

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

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

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

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)

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

94

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

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

95

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

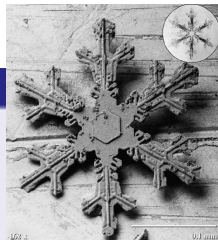
Abteilung IV/B: Oxide mit Me:O = 3:4

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

96

IV/A.01-10: Eis H_2O

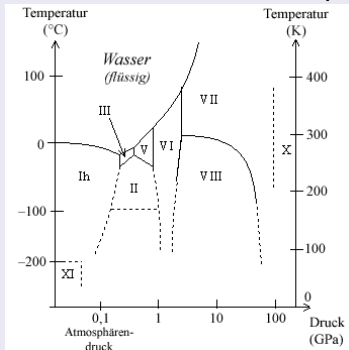
- Vorkommen
 - Resublimation:
Schnee, Graupel, Hagel, Raureif
→ Gletscher
 - gefrorenes Wasser (Meer, See, Fluss, Bach)
 - Kometen, Mars, Monde der äußeren Planeten
- Dichteanomalie: $0,9168 \text{ kg/cm}^3$ (Wasser $\rho \stackrel{!}{=} 1 \text{ kg/cm}^3$)
- Temperatur-Fixpunkte: Schmelz-/Gefriertemperatur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



IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

IV/A.01-10: Eis H_2O

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



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

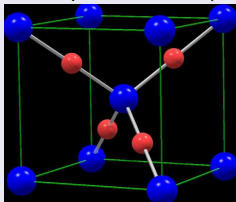
- Wasserstoffbrückenbindung $O-H \cdots O-H$
 (stärker als van-der-Waals-Bindung)

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

98

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. Klasse: Oxide und Hydroxide

99

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)

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

100

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

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

101

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	Magnesioicoulsonite	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	Brucenorit	$(Ca,Fe)Fe_2O_4$

viele Endglieder

viele Mischkristallreihen

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

102

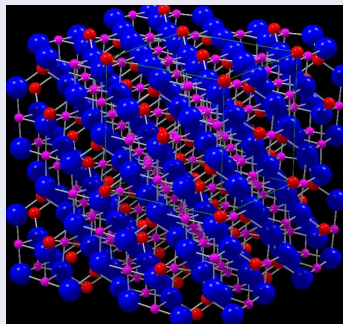
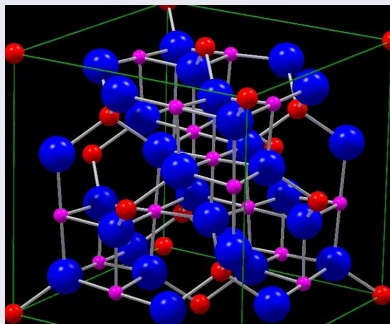
IV/B.01 ... IV/B.04 Spinell-Gruppe

- 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. Klasse: Oxide und Hydroxide

