

II. RAZRED

SULFIDI (SELENIDI, TELURIDI, ARZENIDI, ANTIMONIDI) IN SULFOSOLI (KOMPLEKSNI SULFIDI)

Žveplo v litosferi: 470 $\mu\text{g/g}$ kot

- S^{2-} - sulfidi, s kovinskimi kationi. Nastopanje v magmatskih, metamorfnih in sedimentnih kamninah
- S^{6+} - sulfati, SO_4^{2-} anionski kompleks. Nastopanje v sedimentnih kamninah

Izotopi žvepla: ^{32}S – 95% (lahek), ^{33}S – 0,75%, ^{34}S – 4% (težek), ^{36}S – 0,02%

Izvor žvepla v Zemljini skorji:

- vulkanska aktivnost: H_2S , SO_2
- anaerobni razpad $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{O}_2$ in H_2S v sedimentnem območju

SULFIDI

- $\text{M:S} > = < 1:1$
- ionska, kovalentna vez

A. Sulfidi $\text{M:S} > 1:1$

Halkozinova skupina: Cu_2S

Digenitova, bornitova skupina: Cu_9S_5 , Cu_5FeS_4

Argentitova skupina: Ag_2S , Ag_2Te , Ag_3AuTe_2

Pentlanditova skupina: $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$

B. Sulfidi $\text{M:S} = 1:1$

- **izotipne, homotipne sfaleritu in wurtzitu**

Sfaleritova skupina: ZnS , HgS

Halkopiritova skupina: CuFeS_2

Staninova skupina: $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$

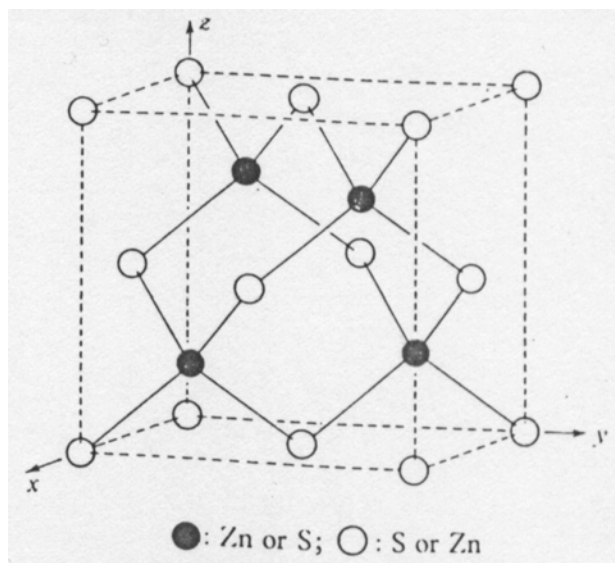
Tenantitova skupina: $\text{Cu}_3\text{AsS}_{3,25}$, $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3,25}$

Wurtzitova skupina: ZnS , CdS

Enargitova skupina: Cu_3AsS_4

Struktura sfalerita

Slika:



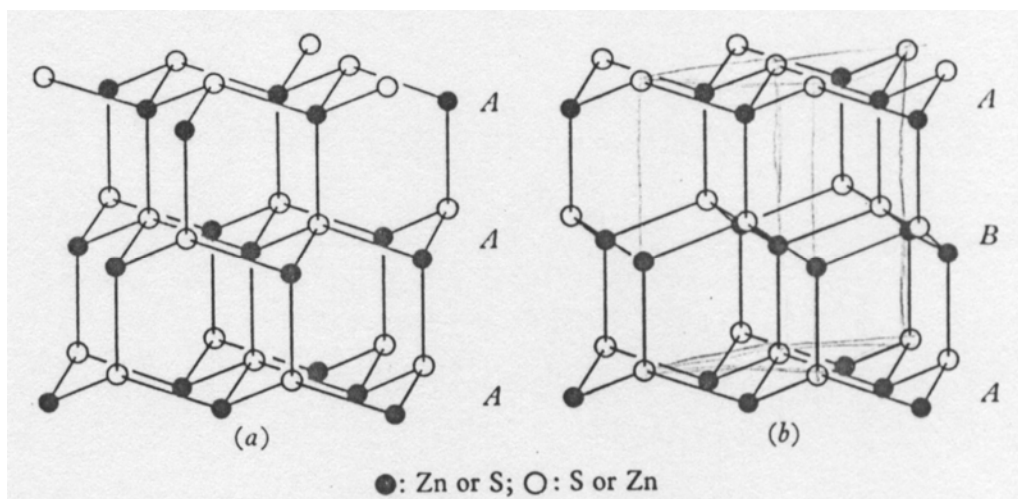
Kubična sing.

