

Eigenschaften

- ▶ fast alle Elemente
keine Alkalioxide
keine „edlen“ Elemente (Au, Ag, Pt)
keine seltenen Erdenoxide
- ▶ Erdoberfläche und obere Erdkruste
 - ▶ Verwitterungsprozesse
 - ▶ Sedimentation
 - ▶ Metamorphose
 - ▶ selten magmatische Prozesse

Eigenschaften

- ▶ einfache Oxide (TiO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2) und zusammengesetzte Oxide (Fe_3O_4 , CaTiO_3 , MgAl_2O_4)
 - ▶ einfache Strukturen: O-Kugelpackungen
 - ▶ Ionenbindung
 - ▶ sehr stabile Strukturen: hohe Härte (6–9 nach Mohs), hoher Schmelzpunkt, geringe Löslichkeit, hohe Dichte (Schwerminerale)
- ▶ Hydroxide ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, FeOOH)
 - ▶ schwache van-der-Waals-Bindungen
 - ▶ oft Schichtstrukturen: geringe Härte, gute Spaltbarkeit, geringe Dichte
- ▶ wichtige Erzminerale (Fe, Al, Sn, U, Mn)
- ▶ technisch wichtige Verbindungen: (Spinell- und Perowskit-Struktur)

Klassifikation

- ▶ Abteilung IV/A: Oxide mit Me:O = 1:1 und 2:1 (M_2O , MO)
- ▶ Abteilung IV/B: Oxide mit Me:O = 3:4 (Spinelltyp M_3O_4)
- ▶ Abteilung IV/C: Oxide mit Me:O = 2:3
- ▶ Abteilung IV/D: Oxide mit Me:O = 1:2
- ▶ Abteilung IV/E: Oxide mit Me:O < 1:2 (M_2O_5 , MO_3)
- ▶ Abteilung IV/F: Hydroxide und wasserhaltige Oxide
- ▶ Abteilung IV/G: Vanadiumoxide (mit V^{4+} , V^{5+})
- ▶ Abteilung IV/H: Uran-Oxide, -Hydroxide, -Hydrate
- ▶ Abteilung IV/J: Arsenite mit $[AsO_3]^{3-}$ -Gruppen
- ▶ Abteilung IV/K: Sulfite, Selenite, Tellurite mit $[XO_3]^{2-}$ -Gruppen
- ▶ Abteilung IV/L: Iodate mit $[IO_3]^-$ -Gruppen
- ▶ Abteilung IV/X: unklassifizierte Oxide

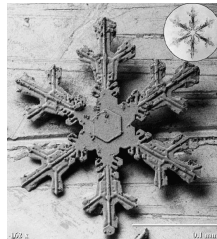
Abteilung IV/A: Oxide mit Me:O = 1:1 und 2:1 (M_2O , MO)

- ▶ IV/A.01-10: Eis H_2O
- ▶ IV/A.02-10: Cuprit Cu_2O
- ▶ IV/A.03-20: Zinkite $(Zn,Mn)O$
- ▶ IV/A.04: Periklas MgO

Abteilung IV/B: Oxide mit Me:O = 3:4

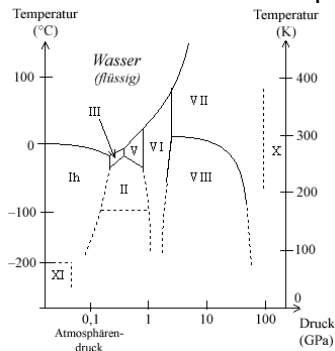
IV/A.01-10: Eis H_2O

- ▶ Vorkommen
 - ▶ Resublimation:
Schnee, Graupel, Hagel, Raureif
→ Gletscher
 - ▶ gefrorenes Wasser (Meer, See, Fluss, Bach)
 - ▶ Kometen, Mars, Monde der äußeren Planeten
- ▶ Dichteanomalie: $0,9168 \text{ kg/cm}^3$ (Wasser $\rho \stackrel{!}{=} 1 \text{ kg/cm}^3$)
- ▶ Temperatur-Fixpunkte: Schmelz-/Gefriertemperatur 0°C ,
Siede-/Kondensationstemperatur 100°C (bei Normaldruck)



IV/A.01-10: Eis H₂O

- ▶ 13 kristalline und 5 amorphe Strukturen (Stand 01/2004)

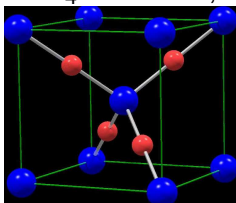


„Normaleis“:
hexagonal, Wurtzit-Struktur
kubische Phase
Zinkblende-Struktur

- ▶ Wasserstoffbrückenbindung O-H...O-H
(stärker als van-der-Waals-Bindung)

IV/A.02-10: Cuprit Cu_2O (Rotkupfererz)

- ▶ Oxidationsprodukt von Kupfersulfiden oder ged. Cu
- ▶ weit verbreitet, aber nur lokal wichtiges Cu-Erzmineral
- ▶ ähnlich dem Hämatit, vergesellschaftet mit Malachit
- ▶ CuO_4 -Tetraeder, Cu–O–Cu-„Ketten“ bzw. -Netzwerk



IV/A.03-20: Zinkite (Zn,Mn)O (Rotzinkerz)

- ▶ hexagonal, Wurtzit-Struktur: ZnO_4 - und OZn_4 -Tetraeder
- ▶ Lagerstätte: nur New Jersey, sonst Hüttenprodukt
- ▶ innerer Standard für quantitative röntgenographische Phasenanalyse (s. Vorlesung Dr. Kleeberg)

