

II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 43

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

II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 44

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 Polarisierung (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_{1-x}Cd_xTe, BeSe, BeTe, **HgS**

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

I-III-VI **CuInSe₂**, **CuInGaSe₂**, **CuInS₂**, **CuInGaS₂**

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 Fe_2O_3)

Blenden und Gültige Halbmetallglanz, kantendurchscheinend, licht bis dunkel, kein schwarzer Strich, spaltbar, spröde, geringe Härte (auch Pechblende 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: Cu_2S

II/B.02-30 Bornit-Gruppe: Cu_5FeS_4

II/B.05-02 Argentit-Gruppe: Ag_2S

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 Cu_2S (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 Cu_5FeS_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 Ag_2S (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: CuFeS₂
- 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

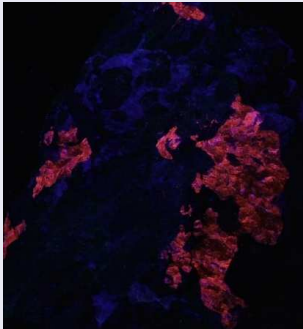
II/C.01-10: Sphalerit ZnS (Zinkblende)

- 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)

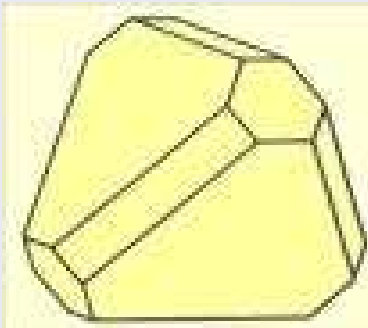
- UV-Lumineszenz



II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 54

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

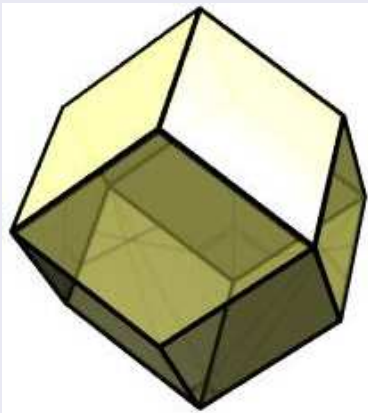
- Wachstumsform: Tetraeder {111}



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

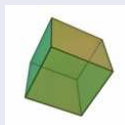
Tetraeder



4

gleichseitige
Dreiecke $\{111\}$

Hexaeder



6

Quadrat

 $\{100\}$

Oktaeder



8

gleichseitige
Dreiecke $\{111\}$

Dodekaeder (Ikosaeder)



12

regelmäßige
Fünfecke $\{210\}$ 

20

gleichseitige
Dreiecke

—

Catalanische Körper — Spezielle Formen im kubischen Kristallsystem

Rhomben-
dodekaeder



12

Rhomben

$\{110\}$

Tetrakis-
hexaeder

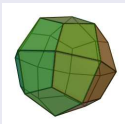


24

gleichseitige
Dreiecke

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

Ikosi-
tetraeder



24

Deltoide

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

Tris-
oktaeder



24

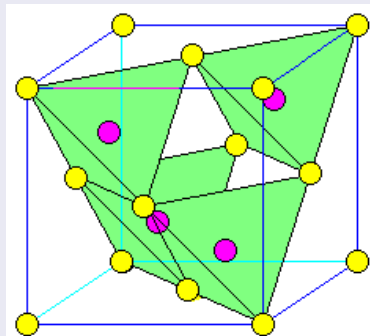
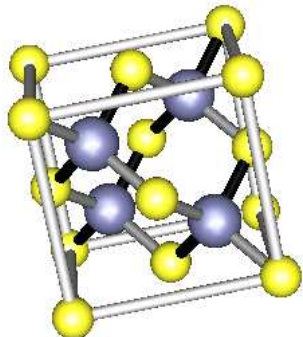
gleichschenklige
Dreiecke

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

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 (ZnO)
- Cu-dotiert: phosphorisierend (Markierung von Fluchtwegen und Bedienelementen, nachleuchtendes Spielzeug)
- dotierter Zinkit: Lumineszenz
- Pharmazie (Zinksalbe, Sonnenschutz)

II/C.03: Chalkopyrit CuFeS_2

- zusammen mit Pyrit FeS_2 (II/D.17-30)

