonal

Gitterkonstanten:

a in [Å] =  $5.033 \pm 0.001$ c in [Å] =  $13.752 \pm 0.003$ Volumen der Elementarzelle in [Å<sup>3</sup>] = 301.7

$d_{\text{korr}}$	$d_{\text{ber}}$	I (rel)	h	k	l
3.6797	3.68164	37.0	0	1	2
2.6982	2.6994	100.0	1	0	4
2.5160	2.5167	72.6	1	1	0
2.2903	2.2920	8.0	0	0	6
2.2048	2.2061	30.4	1	1	3
1.8409	1.8408	58.2	0	2	4
1.6949	1.6946	57.1	1	1	6
1.5995	1.5991	18.7	1	0	8
1.4857	1.4858	25.5	2	1	4
1.4537	1.45300	24.6	3	0	0
1.3116	1.3115	23.4	1	0	10
1.2587	1.2584	10.9	2	2	0
1.1894	1.1895	12.7	2	1	8
1.1631	1.1630	30.9	2	0	10
1.1402	1.1405	14.0	3	1	4
1.1030	1.1030	12.5	2	2	6

Tabelle 7.6: Röntgenpulverdiagramm von Eisensulfats  $\text{FeSO}_4$ 

Wellenlänge: 1.5406 Å

Nullpunktkorrektur:

Delta- $\theta = -0.056 \pm 0.006$ 

Symmetrie: orthorhombisch

Gitterkonstanten:

a in [Å] =  $5.255 \pm 0.001$ b in [Å] =  $7.967 \pm 0.002$ c in [Å] =  $6.590 \pm 0.002$ Volumen der Elementarzelle in [Å<sup>3</sup>] = 275.9

$d_{\text{korrr}}$	$d_{\text{ber}}$	I (rel)	h	k	l
4.3593	4.3602	23.2	1	1	0
3.9622	3.9614	17.0	0	2	0
3.6316	3.6305	54.5	1	1	1
3.3951	3.3963	31.7	0	2	1
2.6209	3.6201	100.0	2	0	0
2.3632	3.3642	27.0	1	3	0
2.0484	2.0483	13.2	2	0	2
1.9878	1.9879	7.5	0	4	0
1.9198	1.9195	8.7	1	3	2
1.8219	1.8218	19.0	2	2	2
1.7013	1.7015	7.5	0	4	2
1.6462	1.6460	11.2	2	1	3
1.6006	1.6005	5.0	3	2	0
1.5401	1.5401	5.2	2	4	1
1.5159	1.5163	8.7	3	1	2
1.4600	1.4603	12.7	3	3	0
1.4278	1.4278	16.5	2	4	2
1.3508	1.3507	5.0	1	3	4

Tabelle 7b.1 : Röntgenpulverdiagramm von Phase IIb und Vergleich mit  $\text{Fe}_4\text{O}(\text{SO}_4)_5$  nach Walter-Lewy und Quemeneur

Wellenlänge : 1.5406 Å

Nullpunktkorrektur:

Delta- $\Theta$  =  $0.055 \pm 0.003$ 

Symmetrie: monoklin

Gitterkonstanten:

a in [Å] =  $14.876 \pm 0.002$ b in [Å] =  $9.793 \pm 0.001$ c in [Å] =  $9.842 \pm 0.001$  $\beta$  in [°] =  $100.804 \pm 0.006$ Volumen der Elementarzelle in [Å<sup>3</sup>] = 1408.4 $\text{Fe}_4\text{O}(\text{SO}_4)_5$ 

$d_{\text{korrr}}$	$d_{\text{ber}}$	I (rel)	h	k	l	d	I (rel)
6.6462	6.6454	4.6	1	1	-1		
6.5107	6.5109	7.0	2	0	-1		
5.9971	5.9968	18.7	1	1	1		
5.9202	5.9215	43.6	2	1	0	6.010	80
4.7615	4.7602	7.1	3	0	-1		
4.3692	4.3698	11.5	0	1	2		
4.3205	4.3218	33.8	1	2	-1	4.370	80
4.1255	4.1251	6.6	1	2	1		
4.0980	4.0991	11.9	2	2	0	4.130	20
4.0075	4.0074	8.3	1	1	2		
3.9310	3.9300	18.0	2	2	-1	3.980	10
3.8345	3.8352	1.1	3	0	-2	3.850	10
3.6745	3.6744	9.2	4	0	-1		
3.6384	3.6394	13.7	2	2	1		
3.5743	3.5742	100.0	3	1	-2	3.600	100
3.5008	3.5017	4.8	2	1	2		
3.2869	3.2852	6.4	0	3	0		
3.1666	3.1650	1.0	3	0	2		
3.0072	3.0075	4.9	1	3	1	2.997	60
2.9828	2.9837	2.0	2	2	2		
2.9467	2.9456	2.9	4	2	0		
2.7503	2.7491	7.4	5	0	-2	2.742	60
2.7360	2.7362	4.4	1	2	-3		
2.6930	2.6933	3.2	4	0	-3	2.681	40
2.6741	2.6744	0.8	2	1	3		
2.6503	2.6504	0.5	5	1	-2		
2.6231	2.6230	2.6	1	3	2		
2.4911	2.4915	0.9	3	3	-2		
2.4254	2.4257	4.0	1	4	0	2.423	20
2.4157	2.4149	3.1	3	1	0		
2.3952	2.3947	3.5	1	1	-4		
2.3737	2.3748	5.8	2	1	-4	2.382	40