Koordinac št. : 4:4

Ionska vez

Struktura wurtzita

Slika:



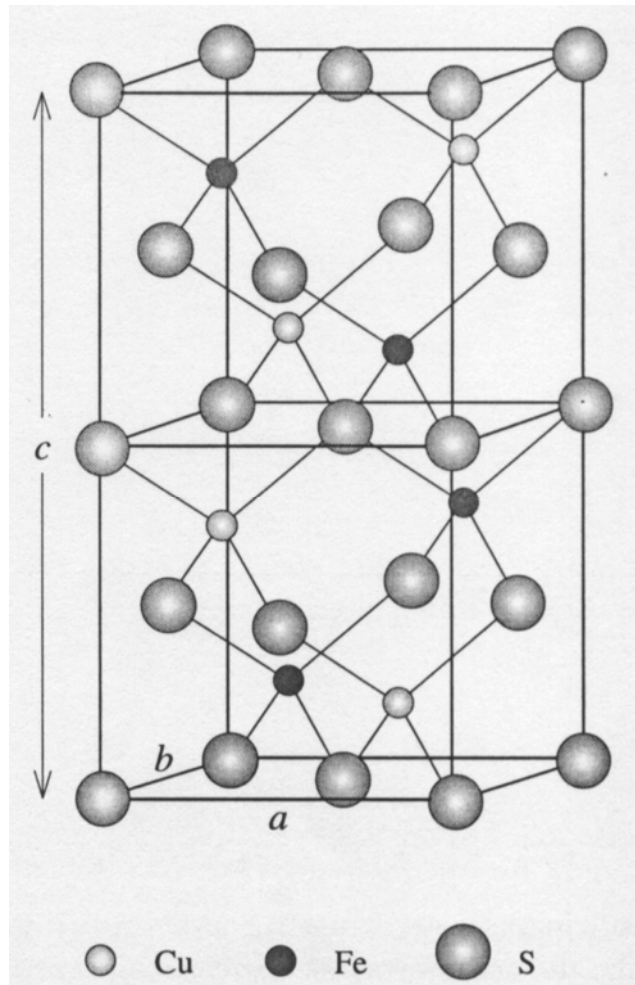
Heksagonalna sing.

Koordinac.št.: 4:4

Kovalentna vez

Struktura halkopirita

Slika:



Tetraedrska sing.

Koordinac.št.: 4:4:4

Ionska vez

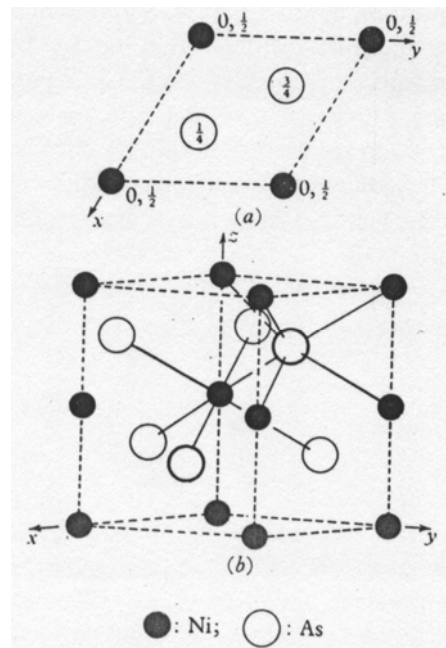
- **minerali s strukturo NiAs**

Nikelinova skupina: FeS, NiAs

Milleritova skupina: NiS

Struktura nikelina

Slika:



Heksagonalna sing.

Koordinacijsko št.: 6 (oktaeder): 6 (trigon.prizma)

Kovalentna vez

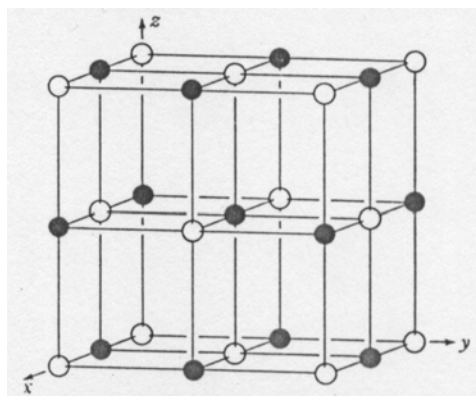
- **minerali, izotipni in homotipni s PbS**

Galenitova skupina: PbS

Cinobrova skupina: HgS

Struktura galenita

Slika



Kubična sing.: »NaCl struktura«

Koordinacijsko št.: 6:6 (oktaedr.)