IV/A.04: Periklas-Reihe

- ▶ seltene Minerale
- ▶ Kochsalzstruktur
- ▶ IV/A.04-10: Periklase MgO (Feuerfeststein: $T_s = 2800^\circ\text{C}$)
- ▶ IV/A.04-20: Wüstit FeO ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightleftharpoons{T > 900^\circ\text{C}} 3\text{FeO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$)
- ▶ IV/A.04-60: CaO („Branntkalk“, in Laven)

Abteilung IV/A: Oxide mit Me:O = 1:1 und 2:1

IV/B: Oxide mit Me:O = 3:4

- ▶ IV/B.01: Spinell-Gahnite-Reihe
- ▶ IV/B.02: Eisen(III)-Spinelle
- ▶ IV/B.03: Chrom-Spinelle
- ▶ IV/B.04: Vanadin- und Titan-Spinelle

Abteilung IV/C: Oxide mit Me:O = 2:3

Abteilung IV/A: Oxide mit Me:O = 1:1 und 2:1

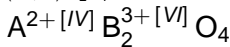
IV/B.01 ... IV/B.04: Spinell-Gruppe (Me:O=3:4)

große Anzahl von Oxid-Mineralen

IV/B.01-10	Spinell	$MgAl_2O_4$
IV/B.01-20	Hercynit	$FeAl_2O_4$
IV/B.01-30	Galaxit	$(Mn,Mg)(Al,Fe)_2O_4$
IV/B.01-40	Gahnit	$ZnAl_2O_4$
IV/B.02-10	Magnesioferrit	$MgFe_2O_4$
IV/B.02-20	Magnetit	$FeFe_2O_4$
IV/B.02-30	Jakobsit	$(Mn,Fe,Mg)(Fe,Mn)_2O_4$
IV/B.02-40	Trevorit	$NiFe_2O_4$
IV/B.02-50	Cuprospinell	$(Cu,Mg)Fe_2O_4$
IV/B.02-60	Franklinit	$(Zn,Mn,Fe)(Fe,Mn)_2O_4$
IV/B.03-10	Magnesiochromit	$MgCr_2O_4$
IV/B.03-20	Chromit	$FeCr_2O_4$
IV/B.03-30	Manganochromit	$(Mn,Fe)(Cr,V)_2O_4$
IV/B.03-40	Co-Chromit	$(Co,Ni,Fe)(Cr,Al)_2O_4$
IV/B.03-50	Ni-Chromit	$(Ni,Co,Fe)(Cr,Fe,Al)_2O_4$
IV/B.03-60	Zincochromit	$ZnCr_2O_4$
IV/B.04-05	Magnesio-coulsonite	MgV_2O_4
IV/B.04-10	Vuorelainenit	$(Mn,Fe)(V,Cr)_2O_4$
IV/B.04-20	Coulsonit	FeV_2O_4
IV/B.04-30	Qandilit	$(Mg,Fe)_2(Ti,Fe,Al)O_4$
IV/B.04-40	Ulvit	Fe_2TiO_4
IV/B.04-50	Brunogeierit	$(Ge,Fe)Fe_2O_4$

viele Endglieder

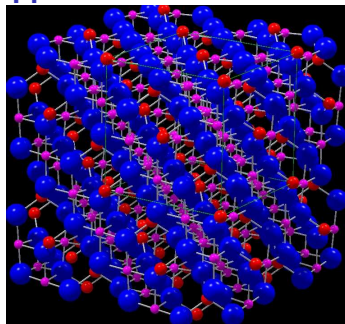
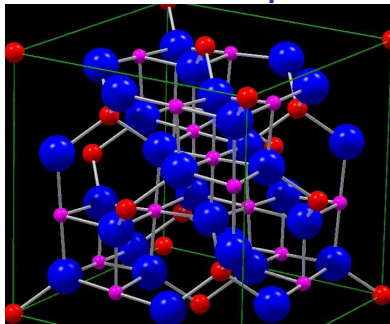
viele Mischkristallreihen



IV/B.01 ... IV/B.04 Spinell-Gruppe

- ▶ Spinell: wichtiger Strukturtyp (kubisch)
 - ▶ 30 Elemente mit Wertigkeiten von +1 bis +6
 - ▶ O: kubisch dichteste Kugelpackung mit Oktaeder- und Tetraederlücken
 - ▶ größere A^{2+} -Kation: in Tetraederlücken (KZ=4)
 - ▶ kleinere B^{3+} -Kation: in Oktaederlücken (KZ=6)
 - ▶ Beispiel: Magnetit $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$
 - ▶ vielfältige Diadochie
 - ▶ Inverser Spinell: A auf B-Plätze und B auf A-Plätze (Eigenschaftsänderung durch anderes Ligandenfeld)
- ▶ dichtest gepackter Ionenkristall: hohe Härte, hohe Dichte, hohe Schmelztemperatur, hohe chemische Stabilität