2.3574	2.3574	1.4	0	1	4		
2.3218	2.3215	0.8	1	3	-3		
2.3055	2.3049	0.1	6	1	-2		
2.2965	2.2966	0.3	2	4	-1		
2.2763	2.2764	6.1	3	3	2	2.264	40
2.1691	2.1690	1.4	4	1	-4		
2.1502	2.1500	0.3	2	4	-2		
2.1236	2.1237	0.3	3	2	-4		
2.1034	2.1031	4.6	3	4	1	2.103	40
2.0542	2.0536	3.2	2	4	2	1.996	20
1.9951	1.9955	2.2	5	0	3		
1.9826	1.9821	2.0	3	3	3		
1.9502	1.9509	2.2	0	3	4	1.950	20
1.9269	1.9270	2.8	7	2	0	1.928	20
1.8739	1.8733	7.1	6	1	-4	1.865	40
1.8654	1.8659	2.9	8	0	-1		
1.8482	1.8481	0.8	5	2	3		
1.8438	1.8433	0.4	1	1	5		
1.8338	1.8335	0.7	4	1	4		
1.7993	1.7994	7.6	6	3	-3	1.796	40
1.7647	1.7646	2.2	6	1	3	1.763	40
1.7319	1.7315	1.1	6	4	0		
1.7125	1.7132	5.6	8	1	-3	1.707	40
1.7039	1.7030	4.9	6	4	-2	1.676	20
1.6773	1.6770	1.7	4	5	-2		
1.6434	1.6434	0.2	2	0	-6		
1.6257	1.6253	0.5	1	6	0		
1.6093	1.6097	2.5	1	6	-1	1.608	20
1.5862	1.5871	0.1	2	6	-1		
1.5736	1.5735	6.6	4	1	5	1.577	20
1.5612	1.5612	5.3	3	4	4	1.560	20
1.5387	1.5398	1.2	9	1	1		
1.5329	1.5321	2.9	8	2	-4		
1.5014	1.5012	1.3	9	2	-3		
1.4753	1.4750	4.2	5	1	5		
1.4564	1.4569	1.6	9	3	0		
1.4386	1.4384	4.6	3	1	6		
1.4115	1.4112	0.3	6	5	2		
1.3950	1.3933	0.5	10	1	1		
1.3903	1.3902	6.6	7	5	1		
1.3815	1.3815	2.2	6	1	5		
1.3752	1.3751	0.3	7	5	-3		
1.3618	1.3619	2.5	9	4	-2		
1.3518	1.3512	1.5	4	5	4		
1.3169	1.3164	1.6	5	5	-5		
1.3130	1.3132	0.7	5	0	6		
1.3074	1.3079	1.4	7	5	-4		
1.2572	1.2577	0.2	1	5	-6		
1.2518	1.2517	4.4	3	5	-6		
1.2357	1.2358	0.2	4	5	-6		
1.2267	1.2274	0.9	1	5	6		

Tabelle 7b.2: Röntgenpulverdiagramm von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 

Wellenlänge: 1.5406 Å

Nullpunktkorrektur:

Delta- $\Theta$  =  $0.006 \pm 0.006$ 

Symmetrie: hexagonal

Gitterkonstanten:

a in [Å] =  $8.225 \pm 0.002$ c in [Å] =  $22.068 \pm 0.005$ Volumen der Elementarzelle in [Å<sup>3</sup>] = 1293.0

