



# Metall-Sulfide

Katharina Schmidt, WS 15/16

## Gliederung

- 1 Löslichkeitsprodukt.....2
- 2 HSAB-Konzept (hard and soft acids and bases) .....3

**Einstieg:** Im Nationalpark Hohe Tauern sind stillgelegte Bergwerke, bei denen man immer noch mit etwas Glück Gold finden kann. Doch es ist nicht alles Gold, was glänzt. Zum Beispiel ist Pyrit ( $\text{FeS}_2$  mit Disulfid  $\text{S}_2^{2-}$ ) auch zu finden. Aber es ist keineswegs nutzlos. In der Industrie wird Pyrit zur Herstellung von Schwefelsäure und Eisen verwendet.

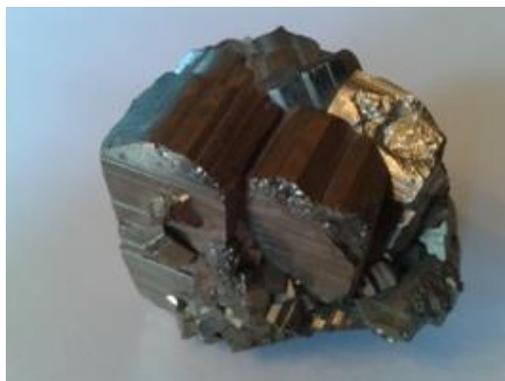
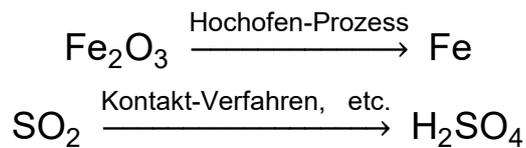
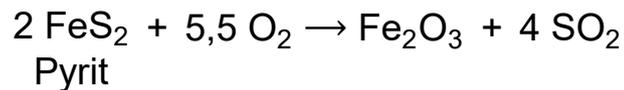
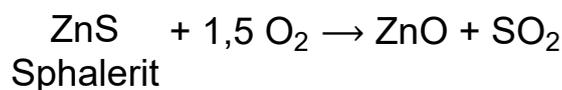
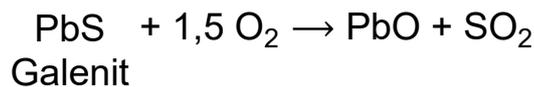


Abb. 1: Pyrit

Auch durch andere Sulfide kann man Metalle und Schwefelsäure gewinnen.



Nach diesen Reaktionsgleichungen wären für die Schwefelsäure- bzw. Metall-Herstellung auch die Oxide möglich. Warum geht man dennoch den Umweg über die Metall-Sulfide?

## 1 Löslichkeitsprodukt

Eine Erklärung kann das Löslichkeitsprodukt „ $K_L$ “ sein, das angibt, ab welchem Ionen-Produkt eine Verbindung ausfällt. Die Löslichkeitsprodukte von Sulfide sind im Allgemeinen sehr klein, das bedeutet, sie fallen sehr leicht aus. Sie werden dann auch als schwerlöslich bezeichnet. Diese Schwerlöslichkeit findet zum Beispiel Verwendung bei der Trennung von Metallen in der analytischen Chemie oder als Farb-Pigmente in der Plastik-Industrie.

**Experiment:** Fällung von Sulfiden

**Material:**

- 3 Reagenzgläser
- Reagenzglas-Gestell
- 4 Spatel

**Chemikalien:**

- **Antimon(III)-chlorid**  
CAS-Nr.: 10025-91-9  
 Gefahr  
H314, H411  
P273, P301+P330+P331,  
P305+P351+P338, P309+P310
- **Natriumsulfid**  
CAS-Nr.: 27610-45-3  
 Gefahr  
H290, H301, H311, H314, H318, H400  
EUH031, EUH071  
P280, P301+P330+P331,  
P303+P361+P353, P305+P351+P338,  
P310
- **Bleiacetat-3-Hydrat**  
CAS-Nr.: 6080-56-4  
 Gefahr  
H373, H410, H360Df  
P201, P273, P501, P308+P313
- **Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat**  
CAS-Nr.: 7782-63-0  
 Achtung  
H302, H315, H319  
P305+P351+P338
- **VE-Wasser**

**Durchführung:** Antimon(III)-chlorid, Bleiacetat und Eisensulfat je in ein Reagenzglas geben und je mit Natriumsulfid versetzen. Gegebenenfalls etwas VE-Wasser hinzugeben.

**Beobachtung:** Bei der Reaktion von Natriumsulfid mit Antimon(III)-chlorid entsteht Antimonit (orange), mit Bleiacetat Galenit (schwarz) und mit Eisensulfat entsteht Magnetkies (schwarz).

**Interpretation:** Die Sulfide besitzen ein kleineres Löslichkeitsprodukt als die Edukte. Diese Verbindungen werden bevorzugt eingegangen und fallen dann aus.