IV/B.01 ... IV/B.04 Spinell-Gruppe

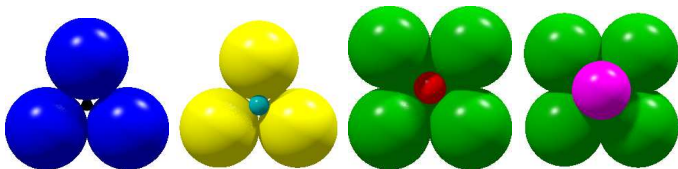


1 Elementarzelle: 32 O²⁻ (kubisch dichteste Kugelpackung)
(ABCABC...)

32 Oktaederlücken 16 Al³⁺

64 Tetraederlücken 8 Mg²⁺

Anordnung	KZ	Radienverhältnis $\frac{r_{M^{n+}}}{r_{X^{m-}} - \max}$	Raumgruppe	Beispiele
trigonal	3	$\sqrt{\frac{4}{3}} - 1 = 0.155$	3 2	(CO ₃)
tetraedrisch	4	$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0.225$	F $\bar{4} 3 m$	ZnS
oktaedrisch	6	$\sqrt{2} - 1 = 0.414$	F $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$	NaCl
hexaedrisch	8	$\sqrt{3} - 1 = 0.732$	P $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$	CsCl
kuboktaedrisch	12	1 = 1.0	P $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$	(CaTiO ₃)



Ionenradien (in pm)

105

1A		2A		3A		4A		5A		6A		7A	
Li 152	Be 111	B 80		C 77		N 75		O 73		F 71			
59 Li ⁺	31 Be ²⁺	20 B ³⁺				N ³⁻ 171		O ²⁻ 140		F ⁻ 133			
Na 186	Mg 160	Al 143		Si 118		P 110		S 103		Cl 99			
99 Na ⁺	65 Mg ²⁺	50 Al ³⁺				P ³⁻ 212		S ²⁻ 184		Cl ⁻ 181			
K 227	Ca 197	Ga 122		Ge 123		As 125		Se 116		Br 114			
K ⁺ 138	99 Ca ²⁺	62 Ga ³⁺				69 As ³⁺		Se ²⁻ 198		Br ⁻ 196			
Rb 248	Sr 215	In 163		Sn 141		Sb 145		Te 143		I 133			
Rb ⁺ 148	113 Sr ²⁺	92 In ³⁺		93 Sn ²⁺		89 Sb ³⁺		Te ²⁻ 221		I ⁻ 220			
Cs 265	Ba 177	Tl 170		Pb 175		Bi 155							
Cs ⁺ 169	135 Ba ²⁺	149 Tl ⁺		132 Pb ²⁺		96 Bi ³⁺							
3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B				
Sc 161	Ti 145	V 132	Cr 125	Mn 124	Fe 124	Co 125	Ni 125	Cu 128	Zn 133				
83 Sc ³⁺	80 Ti ²⁺	72 V ²⁺	Cr ³⁺ 64	91 Mn ²⁺	Fe ³⁺ 67	Co ³⁺ 64		Cu ²⁺ 72	83 Zn ²⁺				
			84 Cr ²⁺		82 Fe ²⁺	82 Co ²⁺	78 Ni ²⁺	96 Cu ⁺					

IV/B.01-10: Spinell MgAl_2O_4

- ▶ selten farblos
 - ▶ blau („Saphirspinell“): Fe^{2+} -, V, Ti-Dotierung
 - ▶ rot („Edler Spinell“): Cr-Dotierung



- ▶ grün („Chlorospinell“): Fe^{3+} -, Cu^{2+} -Dotierung
 - ▶ extrem intensives Blau („Thénards Blau“): CoAl_2O_4
⇒ Pigment (keramische Glasuren)
- ▶ kleine, aber deutliche Oktaeder, häufig verzwillingt

- ▶ Ausbildungsarten
Durchdringungs-
(Penetrations-)
Zwillinge



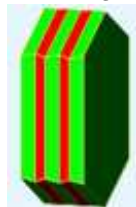
Fluorit

- Kontakt-
(Verwachsungs-)
Zwillinge



Spinell

- polysynthetische
Zwillinge



Albit

- ▶ Bildungsarten: • Wachstumswillinge
• Gleitzwillinge (mechan. Deformation)
• Umwandlungswillinge (durch Phasenumwandlung)

IV/B.01-10: Spinell MgAl_2O_4

- ▶ Vorkommen: metamorphe Gesteine, Seifen
- ▶ Schmuck- und Edelstein
- ▶ hoher Schmelzpunkt: $2135\text{ }^\circ\text{C}$
⇒ Feuerfeststein
- ▶ einkristalline Scheiben
 - ▶ Substrate: Epitaxie von Galliumnitrid (LEDs)
 - ▶ optische Fenster
- ▶ auch Laserkristalle
- ▶ Züchtung: Verneuil-Verfahren (auch für synthetische Edelsteine)

IV/B.01-20: Magnetit FeFe_2O_4 ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, Magneteisenerz)

- ▶ wichtigstes Eisenerzmineral, derb-körnig
- ▶ stark ferromagnetisch
- ▶ Bildung
 - ▶ magmatisch: Differentiation basischer Magmen (Kiruna, Nordschweden)
 - ▶ postmagmatisch: magmatische Gase auf Carbonatgesteine (Skarne: Magnitogorsk)
 - ▶ sedimentär: aus „magnetischen“ Bakterien (mit Thiospinell Fe_3S_4), Seifen

IV/B.03-20: Chromit ($\text{Fe,MgCr}_2\text{O}_4$) (Chromeisenerz)

- ▶ einziges wirtschaftlich wichtiges Cr-Erzmineral
- ▶ derb-körnig
- ▶ Bildung
 - ▶ früh-magmatisch: Differentiation basischer Magmen (Bushveld, Südafrika)
 - ▶ magmatische Intrusionen
 - ▶ Seifen, auch mit Pt