dkorr	dber	I (rel)	h	k	l
5.9675	5.9846	43.3	0	1	2
4.3568	4.3618	39.6	1	0	4
4.1162	6.1126	29.7	1	1	0
3.6794	3.6780	5.9	0	0	6
3.5836	3.5897	100.0	1	1	3
2.9896	2.9923	35.5	0	2	4
2.7409	2.7416	39.1	1	1	6
2.6689	2.6725	9.3	2	1	1
2.4179	2.4196	6.9	2	1	4
2.3724	2.3744	11.0	3	0	0
2.2981	2.2985	1.1	2	1	5
2.2906	2.2909	0.8	1	1	8
2.2589	2.2596	8.8	3	0	3
2.1808	2.1809	1.3	2	0	8
2.1081	2.1080	5.4	1	0	10
2.0479	2.0474	1.9	2	2	1
1.9960	1.9949	7.7	3	0	6
1.9818	1.9804	1.5	2	2	3
1.9764	1.9756	0.7	3	1	0
1.9664	1.9678	0.5	3	1	1
1.9435	1.9447	3.0	3	1	2
1.9262	1.9268	4.9	2	1	8
1.8645	1.8639	5.4	2	0	10
1.8595	1.8600	3.3	3	1	4
1.8391	1.8390	1.5	0	0	12
1.7959	1.7949	8.7	2	2	6
1.7592	1.7581	2.1	4	0	2
1.7074	1.7067	8.1	2	1	10
1.6983	1.6976	3.5	0	0	13
1.6748	1.6741	1.5	3	1	7
1.6070	1.6062	2.8	3	1	8
1.5759	1.5756	1.9	2	2	9
1.5665	1.5669	6.6	3	2	4
1.5545	1.5544	6.1	4	1	0
1.4968	1.4962	1.3	4	1	4
1.4721	1.4719	5.5	1	1	14
1.4541	1.4539	1.7	3	0	12

---

1.4411	1.4409	1.0	4	0	9
1.4312	1.4318	1.7	4	1	6
1.3861	1.3859	3.9	4	0	10
1.3706	1.3708	2.6	2	2	12
1.3602	1.3603	2.2	2	1	14
1.2463	1.2463	2.7	5	1	14
1.2283	1.2287	3.2	4	0	13

Tabelle 7b.3: Röntgenpulverdiagramm von  $\text{Fe}_{10}\text{O}_9(\text{SO}_4)_6$ 

Wellenlänge : 1.5406 Å

Nullpunktkorrektur:

Delta- $\Theta$  =  $-0.010 \pm 0.006$ 

Symmetrie : monoklin

Gitterkonstanten:

a in [Å] =  $9.466 \pm 0.002$ b in [Å] =  $10.356 \pm 0.003$ c in [Å] =  $7.983 \pm 0.002$  $\beta$  in [°] =  $91.72 \pm 0.01$ Volumen der Elementarzelle in [Å<sup>3</sup>] = 782.2

dkorr	dber	I (rel)	h	k	l
5.3088	5.3147	22.9	1	1	-1
4.1260	4.1242	11.4	2	0	-1
3.7147	3.7166	13.8	1	0	-2
3.4327	3.4318	3.1	1	1	2
3.2432	3.2428	23.0	1	3	0
3.1708	3.1682	100.0	0	3	1
2.9966	2.9935	0.3	1	3	1
2.9739	2.9763	1.4	1	2	2
2.6930	2.6935	22.0	3	2	0
2.5111	2.5112	14.2	3	0	-2
2.3474	2.3489	7.0	2	0	-3
2.3296	2.3284	3.7	3	3	0
2.2912	2.2907	5.5	2	1	-3
2.2497	2.2495	7.4	4	0	1
2.2048	2.2063	3.1	3	2	2
2.1911	2.1927	1.0	2	4	-1
2.1702	2.1718	1.8	0	4	2
2.0655	2.0670	8.1	1	3	-3
1.8694	1.8687	4.4	3	2	3
1.8410	1.8408	8.8	2	5	1
1.8366	1.8363	17.3	1	2	-4
1.7768	1.7773	0.7	5	2	0
1.7682	1.7682	0.7	4	1	-3
1.7509		1.0			
1.6982	1.6980	7.8	4	4	1
1.6904	1.6902	4.8	5	0	2
1.6428	1.6424	1.5	3	1	4
1.6230	1.6232	5.9	3	2	-4
1.6055	1.6053	4.6	1	5	3
1.5983	1.5978	6.3	3	5	-2
1.5859	1.5857	12.1	2	6	1
1.5267	1.5262	2.8	2	0	-5
1.4834	1.4831	4.4	2	1	5

---

1.4515	1.4517	2.7	6	0	2
1.4187	1.4185	2.6	6	3	-1
1.2630	1.2632	1.7	5	6	-1
1.2606	1.2609	1.0	2	1	6

Tabelle 7c.1: Röntgendiagramm von  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Nullpunktkorrektur:

 $\Delta\theta = -0.010 \pm 0.006$ 

Wellenlänge: 1.5406 Å

Symmetrie : monoklin

Gitterkonstanten:

a in [Å] =  $9.997 \pm 0.002$ b in [Å] =  $7.202 \pm 0.002$ c in [Å] =  $24.259 \pm 0.005$  $\beta$  in [°] =  $98.32 \pm 0.01$ Volumen der Elementarzelle in [Å<sup>3</sup>] = 1728.2

$d_{\text{korr}}$	$d_{\text{ber}}$	I (rel)	h	k	l
5.9880	6.0010	3.0	0	0	4
5.8108	5.8222	12.5	1	1	0
5.5487	5.5508	1.9	1	1	1
5.4285	5.4229	15.8	1	1	-2
5.0772	5.0714	19.7	1	1	2
4.9471	4.9458	22.6	2	0	0
4.8324	4.8255	14.5	-2	0	2
4.5246	4.5278	4.5	1	1	3
4.3672	4.3689	100.0	-1	1	4
4.1224	4.1206	13.7	-2	0	4
4.0075	4.0113	60.6	1	1	4
3.8704	3.8693	5.0	-1	1	5
3.6033	3.6009	14.6	0	2	0
3.5712	3.5713	16.2	2	0	4
3.4469	3.4490	8.9	0	2	2
3.3575	3.3571	4.5	-2	0	6
3.1728	3.1734	7.1	1	1	6
3.0050	3.0030	16.3	3	1	-2
2.9087	2.9112	45.3	2	0	6
	2.9111		2	2	0
2.8841	2.8859	11.6	2	2	-2
2.8345	2.8353	2.6	3	1	-4
2.7755	32.2666	9.0	2	2	2
2.7461	2.7478	4.2	2	0	-8
2.7101	2.7115	2.1	2	2	-4
2.6730	2.6743	10.1	1	0	-9
2.5784	2.5791	8.7	1	1	8
2.5016	2.5011	5.8	0	1	9
2.4158	2.4150	3.5	2	0	8
2.3050	2.3051	6.2	0	2	8
2.2166	2.2172	1.6	2	0	9
2.2016	2.1999	3.3	1	3	-4
2.1866	2.1857	3.2	2	1	-10
2.1558	2.1554	3.4	1	1	10

---

2.0685	2.0686	2.7	4	1	-7
2.0463	2.0463	4.7	2	0	10
2.0073	2.0071	7.5	3	1	-10
1.9713	1.9713	3.6	4	2	2
1.9265	1.9262	4.6	5	1	-2
1.9091	1.9085	4.6	4	1	6
1.8770	1.8776	2.9	1	2	-11
1.8669	1.8662	9.6	0	2	11
1.8589	1.8588	4.2	5	0	3
1.8436	1.8441	5.2	1	1	12
1.8053	1.8049	5.5	1	1	-13
1.7690	1.7695	6.6	1	0	13
1.7544	1.7543	6.7	3	3	-7
1.7267	1.7270	1.9	1	3	9
1.7217	1.7218	1.5	4	2	-9
1.7006	1.7012	3.8	5	2	-5
1.6816	1.6818	2.8	2	4	1

Tabelle 7c.2: Hochtemperatur-Röntgendiagramm von  $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Nullpunktkorrektur:

$$\Delta\theta = -0.056 \pm 0.007$$

Wellenlänge: 1.5406 Å

Symmetrie: monoklin

Gitterkonstanten:

$$a \text{ in } [\text{Å}] = 5.957 \pm 0.003$$

$$b \text{ in } [\text{Å}] = 13.589 \pm 0.005$$

$$c \text{ in } [\text{Å}] = 7.917 \pm 0.005$$

$$\beta \text{ in } [^\circ] = 90.53 \pm 0.03$$

Volumen der Elementarzelle in  $[\text{Å}^3] = 641.0$ 

$d_{\text{korr}}$	$d_{\text{ber}}$	I (rel)	h	k	l
6.8385	6.8411	21.7	0	1	1
5.4626	5.4662	85.8	1	1	0
5.1573	5.1563	8.9	0	2	1
4.7381	4.7394	19.3	1	0	1
4.4782	4.4750	100.0	1	1	1
3.9577	3.9587	56.5	0	0	2
3.6082	3.6059	9.3	1	3	0
3.3955	3.3974	39.0	0	4	0
3.2754	3.2747	14.9	1	3	1
3.2163	3.2171	28.6	1	1	-2
2.9789	2.9809	17.9	0	3	2
2.9481	2.9513	33.6	1	4	0
2.7710	2.7695	15.1	1	4	-1
2.7191	2.7180	7.6	0	5	0
2.5726	2.5726	19.1	2	2	1
2.4219	2.4213	11.3	1	0	-3
2.3542	2.3546	13.0	2	1	-2
1.7965	1.7965	11.7	1	7	1



