

JÁN BABČAN*

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN DES AKAGANÉITS (β -FeOOH)

(Abb. 1–8)

Kurzfassung: β -FeOOH — das Mineral Akaganéit — wurde durch Einwirken alkalisch reagierender Stoffe (KOH, NH₄OH, CaCO₃, MgCO₃) auf Lösungen von FeCl₃, FeF₃, Fe(NO₃)₃, Fe₂(SO₄)₃ zubereitet. Akaganéit entstand auch durch Oxydation einer Lösung von FeCl₂ durch atmosphärischen Sauerstoff in schwach saurem Milieu. Die Versuche bestätigten eine grundsätzlich höhere Wahrscheinlichkeit des Vorkommens von Akaganéit in der Natur, als bisher angenommen wurde. Die Feststellung seiner Gegenwart in der Natur wird bei der röntgenographischen Identifikation durch die Koinzidenz seiner Linien zumal mit jenen des Goethits und der alkalischen Eisensulfate erschwert.

In der Arbeit werden die Arten der Zubereitung von Akaganéit in unterschiedlichem Milieu beschrieben, es wird die optimale Art der Synthese von Akaganéit empfohlen; weiters werden elektronenmikroskopische Aufnahme und die Ergebnisse thermischer Studien von Akaganéit angeführt.

Резюме: β -FeOOH — минерал акаганеит — был приготовлен воздействием алкалически реагирующих веществ (KOH, NH₄OH, CaCO₃, MgCO₃) на растворы FeCl₃, FeF₃, Fe(NO₃)₃, Fe₂(SO₄)₃.

Акаганеит возник также и окислением раствора FeCl₂ кислородом воздуха в умеренно кислой среде. Опыты подтвердили гораздо большую правдоподобность акаганеита в природе, чем до сих пор допускалось. В связи с совпадением рентгенографических линий акаганеита с другими минералами железа (в основном с гетитом) определение его присутствия в природе является сложным.

В работе описывается способ приготовления акаганеита из разной среды и предлагается оптимальный способ его синтеза, приводятся электронномикроскопические снимки и результаты термического изучения данного минерала.

Einleitung

Obzwar die β -Form des Eisen(III)-Oxydohydroxids (β -FeOOH) bereits längere Zeit bekannt ist — erstmals wurde sie von H. B. Weiser und W. O. Milligan (1935) zubereitet und beschrieben — und obgleich die Möglichkeit seines natürlichen Vorkommens kurz darauf W. Heller et al. (1936) voraussetzten, wurde das erste offizielle Vorkommen von β -FeOOH erst vor elf Jahren (R. van Tassel 1959) gefunden. Im Jahre 1962 wurde das natürliche Äquivalent des β -FeOOH nach dem japanischen Fundort Akagané (durch den Geologen M. Nambu) auf Akaganéit benannt. Ein Verdienst um die Verbreitung der Benennung Akaganéit hat sich A. L. Mackay (1962) gemacht. Im Verlaufe der Zeit häuften sich bereits mehrere Angaben über das Vorkommen von Akaganéit in der Natur woraus geschlossen werden kann, dass Akaganéit ein häufigeres Mineral ist, als ursprünglich angenommen wurde.

Mit der Entstehung von β -FeOOH kam der Verfasser dieses Beitrages bei der experimentellen Forschung der Metasomatose von Karbonaten, konkret beim Studium des Systems Fe³⁺-CaCO₃(MgCO₃)-Cl⁻-H₂O, in Berührung; Akaganéit entstand in einem

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

verhältnismässig breiten Intervall von Temperatur- und azidobasischen Forschungsbedingungen genannter Systeme und deshalb wurde das Problem der Entstehung von Akaganéit eingehender studiert. Eine gestraffte Übersicht der gewonnenen Ergebnisse ist Gegenstand dieser Arbeit.

Ursprünglich beurteilte man (H. B. Weiser, W. O. Milligan, l. c.), dass β -FeOOH nur durch Hydrolyse einer Eisen(III)-Chlorid-Lösung entsteht, und dies entweder durch langzeitiges Stehen bei Labortemperatur (mehrere Monate) oder durch kürzeres Erwärmen auf höhere Temperatur (6 Stunden bei 60–100 °C). Später gelang es β -FeOOH durch direktes Ausfällen aus einer FeCl_3 -Lösung durch K_2CO_3 zuzubereiten (L. J. E. Hofer et al. 1946), desgleichen durch die Oxydation von Chloridverbindungen von Fe^{2+} (G. Keller 1948, A. L. Mackay, l. c.). Ausser durch Hydrolyse von Chloridlösungen wurde β -FeOOH auch durch die Hydrolyse Eisen(III)-Fluorids zubereitet (A. L. Mackay 1960, K. C. Chandy 1965).

Das erste Vorkommen an β -FeOOH in der Natur beschrieben, wie dies bereits angeführt wurde, W. Heller et al. (l. c.). Ihnenszufolge sollte β -FeOOH bei verschiedenen Naturvorgängen der Oxydation und Hydratation metallischen Eisens und dessen Verbindungen entstehen. Konkret beschrieben sie die Entstehung von β -FeOOH bei der Oxydation von eisenhaltigen Schlacken. Diese ihre Theorie erwies sich als richtig, beispielsweise bei den Beobachtungen P. Kellers (1967), welcher Akaganéit in den Produkten des Rostens identifizierte. Die Entstehung von Akaganéit auf diesem Wege wurde auch durch die äusserst interessante Feststellung von H. B. Marion (1963) welche β -FeOOH in ursprünglich aufgeschmolzenen und erstarrten oxydierten Produkten an Bruchstücken des Sputnik 4 identifizierte.