Abteilung IV/B: Oxide mit Me:O = 3:4

Abteilung IV/C: Oxide mit Me:O = 2:3

- ▶ IV/C.04: Korund-Gruppe Al_2O_3
- ▶ IV/C.05: Ilmenit-Gruppe FeTiO_3
- ▶ IV/C.06: Maghemit-Gruppe Fe_2O_3
- ▶ IV/C.10: Perowskit-Gruppe CaTiO_3
- ▶ IV/C.15: Pyrochlor-Gruppe $(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$

Abteilung IV/D: Oxide mit Me:O = 1:2

IV/C.04 ... IV/C.06 Korund-Ilmenit-Gruppe

▶ trigonal (rhomboedrisch)

▶ Vertreter:

IV/C.04-10	Korund	Al_2O_3	A^{3+}O_3
------------	--------	-------------------------	---------------------------

IV/C.04-20	Hämatit	Fe_2O_3	
------------	---------	-------------------------	--

IV/C.04-30	Eskolait	Cr_2O_3	
------------	----------	-------------------------	--

IV/C.04-40	Karelianit	V_2O_3	
------------	------------	------------------------	--

IV/C.05-10	Geikielit	MgTiO_3	$\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$
------------	-----------	------------------	--

IV/C.05-20	Ilmenit	FeTiO_3	
------------	---------	------------------	--

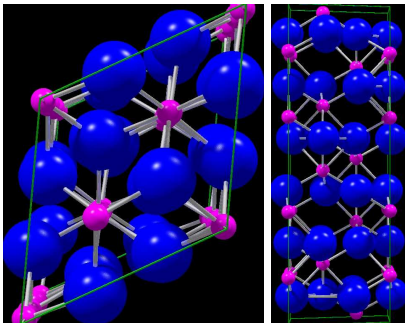
IV/C.05-30	Pyrophanit	MnTiO_3	
------------	------------	------------------	--

IV/C.06-10 Maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Spinellstruktur(!) mit Kationen-Leerstellen

IV/C.04-10: Korund Al_2O_3 („Tonerde“)

- ▶ O: hexagonal dichteste Kugelpackung (ABAB...)
- ▶ Kationen: dreiwertig, in der Oktaederlücke
- ▶ 2/3 der Oktaederlücken besetzt, Tetraederlücken unbesetzt



IV/C.04-10: Korund Al_2O_3

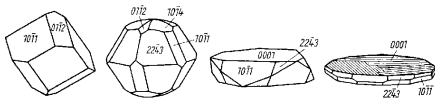
(„Tonerde“)

- ▶ Mohs-Härte 9
- ▶ Rubin: Varietät, rote Farbe $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$
- ▶ Saphir: Varietät, blaue Farbe $\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{Fe},\text{Ti})$
- ▶ Kontakt- und Regionalmetamorphose, aus Bauxiten:
Smirgel
- ▶ Edelsteinseifen
- ▶ technische Gewinnung: Elektroschmelzen von Bauxit
- ▶ Züchtung: Verneuil-Verfahren

IV/C.04-20: Hämatit Fe_2O_3

(Roteisenerz, Eisenglanz)

- ▶ sehr formenreich (würfelig ... dünntafelig)



„Roter Glaskopf“: strahlig-faserige Massen
(Bildung aus Gelen)

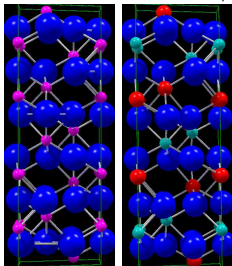
- ▶ kirschroter Strich
- ▶ wichtiges Eisenerzmineral
- ▶ Pigment, Metallglanzpigmente
- ▶ Polierrot (Feinoptik)
- ▶ Vorkommen: hydrothermale Gänge, metasomatisch, Verwitterung



IV/C.05-20: Ilmenit FeTiO_3

(Titaneisenerz)

- ▶ Substitution: $2 \text{Al}^{3+ [VI]} \rightarrow \text{Fe}^{2+ [VI]} + \text{Ti}^{4+ [VI]}$

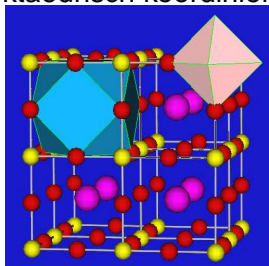


⇒ Symmetrierniedrigung (aber noch trigonal)

- ▶ wichtiges Ti-Erzmineral: Legierungselement, Ti-weiß
- ▶ Bildung aus basischen Magmatiten, häufig in Seifen

IV/C.10-20: Perowskit CaTiO_3

- ▶ rhombisch
- ▶ großes Kation: 12er-Koordination (Kuboktaeder)
 $r_{A^{2+}} : r_{O^{2-}} \approx 1$
- ▶ kleines Kation: oktaedrisch koordiniert



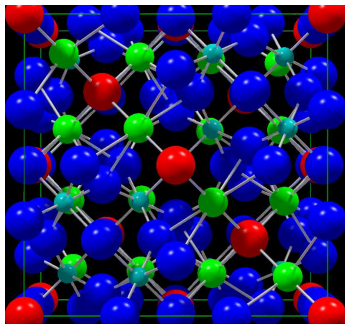
- ▶ größere Gehalte an Seltenerd-Elementen auf Ca-Plätzen, Nb auf Ti-Plätzen