Tabelle 7c.3: Hochtemperatur-Röntgendiagramm von  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Nullpunktkorrektur:

$$\Delta\theta = -0.004 \pm 0.007$$

Wellenlänge: 1.5406 Å

Symmetrie: monoklin

Gitterkonstanten:

$$a \text{ in } [\text{Å}] = 7.006 \pm 0.002$$

$$b \text{ in } [\text{Å}] = 7.518 \pm 0.003$$

$$c \text{ in } [\text{Å}] = 7.450 \pm 0.002$$

$$\beta \text{ in } [^\circ] = 116.36 \pm 0.03$$

Volumen der Elementarzelle in  $[\text{Å}^3] = 351.6$ 

$d_{\text{kor}}^{\text{r}}$	$d_{\text{ber}}$	I (rel)	h	k	l
4.8204	4.8185	26.6	1	1	0
4.7409	4.7501	21.9	-1	1	1
3.7567	3.7590	5.8	0	2	0
3.3998	3.3962	100.0	1	1	1
3.3250	3.3252	15.2	-1	1	2
3.2744	3.2754	14.0	0	2	1
3.1359	3.1387	7.3	2	0	0
3.0660	3.0642	28.9	2	0	-2
2.5619	2.5621	13.9	-2	2	1
2.4961	2.4959	28.8	0	2	2
2.2104	2.2089	4.7	3	1	-1
2.0916	2.0925	6.9	3	0	0
2.0540	2.0537	12.1	2	2	1
1.6983	1.6981	4.5	2	2	2
1.6688	1.6690	7.6	0	0	4
1.6125	1.6125	10.4	2	4	0
1.5869	1.5870	6.0	4	2	-2

Tabelle 7c.4: Hochtemperatur-Röntgendiagramm von  $\beta$ -CoSO<sub>4</sub>.

Nullpunktkorrektur:

$$\Delta\theta = -0.014 \pm 0.006$$

Wellenlänge: 1.5406 Å

Symmetrie: orthorhombisch

Gitterkonstanten:

$$a \text{ in } [\text{Å}] = 6.558 \pm 0.002$$

$$b \text{ in } [\text{Å}] = 7.870 \pm 0.002$$

$$c \text{ in } [\text{Å}] = 5.202 \pm 0.001$$

Volumen der Elementarzelle in [Å<sup>3</sup>] = 268.5

$d_{\text{korr}}$	$d_{\text{ber}}$	I (rel)	h	k	l
4.3416	4.3395	20.0	0	1	1
3.9358	3.9351	13.7	0	2	0
3.6198	3.6189	51.0	1	1	1
3.3712	3.3743	25.2	1	2	0
2.6151	2.6161	100.0	2	1	1
2.3430	2.3424	32.6	0	3	1
2.0382	2.0377	11.2	2	0	2
1.9066	1.9060	4.0	2	3	1
1.8093	1.8095	15.0	2	2	2
1.6870	1.6871	11.1	2	4	0
1.6392	1.6395	8.2	1	1	3
1.5133	1.5134	2.3	4	2	0
1.5064	1.5066	8.4	0	5	1
1.4156	1.4151	15.3	2	4	2

Tabelle 7c.5: Röntgendiagramm von  $\alpha$ -CoSO<sub>4</sub>.

Nullpunktkorrektur:

Delta- $\Theta$  =  $-0.008 \pm 0.005$ 

Wellenlänge : 1.5406 Å

Symmetrie : orthorhombisch

Gitterkonstanten:

a in [Å] =  $8.609 \pm 0.001$ b in [Å] =  $6.703 \pm 0.001$ c in [Å] =  $4.738 \pm 0.001$ Volumen der Elementarzelle in [Å<sup>3</sup>] = 273.4