Ionska vez

- **druge strukturne vrste**

Covellinova skupina: CuS

C. Sulfidi (in ostali) M:S < 1 : 1

- **sulfidi (in ostali) z M:S < 1 : 1**

Antimonitova skupina: Sb₂S₃, Bi₂S₃

Skupina zlatovih in srebrovih teluridov: AuAgTe₄, AuTe₂

- **sulfidi (in ostali) z M:S = 1 : 2**

Piritova skupina: FeS₂

Kobaltinova skupina: CoAsS

Markazitova skupina: FeS₂

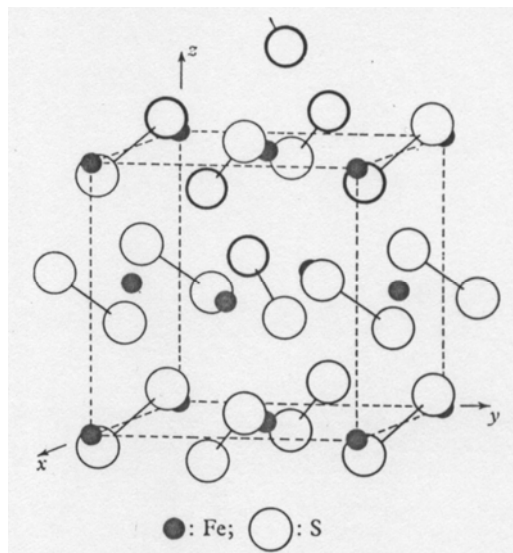
Lollingitova skupina: FeAs₂

Arzenopiritova skupina FeAsS

Molibdenitova skupina: MoS₂

Struktura pirita

Slika:



Kubična sing., molekulska »NaCl struktura«

Koordinacijsko št.: 6:6 (oktaedrska)

Ionska in kovalentna vez

- **sulfidi (in ostali) z M : S < 1 : 2**

Skuteruditova skupina: CoAs₃

D. Kompleksni sulfidi (in ostali) in sulfosoli

Splošna formula: $A_m B_n X_p$, kjer je $(m + n) : p$

Proustitova skupina: Ag_3AsS_3 , Ag_3SbS_3

Stephanitova skupina: $5Ag_2S \cdot Sb_2S_3$

Bournonitova skupina: $2PbS \cdot Cu_2S \cdot Sb_2S_3$

Jamesonitova skupina: $4PbS \cdot FeS \cdot 3Sb_2S_3$

Realgarova skupina: As_4S_4 , As_2S_3

PREGLED SKUPNIH LASTNOSTI SULFIDOV IN SULFOSOLI

- sulfidi (preproste spojine) kristalijo predvsem kubično (lepi kristali)
- sulfosoli (kompleksne spojine) kristalijo predvsem monoklinsko in rombično (drobnozrnati in vlaknati agregati)
- kovinski sijaj
- neprozorni
- trdota < 6
- $\rho = 3 - 9 \text{ g/cm}^3$
- obarvani. N.pr. pirit je rumen
- rudni minerali

NAHAJALIŠČA RUDNIH MINERALOV Cu, Ni, Pb, Zn, Ag, Sb, As, Bi, Hg

- **rudišča magmine diferenciacije:**
 - iz ultramafičnih kamnin pri $T > 600 \text{ }^\circ\text{C}$
- **kontaktno metamorfna**
- **hidrotermalna:**
 - sulfidi in sulfosoli nastajajo iz hidrotermalnih raztopin pri $T = 300 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ zaradi zmanjšane topnosti. Topnost sulfidov s temperaturo narašča
- **sedimentna:**
 - sulfidi (pirit in markazit) nastajajo v redukcijskem okolju pri $\text{pH} = 6,5 - 9$