Das erste wirkliche Vorkommen von β -FeOOH als Mineral, entstanden ohne menschliches Zutun, beschrieb der erwähnte R. van Tassel (l. c.). Er fand es in Brekzien im Kalkstein, wo es mit Goethit und Delvauxit assoziierte. An der japanischen Lokalität Akagané wurde es als Bestandteil des Limonits festgestellt in welchem es zusammen mit Hämatit und einem näher nicht bestimmten Eisensulfat als Verwitterungsprodukt des Pyrrhotins entstand. In Indien wurden zwei Vorkommen an Akaganéit beschrieben (K. C. Chandy 1961, 1965; in beiden Fällen war Akaganéit Bestandteil der aus natürlichem Koks isolierten schweren Fraktion.

Wenngleich das β -FeOOH als chemische Verbindung schon lange bekannt ist, und einige natürliche Vorkommen Akaganéits beschrieben wurden, sind die Eigenschaften des β -FeOOH nicht genügend erforscht. Dies wurde wahrscheinlich durch die Schwierigkeiten, verbunden mit der Zubereitung einer grösseren, für die Forschung notwendigen Menge Akaganéits verursacht. Sofern Akaganéit in der Natur vorkam, befand er sich immer im Gemisch mit anderen Mineralen und dies überdies noch in geringen Mengen.

Bislang wurde selbst die Struktur des Akaganéits noch nicht mit endlicher Gültigkeit gelöst. Es wird vorausgesetzt, dass das β -FeOOH in tetragonaler Struktur ($\text{C}5_{4h} - 14/m$) mit einem Gitter des Typs α - MnO_2 kristallisiert.

Die erste Angabe über die Thermik des Akaganéits entstammt der uns unzugänglichen Quelle (R. C. Mackenzie 1952). Laut DTA, veröffentlicht in dieser Arbeit, zeitigt Akaganéit bei 250–260 °C einen dem Wasserverlust entsprechenden Endoeffekt. Bei 420 °C zeigt sich bei der DTA ein Exoeffekt, der durch die Entstehung von α - Fe_2O_3 hervorgerufen wird. Die thermischen Eigenschaften studierte K. C. Chandy (1965) eingehender. Er verfolgte die thermische Transformation von β -FeOOH zu α - Fe_2O_3 hin, bei dessen Erwärmung an der Luft.

Natürlicher und künstlicher Akaganéit soll bisher veröffentlichten Berichten zufolge gelbe, orangefarbene, gegebenenfalls auch braune nadel- bis spindelförmige Kristalle,

manchmal auch Täfelchen, meistens submikroskopischer Ausmasse, welche vereinzelt die Länge von 2000—5000 Å und eine Breite von 200—1000 Å erreichen, bilden. Die Farbe der Minerale bildet, wie dies bereits erwähnt wurde, ein Übergang von gelb bis braun, was auch durch die Farbe des praktisch stets gegenwärtigen Goethits und Hämatits verursacht werden kann, wie dies in der Folge begründet wird.

Eine verlässliche Unterscheidung des Akaganéits von den übrigen oxidischen und hydroxidischen Verbindungen des Eisens verbürgt lediglich die röntgenographische Analyse unter geflissenstlichster Ausscheidung möglicher Koinzidenzlinien zumal des Goethits, gegebenenfalls basischer Eisensulfate.

Experimenteller Teil

a) Verwendete Reagenzien, Vorrichtungen und Apparate

Wie bereits erwähnt, wurde synthetischer Akaganéit als neuer Bestandteil in den bei der experimentellen Beglaubigung des Systems Fe^{3+} — Karbonate der Alkalierden — Wasser gewonnenen Produkten entdeckt und dies in einem verhältnismässig breiten Intervall an Bedingungen. Eine detaillierte Forschung konzentrierte sich deshalb auf die Feststellung des Bereiches, dessen Stabilität, und dies im Hinblick auf den pH-Wert, die Temperatur und die Konzentration der Lösungen, zumal in bezug auf dessen Vorkommen in der Natur.

Ausgangssubstanzen für das Studium bildeten die Lösungen von FeCl_3 , FeF_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ verschiedener Konzentrationen (0,002 bis 0,5 M), zubereitet aus Präparaten vom Reinheitsgrad p. a. oder l. rein (Erzeugnisse der Fa. Lachema, VEB Brno). Zur Verhinderung der Hydrolyse von Eisensalzen, wurden die Lösungen mit den entsprechenden Mineralsäuren bis zum pH-Wert 0,5 angesäuert. Als Fällungsmittel wurden Lösungen von KOH , NH_4OH verschiedener Konzentration, erneut von der grössten zugänglichen Reinheit verwendet. Zu den ursprünglichen, sowie einigen detaillierten Versuchen wurden noch Karbonate als Fällungsmittel verwendet, und dies sowohl synthetische (CaCO_3 vom Reinheitsgrad p. a.) als auch natürliche (Kalzit der Lokalität Ružiná; Dolomit von Lúčky; Magnesit von Podrečany).

Die Experimente wurden vorwiegend in abgeschlossenen Teflongefassen mit einem Rauminhalt von 12 ml, gelagert in Metallhülsen, welche die entsprechenden Versuche bis zu einer Temperatur von 200 °C und bis zu, durch den Partialdruck von Wasser, gegebenenfalls von aus Karbonaten freigewordenem CO_2 bei deren Reaktion mit den Eisenverbindungen und der freien, sich in Lösung findlichen Säure gegebenen Drücken ermöglichten, durchgeführt. Die Teflonbehälter samt Metallhülsen waren während des Experiments in einer mit „Thermobox“ benannten Vorrichtung (Erzeugnis des VEB Geoindustria, Uhřinov) untergebracht, in welcher die Proben bei einer Neigebewegung im Ausmass von 140° der entsprechenden Temperatur und dies für eine bestimmte Zeit ausgesetzt waren. Die Temperaturschwankungen in der Thermobox überschritten den Wert von ± 1 grd nicht.