$\alpha$ -Cobaltsulfat						Phase Vc ähnlich wie $\alpha$ -Cobaltsulfat, abweichende Intensitäten			
dkorr	dber	I (rel)	h	k	l	dkorr	dber	I (rel)	
4.3091	4.3048	12.6	2	0	0	4.3003	4.2982	20.0	
4.1497	4.1510	68.0	1	0	1	4.1459	4.1439	39.8	
3.7244		6.0							
3.6214	3.6222	40.31	2	1	0	3.6183	3.6223	51.2	
3.5278	3.5292	100.0	1	1	1	3.5324	3.5317	84.2	
3.3559	3.3518	11.8	0	2	0	3.3606	3.3590	14.6	
2.6438	2.6447	57.6	2	2	0	2.6497	2.6467	64.9	
2.6064	2.6078	49.5	1	2	1	2.6105	2.6114	89.2	
2.4536	2.4547	44.9	3	0	1	2.4533	2.4535	100.0	
2.3676	2.3690	12.4	0	0	2	2.3664	2.3702	12.5	
2.3098	2.3093	12.2	2	2	1	2.3327	2.3109	16.1	
2.2841	2.2841	7.3	1	0	2				
2.0762	2.0755	3.6	2	0	2				
2.0211	2.0211	5.7	0	3	1				
1.9802	1.9804	16.9	3	2	1	2.0256		15.8	
1.9676	1.9676	5.6	1	3	1				
1.9604	1.9597	0.9	4	0	1				
1.8116	1.8111	13.2	4	2	0	1.8115		19.6	
1.7639	1.7646	26.8	2	2	2	1.7645		27.4	
1.6759	1.6759	9.2	0	4	0	1.6795		11.8	
1.5932	1.5931	6.8	4	0	2				
1.5738	1.5732	3.1	5	1	1				
1.5536	1.5540	13.8	1	4	1	1.5565		26.4	
1.4733	1.4733	1.0	4	3	1				
1.4574	1.4574	15.5	5	2	1				
1.4389	1.4388	5.0	4	2	2				
1.4346	1.4349	6.5	6	0	0	1.4335		21.7	
1.4096	1.4094	8.6	1	2	3	1.4109		18.7	
1.3841	1.3841	9.9	3	4	1	1.3989		4.7	
1.3683	1.3682	3.4	0	4	2				
1.2759	1.2758	6.5	1	5	1				

Tabelle 7c.6: Röntgendiagramm von  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 

Nullpunktkorrektur:

 $\Delta\theta = -0.138 \pm 0.019$ 

Wellenlänge: 1.5406 Å

Symmetrie: kubisch

Gitterkonstante:

 $a \text{ in } [\text{Å}] = 8.077 \pm 0.001$ Volumen der Elementarzelle in  $[\text{Å}^3] = 526.9$ 

dkorr	dber	I (rel)	h	k	l
4.6636	4.6634	10.7	1	1	1
2.8552	2.8557	28.6	2	2	0
2.4352	2.4354	100.0	3	1	1
2.3311	2.3317	12.8	2	2	2
2.0194	2.0193	32.9	4	0	0
1.6487	1.6488	8.8	4	2	2
1.5544	1.5545	50.7	5	1	1
1.4282	1.4279	58.5	4	4	0
1.3655	1.3655	12.7	5	3	1
1.2771	1.2771	9.4	6	2	0
1.2318	1.2318	16.1	5	3	3
1.2177	1.2177	6.6	6	2	2
1.1657	1.1659	6.5	4	4	4
1.0794	1.0794	7.7	6	4	2
1.0514	1.0516	15.9	7	3	1
1.0097	1.0097	10.5	8	0	0

Tabelle 7d.1: Röntgendiagramm von  $\alpha$ -MnSO<sub>4</sub>

Nullpunktkorrektur:

Delta- $\Theta$  =  $-0.000 \pm 0.009$ 

Wellenlänge: 1.5406 Å

Symmetrie: orthorhombisch

Gitterkonstanten:

a in [Å] =  $5.262 \pm 0.002$ b in [Å] =  $8.020 \pm 0.003$ c in [Å] =  $6.846 \pm 0.002$ Volumen der Elementarzelle in [Å<sup>3</sup>] = 289.0

$d_{\text{korr}}$	$d_{\text{ber}}$	I (rel)	h	k	l
4.4166	4.4110	16.8	1	1	0
4.0330	4.0301	6.0	0	2	0
3.7185	3.7153	77.3	1	1	1
3.4828	3.4791	36.3	0	2	1
2.7175	2.7157	100.0	1	1	2
2.6363	2.6351	24.5	2	0	0
2.3930	2.3937	43.6	1	3	0
2.2976	2.2975	4.9	0	0	3
2.0945	2.0933	18.0	2	0	2
2.0138	2.0151	8.0	0	4	0
1.9651	1.9660	5.1	1	3	2
1.8567	1.8577	25.4	2	2	2
1.7392	1.7395	12.0	0	4	2
1.7230	1.7231	9.5	0	0	4
1.6664	1.6656	6.5	3	1	1
1.6522	1.6519	6.6	1	4	2
1.6016	1.6007	7.5	2	4	0
1.5837	1.5844	5.8	0	2	4
1.5677	1.5682	0.6	3	2	1
1.5595	1.5592	3.0	2	4	1
1.5409	1.5415	4.9	1	5	0
1.5360	1.5364	5.6	3	1	2
1.4698	1.4703	9.1	3	3	0
1.4502	1.4505	26.1	0	3	4
1.3989	1.3985	17.3	1	3	4
1.3137	1.3134	10.1	2	4	3
1.2803	1.2801	4.6	1	5	3

Tabelle 7d.2: Röntgendiagramm der Phase lim.

