

JÁN BABČAN*

DIE SYNTHESE VON JAROSIT $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

(Abb. 1–2)

Kurzfassung: Es wurden experimentell die Entstehungsbedingungen erforscht, unter welchen Jarosit durch die Reaktion der Lösungen von Fe(III)-sulfat und KOH, bzw. von NaOH und NH_4OH gebildet wird. Das Stabilitätsgebiet des Jarosits in Bezug auf Temperatur und pH des Milieus wurde festgestellt.

Jarosit entsteht hauptsächlich im Milieu mit niedrigen pH-Werten und verhältnismässig höheren Fe^{3+} -Konzentrationen in Lösung. Bei höheren pH-Werten und niedrigeren Fe^{3+} -Konzentrationen entsteht Hämatit und in Richtung zu höheren pH-Werten des Milieus hin, Goethit.

Резюме: Экспериментально были исследованы условия возникновения ярозита при реакции растворов железистой серы с щелочью (KOH), или NaOH и NH_4OH . Была ограничена область стабильности ярозита в зависимости от температуры и pH среды.

Ярозит возникает главным образом в условиях с низким pH и относительно высокими концентрациями Fe^{3+} в растворе. При более высоком pH и более низких концентрациях железа образуется гематит, а в направлении более высоких данных pH среды гетит.

Bei der experimentellen Erforschung der metasomatischen Verdrängung von Karbonaten durch Fe^{3+} -Minerale, studierte der Verfasser auch die Entstehungsbedingungen von Eisenoxiden und -oxidhydroxiden, die beim Fällern von Fe^{3+} -Salzen aus Lösungen mittels alkalischer Hydroxide oder Ammoniumhydroxids anfallen. Die in Sulfatsystemen entstehenden Produkte unterscheiden sich von den Produkten aus Chlorid- oder Nitratsystemen durch die Anwesenheit des verhältnismässig sehr gut kristallisierenden basischen Sulfats Jarosit $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, bzw. dessen Na- und NH_4 -Analoge. Ein Teil der gewonnenen Ergebnisse, die ein detailliertes Bild über die Entstehung des Jarosits mit der eventuellen Möglichkeit die gewonnenen Erkenntnisse auch auf Naturvorgänge zu applizieren bieten, ist Gegenstand vorliegenden Berichtes.

Jarosit ist ein weitverbreitetes sekundäres Eisenmineral, das praktisch immer bei der Verwitterung sulfidischer, eisenhaltiger Minerale in Gesteinen mit K-, event. Na-Mineralen anfällt. Sein Vorkommen in Form von Rinden, Krusten, Anflügen, erdiger Massen, kugeliger Konkretionen usw. wurde beschrieben aus unzähligen Funden in Oxidationszonen sulfidischer Lagerstätten aber auch von Sedimenten (z. B. N. A. Čitajeva 1970 und andere), weiters als Produkt hydrothermalen Quellen des Yellowstone-Nationalparks (E. T. Allen, A. L. Day 1935) u. ä.

Die erste in der Literatur beschriebene Synthese des Jarosits stammt von J. G. Fairchild (1933). Genannter Autor bereitete Jarosit auch durch Kristallisation aus angesäuerten K_2SO_4 - und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen mit einem 20 %-igen Überschuss an $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis dieser Bestandteile im Jarosit zu. Das Gemisch der Lösungen erhitzte er in einem verschmolzenen Röhrchen für die Dauer

* Dipl.-Ing. J. Babčan, CSc., Geologisches Institut der Komenský-Universität, Bratislava-Petržalka, Zadunajská 15.

von 24 h auf 110 °C. Sodann erhöhte er die Erhitzungstemperatur auf 165–180 °C für die Dauer von weiteren 24 Stunden. So gewann er ein Produkt, das der Farbe und dem Habitus nach, dem Jarosit entspricht.

Eine weitere Synthese des Jarosits stammt von G. P. Brophy et al. (1962). Ihre Synthese deckt sich grundsätzlich mit jener von J. G. Fairchild. Eine Lösung, die in 100 ml 0,2 M H_2SO_4 , 0,05 M alkalische Sulfate ($\text{Na} + \text{K}$) und 0,15 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ enthielt wurde im verschlossenen Kolben auf dem Ölbad bei einer Temperatur von 114 ± 2 °C für die Dauer von 72 Stunden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde der gewonnene Niederschlag isoliert und an der Luft getrocknet.