Ausser in Teflongefassen wurden die Experimente noch in offenen oder durch Bun-senschen Verschluss abgeschlossenen Glaskolben durchgeführt, welche in Ultrathermostate gebracht wurden. Weitere Versuche wurden in offenen, mit Rückkühler versehenen Kolben durchgeführt, um eine Verdampfung der Flüssigkeiten zu verhindern.

Nach Beendigung jedes Versuches wurde der pH-Wert der Lösung, bzw. des Milieus festgestellt, in welchen die Reaktionsprodukte suspendiert waren. Die pH-Werte wurden

mit dem Kompensations-pH-Meter vom Typ PHK-1 (Erzeugnis des VEB Mikrotechna, Praha) ermittelt. Die Messung wurde mittels des Universal-Elements SEAJ mit einer beglaubigten Reproduzierbarkeit der Messungen im Ausmass von $\pm 0,02$ pH durchgeführt.

Die Identifikation der bei den einzelnen Versuchen gewonnenen Produkte wurden röntgendiffraktographisch mittels des Goniometers GON 03 (VEB Chirana, Praha) bei Anwendung der Co-Strahlung, eines Fe-Filters, bei einer Spannung von 25–30 kV, der Intensität von 8–10 mA, einer Eintrittsblende vom Werte 10 und 5 und einer Austrittsblende von 5, 3 und 1, bei einer Empfindlichkeit von 500 Imp./s., bei einer Zeitkonstante von 4 und 8, mit einem Verschub des Goniometers um 1–2°/min und des Papiers von 600 mm/h. In allen Fällen wurden die Proben in getrocknetem Zustand analysiert; die Trocknung verlief bei Labortemperatur, welche selbst im Sommer den Wert von 28 °C nicht überschritt.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden von Dr. M. H a r m a n, Leiter des Elektronenmikroskopischen Laboratoriums des Geologischen Instituts des Slowakischen Akademie d. Wissenschaften mittels des Apparates Tesla BS 232 B nach der Methode des einstufigen Abdrucks gemacht. Die Probe wurde aus der Suspension auf ein Stück frisch abgespaltenen Glimmers aufgetragen mit einer schrägen Aufdampfung einer Pd-Pt-Legierung und einer senkrechten Kohle-Aufdampfungsschicht. Die Aufdampfungsschicht samt Mineral wurde auf die Wasseroberfläche geschwemmt, das Mineral während 24 Stunden in 10 %-iger HCl gelöst und der Abdruck nach dem Abspülen mikroskopiert.

Die thermischen Eigenschaften des Akaganéits wurden nach der Methode der Differentialthermischen und der Gewichtsthermischen Analyse mittels des Gerätes „Derivatograph“, System F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey studiert. Die Messungen wurden im thermisch-analytischen Labor des Geologischen Instituts der Slowak. Akademie der Wissenschaften durchgeführt.

b) Arbeitsverlauf

Von den zubereiteten Lösungen der Fe^{3+} -Verbindungen wurde eine solche Menge in die Teflongefässe abpipettiert, damit nach Zugabe des Fällungsmittels (Hydroxidlösungen, feste Karbonate) die resultierende Konzentration, bezogen auf die entsprechende Eisenverbindung, 0,5 M betrug. Das Teflongefäß wurde verschlossen, in die Schutzhülse eingelegt und in den Thermobox gebracht. In diesem wurden die Proben bei Neigebewegung für die Dauer von 20 Studen belassen und dies unabhängig von der Temperatur; eine Ausnahme bildete lediglich die Temperatur von 25 °C, bei welcher die Reaktionsdauer verdoppelt wurde. Nach Beendigung des Versuchs wurde zuerst der flüssige Anteil abgetrennt und in ihm der pH-Wert bestimmt. Der übrige Gefäßinhalt wurde abfiltriert und auf dem Filter gründlich mit kaltem Wasser durchspült. Der Filterrückstand wurde sodann bei Labortemperatur getrocknet, in der Achatschale verrieben und der röntgenographischen und elektronenmikroskopischen, gegebenenfalls einer anderen Analyse unterzogen.

In einigen Fällen wurden die Prüfungen unter veränderten Bedingungen gemacht, zumal was die Konzentration der Ausgangslösungen (0,02–0,002 M), die Zeit (in einigen Fällen wurden die Experimente bis auf 160 Stunden ausgedehnt) und den Charakter des Versuchs (offenes System, geschlossenes System, Bunsenventil, Rückkübler u. a. m.) betrifft.

c) Straffe Übersicht der Ergebnisse

1. Die Zubereitung von Akaganéit

Wie bereits anfangs erwähnt, entstand Akaganéit in einem verhältnismässig breiten Intervall an Experimentationsbedingungen. Die detaillierte Forschung zeigte, dass die Entstehung des Akaganéits durch den Charakter des Ausgangsstoffes bedingt wird, und dies sowohl durch die Art, als auch durch die Konzentration der Lösungen, weiters durch die Temperatur und den pH-Wert des Milieus. Allgemein kann gesagt werden, dass Akaganéit durch den Einfluss alkalisch reagierender Stoffe, wie Hydroxide, Karbonate u. ä. auf echte, gegebenenfalls kolloide Lösungen von Fe^{3+} -Verbindungen entsteht.