103

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



1 Elementarzelle: 32 O^{2-} (kubisch dichteste Kugelpackung)
(ABCABC...)

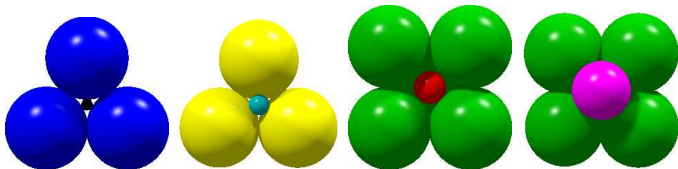
32 Oktaederlücken 16 Al^{3+}

64 Tetraederlücken 8 Mg^{2+}

Koordinationszahl

104

Anordnung	KZ	Radienverhältnis $\frac{r_{M^{n+}}}{r_{X^{m-}}} - \max$	Raum- gruppe	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 59 Li ⁺	Be 111 31 Be ²⁺	B 80 20 B ³⁺	C 77	N 75 N ³⁻ 171	O 73 O ²⁻ 140	F 71 F ⁻ 133			
Na 186 99 Na ⁺	Mg 160 65 Mg ²⁺	Al 143 50 Al ³⁺	Si 118	P 110 P ³⁻ 212	S 103 S ²⁻ 184	Cl 99 Cl ⁻ 181			
K 227 K ⁺ 138	Ca 197 99 Ca ²⁺	Ga 122 62 Ga ³⁺	Ge 123	As 125 69 As ³⁺	Se 116 Se ²⁻ 198	Br 114 Br ⁻ 196			
Rb 248 Rb ⁺ 148	Sr 215 113 Sr ²⁺	In 163 92 In ³⁺	Sn 141 93 Sn ²⁺	Sb 145 89 Sb ³⁺	Te 143 Te ²⁻ 221	I 133 I ⁻ 220			
Cs 265 Cs ⁺ 169	Ba 217 135 Ba ²⁺	Tl 170 149 Tl ⁺	Pb 175 132 Pb ²⁺	Bi 155 96 Bi ³⁺					
3B	4B	5B	6B	7B	8B		1B	2B	
Sc 161 83 Sc ³⁺	Ti 145 80 Ti ²⁺	V 132 72 V ²⁺	Cr 125 Cr ³⁺ 64 84 Cr ²⁺	Mn 124 91 Mn ²⁺	Fe 124 Fe ³⁺ 67 82 Fe ²⁺	Co 125 Co ³⁺ 64 82 Co ²⁺	Ni 125 78 Ni ²⁺	Cu 128 Cu ²⁺ 72 96 Cu ⁺	Zn 133 83 Zn ²⁺

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

106

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 verzwilligt

Zwillingsbildung

107

- Ausbildungsarten
Durchdringungs-
(Penetrations-)
Zwillinge



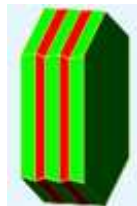
Fluorit

- Kontakt-
(Verwachsungs-)
Zwillinge



Spinell

- polysynthetische
Zwillinge



Albit

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

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

108

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. Klasse: Oxide und Hydroxide

109

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. Klasse: Oxide und Hydroxide

110

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

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

111

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. Klasse: Oxide und Hydroxide

112

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 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

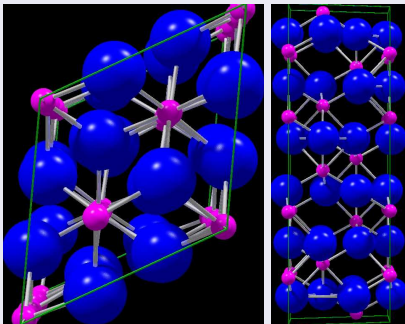
Spinellstruktur(!) mit Kationen-Leerstellen

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

113

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. Klasse: Oxide und Hydroxide

114

IV/C.04-10: Korund Al_2O_3

(„Tonerde“)

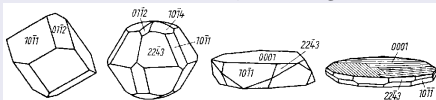
- Mohs-Härte 9
- Rubin: Varietät, rote Farbe $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$
- Saphir: Varietät, blaue Farbe $\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{Fe},\text{Ti})$
- Kontakt- und Regionalmetamorphose, aus Bauxiten:
Smirgel
- Edelsteinseifen
- technische Gewinnung: Elektroschmelzen von Bauxit
- Züchtung: Verneuil-Verfahren

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

115

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



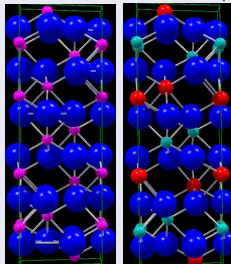
IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

116

IV/C.05-20: Ilmenit FeTiO_3

(Titaneisenerz)

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



⇒ Symmetrierniedrigung (aber noch trigonal)

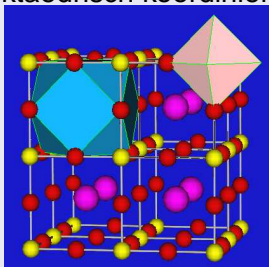
- wichtiges Ti-Erzmineral: Legierungselement, Ti-weiß
- Bildung aus basischen Magmatiten, häufig in Seifen