Weitere Experimente zur synthetischen Zubereitung von Jarosit führte H. Hoeller (1968) durch. Durch das Einwirken von Schwefelsäure verschiedener Konzentration auf die Minerale Leuzit, Nephelin, Sodalith, K-Feldspat, Oligoklas u. a. bei 90 bis 180 °C gewann er Alunit, bzw. ein Gemisch von Alunit und Jarosit. Wichtig ist seine Beobachtung von bestimmten Konzentrationen der Schwefelsäure, bei denen kristallartige Produkte entstehen. Die unterste Grenze der Säurekonzentration liegt bei 0,1 bis 0,2 N, die obere — bedingt durch Temperatur — beträgt $\leq 0,7$ N (bei 90 °C) und $\leq 1,3$ N (bei 180 °C). Oberhalb dieser Konzentration entstehen amorphe Produkte.

Die Bildung von Jarosit durch Hydrolyse einer Lösung Eisen(III)-sulfats in Gegenwart von K_2SO_4 , Na_2SO_4 , NH_4OH bei 200 °C beschreibt C. J. Haigh (1968).

Der Autor der vorliegenden Arbeit synthetisierte Jarosit unter grundsätzlich unterschiedlichen Bedingungen, wie dies aus den hintangeführten Arbeitsverfahren deutlich wird.

Experimenteller Teil

Das Wesentliche der durchgeführten experimentellen Arbeiten lag in der Beobachtung der Änderung von Produkten der $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung in Bezug auf die verschiedenen Mengen beigegebener Lösungen KOH, NaOH und NH_4OH . Ausgangsstoffe für die experimentellen Arbeiten bildeten 0,5-molare Lösungen $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ die mit Schwefelsäure auf den pH-Wert 0,95 angesäuert wurden, um ihre spontane Hydrolyse zu verhindern. Diesen Lösungen wurden verschiedene Mengen 3-molarer Lösungen alkalischer Hydroxide und Ammoniumhydroxide hinzugefügt und dies dermassen, damit die Reaktion zwischen Eisen(III)-sulfat und den Hydroxiden bei einem bestimmten pH verlief.

Die grundsätzlichen Experimente wurden in Teflongefässen und in einer Vorrichtung durchgeführt die es ermöglichte, die Experimente in einem geschlossenen System bei Temperaturen von 25 bis 200 °C zu verwirklichen. Diese Vorrichtung wurde in der vorhergehenden Arbeit des Verfassers ausführlich beschrieben (J. Babčan 1971).

Ausser diesen grundsätzlichen Versuchen mit verhältnismässig konzentrierter Lösung $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ wurden auch Versuche mit grundlegend verdünnteren Lösungen Eisen(III)-sulfats, nämlich 0,025 und 0,005 M, jedoch nur in offenem System und bei Siedetemperatur (ca. 100 °C) verwirklicht.

Bei den grundlegenden Versuchen wurde folgendes Verfahren gewählt: das Gemisch der Lösungen des $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und der alkalischen Hydroxide wurde in Teflongefässen bei den festgesetzten Temperaturen für die Dauer von 20 Stunden erwärmt; eine Ausnahme bildete lediglich die Temperatur von 25 °C, bei der die Reaktionsdauer auf 65 Stunden ausgedehnt wurde. Nach Beedigung der entsprechenden Frist wurden die Reaktionsgefässe auf die Temperatur von 25 °C abgekühlt und im flüssigen Anteil anhand des pH-Meters vom Typ PHK-1 (Mikrotechna Prag) und des Universalelements SEAJ der pH-Wert bestimmt. Die festen Reaktionsprodukte wurde abfiltriert, mit destilliertem

Wasser durchspült, bei Labortemperatur getrocknet und der röntgendiffraktographischen Analyse unterzogen (Röntgengoniometer der Fa. Chirana Praha, Co-Strahlung, Fe-Filter, Spannung 30 kV, Intensität 10 mA, 500 Imp./s, Zeitkonstante 8, Blenden 10 und 2, Goniometerverschub 2°/min. und Verschub des Papiers 600 mm/h).