Am detailliertesten wurde die Entstehung von Akaganéit durch das Ausfällen einer FeCl_3 -Lösung durch eine solche von KOH studiert. Das Schaubild in Abb. 1 veranschaulicht das Entstehungs-Gebiet der verschiedenen Fe^{3+} -Oxide und -Hydroxide bei der Ausfällung der FeCl_3 -Lösung durch Kaliumhydroxid, im Verhältnis zu Temperatur und pH-Wert der Reaktionsprodukte. Das Diagramm bezieht sich auf ein abgeschlossenes System mit einer 0,5 M-Lösung von FeCl_3 . Das schraffierte Gebiet des Diagramms stellt jenes des prädominannten Entstehens von Akaganéit dar, ein Gebiet, innerhalb welchen der entstandene Akaganéit das vorherrschende Mineral ist. Sofern im studierten System auch ein anderes Mineral entstand oder gleichzeitig mehrere Minerale entstanden, wobei die Gegenwart dieser Bestandteil aus dem Diffraktogramm deutlich wurde, ist im Diagramm ein solcher Fall durch ein charakteristisches Zeichen gekennzeichnet, im Bedarfsfalle auch für mehrere Minerale an einer Stelle.

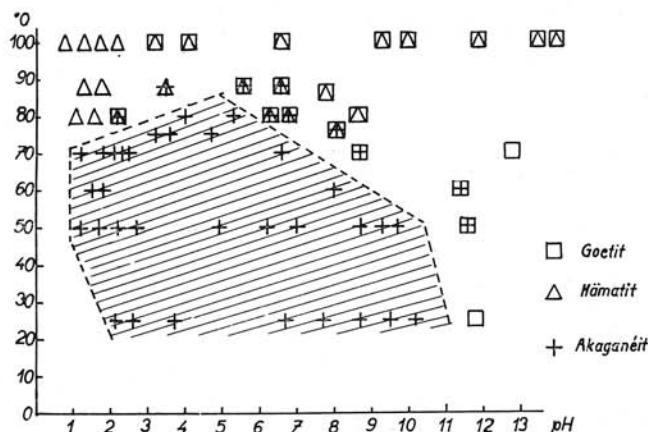


Abb. 1. Diagramm der Entstehung von Fe(III)-Oxiden und Oxydohydroxiden im geschlossenen System $\text{FeCl}_3\text{-KOH}\text{-H}_2\text{O}$.

Der Charakter des Akaganéits, gegebenenfalls auch anderer im angegebenen Milieu (0,5 M FeCl_3 , KOH, geschlossenes System) anfallender Minerale, resultiert aus dem Diffraktogramm in Abb. 2 und 3. Die Diffraktogramme praktische aller Akaganéit-Proben haben diffusen Charakter, einzelne Reflexe sind bedeutend auseinandergezogen, die Gipfel undeutlich. Diffraktogramme dieser Art entsprechen unvollständig auskristalli-

siernten Verbindungen, bzw. Mineralen. Mit dieser Tatsache kontrastiert das Diffraktogramm in Abbildung 4 äusserst scharf, welches dem im System $\text{FeCl}_3\text{-KOH-H}_2\text{O}$ in offenem System bei caa 100 °C bei einer FeCl_3 -Konzentration von 0,02 M gewonnenen

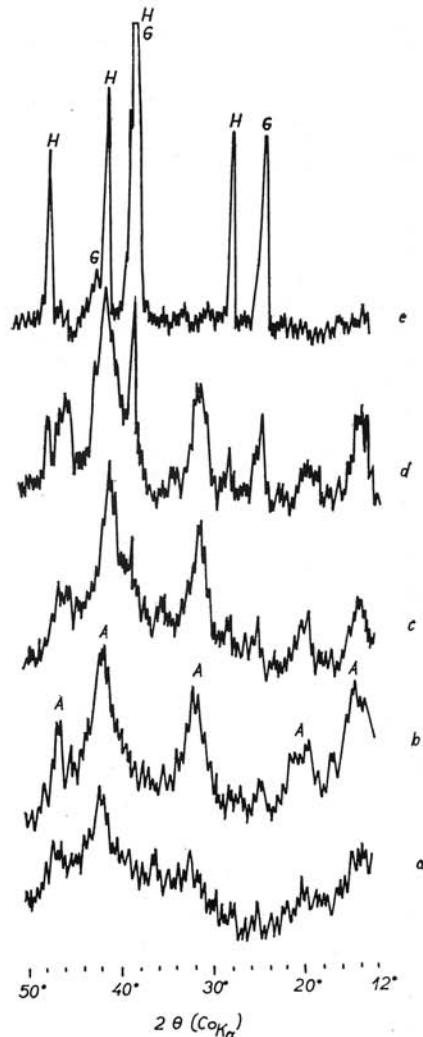


Abb. 2. Diffraktogramme von Produkten, gewonnen im System $\text{FeCl}_3\text{-KOH-H}_2\text{O}$ beim pH-Wert 5–5,5 und bei verschiedenen Temperaturen (a-25, b-50, c-80, d-87, e-100 °C).

