

### Klassifikation

- ▶ sauerstofffreie Verbindungen der Metalle und Metalloide (Schwermetalle, Nebengruppenelemente) mit S, Se, Te, As, Sb, Bi
- ▶ Abteilung II/A: Legierungen und legierungsähnliche Verbindungen mit Cu, Ag, Au, Ni
- ▶ Abteilung II/B:  $A:S > 1:1$
- ▶ Abteilung II/C:  $A:S = 1:1$
- ▶ Abteilung II/D:  $A:S < 1:1$
- ▶ Abteilung II/E: Sulfosalze (A-As-S o. A-S-B-S)
- ▶ Abteilung II/F: Sulfide mit nichtmetallischen Eigenschaften
- ▶ Abteilung II/X: unklassifizierte Sulfide

### Eigenschaften

- ▶ meist metallisches, „erzartiges“ Aussehen, Metallglanz
- ▶ relativ gute elektrische Leitfähigkeit
- ▶ hohe Massendichte
- ▶ kristallchemisch sehr verschieden, fließende Übergänge
  - ▶ Metallbindung (Legierungen von Metallen mit Halbmetallen As, Sb, Bi, Te)
  - ▶ Atombindung (z. B. ZnS Sphalerit)
  - ▶ Ionenbindung (z. B. Fe-Sulfide)
  - ▶ Molekülbindung ( $S_2$ -Moleküle im Pyrit)
  - ▶ oft starke Polarisation (z. B. Pb) (unterschiedliche Größe)

## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 45

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J		Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	Ac																

- ▶ Ersatz von S durch Se, Te,  
nicht: As, Sb, Bi
- ▶ alle Erze, außer Mn-, Zn-, Al-, U- und Fe-Erze
- ▶ Bildung meist aus „Wässern“
  - ▶ hydrothermale Bildung
  - ▶ sedimentäre Bildung, oft biogen

## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 46

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																	

- ▶ wichtige Verbindungen für IR-Detektor- und Emittor:  
Verbindungshalbleiter

**III-V** GaP, **GaAs**, InP, InSb, InAs, GaSb, GaN, AlN, InN

**II-VI** ZnO, **ZnS**, **ZnSe**, **ZnTe**, **CdS**, **CdSe**, **CdTe**,  
**Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te**, BeSe, BeTe, **HgS**

**II-VI** GaS, GaSe, GaTe, InS, InSe, InTe ....

**I-III-VI** **CuInSe<sub>2</sub>**, **CuInGaSe<sub>2</sub>**, **CuInS<sub>2</sub>**, **CuInGaS<sub>2</sub>**

## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 47

### Klassifikation: äußere Beschaffenheit

**Kiese** Metallglanz, lichte Farbe (gelb, rötlich, weiß, grau), schwärzlicher Strich, hohe Härte (5–6)

**Glanz** Metallglanz, graue, dunkle Farben, schwärzlicher Strich, geringe Härte (2–3), gute Spaltbarkeit (früher auch Oxide: Glanz, z. B. Eisenglanz - Hämatit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

**Blenden und Gültige** Halbmetallglanz, kantendurchscheinend, licht bis dunkel, kein schwarzer Strich, spaltbar, spröde, geringe Härte (auch Pechblende  $\text{UO}_2$ )

**Fahle** Metallglanz, dunkelgrau, schwarzer Strich, geringe Härte, spröde, nicht spaltbar

## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 48

### II/A: Legierungen

**II/A.01** Cu-As,Sb

**II/A.02** Ag-Sb

**II/A.03** Au-Bi,Te

**II/A.04** Ni-As

**II/A.05** Pd,Pt,Rh-As,Sb

### II/B: A:S > 1:1

**II/B.01** Chalkosin-Gruppe:  $\text{Cu}_2\text{S}$

**II/B.02-30** Bornit-Gruppe:  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$

**II/B.05-02** Argentit-Gruppe:  $\text{Ag}_2\text{S}$

**II/B.16-10** Pentlantit-Reihe:  $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$

## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 49

### II/B.01-10: Chalkosin $\text{Cu}_2\text{S}$ (Kupferglanz)

- ▶ wichtiges Kupfererz
- ▶ gewöhnlich derb, selten Kristallformen
- ▶ rhombisch  $\xrightleftharpoons{103^\circ\text{C}}$  hexagonal
- ▶ hydrothermale Ganglagerstätten oder sedimentär aus Cu-sulfathaltigen Lösungen