Bei den Versuchen mit verdünnten Lösungen wurde ein etwas abweichendes Verfahren gewählt. Die verdünnte $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung wurde zum Sieden erhitzt und während des Siedens wurde ihr eine bestimmte Menge alkalischen Hydroxids beigelegt. Die entstandene Suspension wurde dann noch eine Stunde lang gekocht, sodann auf 25 °C abgekühlt, der pH-Wert gemessen, der Niederschlag abfiltriert, durchspült, getrocknet und wie im Grundverlauf der Analyse unterworfen. Jarosit wurde in den synthetischen Produkten durch röntgendiffraktographische Analyse (Tab. 1), auf Grund von Vergleichen der festgestellten mit den tabellarischen d-Werten für $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ bestimmt. Auf ähnliche Weise wurden auch die übrigen Bestandteile in den Reaktionsprodukten bestimmt.

Ein Übersicht der im geschlossenen System $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{KOH}$ im gesamten beobachteten Bereich zwischen 0–14 pH und 25 bis 200 °C entstandenen Produkte gibt Abb. 1 wieder. Das Gebiet der prädominanten Entstehung von Jarosit, d. h. jenes Gebiet in welchem Jarosit praktisch das einzige neuentstandene Mineral ist, wurde durch Schraffur gekennzeichnet. Jene Stellen, die durch kleine volle Kreise gekennzeichnet wurden, entsprechen Versuchen bei denen im Verlaufe der Reaktion kein Niederschlag entstand, bzw. entstand eine nur unscheinbare Menge, sodass diese nicht weiter untersucht werden konnte. Die durch kleine volle Quadrate gekennzeichneten Stellen entsprechen Versuchen im Verlaufe welcher nahezu amorphe Produkte mit positiven Anzeichen der Gegenwart von Goethit und Akaganéit entstanden.

Wie dem Diagramm zu entnehmen ist, stellt das Gebiet einer prädominanten Bildung von Jarosit ein recht schmales pH-Gebiet dar, das verhältnismässig nicht besonders von der Temperatur abhängig ist. Jarosit entsteht immer bei sehr niedrigen pH-Werten; mit der Steigerung des pH geht Jarosit zu Hämatit und Goethit über. Eine unschein-