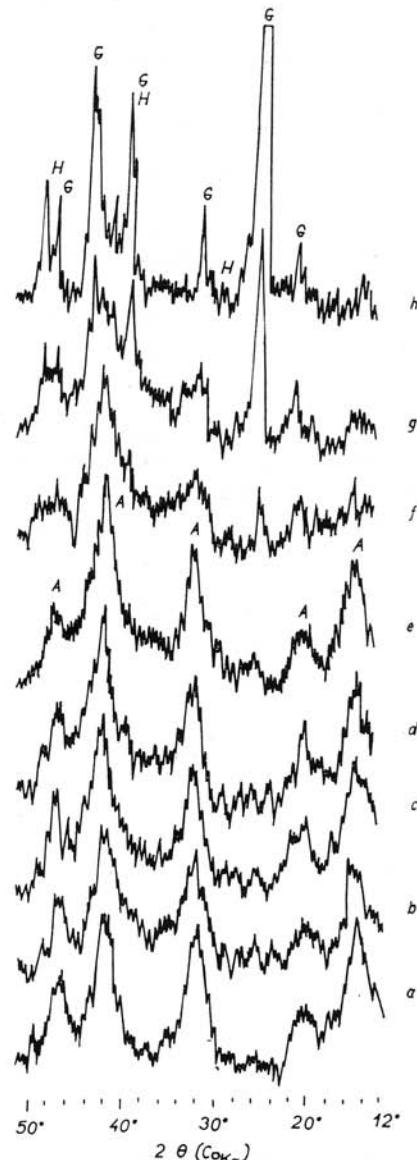


Abb. 3. Diffraktogramme von Produkten, gewonnen im System $\text{FeCl}_3\text{-KOH-H}_2\text{O}$ bei einer Temperatur von 50 °C und verschiedenen pH-Werten des Milieus (a-1,42, b-3,64, c-4,93, d-6,98, e-8,70, f-9,62, g-11,62, h-13,2).

Akaganéit entspricht. Die Linien der Aufzeichnung sind verhältnismässig glatt, die Gipfel scharf, was von einer verhältnismässig guten inneren Struktur des neu entstandenen Akaganéits zeugt. Dies muss zumal deshalb betont werden, da der durch die Diffraktogramme in Abb. 2 und 3 repräsentierte Akaganéit eine grundsätzlich längere Zeit synthetisiert wurde (20 Stunden), als jener mit dem Diffraktogramm in Abb. 4 (Kochen für die Dauer 1 Stunde).

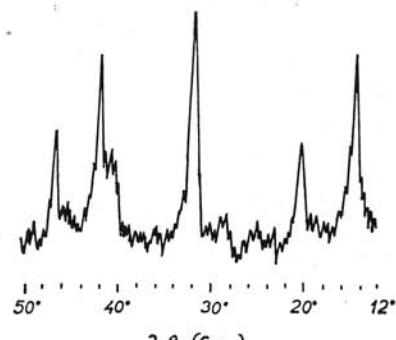


Abb. 4. Diffraktogramm von Akaganéit, gewonnen aus dem System $\text{FeCl}_3\text{-KOH-H}_2\text{O}$ bei einer Konzentration von 0,02 M FeCl_3 .

Bei Anwendung anderer Fällungsmittel, z. B. NH_4OH , CaCO_3 , MgCO_3 , entstanden praktisch die gleichen Minerale des Fe^{3+} wie bei Anwendung von KOH. Bei der Verwendung anderer Ausgangsverbindungen von Fe^{3+} unterschieden sich die so entstandenen Produkte in einigen Details von jenen, die aus FeCl_3 gewonnen wurden.

So bildeten sich bei der Verwendung von FeF_3 , zumal bei niedrigeren pH-Werten, im Reaktionsmilieu im System $\text{FeF}_3\text{-KOH}$, weisse kristalline Produkte, die bislang nicht näher identifiziert wurden. Bei höheren pH-Werten entstanden Produkte, die mit jenen, aus dem System $\text{FeCl}_3\text{-KOH}$ identisch waren.

Im System $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-KOH}$ entstand Akaganéit auch bei der Temperatur von 100 °C, zum Unterschied vom System $\text{FeCl}_3\text{-KOH}$, in welchem unter diesen Bedingungen in den Reaktionsprodukten nur Goethit und Hämatit auftraten. Der Unterschied liegt auch darin, dass in diesem System praktisch im gesamten verfolgten Intervall (1–13 pH, 25–100 °C) Hämatit entstand, was bei Anwendung anderer Ausgangslösungen von Fe^{3+} nicht der Fall war.

Im System $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-KOH}$ entstanden im gesamten Intervall der verfolgten Bedingungen außer Akaganéit basische Fe(III)-Sulfate, von welchen vorläufig nur Jarosit $\text{KFe}_3[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$ mit Sicherheit bestimmt wurde, welches bei verhältnismässig niedrigen pH-Werten (1–2) entstand.

In verdünnten Lösungen von Fe(III)-Salzen (0,01–0,02 M), entsteht Akaganéit auch bei verhältnismässig höheren Temperaturen, als in konzentrierteren Lösungen. So wurde Akaganéit in der Suspension, gewonnen aus der 0,02 M Lösung von FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeF_3 durch Kochen mit einer KOH-Lösung, festgestellt. Im System $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ entstand unter diesen Bedingungen lediglich Hämatit.

In noch verdünnteren Lösungen (0,002–0,004 M) entstand durch Kochen mit KOH erneut Akaganéit, die Produkte zeigten jedoch in den Diffraktogrammen wesentlich schlechtere Reflexe, in einigen Fällen war die Identifikation der Produkte fast unmöglich.