### II/B.02-30: Bornit $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ (Buntkupferkies)

- ▶ wichtiges Kupfererz
- ▶ verwittert leicht zu Azurit/Malachit unter Zwischenbildung von Chalkosin und Covellin
- ▶ gewöhnlich derb, selten Kristallformen
- ▶ rhombisch  $\xrightleftharpoons{200^\circ\text{C}}$  kubisch  $\xrightleftharpoons{270^\circ\text{C}}$  kubisch

## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 50

### II/B.05-02: Argentit $\text{Ag}_2\text{S}$ (Silberglanz)

- ▶ wichtiges Ag-Erzmineral
- ▶ Akanthit (monoklin)  $\xrightleftharpoons{179^\circ\text{C}}$  Argentit (kubisch)

### II/B.08 Argyrodit $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$

- ▶ Entdeckung des Elements Ge durch Clemens Winkler 1885 in Freiberg  
chemische Analyse:  
 $6\frac{1}{2}$  Ma.-%: unbekanntes Element



### II/B.16-10: Pentlandit $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$

- ▶ Ni-Gehalte: 30–35 Ma.-%, stets Co (0.4–2 Ma.-%)
- ▶ wichtigstes Ni-Erz
- ▶ in basischen Magmatiten

## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 51

### II/C: A:S = 1:1

**II/C.01** Zinkblenden-Reihe: ZnS

**II/C.03** Chalkopyrit-Reihe: CuFeS<sub>2</sub>

**II/C.13** Wurtzit-Reihe: ZnS

**II/C.15** Galenit-Reihe: PbS

**II/C.19** Pyrrhotin-Reihe: FeS

**II/C.20** Nickelin-Reihe: NiAs

**II/C.22** Covellin-Reihe: CuS

## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 52

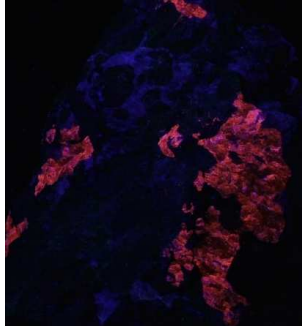
### II/C.01-10: Sphalerit ZnS (Zinkblende)

- ▶ gr. „trügerisch“
- ▶ meist schwarz, manchmal gelb (bez. Honigblende), und weiß, abhängig vom Fe-Gehalt
- ▶ heller Strich
- ▶ hoher Glanz
- ▶ hohe Brechzahl:  
 $n=2,396$  (rein) –  $n=2,47$
- ▶ spröde
- ▶ wichtigstes und häufigstes Zn-Erzmineral

## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 53

### II/C.01-10: Sphalerit ZnS (Zinkblende)

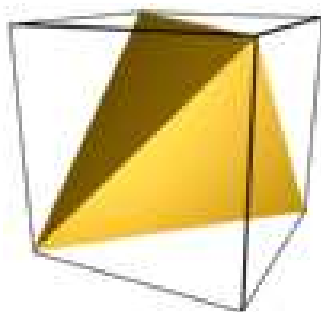
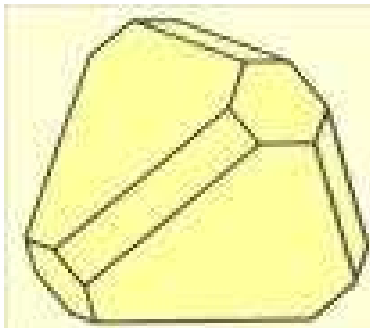
▶ UV-Lumineszenz



## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 54

### II/C.01-10: Sphalerit ZnS (Zinkblende)

- ▶ Wachstumsform: Tetraeder  $\{111\}$



## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 55

### II/C.01-10: Sphalerit ZnS (Zinkblende)

- ▶ Spaltform: Rhombendodekaeder  $\{110\}$



## Die fünf platonischen Körper — Spezielle Formen im kubischen Kristallsystem

Tetraeder    Hexaeder    Oktaeder    Dodekaeder (Ikosaeder)