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

117

IV/C.10-20: Perowskit CaTiO_3

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



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

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

118

IV/C.10-20: Perowskit CaTiO_3

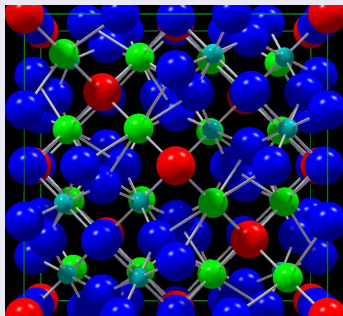
- in Magmatiten, Kimberliten, nur lokale Ti-Lagerstätten
- Hauptbestandteil des unteren Erdmantels (660–2900 km):
Perowskit-Struktur: SiO_6 -Oktaeder
70 Vol.-% $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, 7 Vol.-% CaSiO_3
- technisch sehr wichtig: Vielzahl von Verbindungen, auch Defektstrukturen
 - Ferroelektrika (Ba-Titanat,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

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

119

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



IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

120

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. Klasse: Oxide und Hydroxide

121

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)			

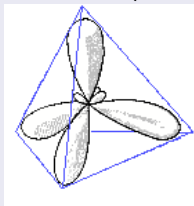
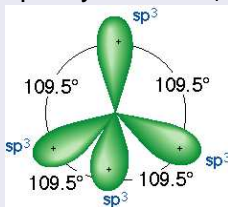
IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

122

IV/D.01: SiO₂-Familie

Polymorphie unter Normaldruck

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

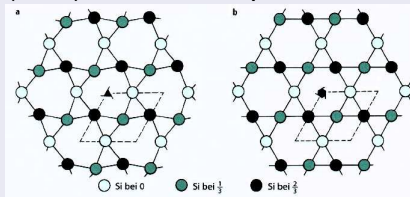
IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

123

IV/D.01: SiO_2 -Familie

Polymorphie unter Normaldruck

- (Tief-)Quarz-Hochquarz-Umwandlung



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

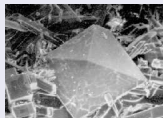
IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

124

IV/D.01: SiO₂-Familie

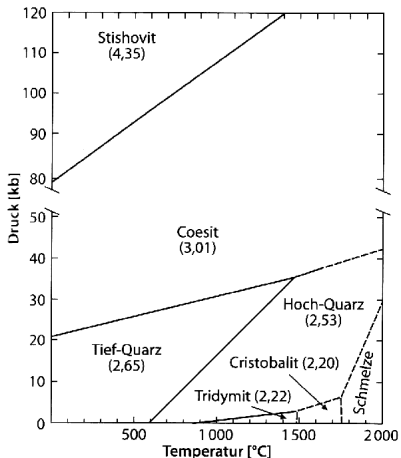
Polymorphie unter Normaldruck

- 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. Klasse: Oxide und Hydroxide

125

IV/D.01: SiO₂-Familie Polymorphie

Druckerhöhung:

- kleinere 4er-Ringe aus Tetraedern (Coesit)
- SiO₆-Oktaeder (Stichovit)

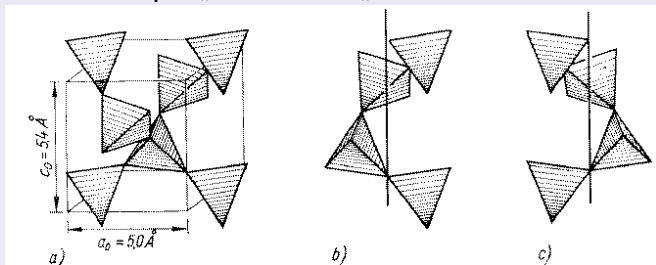
Geo-Thermo-Barometer

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

126

IV/D.01-10: Quarz

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



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

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

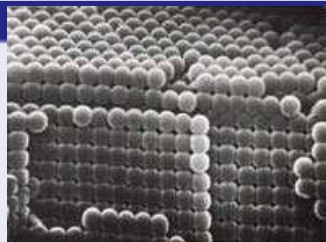
127

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“



IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

128

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. Klasse: Oxide und Hydroxide

129

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. Klasse: Oxide und Hydroxide

130

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. Klasse: Oxide und Hydroxide

131

IV/D.02-40: Kassiterit SnO_2

(Zinnstein)

- kurzsäulig,
oft verzwilligt („Visiergrauen“);
nadelig („Nadelzinn“)
- „Bergzinn“: Pegmatite,
hydrothermale Imprägnation („Zinngrise“)
- 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)