In diesem Zusammenhang verdient der Erwähnung noch eine interessante Erscheinung, welche den entscheidenden Einfluss des Arbeitsvorganges beim Experimentieren

bestätigt: bei dahingehender Lenkung der Experimente, dass die Lösung der Fe(III)-Salze bis zum Sieden erwärmt wurden und während des Siedens die bestimmte oder errechnete Menge KOH zugefügt wurde, die so gewonnene Suspension sodann noch eine Stunde gekocht wurde, so entstanden Produkte mit überaus gut entwickelten Reflexen auf den Diffraktogrammen (in diese Gruppe gehört auch die Abbildung 4). Bei Abänderung des Fortganges dahingehend, dass ansonsten die gleiche Menge KOH der kalten Lösung von Fe(III)-Salzen hinzugefügt wurde, die entstandene Suspension bis zum Kochpunkt erwärmt wurde und bei diesem eine Stunde lang belassen wurde, entsprachen die fertigten Diffraktogramme praktisch jenen von amorphen Stoffen.

An dieser Stelle soll noch erwähnt werden, dass Akaganéit auch durch Oxydation von Fe(II)-Verbindungen (FeCl_2) mit atmosphärischem Sauerstoff in schwach saurem Milieu (pH 5,98), erzeugt durch eine Suspension von CaCO_3 , entstand. Bei diesem, auf die Synthese von Lepidokrokit abgezielten Experiment, wurden außer diesem Mineral auch Akaganéit und Goethit gewonnen.

Den Einfluss des Temperatur auf die Zubereitung von Akaganéit, veranschaulichen die Diffraktogramme in Abb. 2. Bei ansonsten übereinstimmenden Bedingungen, zumal betreffs Konzentration der Ausgangsbestandteile, pH des Milieus und Dauer des Experiments, ändert sich mit der Temperatur allmählich der Charakter der Produkte. Bei 25 °C entsteht im studierten System unvollständig kristallisierter Akaganéit, dessen Linien zumal der höheren d-Werte breit, diffus sind. Das bei 50 °C entstandene Produkt hat bereits eine vollständigere Struktur, in den Produkten tritt auch Goethit in Erscheinung. In den bei 80 und 87 °C gewonnenen Produkten beginnen die Linien des Akaganéits diffuser zu werden, die Gegenwart von Goethit und Hämatit ist bereits deutlicher; bei 100 °C schwindet Akaganéit schliesslich gänzlich aus dem System.

Der Einfluss des pH-Wertes (Abb. 3) macht sich dadurch bemerkbar, dass eine Erhöhung dieses im Milieu eine allmähliche Verschlechterung der Vollständigkeit der Akaganéit-Kristalle zur Folge hat, welche sich ebenfalls bei den höheren d-Werten bemerkbar macht. In stark alkalischem Milieu (pH 11–13) schwindet Akaganéit fast vollständig, und an seinerstatt treten zumal Goethit und Hämatit auf.

Als optimale Form der Zubereitung von Akaganéit kann von den beglaubigten Arbeitsfolgen folgende empfohlen werden: die verdünnte FeCl_2 -Lösung (0,01 M) wird bis zum Sieden erhitzt, während des Siedens wird die vorher festgestellte Menge KOH (0,5–1 M) dermassen zugefügt, damit der pH-Wert der Lösung nach beendetem Erhitzen und nach dem Abkühlen sich im Intervall zwischen 5–7 bewegt. Die Lösung wird noch eine Stunde lang gekocht, das Fällprodukt wird abfiltriert, mit heißem Wasser durchspült und bei Labortemperatur getrocknet. Das gewonnene Produkt ist praktisch reines $\beta\text{-FeOOH}$, das in geringfügigem Masse durch Hämatit und Goethit verunreinigt ist.

2. Die Identifikation des Akaganéits

Akaganéit und die übrigen Bestandteile der Reaktionsprodukte wurden durch Vergleiche der d-Werte, ermittelt aus den diffraktographischen Ausgleichungen, mit den Tabellenwerten, zumal aus den Arbeiten von H. P. Rooksby (1961), H. B. Weiser und W. O. Milligan (l. c.) und A. L. Mackay (1962) identifiziert. Die d-Werte des synthetischen Akaganéits wurden nach den Aufzeichnungen der mittels Aluminium geeichten Probe errechnet. Die Intensitäten der Linien wurden visuell nach

Höhe und Breite der einzelnen Reflexe abgeschätzt. Die ermittelten Werte befinden sich in Tabelle 1.

T a b e l l e 1. Die röntgendiffraktographische Identifikation synthetischen Akaganéits

Nr.	2 θ	θ	d (kX)	I	Weiser-Milligan (1935)			Mackay (1960)		Rooksby (1961)	
					gemessen		be-rechn.	d (Å)	I	d (Å)	I
					d (Å)	I	d (Å)	d (Å)	I	d (kX)	I
1	14,00	7,00	7,32	75	—	—	—	7,40	vs	7,40	70
2	19,80	9,90	5,19	45	5,3	4	5,280	5,25	m	5,25	25
3	—	—	—	—	—	—	—	3,70	vw	—	—
4	31,40	15,70	3,30	100	3,31	8	3,340	3,311	vs	3,32	100
5	40,12	20,06	2,60	35	2,62	4	2,640	2,616	m	2,62	30
6	41,32	20,66	2,53	64	2,53	10	2,560	2,543	s	2,54	70
7	—	—	—	—	—	—	—	2,343	w	—	—
8	46,16	23,08	2,28	40	2,28	2	2,290	2,285	m	2,28	30
9	50,92	25,46	2,08	10	—	—	—	2,097	w	2,095	20
10	—	—	—	—	1,941	—	—	2,064	w	—	—
11	54,70	27,35	1,943	—	—	7	1,950	1,944	ms	1,945	20
12	—	—	—	—	1,745	—	—	1,854	vw	—	—
13	61,76	30,88	1,739	20	—	2	1,760	1,746	m	1,745	10
14	—	—	—	—	1,635	—	—	1,719	vw	1,720	5
15	65,94	32,97	1,640	35	—	8	1,612	1,635	vs	1,635	30
16	66,32	33,16	1,633	40	—	—	—	—	—	—	—
17	73,00	36,50	1,501	15	—	—	—	1,515	m	1,515	45
18	—	—	—	—	—	—	—	1,497	w	1,485	10
19	—	—	—	—	—	—	—	1,480	w	1,485	10
20	—	—	—	—	1,440	—	—	1,459	vw	—	—
21	77,00	38,50	1,434	15	—	4	1,418	1,438	s	—	—
22	81,32	40,66	1,370	15	—	—	—	1,374	m	1,375	10
23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,310	5
24	92,40	46,20	1,237	10	—	—	—	—	—	—	—
25	93,98	46,99	1,221	10	—	—	—	—	—	—	—