IV/C.10-20: Perowskit CaTiO_3

- ▶ in Magmatiten, Kimberliten, nur lokale Ti-Lagerstätten
- ▶ Hauptbestandteil des unteren Erdmantels (660–2900 km):
Perowskit-Struktur: SiO_6 -Oktaeder
70 Vol.-% $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, 7 Vol.-% CaSiO_3
- ▶ technisch sehr wichtig: Vielzahl von Verbindungen, auch Defektstrukturen
 - ▶ Ferroelektrika (Ba-Titanat, Pb-Zirkonat-Titanat),
 - ▶ Piezoelektrika
 - ▶ Hochtemperatursupraleiter (YBaCu: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mit O-Leerstellen)

IV/C.16–19: Pyrochlor-Reihe

- ▶ IV/C.17-10 Pyrochlor $(\text{Na,Ca})_2(\text{Nb,Ti,Ta})_2\text{O}_6(\text{OH,F,O})$
 $A_{2-m}\text{B}_2\text{O}_6\text{Y}_{1-n}$ mit
 $A = \text{Ca, Na, U, Ce, Y, Ba, Pb, Bi}$ $B = \text{Nb, Ta, Ti, Fe}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$
- ▶ U-Substitution von Ca (bis 12 Ma.-%!)
- ▶ Nb- (bis 63% Nb_2O_5), Ta-, U- und SE-Erzmineral
- ▶ metamiktisiert durch U, Th
- ▶ Pegmatite,
Verwitterungsböden (Brasilien)
- ▶ Fluorit-Typ ähnlich
 $(\text{Na,Ca})\text{O}_6\text{F}_2$ hexaeder-ähnlich,
 $(\text{Nb,Ti,Ta})\text{O}_6$ -Oktaeder



Abteilung IV/C: Oxide mit Me:O = 2:3

Abteilung IV/D: Oxide mit Me:O = 1:2

- ▶ IV/D.01: SiO₂-Familie
- ▶ IV/D.02: Rutil-Reihe TiO₂
- ▶ IV/D.14: Anatas-Reihe TiO₂
- ▶ IV/D.15: Brookit-Reihe TiO₂
- ▶ IV/D.16: Wolframit-Reihe (Mn,Fe)WO₄
- ▶ IV/D.31: Baddeleyit-Uraninit-Reihe ZrO₂-(U,Th)O₂

Abteilung IV/F: Hydroxide

IV/D.01: SiO₂-Familie

Polymorphie!

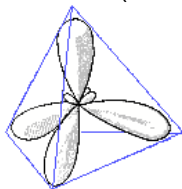
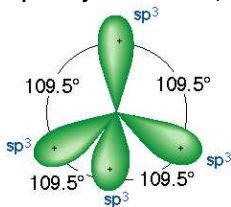
IV/D.01-10	Quarz	trigonal	2,65	Dichte [g/cm ³]
	Hoch-Quarz	hexagonal	2,51	
IV/D.01-20	Tridymit	trigonal	2,27	
	Hoch-Tridymit	hexagonal	2,26	
IV/D.01-30	Cristobalit	tetragonal	2,32	
	Hoch-Cristobalit	kubisch	2,20	
IV/D.01-35	Moganit	monoklin	≈ 2,15	
IV/D.01-40	Melanophlogit	tetragonal	≈ 2,04	
	SiO ₂ ·n(CH ₄ , CO ₂ , N ₂ , SO ₂)			
IV/D.01-50	Coesit	monoklin	≈ 2,93	
IV/D.01-60	Stishovit	tetragonal	≈ 4,32	
IV/D.01-70	Lechatelierit	glasig	2,20	
IV/D.01-80	Opal	amorph	≈ 2,2	
	SiO ₂ ·n(H ₂ O)			

IV/D.01: SiO₂-Familie

Polymorphie unter Normaldruck

- ▶ Quarz $\xrightarrow{573^{\circ}\text{C}}$ Hochquarz $\xrightarrow{870^{\circ}\text{C}}$ Hochtridymit $\xrightarrow{1470^{\circ}\text{C}}$
Hochcrystalalit $\xrightarrow{1720^{\circ}\text{C}}$ Schmelze

- ▶ sp³-Hybrid: SiO₄-Tetraeder (KZ 4)



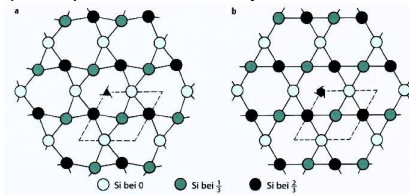
nur Ecken-
Verknüpfung

- ▶ starre Si-O-Bindung $r=1,62 \text{ \AA}$
- ▶ flexible Si-O-Si-Brücke
- ▶ kovalent-ionisch, 15 % Ionencharakter

IV/D.01: SiO₂-Familie

Polymorphie unter Normaldruck

► (Tief-)Quarz-Hochquarz-Umwandlung

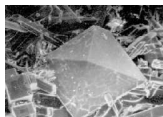


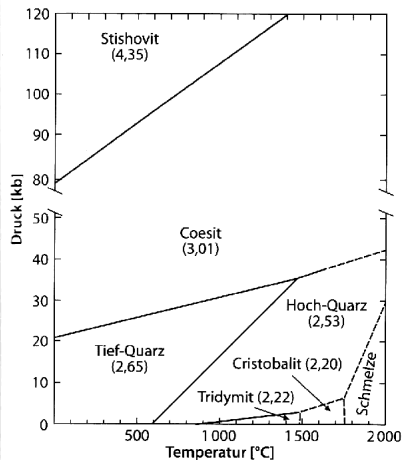
- deplaziv: geringe Aktivierungsenergie, schnelle Umwandlung
- Dichteänderung $\approx 5\%$
- Änderung in der 2. Koordinationssphäre
- reversibel