Nullpunktkorrektur:

Delta- $\Theta$  =  $0.0467 \pm 0.007$

Wellenlänge : 1.5406 Å

Symmetrie: orthorhombisch

Gitterkonstanten:

a in [Å] =  $10.528 \pm 0.002$

b in [Å] =  $8.059 \pm 0.001$

c in [Å] =  $13.720 \pm 0.002$

Volumen der Elementarzelle in [Å<sup>3</sup>] = 1164.1

$d_{\text{korr}}$	$d_{\text{ber}}$	I (rel)	h	k	l
4.3349	4.3352	26.7	2	1	0
4.1866	4.1755	1.5	2	0	2
4.1565	4.1599	6.1	1	0	3
4.0687		5.0			
3.9534		3.0			
3.7696	3.7713	2.4	0	2	0
3.6477	3.6426	78.5	1	1	3
3.5552	3.5530	19.5	1	2	0
3.4353	3.4399	16.8	2	0	3
	3.4371		1	2	1
2.6733	2.6734	100.0	2	1	4
2.5981	2.5997	15.9	4	0	1
2.4747	2.4722	7.0	0	3	1
2.3578	2.3576	40.4	0	3	2
2.0700	2.0693	16.7	3	1	5
2.0241	2.0253	3.3	3	3	1
2.0043	2.0051	1.7	2	1	6
1.9839	1.9842	4.9	1	3	4
1.8394	1.8394	20.1	1	4	1
	1.8384		4	1	5
1.7964	1.7972	4.6	5	0	4
1.7249	1.7241	10.9	0	2	7
1.7018	1.7017	8.8	1	2	7
1.6449	1.6449	5.2	6	0	3
1.5882	1.5882	4.1	6	2	1
1.5728	1.5738	4.1	2	4	4
1.5269	1.5271	4.5	5	2	
	1.5264		4	4	1
1.4926	1.4927	4.2	1	0	9
1.4585	1.4586	9.7	1	5	2
1.4465	1.4466	9.0	6	2	4
1.4375	1.4369	10.4	6	3	1
1.4283	1.4284	4.7	4	0	8
1.4014	1.4012	5.3	5	4	1
1.3867	1.3866	6.3	3	0	9
	1.3873		3	5	0

Tabelle 7d.3: Röntgendiagramm von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Nullpunktkorrektur:

 $\Delta\theta = 0.018 \pm 0.005$ Wellenlänge:  $1.5406 \text{ \AA}$ 

Symmetrie: kubisch

Gitterkonstante:

 $a \text{ in } [\text{\AA}] = 9.403 \pm 0.003$ Volumen der Elementarzelle in  $[\text{\AA}^3] = 831.6$ 

$d_{\text{korr}}$	$d_{\text{ber}}$	I (rel)	h	k	l
3.8350	3.8388	15.1	2	1	1
2.7143	2.7145	100.0	2	2	2
2.5132	2.5131	2.5	3	2	1
2.3498	2.3508	18.7	4	0	0
2.2164	2.2164	1.0	4	1	1
	2.2164		3	3	0
2.0051	2.0048	11.6	3	3	2
1.8439	1.8441	14.5	5	1	0
	1.8441		4	3	1
1.7168	1.7168	2.7	5	2	1
1.6626	1.6626	40.7	4	4	0
1.6124	1.6126	1.0	5	3	0
	1.6126		4	3	3
1.5262	1.5254	3.5	6	1	1
1.4510	1.4509	5.0	5	4	1
1.4180	1.4176	21.1	6	2	2
1.3862	1.3864	3.8	6	3	1
1.3574	1.3572	4.2	4	4	4
1.3036	1.3040	4.4	6	4	0
1.2794	1.2796	3.7	7	2	1
	1.2796		6	3	3
	1.2796		5	5	2
1.0785	1.0785	3.9	6	6	2
1.0515	1.1051	3.2	8	4	0

Tabelle 7d.4: Röntgendiagramm von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

Nullpunktkorrektur:

 $\Delta\theta = 0.046 \pm 0.007$ 

Wellenlänge: 1.5406 Å

Symmetrie: tetragonal

Gitterkonstanten:

a in [Å] =  $5.763 \pm 0.001$ c in [Å] =  $9.478 \pm 0.001$ Volumen der Elementarzelle in [Å<sup>3</sup>] = 314.8