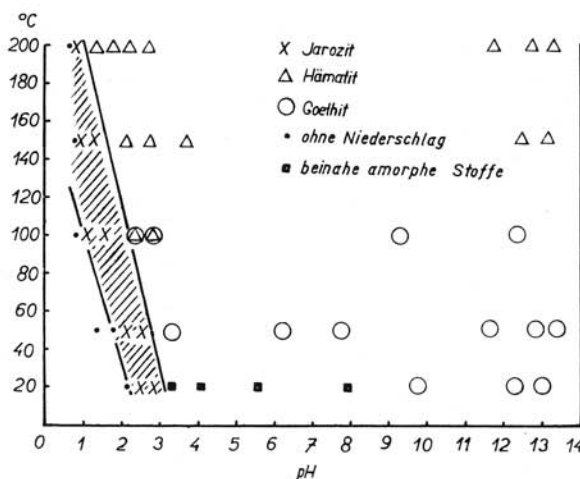


Tabelle 1. Die röntgenometrische Identifikation des Jarosits

	Gemessene Werte				Jarosit	
					Michejev 1957	
	2 0	0	d (kX)	I	56,9 %	I
1	17,44	8,72	5,89	16	5,9	4
2	18,16	9,08	5,66	11	—	—
3	20,38	10,19	5,04	60	5,0	4
4	28,46	14,23	3,63	21	3,6	4
5	—	—	—	—	3,38	5
6	33,52	16,76	3,10	65		
7	33,80	16,90	3,07	100	3,06	10
8	35,16	17,58	2,95	7	2,94	2
9	36,62	18,31	2,84	21	2,83	4
10	41,24	20,62	2,54	13	2,52	6
11	46,18	23,09	2,28	40	2,27	8
12	—	—	—	—	2,16	2
13	53,80	26,90	1,973	30	1,96	8
14	55,20	27,60	1,927	7		
15	56,14	28,07	1,897	7		
16	58,66	29,33	1,822	22	1,81	8
17	60,62	30,31	1,769	5	1,76	2
18	62,88	31,44	1,711	5	1,70	2
19	—	—	—	—	1,65	2
20	67,04	33,52	1,616	5		
21	68,30	34,15	1,590	6		
22	69,86	34,93	1,559	5	1,553	4
23	70,30	35,15	1,551	5		
24	71,14	35,57	1,534	10	1,532	6
25	73,04	36,52	1,500	16	1,502	8
26	74,20	37,10	1,480	6	1,476	4
27	77,84	38,92	1,421	5		
28	—	—	—	—	1,372	2
29	83,78	41,89	1,337	5	1,327	7
30	91,84	45,92	1,243	6	1,244	7

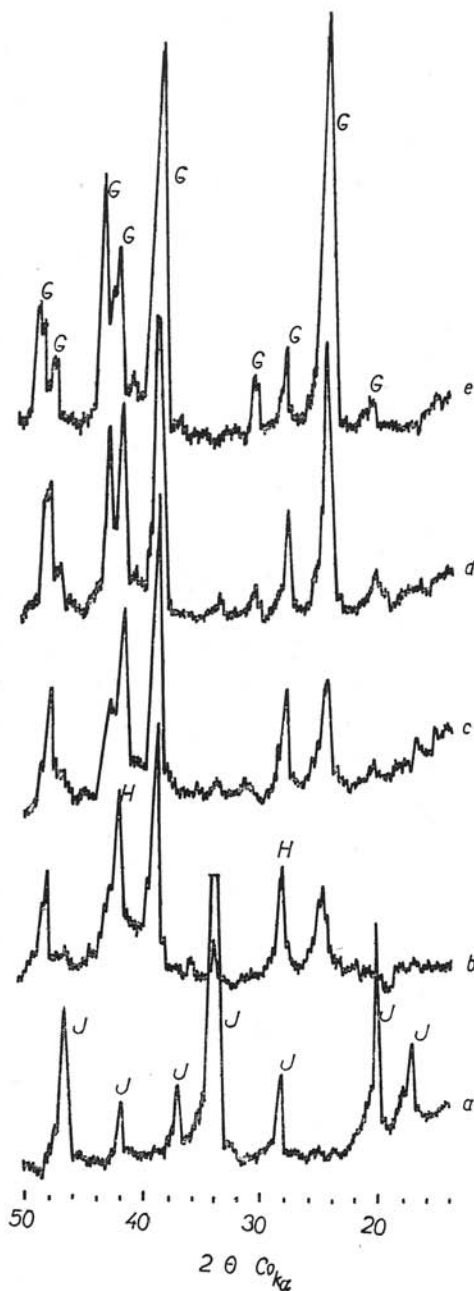


Abb. 2. Röntgendiffraktogramme der Produkte des Systems $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{KOH}$ (a – beim pH = 1,03, b – pH = 2,45, c – pH = 2,85, d – pH = 9,35, e – pH = 12,51).

are Beimengung an Jarosit entsteht auch in den ausserhalb des prädominanten Gebietes gewonnenen Produkten; es handelt sich jedoch dann immer um eine Beimengung, die nahezu an der Grenze der röntgengoniometrischen Erreichbarkeit liegt.

Bei Verwendung von NaOH und NH_4OH anstatt KOH und bei entsprechenden pH-Werten der Reaktionsprodukte, wurden Produkte ähnlichen Charakters wie in dem bereits beschriebenen System $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{KOH}$ gewonnen.

In verdünnten Eisen(III)-sulfatlösungen (0,025 M) entstanden bei einer Lösung, bei welcher der pH-Wert der Reaktionsprodukte 1,66 betrug, bis zu Lösungen mit einem pH = 12,51. Lediglich bei niedrigem (1,66) und hohem pH (12,51) zeichnete sich in den Röntgendiffraktogrammen deutlich die Gegenwart von Goethit, und bei pH-Werten bis etwa 10 auch eine Andeutung der stärksten Linie des Jarosits ab. Gesamtheitlich hatten auch die Produkte aus sehr verdünnten $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen (0,005 M) ähnlichen Charakter. Gleiche Resultate konnten auch bei Verwendung von NaOH und NH_4OH anstatt KOH beobachtet werden.