IV/D.01: SiO₂-Familie

Polymorphie unter Normaldruck

- ▶ Quarz-Cristobalit-Umwandlung
 - ▶ rekonstruktiv: Lösen von chemischen Bindungen
 - langsam
 - kinetisch stark gehemmt
 - ▶ Änderung in der 2. Koordinationssphäre
- ▶ Lechatelierit (Fulgurit): Blitzröhre, Libysches Wüstenglas
 - ▶ zähe, hochviskose SiO₂-Schmelze
 - starke Kristallisationshemmung



IV/D.01: SiO_2 -Familie Polymorphie

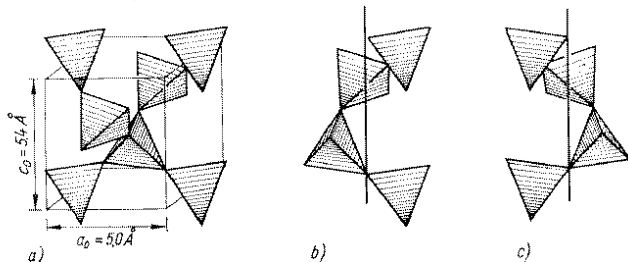
Druckerhöhung:

- ▶ kleinere 4er-Ringe aus Tetraedern (Coesit)
- ▶ SiO_6 -Oktaeder (Stichovit)

Geo-Thermo-Barometer

IV/D.01-10: Quarz

- ▶ enantiomorph: „Links“- und „Rechts“-Quarze



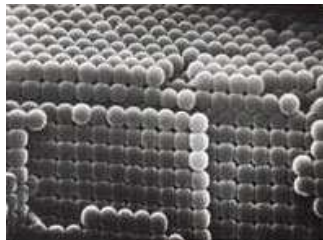
- ▶ sehr häufig
- ▶ „Durchläufer“: in allen Bildungsbereichen
- ▶ meist verzwilligt: Schweizer-, Brasilianer- und Japaner-Gesetz
- ▶ sehr viele Varietäten

IV/D.01-10: Quarz

- ▶ wichtiger Rohstoff: Baustoffe (Kiese und Sande), Glas- und Keramik (Sande), Chemie (Silikone, Silikagel), Halbleiterrohstoff, Piezoquarze (Ultraschall, Schwingquarze), Mahl-, Schleif- und Poliermittel und -steine (Achat), Schmucksteine

IV/D.01-80: Opal

- ▶ kolloidales Fällungsprodukt
- ▶ nichtkristallin bis kryptokristallin
- ▶ bis ca. 5 Ma.-% H_2O
- ▶ Edelopal:
„Partikelkristall“



Abteilung IV/D: Oxide mit Me:O = 1:2

- ▶ IV/D.01: SiO₂-Familie
- ▶ IV/D.02: Rutil-Reihe TiO₂
- ▶ IV/D.14: Anatas-Reihe TiO₂
- ▶ IV/D.15: Brookit-Reihe TiO₂
- ▶ IV/D.16: Wolframit-Reihe (Mn,Fe)WO₄
- ▶ IV/D.31: Baddeleyit-Uraninit-Reihe ZrO₂-(U,Th)O₂

IV/D.02: Rutil-Reihe TiO_2

- ▶ IV/D.02-10 Rutil TiO_2
- ▶ IV/D.02-20 Pyrolusit MnO_2
- ▶ IV/D.02-40 Kassiterit SnO_2
- ▶ tetragonal, isotyp, AO_6 -Oktaeder, kantenverknüpft, $\parallel \vec{c}$

IV/D.02-10 Rutil TiO_2

- ▶ magmatische Bildung bei hohen Temperaturen
- ▶ Seifenlagerstätte
- ▶ wichtiger Ti-Rohstoff
- ▶ synthetisch: „Titanweiß“, hohe Lichtbrechung und Dispersion (Diamantersatz)
- ▶ oft strahlig bis nadelig, oft verzwilligt

IV/D.02-20: Pyrolusit $\beta\text{-MnO}_2$

(Schwarzer Glaskopf)

- ▶ plattig; strahlig, taubig; dendritisch
- ▶ Verwitterungsprodukt
- ▶ wichtigstes Mn-Erzmineral
- ▶ Legierungselement, Elektroindustrie, Entfärbung von Glas
- ▶ „Weichmanganerz“: Pseudohärte (H 6, aber strahliges Gefüge)
- ▶ Mn-Knollen in der Tiefsee: Pyrolusit, Manganomelane, Manganit (MnOOH)
- ▶ Manganomelane („Hartmanganerze“): „Tunnelstrukturen“ mit großen Kationen (Ba, K, Pb, auch H_2O)
Romanechit (Psilomelan): $(\text{Ba},\text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$
dendritisch



IV/D.02-40: Kassiterit SnO_2

(Zinnstein)

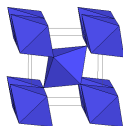
- ▶ kurzsäulig,
oft verzwillingt („Visiergrauen“);
nadelig („Nadelzinn“)
- ▶ „Bergzinn“: Pegmatite,
hydrothermale Imprägnation („Zinnreise“)
- ▶ Zinnseife (hohe chemische Beständigkeit): wichtigste
Lagerstätte
- ▶ einzig wirtschaftlich wichtiges Sn-Erzmineral:
Lötzinn, Legierungselement
- ▶ Sonnen- bzw. Wärmeschutzglas
(farbloses Fahrzeug- und Architekturglas):
300 nm $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ bzw. $\text{SnO}_2\text{:F}$ → freies Elektron
→ Absorption der IR-Strahlung (auch Handy-Frequenzen)