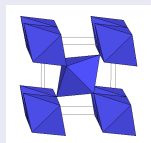


IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

132

TiO₂-Polymorphie

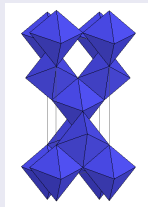
Rutil

IV/D.02-10
tetragonal

2

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

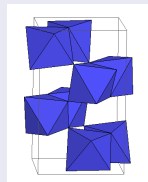
Anatas

IV/D.14-10
tetragonal

4

starke Verknüpfung $\parallel \vec{c}$
vollk. # $\{100\}$ 915°C
←

Brookit

IV/D.15-10
rhombisch

3

Netzwerk
undeutl. #

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

133

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

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

134

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

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

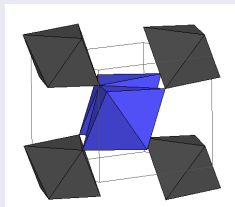
- IV/D.01: SiO₂-Familie
- IV/D.02: Rutil-Reihe TiO₂
- IV/D.14: Anatas-Reihe TiO₂
- IV/D.15: Brookit-Reihe TiO₂
- IV/D.16: Wolframit-Reihe (Mn,Fe)WO₄
- IV/D.31: Baddeleyit-Uraninit-Reihe ZrO₂-(U,Th)O₂

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

135

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)



IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

136

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. Klasse: Oxide und Hydroxide

137

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. Klasse: Oxide und Hydroxide

138

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. Klasse: Oxide und Hydroxide

139

IV/D.31-60 Uraninit UO_2

- Nutzung
 - Uranfarben
 - Medizin: Radium-Rohstoff
 - Rohstoff für Kernenergie
- Uran-Minerale der Klasse IV:
IV/H Uranyl-Hydroxide und -Hydrate mit UO_2^{2+}



IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

140

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 $\text{FeO}(\text{OH})$

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

141

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	Lepidokrokite
β			Akaganeit
amorph		Alumogel	Siderogel
		Bauxit	Limonit

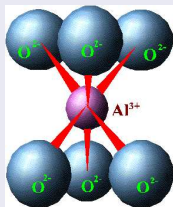
IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

142

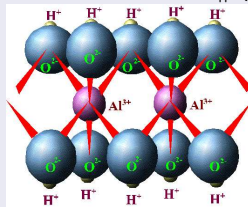
IV/F.02-10: Gibbsit $\text{Al}(\text{OH})_3$

(Hydragillit)

- monoklin, hexagonale Schichten || (001)



Korund



Gibbsit

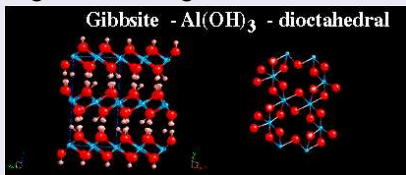
- Bestandteil von Bauxit und Laterit
- wichtigster Rohstoff für die Al-Metallurgie, Korund und Spezialkeramik
- „Kalk“-Bauxite: Umlagerungen auf Carbonatgesteinen
- „Silikat“-Bauxite: Verwitterung von Silicatgestein (Wegfuhr von SiO_2)

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

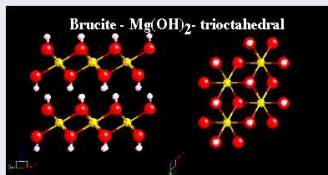
143

IV/F.03-10: Brucit $Mg(OH)_2$

- trigonal; hexagonale Schichten || (001)



Gibbsit



Brucit

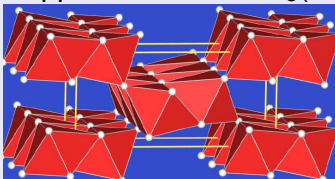
- wichtiger Mg-Rohstoff

IV. Klasse: Oxide und Hydroxide

144

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. Klasse: Oxide und Hydroxide

145

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, verfestigert Boden: Limonitgehalt bis 45%
 - Redoxreaktion bzw. pH-Wertänderung im Grundwasser: Ausfällung
 - Verhüttung seit den Kelten und Germanen

weitere Abteilungen der Klasse IV

146

- 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