II. Klasse: Sulfide und verwandte

60



II/C.13: Wurtzit-Reihe

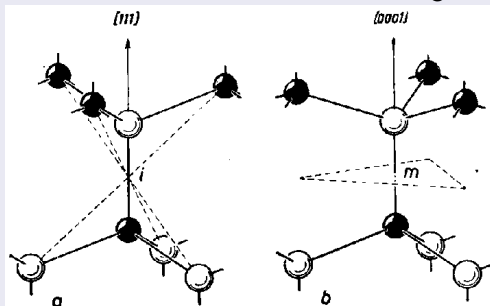
- II/C.13-10 Wurtzit (Zn,Fe)S

Brand-Erbisdorf

Sphalerit (α -ZnS)Wurtzit (β -ZnS)

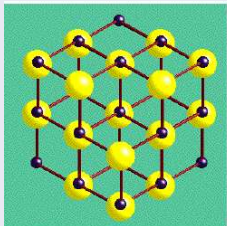
kubisch

hexagonal

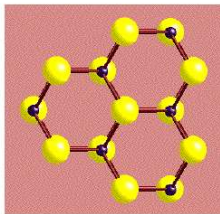


II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 61

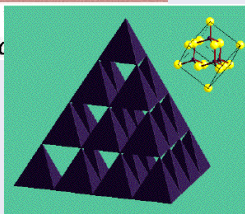
II/C.13: Wurtzit-Reihe



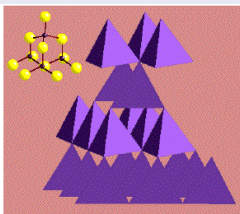
Zinc Blende
CCP ABC repeat



HC



Zinc Blende

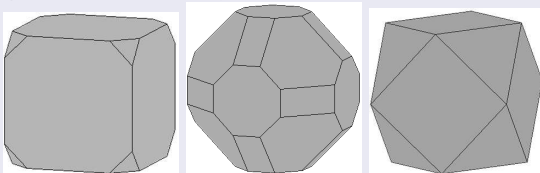


Wurtzite

II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 62

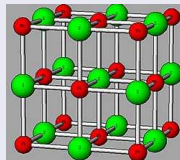
II/C.15-40: Galenit PbS (Bleiglanz)

- 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“



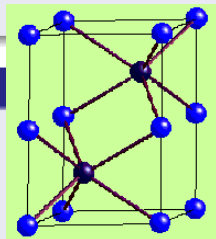
II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 63

II/C.19-20: Pyrrhotin FeS

- zusammen mit Pyrit FeS_2 (II/D.17-30)

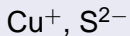
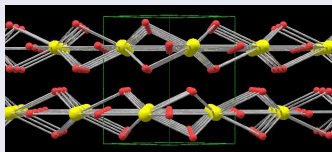
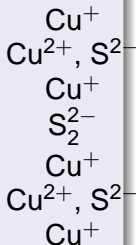
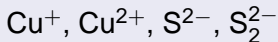
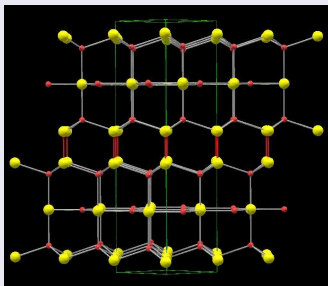
II/C.20-20: Nickelin NiAs (Rotnickelkies)

- wichtiger Strukturtyp
 - As: hexagonal dichteste Packung
 - Ni: trigonales Prisma
 - kantenverknüpfte AsNi_6 -Prismen
 - Gitterkonstanten und Stöchiometrie sehr flexibel,
 - Vielzahl von Strukturen mit Übergangsmetallen
 - s. z.B. Pyrrhotin (Fe_{1-x}S), Troilit (FeS)
- Knoblauchgeruch beim Anschlagen



II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 64

II/C.22-10: Covellin CuS

Chalkosin
 Cu_2S Covellin
 CuS 

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

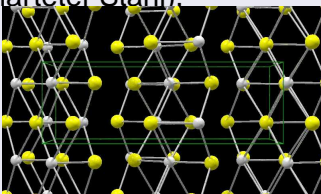
II/D.22 Arsenopyrit-Gruppe

II/D.25 Molybdänit-Reihe

II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 66

II/D.08-20: Antimonit Sb_2Se_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 S^0 , S^+ und Sb^0 , Sb^{2-}