ZNAČILNOSTI STRUKTUR Z IONSKO IN KOVALENTNO VEZJO – IONSKE IN KOVALENTNE STRUKTURE

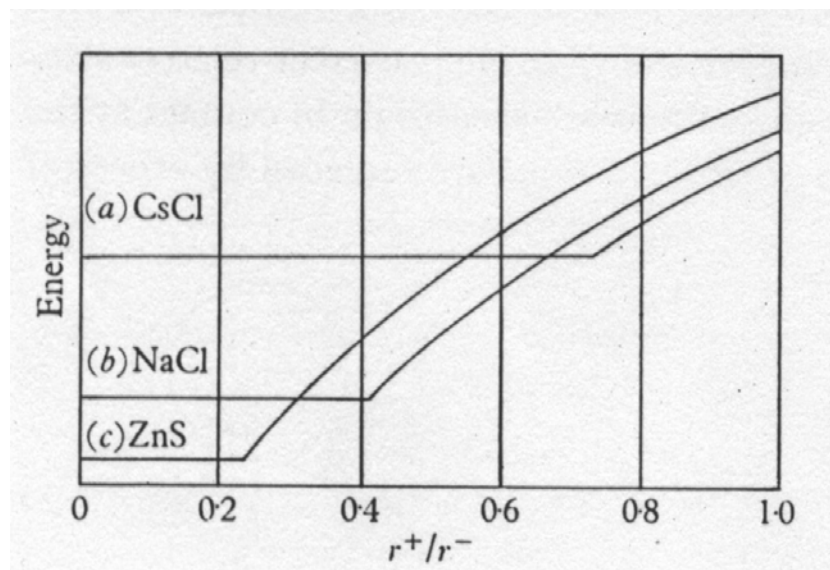
Strukture z ionsko vezjo A^+X^-

- ionski radij $\rightarrow r^+/r^-$
Ioni so razporejeni tako in toliko jih je, kot to dovoljuje velikost centralnega iona.
Primeri: ZnS, NaCl, CsCl
- koordinacijsko število A^+ in X^-
- ionska vez ni orientirana \rightarrow ionske strukture so bolj simetrične
- preproste (ionske) strukture tvorijo veliki kationi (Na, K, Cs) z velikimi anioni (F^- , OH^- , O^{2-} , Cl^- , S^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}). Ostali kationi so bistveno manjši in zato z velikimi anioni tvorijo komplicirane kompleksne (tudi kovalentne) strukture
- z naraščanjem valence kationa se povečuje tendenca k tvorbi kovalentne vezi in molekularnih struktur

Strukture s kovalentno vezjo

- ioni bodo obdani s tolikšnim številom drugih ionov, kot to dovoljuje valenca obkroženega iona
- kovalentna vez je orientirana
- strukturo spojine s kovalentno vezjo (AX) določa oblika hibridizacije \rightarrow resonančne spojine, molekularne strukture (n.pr. strukture prvin). N.pr.: sp^3 hibridizacija ogljika pri diamantu in wurtzitu v obliki tetraedra
- strukture s kovinsko vezjo: neusmerjena \rightarrow fizikalne lastnosti mineralov kovin
- strukture z Van der Waalsovo vezjo: najslabša vez med slabo polariziranimi delci
- vodikova vez: slaba vez med dipoli

Slika: vpliv razmerja velikosti kationa in aniona r^+/r^- na vrsto strukture (koordinacijsko število kationa in aniona v strukturi) (po Evansu)



$r^+/r^- > 0,73$ CsCl (8:8 kocka)

$0,73 > r^+/r^- > 0,41$ NaCl (6 : 6 oktaeder)

$0,41 > r^+/r^- > 0,22$ ZnS (4 : 4 tetraeder)

$0,22 > r^+/r^- > 0,15$ (3 : 3 planarna)

ZnS struktura je hkrati značilna že za kovalentne spojine zaradi

radij $\text{Zn}^{2+} = 0,47 \text{ \AA}$

radij $\text{S}^{2-} = 1,84 \text{ \AA}$

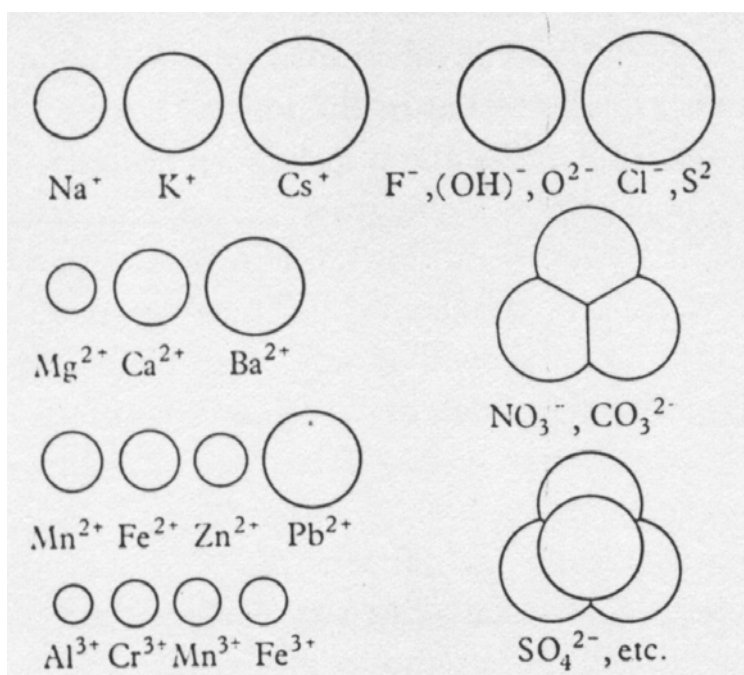
$$r_{\text{Zn}^{2+}}/r_{\text{S}^{2-}} = 0,40$$

Preglednica: velikost kationov in anionov (po periodnem sistemu)

Li⁺ 0,6 Å
 Na⁺ 0,95 Å
 K⁺ 1,33 Å

Na⁺ Mg²⁺ Al³⁺
 0,95 Å 0,65 Å 0,50 Å

O²⁻ F⁻
 1,40 Å 1,36 Å



Slika: koordinacijska števila in oblike (manjka koordinacija v obliki trigonalne prizme)