Diskussion und Schlussfolgerung

Es wurden experimentell die Entstehungsbedingungen von Jarosit $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ erforscht und das Gebiet seiner Stabilität begrenzt (s. Abb. 1). Wie dem Schaubild zu entnehmen ist, entsteht Jarosit hauptsächlich im Milieu von niedrigen pH-

verhältnismässig höheren Eisen(III)-sulfatlösungen ($\sim 0,5$ M). Bei höheren pH-Werten und niedrigeren $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen werden hauptsächlich Hämatit und zu höheren pH-Werten des Milieus hin, Goethit gebildet (s. Abb. 2).

Bei sehr niedrigen Temperaturen (25°C) entsteht verhältnismässig gut kristallisiertes Jarosit, im folgenden breiten Intervall der pH-Werte (ca. 3 bis 9) jedoch, entstehen bereits amorphe Stoffe mit positiven Anzeichen der Gegenwart von Goethit und Akaganéit.

Die experimentell beglaubigten Entstehungsbedingungen des Jarosits, entsprechen jenen in der Natur. Nach S. S. Smirnov (1951) und anderen zahlreichen Beobachtungen zufolge (J. Jarkovský, B. Čičel 1959, R. Kušík 1969 u. a. m.), entsteht Jarosit nur im Anfangsstadium der Verwitterung von eisenhaltigen Sulfiden bei verhältnismässig hohen H_2SO_4 -Konzentrationen. Dem entsprechen auch die erhöhten Kaliumkonzentrationen des zersetzten Gesteins. Jarosit geht später, nach Steigerung des pH Wertes des Milieus, bzw. nach Senkung der Konzentrationen der freien Säure, in Eisen (III)-oxide und -oxidohydroxide über.

Übersetzt von E. Walzel.

SCHRIFTTUM

Allen E. T., Day A. L., 1935: Hot springs of the Yellowstone National Park. Carnegie Inst. Washington, D. c. (zit. nach. G. P. Brophy, M. F. Sheridan 1965). — Babčan J., 1971: Synthes und Eigenschaften von Akaganéits ($\beta\text{-FeOOH}$) Geol. zborn. Slov. akad. vied 22, 1, Bratislava. — Brophy G. P., Scott E. F., Snellgrave R. A., 1962: Sulfate studies II. Solid solution between alunite and jarosite. Am. Miner. 47, 112. — Brophy G. P., Sheridan M. F., 1965: Sulfate studies IV. The jarosite-natrojarosite-hydronium jarosite solid solutions series. Am. Mineral. 50, 1595. — Čitajeva N. A., 1970: Epigenetičeskoje izmenenije rychlych otloženij prekrývajuščich kolčedannyje mestoroždenija južnogo Urala i ich poiskovoje značenie. Izv. AN SSSR, ser. geol. 3, 91. — Fairchild J. G., 1933: Artificial jarosite — the separation of potassium from sodium. Am. Mineral. 18, 543. — Haigh C. J., 1968: The hydrolysis of iron in acid solutions. Austral. Inst. Mining. Met. Proc. 223, 49 (zit. nach C. A. 68 [1968], 32151). — Hoeller H., 1967: Experimental formation of alunite-jarosite by reaction of sulphuric acid on minerals and rocks. Contr. Mineral. Petrol. 15, 309. — Jarkovský J., Čičel B., 1959: Jarozit z Banskej Belej. Geol. práce, Zprávy 15, Bratislava. — Kušík R., 1969: Jarozit z oxidačnej zóny kremnických rudných žíl. Geol. práce, Správy 49, Bratislava. — Michejev V. I., 1957: Rentgenometričeskij opredelitel mineralov. Gosgeoltechizdat, Moskva. — Smirnov S. S., 1951: Zona okislenija sulfidnych mestoroždenij. Izd. AN SSSR, Moskva.

Zur Veröffentlichung empfohlen von B. Cambel.