Der Veranschaulichung halber werden die gemessenen Werte mit den bisher in der Literatur veröffentlichten Angaben verglichen. Die d-Werte und der überwiegende Teil der Intensitäten des in diesem Beitrag beschriebenen Akaganéits konveniert verhältnismässig sehr gut mit ähnlichen, in der Arbeit von H. P. R o o k s b y zitierten Werten für β -FeOOH.

Eine optische Identifikation des Akaganéits ist zumal des überaus geringen Ausmasses der Teilchen wegen, wie dies die elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestätigen, praktisch ausgeschlossen.

3. Die Morphologie des Akaganéits

Die Morphologie der Kristalle des zubereiteten Akaganéits wird durch die elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 5 und 6 dokumentiert. Der Grossteil der Kristalle hat allotriomorphe Begrenzung — eine Ausnahme bildet das Korn im oberen linken Eck der Abb. 5, das relativ scharf entwickelte Kanten hat. Der amorphe Charakter des Akaganéits, dem die elektronenmikroskopischen Aufnahmen entsprechen

würden, wird aber von den Röntgendiffraktogrammen gänzlich ausgeschlossen; diese sind ein Beweis für die verhältnismässig vollkommene Kristallstruktur (Abb. 4). Die Oberfläche aller Körner scheint korrodiert zu sein. Diese Erscheinung bleibt bislang unerläutert.

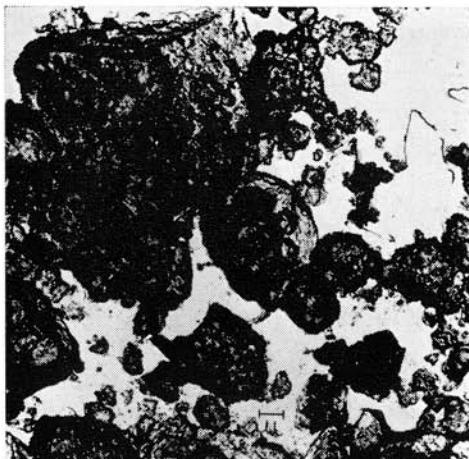


Abb. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahme synthetischen Akaganéits. Vergrössert ca 6 000 \times Photo M. H a r m a n.

Die Morphologie der Kristalle des Zubereiteten Akaganéits unterscheidet sich von den bisherigen literarische Angaben sehr. Wie bereits erwähnt, werden die Kristalle des Akaganéits meistens als in Richtung c-Achse gedehnt, nadel- oder spindelförmig beschrieben. Es wird zwar auch ein tafelförmiger Habitus akzeptiert, es zeigt sich jedoch, dass dieser verschieden sein wird, wie dies bei anderen Mineralen der Fall ist.

Die Farbe des Akaganéits ist in der gesamten Skala des Übergangs von orangefarben bis braun sehr verschieden. In saurem Milieu, z. B. beim pH um 2–3, entstehen hellere Farbtöne, bei höheren pH-Werten dunklere. In einigen Fällen kann das Dunkeln werden der Farben durch die Beimengung von α -FeOOH, gegebenenfalls durch α -Fe₂O₃ verursacht werden, jedoch wurde die Gegenwart dieser Bestandteile in vielen Fällen ausgeschlossen, und trotzdem war der Akaganéit dunkel gefärbt.

4. Die thermischen Eigenschaften des Akaganéits.

Die grössere Menge des nach den in dieser Arbeit beschriebenen Methoden zubereiteten Akaganéits erlaubte es, auch dessen thermische Eigenschaften detaillierter zu verfolgen. An dem Gerät „Derivatograph“ wurden nach der Methode der differential-thermischen Analyse die thermischen Umwandlungen des Akaganéits, mittels Gewichts- und Differentialgewichts-Analyse der percentuelle Anteil, so des hygroskopischen, als auch des gebundenen Wassers verfolgt. Die eingehenden Ergebnisse des thermischen Studiums des Akaganéits sind in der Arbeit von J. Babčan und J. Kríštin (1970) angeführt; an dieser Stelle sollen die Ergebnisse nur bündig, im Rahmen einer allgemeineren Beschreibung der Eigenschaften des Akaganéits, zusammengefasst werden.

Die thermischen Eigenschaften des Akaganéits, die anhand des Derivatogramms in Abb. 7 veranschaulicht werden, können der Veranschaulichung halber mit dem Verlauf

der thermischen Analyse des ebenso synthetisch erzeugten Goethits verglichen werden (Abbildung 8).

Die differential-thermische Kurve des Akaganéits stimmt prinzipiell mit der ähnlichen Kurve des Akaganéits in der Arbeit von R. C. Mackenzie (l. c.) überein. Ein Unterschied besteht lediglich bei den Temperaturangaben für die einzelnen Effekte. Für den in dieser Arbeit beschriebenen Akaganéit resultieren niedrigere Wärme-Werte bei welchen die einzelnen Reaktionen verlaufen, was schliesslich auch durch unterschiedliche Aufheizgeschwindigkeit verursacht worden sein konnte.