TiO₂-Polymorphie

Rutil

IV/D.02-10
tetragonal

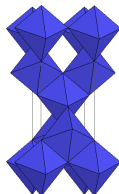


2

Ketten $\parallel \vec{c}$
vollk. # $\{100\}$

Anatas

IV/D.14-10
tetragonal



4

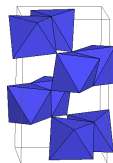
gemeinsame Kanten:

starke Verknüpfung $\parallel \vec{c}$
vollk. # $\{100\}$

915°C
←

Brookit

IV/D.15-10
rhombisch



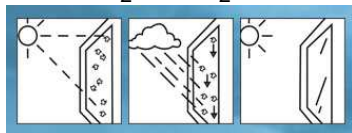
3

Netzwerk
undeutl. #

TiO₂-Modifikationen: halbleitend

- ▶ UV-Licht: freie Elektronen (oder e⁻-Löcher)
- ▶ Zersetzung von organischen Substanzen (Bildung von Radikalen)
- ▶ Endprodukte meistens CO₂ und H₂O

→ Photokatalyse



- ▶ Bandlücke
Anatas 3.2 eV $\lambda \approx 390$ nm (UV-A)
Rutil 3.0 eV aber weniger effizient: Kristallstruktur
- ▶ super-hydrophile Eigenschaften: Sauerstoff-Leerstellen
→ Bindung von OH-Gruppen → gute Benetzung

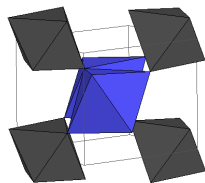
Abteilung IV/C: Oxide mit Me:O = 2:3

Abteilung IV/D: Oxide mit Me:O = 1:2

- ▶ IV/D.01: SiO₂-Familie
- ▶ IV/D.02: Rutil-Reihe TiO₂
- ▶ IV/D.14: Anatas-Reihe TiO₂
- ▶ IV/D.15: Brookit-Reihe TiO₂
- ▶ IV/D.16: Wolframit-Reihe (Mn,Fe)WO₄
- ▶ IV/D.31: Baddeleyit-Uraninit-Reihe ZrO₂-(U,Th)O₂

IV/D.16-00: Wolframit-Reihe (Fe,Mn)WO₄

- ▶ Hübnerit MnWO₄
- ▶ Ferberit FeWO₄
- ▶ isotyp und unbegrenzt mischbar, monoklin
- ▶ pegmatitische bis tiefthermale Bildung (Erzgebirge), auch Seifen
- ▶ wichtigstes Wo-Erzmineral
- ▶ Wolfram: wichtiges Legierungselement
hoher Schmelzpunkt: 3400°C
(Glühfäden)
- ▶ FeO₆- und WO₆-Oktaeder
- ▶ Scheelit, CaWO₄ (VI/G.01-20): Wolframat (WO₄-Tetraeder)



Abteilung IV/D: Oxide mit Me:O = 1:2

- ▶ IV/D.01: SiO₂-Familie
- ▶ IV/D.02: Rutil-Reihe TiO₂
- ▶ IV/D.14: Anatas-Reihe TiO₂
- ▶ IV/D.15: Brookit-Reihe TiO₂
- ▶ IV/D.16: Wolframit-Reihe (Mn,Fe)WO₄
- ▶ IV/D.31: Baddeleyit-Uraninit-Reihe ZrO₂-(U,Th)O₂

IV/D.31-10 Baddeleyit ZrO_2

- ▶ seltenes Mineral
- ▶ Fluoritstruktur-ähnlich, ZrO_7 -„Hexaeder“
monoklin $\xrightleftharpoons{1173^\circ\text{C}}$ tetragonal $\xrightleftharpoons{2370^\circ\text{C}}$ kubisch $\xrightleftharpoons{2690^\circ\text{C}}$ Schmelze
- ▶ technisch sehr wichtig
 - ▶ Ionenleiter, Festkörperelektrolyt (Lambda-Sonde: Sauerstoffpartialdrücke in Schmelzen und heißen Gasen)
 - ▶ hohe chemische und thermische Stabilität: Feuerfest-Material (schmelzgegossen)
 - ▶ Stabilisierung der kubischen Phase mit Ca, Y, Mg, Ce
 - ▶ Glasuren, Email und Spezialgläser
 - ▶ Hüftgelenksimplantaten
 - ▶ Weißpigment
 - ▶ Legierungselement

IV/D.31-60 Uraninit UO_2

(Pechblende)

- ▶ Kristalle selten, oft derb, traubig-nierig, pechartiger Glanz
- ▶ hohe Dichte $10,6 \text{ g/cm}^3$
mit dem geologischen Alter abnehmend: bis $7,5 \text{ g/cm}^3$
- ▶ stark radioaktiv: ^{238}U und $^{235}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}, ^{207}\text{Pb}, ^{208}\text{Pb} + \alpha$,
auch ^{226}Ra
- ▶ Fluorit-Typ, jedoch metamiktisiert
(Zerstörung der Kristallstruktur \rightarrow röntgenamorph)
- ▶ Vorkommen in Graniten, Pegmatiten,
hydrothermalen Gängen
sedimentär: U^{6+} leicht löslich,
Reduktion durch organische Stoffe zu $\text{U}^{4+}\text{O}_2 \rightarrow$ Ausfällung
- ▶ Pechblende $\text{UO}_2 \dots \text{U}_3\text{O}_8$