4

gleichseitige  
Dreiecke $\{111\}$ 

6

Quadrate

 $\{100\}$ 

8

gleichseitige  
Dreiecke $\{111\}$ 

12

regelmäßige  
Fünfecke $\{210\}$ 

20

gleichseitige  
Dreiecke

—

## Catalanische Körper — Spezielle Formen im kubischen Kristallsystem

Rhomben-  
dodekaeder



12

Rhomben

$\{110\}$

Tetrakis-  
hexaeder



24

gleichseitige  
Dreiecke

$\{210\}$   
 $\{hk0\}$

Ikosi-  
tetraeder



24

Deltoide

$\{211\}$   
 $\{hll\}$

Tris-  
oktaeder



24

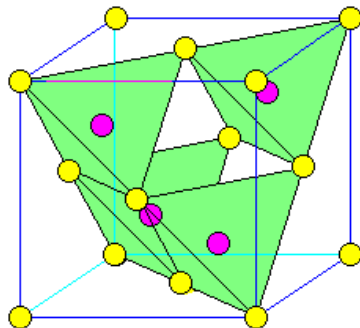
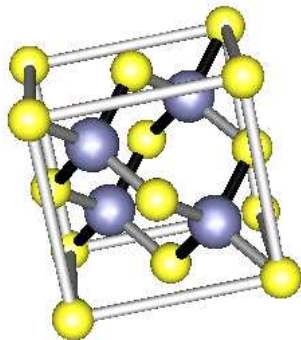
gleichschenklige  
Dreiecke

$\{221\}$   
 $\{hhl\}$

## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 58

### II/C.01-10: Sphalerit ZnS (Zinkblende)

- ▶ aus Diamantstruktur ableitbar



## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 59

### II/C.01-10: Sphalerit ZnS (Zinkblende)

- ▶ metallisches Zn: Korrosionsschutz (Feuerverzinkung)
- ▶ Weißpigment Zinkit ( $\text{ZnO}$ )
- ▶ Cu-dotiert: phosphorisierend (Markierung von Fluchtwegen und Bedienelementen, nachleuchtendes Spielzeug)
- ▶ dotierter Zinkit: Lumineszenz
- ▶ Pharmazie (Zinksalbe, Sonnenschutz)

### II/C.03: Chalkopyrit $\text{CuFeS}_2$

- ▶ zusammen mit Pyrit  $\text{FeS}_2$  (II/D.17-30)



Brand-Erbisdorf

## II/C.13: Wurtzit-Reihe

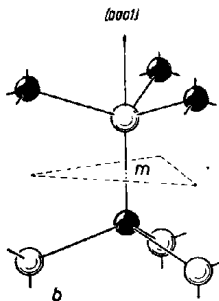
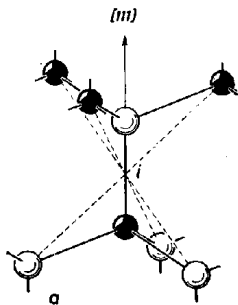
- ▶ II/C.13-10 Wurtzit (Zn,Fe)S

Sphalerit ( $\alpha$ -ZnS)  $\xrightleftharpoons{1020^\circ\text{C}}$

kubisch

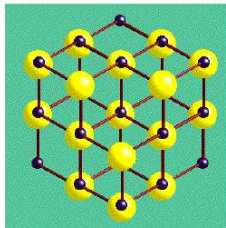
Wurtzit ( $\beta$ -ZnS)

hexagonal

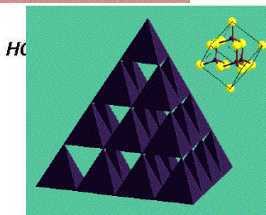
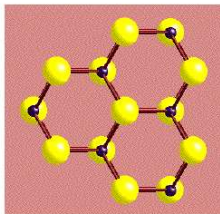


## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 61

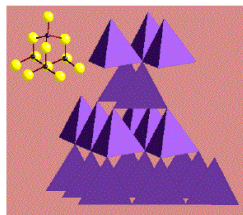
### II/C.13: Wurtzit-Reihe



**Zinc Blende**  
*CCP ABC repeat*



Zinc Blende

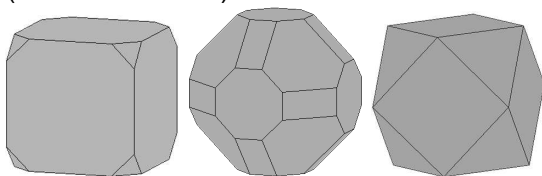


Wurtzite

## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 62

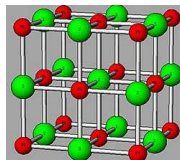
### II/C.15-40: Galenit PbS (Bleiglanz)