$d_{\text{korrr}}$	$d_{\text{ber}}$	I (rel)	h	k	l
4.9286	4.9243	16.9	1	0	1
3.0898	3.0899	32.9	1	1	2
2.8799	2.8816	17.6	2	0	0
2.7698	2.7704	72.8	1	0	3
2.4879	2.4871	100.0	2	1	1
2.4630	2.4622	13.2	2	0	2
2.3683	2.3695	20.2	0	0	4
2.0365	2.0386	24.2	2	2	0
1.8301	1.8302	7.9	2	0	4
1.8008	1.8007	25.7	1	0	5
1.7011	1.7010	8.0	3	1	2
1.6412	1.6414	7.8	3	0	3
1.5766	1.5762	40.3	3	2	1
1.5451	1.5449	56.2	2	2	4
1.4410	1.4408	22.1	4	0	0
1.3470	1.3468	3.9	2	1	6
1.2782	1.2783	9.3	4	1	3
1.2437	1.2435	1.6	4	2	2
1.2307	1.2311	3.6	4	0	4
1.1986	1.1987	4.7	2	1	7
1.9339	1.9337	5.2	3	1	6
1.1846	1.1848	8.3	0	0	8
1.1785	1.1785	3.9	3	3	4
1.1318	1.1321	1.0	4	2	4
1.1240	1.1236	3.2	3	2	6
1.0830	1.0828	6.8	4	3	3



Tabelle 7d.5: Hochtemperatur-Röntgendiagramm von  $\beta$ -MnSO<sub>4</sub>

Nullpunktkorrektur:

Delta- $\Theta$  =  $0.046 \pm 0.007$

Wellenlänge : 1.5406 Å

Symmetrie: orthorhombisch

Gitterkonstanten:

a in [Å] =  $4.849 \pm 0.002$

b in [Å] =  $8.800 \pm 0.002$

c in [Å] =  $7.111 \pm 0.002$

Volumen der Elementarzelle in [Å<sup>3</sup>] = 303.5

$d_{\text{korr}}$	$d_{\text{ber}}$	I (rel)	h	k	l
4.4035	4.4003	5.8	0	2	0
4.2433	4.2474	25.6	1	1	0
3.7379	3.7418	43.8	0	2	1
3.6483	3.6465	100.0	1	1	1
2.7647	2.7655	93.7	0	2	2
2.7270	2.7264	35.3	1	1	2
2.5089	2.5100	49.7	1	3	0
2.4224	2.4248	23.5	2	0	0
2.3375	2.3377	13.1	2	1	0
2.2195	2.2208	1.2	2	1	1
2.1283	2.1296	2.9	1	0	3
2.0856	2.0868	4.6	0	2	3
2.0705	2.0698	7.4	1	1	3
2.0512	2.0505	11.4	1	3	2
2.0028	2.0033	13.4	2	0	2
1.8697	1.8690	17.8	2	3	0
1.8234	1.8232	27.8	2	2	2
1.7787	1.7777	16.0	0	0	4
1.6407	1.6399	5.6	1	1	4
1.5007	1.501	12.4	1	5	2
1.4665	1.4668	5.1	0	6	0
1.4519	1.4514	11.9	3	1	2
1.4333	1.4337	5.7	2	0	4
1.4040	1.4040	14.0	0	1	5
1.3219	1.3223	3.8	2	5	2
1.1946	1.1944	51.6	0	4	5
1.1441	1.1444	17.0	0	2	6

## 8 Lebenslauf

21.09.1961	Geboren in Tehan, Iran
1967-1972	Grundschule Khayamschule, Teheran
1972-1975	Mittelschule Sarfarasschule, Teheran
1975-1979	Gymnasium Pyschahangschule, Teheran
1979	Abschluß: Abitur
seit 1986	Aufenthalt in BRD
1987-1988	Studentin in Studienkoleg Frankfurt
seit 1988	Studentin der Johann Wolfgang Goethe Universität Studienfach: Chemie
1992	Vordiplomprüfung
1996	Diplomprüfung, Nebenfach Kristallographie
1997	Diplomarbeit mit der Thema: Thermischer Abbau von Vitriolen
Seit Dezember 1997	Doktorandin im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Trömel
Seit Juli 2002	Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main.

## 9 Veröffentlichung:

Trömel, M., Maysamy Tmar, F. : Chemische Prozesse der frühen Schwefelsäuregewinnung. Kurzreferat, Vortragstagung der Fachgruppe Geschichte der Chemie, Freiberg 1999.