IV/D.31-60 Uraninit UO_2

- ▶ Nutzung

- ▶ Uranfarben
- ▶ Medizin: Radium-Rohstoff
- ▶ Rohstoff für Kernenergie

- ▶ Uran-Mineraler der Klasse IV:

IV/H Uranyl-Hydroxide und -Hydrate mit UO_2^{2+}



Abteilung IV/F: Hydroxide und wasserhaltige Oxide

enthalten OH^- -Gruppen oder/und H_2O -Moleküle

⇒ schwache Bindungskräfte

- ▶ IV/F.02-10: Gibbsit $\text{Al}(\text{OH})_3$
- ▶ IV/F.03-10: Brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- ▶ IV/F.06-10: Diaspor $\text{AlO}(\text{OH})$
IV/F.06-20: Böhmit $\text{AlO}(\text{OH})$
- ▶ IV/F.06-30: Goethit $\text{FeO}(\text{OH})$
IV/F.06-40: Lepidokrokit $\text{FeO}(\text{OH})$

Al-Hydroxide

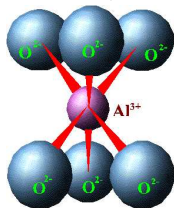
- ▶ ökonomisch wichtige Al- und Al-Oxid-Rohstoffe
- ▶ plattig bis schuppig, meist sehr feinkörnig
- ▶ Schicht- bzw. Kettenstrukturen:
Al bzw. Fe immer oktaedrisch koordiniert
- ▶ genetischer Zusammenhang

	Al-Hydroxide		Fe-Hydroxide
	Al(OH) ₃	AlOOH	FeOOH
α -Form		Diaspor	Goethit
γ	Gibbsit	Böhmit	Lepidokrokit
β			Akaganeit
amorph		Alumogel	Siderogel
		Bauxit	Limonit

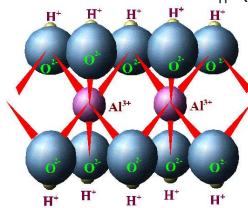
IV/F.02-10: Gibbsit $\text{Al}(\text{OH})_3$

(Hydragillit)

- ▶ monoklin, hexagonale Schichten || (001)



Korund

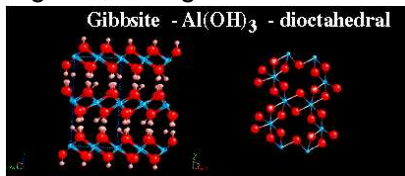


Gibbsit

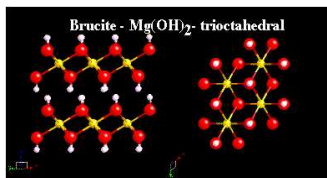
- ▶ Bestandteil von Bauxit und Laterit
- ▶ wichtigster Rohstoff für die Al-Metallurgie, Korund und Spezialkeramik
- ▶ „Kalk“-Bauxite: Umlagerungen auf Carbonatgesteinen
- ▶ „Silikat“-Bauxite: Verwitterung von Silicatgestein (Wegfuhr von SiO_2)

IV/F.03-10: Brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2$

- ▶ trigonal; hexagonale Schichten || (001)



Gibbsit

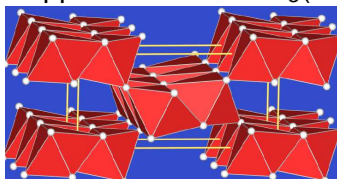


Brucit

- ▶ wichtiger Mg-Rohstoff

IV/F.06-10: Diaspor $\text{AlO}(\text{OH})$

- ▶ rhombisch, hexagonal dichteste (O,OH)-Kugelpackung:
Doppelketten von $\text{AlO}_3(\text{OH})_3$ -Oktaeder



- ▶ OH-Gruppen entweichen erst beim Glühen

IV/F.06-20: Böhmit $\text{AlO}(\text{OH})$

Stapelvariante im Vergleich zu Diaspor:
unterschiedliche Wasserabgabe

IV/F.06-30: Goethit $\text{FeO}(\text{OH})$

**(Nadeleisenerz)
Brauner Glaskopf**

IV/F.06-40: Lepidokrokit $\text{FeO}(\text{OH})$

(Rubinglimmer)

- ▶ „Eiserner Hut“: Verwitterung primärer Sulfid-Lagerstätten
- ▶ Raseneisenerz
 - ▶ kein Gestein oder Erz, verfestigt Boden: Limonitgehalt bis 45%
 - ▶ Redoxreaktion bzw. pH-Wertänderung im Grundwasser: Ausfällung
 - ▶ Verhüttung seit den Kelten und Germanen

- ▶ Abteilung IV/G: Vanadiumoxide (mit V^{4+} , V^{5+})
- ▶ Abteilung IV/H: Uran-Oxide, -Hydroxide, -Hydrate
- ▶ Abteilung IV/J: Arsenite mit $[AsO_3]^{3-}$ -Gruppen
- ▶ Abteilung IV/K: Sulfite, Selenite, Tellurite mit $[XO_3]^{2-}$ -Gruppen
- ▶ Abteilung IV/L: Iodate mit $[IO_3]^{-}$ -Gruppen
- ▶ Abteilung IV/X: unklassifizierte Oxide