- ▶ Wachstumsform: Hexaeder, Oktaeder, Kombinationen (oft Kuboktaeder)



Spaltbarkeit: perfekt nach Hexaeder

- ▶ wichtigstes und häufigstes Pb-Erzmineral
- ▶ wichtiges Ag-Erz (bis zu 1 Ma.-%!)  
meist Einschlüsse von Fahlerz
- ▶ „Kochsalzstruktur“



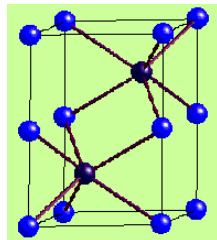
## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 63

### II/C.19-20: Pyrrhotin FeS

- ▶ zusammen mit Pyrit  $\text{FeS}_2$  (II/D.17-30)

### II/C.20-20: Nickelin NiAs (Rotnickelkies)

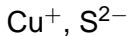
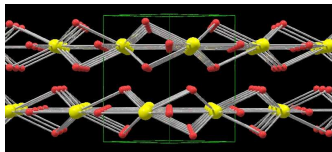
- ▶ wichtiger Strukturtyp
  - ▶ As: hexagonal dichteste Packung
  - ▶ Ni: trigonales Prisma
  - ▶ kantenverknüpfte  $\text{AsNi}_6$ -Prismen
  - ▶ Gitterkonstanten und Stöchiometrie sehr flexibel,
  - ▶ Vielzahl von Strukturen mit Übergangsmetallen
  - ▶ s. z.B. Pyrrhotin ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), Troilit ( $\text{FeS}$ )
- ▶ Knoblauchgeruch beim Anschlagen



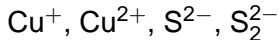
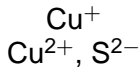
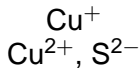
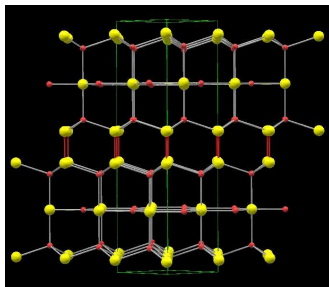
## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 64

### II/C.22-10: Covellin CuS

Chalkosin



Covellin



## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 65

### II/D: A:S < 1:1

**II/D.08** Antimonit-Reihe

**II/D.17** Pyrit-Reihe

**II/D.18** Cobaltin-Gruppe

**II/D.20** Markasit-Reihe

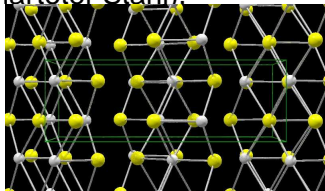
**II/D.22** Arsenopyrit-Gruppe

**II/D.25** Molybdänit-Reihe

## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 66

### II/D.08-20: Antimonit $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ (Stibnit, Antimonglanz, Grauspießglanz)

- ▶ spießig, nadelförmig
- ▶ schmilzt unter der Streichholzflamme
- ▶ wichtigstes Sb-Erzmineral, sehr seltenes Metall
- ▶ Sb: Legierungen (Pb-Batterie, gehärteter Stahl), Halbleitertechnik
- ▶ Ketten-Struktur:  
Doppel-Bänder mit  
 $\text{S}^0$ ,  $\text{S}^+$  und  
 $\text{Sb}^0$ ,  $\text{Sb}^{2-}$



## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 67

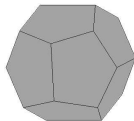
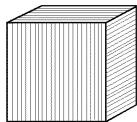
### II/D.17-30: Pyrit $\text{FeS}_2$ (Schwefelkies, Eisenkies)

- ▶ weitaus häufigstes Sulfidmineral
- ▶ Vorkommen
  - ▶ in allen sulfidischen hydrothermalen Gängen
  - ▶ in großen Massen, derbe Linsen
  - ▶ sedimentär: in Tonen, Carbonatgesteinen, Kohle
- ▶ chemische Industrie: Schwefelsäuregewinnung
$$2\text{FeS}_2 + 5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO} + 4\text{SO}_2$$
- ▶ verwittert leicht
  - ▶ saure Grubenwässer
  - ▶ Selbstentzündung: z. B. Kohle + Wasser
  - ▶ Quelle der  $\text{SO}_2$ -Emission von Kohlekraftwerken
- ▶ „goldgelbe“ Farbe (Katzengold), oft bunte Anlauffarben
- ▶ Strich grünlichschwarz

## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 68

### II/D.17-30: Pyrit $\text{FeS}_2$ (Schwefelkies, Eisenkies)

- ▶ Härte: 6–6 $\frac{1}{2}$  (ritz Glas), spröde
- ▶ typische Formen
  - ▶ Würfel  $\{100\}$  mit Kombinationsstreifung  
Wachstum:  
Aufeinanderfolge von Würfel- und Pentagondodekaederflächen)
  - ▶ Pentagondodekaeder  $\{210\}$  (Pyritoeder)

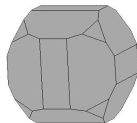


## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 69

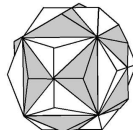
### II/D.17-30: Pyrit $\text{FeS}_2$ (Schwefelkies, Eisenkies)

- ▶ typische Formen

- ▶ Oktaeder  $\{111\}$  in Kombination



- ▶ Zwillinge: Durchdringungszwilling



- ▶ Pseudomorphose nach Markasit  $\text{FeS}_2$
- ▶ Spaltflächen: Würfel



- ▶ Hammerschlag: Funken

## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 70

### II – Eisensulfide

Name	Nummer	Formel	A:S	S-Spezies
Chalkopyrit (Kupferkies)	II/C.03-10	$\text{CuFeS}_2$	1:1	$\text{S}^{2-}$
Pyrrhotin (Magnetkies)	II/C.19-20	$\text{Fe}_{1-x}\text{S}$	$\leq 1:1$	$\text{S}^{2-}$
Pyrit (Schwefelkies)	II/D.17-30	$\text{FeS}_2$	1:2	$\text{S}_2^{2-}$ -Moleküle
Markasit	II/D.20-10	$\text{FeS}_2$	1:2	$\text{S}_2^{2-}$ -Moleküle

## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 71

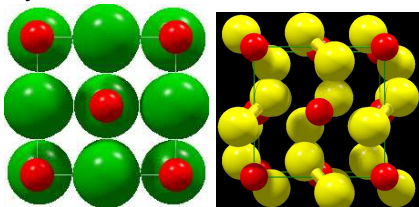
### II/C.19-20: Pyrrhotin $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ (Magnetkies)

- ▶ meist ferromagnetisch
- ▶ Nickelin-Struktur: Fe-Leerstellen (Defektstruktur)  
 $\text{Fe}_5\text{S}_6 - \text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$
- ▶ Troilit: FeS (stöchiometrisch), nur in Meteoriten
- ▶ häufiges Sulfidmineral  
in magmatischen und metamorphen Gesteinen

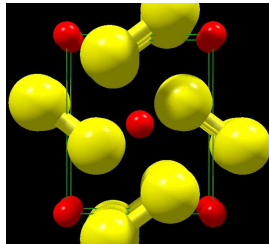
## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 72

### Pyrit — Markasit

- ▶ Pyrit: kubisches F-Gitter, NaCl-Struktur



- ▶ Markasit: rhombisches P-Gitter
- ▶  $\text{FeS}_6$ -Oktaeder
- ▶  $\text{S}_2^{2-}$ -Moleküle
  - ▶ Pyrit: || aller 4 Raumdiagonalen
  - ▶ Markasit: || 2 Richtungen
- ▶ Markasit  $\xrightarrow{400^\circ\text{C}}$  Pyrit (bei RT in Monaten!)



## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 73

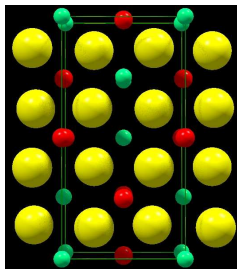
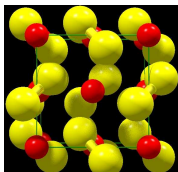
### Pyrit — Chalkopyrit

- ▶ II/C.03-10: Chalkopyrit  $\text{CuFeS}_2$  (Kupferkies)
- ▶ eins der häufigsten Minerale: „Durchläufer“  
das verbreitetste Cu-Erzmineral
- ▶ Verdopplung der Elementarzelle in  $\vec{c}$ :

		a [Å]	c [Å]
Chalkopyrit	tetrag.	5.289	10.423
Pyrit	kubisch	5.4179	

oder  
Sphalerit:  $2\text{Zn} - \text{Cu,Fe}$

- ▶ Härte:  $3\frac{1}{2} - 4$
- ▶ Farbe: grünlich dunkelgelb (messingfarben)



## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 74

### II/D.18-10 Cobaltin $\text{CoAsS}$ (Kobaltglanz)

- ▶ Pyrit-ähnlich:  $\text{S}_2$ -Molekül  $\rightarrow$  As-S (kubisch)  
auch Kristallform ähnlich
- ▶ wichtiges Kobalt-Erzmineral  
Co: Legierungselement, Pigmentrohstoff

### II/D.22-10 Arsenopyrit $\text{FeAsS}$ (Arsenkies, Giftkies)

- ▶ Markasit-ähnlich:  $\text{S}_2$ -Molekül  $\rightarrow$  As-S  
rhombisch und monoklin
- ▶ wichtiges As-Erzmineral  
z. B. GaAs-Verbindungshalbleiter (s. FCM)
- ▶ meist Hydrothermalbildung
- ▶ Schwermetall im Freiburger Grubenwasser
- ▶ Hammerschlag: Funken, Knoblauchgeruch

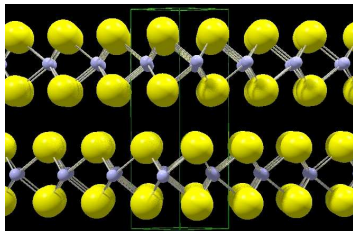
## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 75

### II/D.25-10 Molybdänit $\text{MoS}_2$ (Molybdänglanz)

- ▶ weitaus wichtigstes Mo-Erzmineral
- ▶ sehr weich, bleigrau-metallisch, grauer Strich
- ▶ typische Schichtstruktur:  $a=3.16 \text{ \AA}$ ,  $c=12.32 \text{ \AA}$

S–S-Abstände

in der Schicht	$3.0 - 3.2 \text{ \AA}$	abgesättigte Mo–S-Bindungen
zw. den Schichten	$3.6 \text{ \AA}$	S–S: van-der-Waals-Bind.



- ▶ Mo: Legierungselement

## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 76

II/E: S:As,Sb,Bi = 2

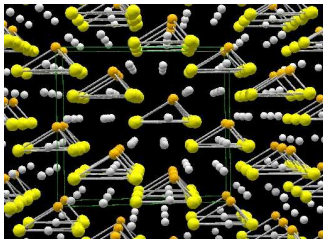
### komplexe Metall-Sulfide (Sulfosalze)

II/E.07-10: Proustite  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  (Lichtes Rotgültigerz)

II/E.07-20: Pyrargyrit  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  (Dunkles Rotgültigerz)



- ▶ oft gute Kristalle
- ▶ Proustite: Farbe und Strich zinnoberrot (s. Lehrbuch der Mineralogie von Rösler)
- ▶ Pyrargyrit: Farbe dunkelrot, Strich kirschrot
- ▶ wichtige, häufige Ag-Erzminerale
- ▶  $\text{SbS}_3$ - bzw.  $\text{AsS}_3$ -Pyramiden mit S-Dreiecken als Grundfläche
- ▶ Argentum – Silber (Ag) (latein.)  
Pyrros – Feuer (griechisch)



## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 77

### Fahlerze

- ▶ „Spießglanze“
- ▶ Kupferspießglanze:  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{Sb}_2\text{S}_3$  bzw. – $\text{Bi}_2\text{S}_3$
- ▶ Silberspießglanze: Ag–S–As- oder Sb-Sulfide
- ▶ Bleikupferspießglanze
- ▶ Bleisilberspießglanze
- ▶ Bleiarsenspießglanze
- ▶ Bleiantimonspießglanze
- ▶ Bleiwismutspießglanze

## II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 78

### II/F: Sulfide mit nichtmetallischen Eigenschaften

#### II/F.02-30: Realgar AsS

- ▶ rote Farbe
- ▶ hydrothermale Gänge, vulkanische Exhalation, Verwitterungsprodukt
- ▶  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Ringe (schwefelähnlich  $\text{S}_8$ )

#### II/F.02-70: $\text{As}_2\text{S}_3$ (Auripigment)

- ▶ goldgelbe Farbe
- ▶ Pigment (Goldersatz, Königsgelb), Photohalbleitermaterial, IR-durchlässig
- ▶ aurum: Gold (Au) (latein.), pigmentatum: Farbe
- ▶ Umwandlungsprodukt von Realgar
- ▶ Schichtstruktur: As-S-Schichten