II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 67

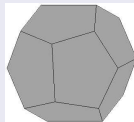
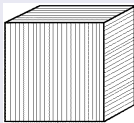
II/D.17-30: Pyrit FeS_2 (Schwefelkies, Eisenkies)

- 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 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 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)

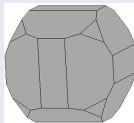


II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 69

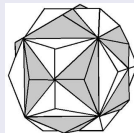
II/D.17-30: Pyrit FeS_2 (Schwefelkies, Eisenkies)

- typische Formen

- Oktaeder $\{111\}$ in Kombination



- Zwillinge: Durchdringungszwilling



- Pseudomorphose nach Markasit 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 | CuFeS_2 | 1:1 | S^{2-} |
| Pyrrhotin (Magnetkies) | II/C.19-20 | Fe_{1-x}S | $\leq 1:1$ | S^{2-} |
| Pyrit (Schwefelkies) | II/D.17-30 | FeS_2 | 1:2 | S_2^{2-} -Moleküle |
| Markasit | II/D.20-10 | FeS_2 | 1:2 | S_2^{2-} -Moleküle |

II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 71

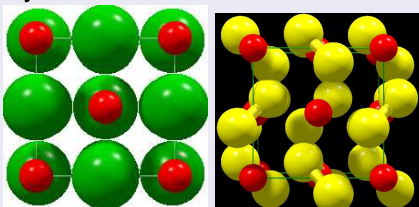
II/C.19-20: Pyrrhotin Fe_{1-x}S (Magnetkies)

- 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

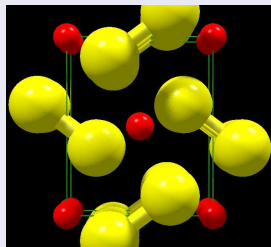
II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 72

Pyrit — Markasit

- Pyrit: kubisches F-Gitter, NaCl-Struktur



- Markasit: rhombisches P-Gitter
- FeS₆-Oktaeder
- S₂²⁻-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

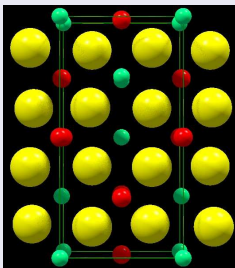
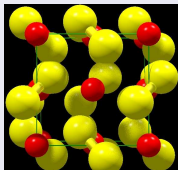
Pyrit — Chalkopyrit

- II/C.03-10: Chalkopyrit 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 CoAsS (Kobaltglanz)

- Pyrit-ähnlich: S_2 -Molekül \rightarrow As-S (kubisch)
auch Kristallform ähnlich
- wichtiges Kobalt-Erzmineral
Co: Legierungselement, Pigmentrohstoff

II/D.22-10 Arsenopyrit FeAsS (Arsenkies, Giftkies)

- Markasit-ähnlich: 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

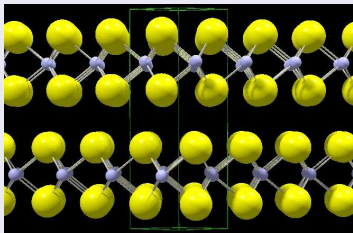
II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 75

II/D.25-10 Molybdänit 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 \AA S-S: van-der-Waals-Bind.



- Mo: Legierungselement

II. Klasse: Sulfide und verwandte Verbindungen 76

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

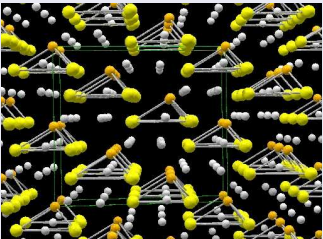
komplexe Metall-Sulfide (Sulfosalze)

II/E.07-10: Proustite Ag_3AsS_3 (Lichtes Rotgültigerz)

II/E.07-20: Pyrargyrit Ag_3SbS_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
- SbS_3 - bzw. AsS_3 -Pyramiden mit S-Dreiecken als Grundfläche
- Argentum – Silber (Ag) (latein.)
Pyrrhos – 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 As₂S₃

- rote Farbe
- hydrothermale Gänge, vulkanische Exhalation, Verwitterungsprodukt
- As₄S₄-Ringe (schwefelähnlich S₈)

II/F.02-70: As₂S₃ (Auripigment)

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