Dennoch gibt es teilweise große Unterschiede:

- $K_L(\text{Ag}_2\text{S}) = 5,5 \cdot 10^{-51} \text{ mol}^3/\text{L}^3$
- $K_L(\text{FeS}) = 3,7 \cdot 10^{-19} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

Eine Erklärung hierfür liefert das HSAB-Prinzip.

## 2 HSAB-Konzept (hard and soft acids and bases)

Das HSAB-Prinzip unterscheidet in harte und weiche Kationen/Anionen. Weiche Kationen besitzen einen großer Ionen-Radius, kleinere positive Ladung und d-Elektronen in der äußeren Schale. Dagegen haben harte Kationen einen kleinen Ionen-Radius, hohe positive Ladung und keine d-Elektronen in der äußeren Schale. Bei Anionen ist es so, dass weiche eine geringere Elektro-Negativität und harte eine hohe Elektro-Negativität aufweisen. Ein allgemeiner Trend im Periodensystem ist hier auch zu erkennen. So nimmt die Härte von Kationen von links oben nach rechts unten ab und die Härte von Anionen nimmt von rechts oben nach links unten ab.

Wenn eine Verbindung eingegangen wird, bevorzugt weich weich und hart hart. Da nun  $S^{2-}$  im Gegensatz zu  $O_2^{2-}$  zu den weichen Anionen zählt, bevorzugt dieses Verbindung mit weichen Kationen. Also je weicher das Kation, desto stabiler ist die Verbindung und desto eher fällt diese aus. Verbindungen mit harten Kationen sind dennoch möglich, aber sie sind nicht sehr stabil ( $NaS_2$  in Kontakt mit  $CO_2$  der Atemluft lässt  $H_2S$  frei).

Das HSAB-Prinzip gibt ebenfalls Hinweise auf die Struktur. Weiche Ionen sind leichter polarisierbar, das bedeutet sie haben einen höheren kovalenten Anteil. Daraus ist eine Tetraeder-Struktur naheliegend. Dies kann man am Beispiel der Zinkblende ( $ZnS$ ) erkennen. Hier liegen vier Orbitale vor, die miteinander eine Bindung eingehen können.

- $Zn^{2+}$ (weich):  $3d^{10} 4s^0 4p^0$
- $S^{2-}$ (weich):  $3s^2 3p^6$

Ausnahmen gibt es trotzdem. So weist Galenit ( $PbS$ ) eine Natriumchlorid-Struktur vor und das Pyrit ist ähnlich der Natriumchlorid-Struktur vor, nur mit  $S_2^{2-}$ -Hanteln. Die Struktur der Elementar-Zelle ist aber keine Vorhersage für das Aussehen in der Natur. So kann Pyrit als Würfel oder als Sonne vorkommen.

**Zusammenfassung:**  $S_2^{2-}$  gehören im Gegensatz zu  $O_2^{2-}$  zu den weichen Anionen. Je weicher nun das Kation, mit welchem eine Verbindung eingegangen wird, desto stabiler ist diese. Folglich besitzen diese ein geringes Löslichkeitsprodukt und fallen leicht aus. Diese Sulfide sind dann eher in der Natur zu finden als die Oxide. Pyrit und andere solche Sulfide werden schließlich in der Industrie zur Schwefelsäure-Herstellung und zur Metall-Gewinnung verwendet.

**Abschluss:** Wenn man sich nun allerdings als einfacher Wanderer fragt, was man genau vor sich hat, Gold oder Pyrit, gibt es ein paar Dinge, die man beachten kann. Einerseits kommt Gold meist gediegen in verschiedenen Gesteinen vor. Es schimmert dabei gelb-gold und ist somit deutlich heller als Pyrit. Hat man keinen Vergleich, hilft einen eventuell die Eigenschaft, dass Gold, im Gegensatz zu Pyrit, im Allgemeinen säureresistent ist. Da aber andererseits Gold auch als Verunreinigung in anderen Mineralien und Metallen, auch in Pyrit, vorkommen kann, lohnt sich eventuell der Blick unter ein Mikroskop oder der Gang zu einem Experten. Vielleicht hat man sogar beides.

## Quellen:

1. <http://www.chempage.de/lexi/schwefelh.html> , 27.07.2016.
2. Holleman, Arnold F.; Wiberg, Nils: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, DeGruyter, Berlin 2007.
3. Matthes, Siegfried: Mineralogie, Springer Verlag, Berlin 1983.
4. [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_de/000000.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$vid=gestisdeu:sdbdeu\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$vid=gestisdeu:sdbdeu$3.0), 27.07.2016.
5. Glöckner, Wolfgang; Jansen, Walter: Handbuch der Experimentellen Chemie, Sekundarbereich II, Band 1, Aulis Verlag Deubner, Köln 2002.
6. [http://www.chemie.de/lexikon/Gold.html#Physikalische\\_und\\_chemische\\_Eigenschaften](http://www.chemie.de/lexikon/Gold.html#Physikalische_und_chemische_Eigenschaften), 27.07.2016