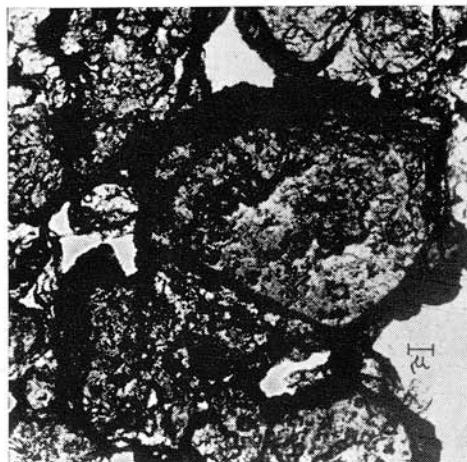


Abb. 6. Elektronenmikroskopische Aufnahme synthetischen Akaganéits. Vergrössert ca 6 000 \times Photo M. Harrmann.

Ein charakteristischer Unterschied im thermischen Verhalten von Akaganéit und Goethit ist deren Unterschied der DTA im Bereich zwischen 270 und 400 °C. Bei der DTA-Kurve des synthetischen Goethits liegt der Gipfel der zweiten endothermen

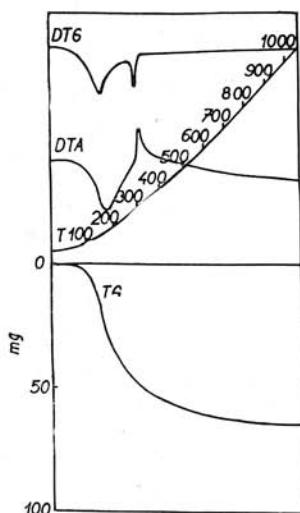


Abb. 7. Derivatogramm synthetischen Akaganéits.

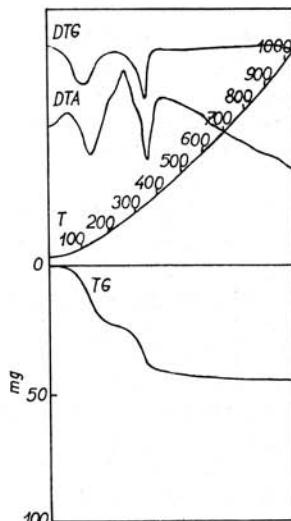


Abb. 8. Derivatogramm synthetischen Goethits.

Reaktion bei 350 °C, was der DTG-, bzw. TG-Kurve dem Wasserverlust aus den OH-Gruppen der Struktur entspricht. Demgegenüber zeigt sich auf der Kurve des Akaganéits in diesem Bereich eine exotherme Reaktion mit dem Gipfel bei 310 °C. Innerhalb dieses Temperaturintervalls (250—360 °C) ist jedoch auf der DTG-Kurve des Akaganéits ein endothermer Ausschlag, ähnlich wie beim Goethit, zu bemerken, der laut TG-Kurve dem Gewichtsverlust, augenscheinlich dem Verlust des Wassers aus den OH-Gruppen der Struktur des Akaganéits, entspricht.

Der angeführte exotherme Effekt beim Akaganéit steht mit der Umwandlung der Kristallstruktur des β -FeOOH zu α -Fe₂O₃ in Verbindung. Dieser exotherme Effekt wird bei der Umwandlung von α -FeOOH zu α -Fe₂O₃ nicht gewahr. Es ist nicht ausgeschlossen, dass der Übergang β -FeOOH \rightarrow α -Fe₂O₃ über eine andere, metastabile Verbindung (z. B. γ -Fe₂O₃) die bisher noch nicht festgestellt wurde vorstatten geht.

Die thermischen Stabilität des Akaganéits wurde desgleichen durch dessen anhaltendes Erwärmten, sowohl frei an der Luft, als auch seiner Suspension in Wasser erforscht.

Der frei an der Luft in offenem System auf 100 °C erhitzte Akaganéit ändert sich praktisch nicht. Bei anhaltender Erhitzung auf 200 °C (ca 25 Stunden) geht er verhältnismässig langsam zu α -Fe₂O₃ über. Eine kurze Erhitzung auf 250 °C (3 Stunden) hat jedoch den fast quantitativen Übergang β -FeOOH \rightarrow α -Fe₂O₃ zu Folge.

Bei der Erwärmung seiner Wassersuspension in geschlossenen Behältnissen auf 100 °C wandelt sich Akaganéit vollständig zu Hämatit um. Interessant ist es, dass unter diesen Bedingungen kein Goethit entstand, obzwar bei den eigentlichen Synthesen sich oftmals Goethit anstatt Akaganéit bildete, wie dies auch aus Abbildung 1 ersichtlich ist.

Diskussion und Schlussfolgerung

Die eingehende Forschung zeigte, dass die β -Form des Eisen(III)-Oxydohydroxids — das Mineral Akaganéit — aus den verschiedensten Fe(III)-Verbindungen entsteht und dies sowohl durch direktes Ausfällen dieser Verbindungen mit anderen alkalisch reagierenden Stoffen, oder durch direkte, event. indirekte Hydrolyse der Fe(III)-Salze. Es wurde bewiesen, dass sich Akaganéit nicht nur aus Cl⁻ und F⁻haltigen Lösungen bildet wie dies ursprünglich angenommen wurde, sondern auch im Sulfat- und Nitrat-Milieu entsteht. Desgleichen wurde bestätigt, dass Akaganéit auch aus Fe(II)-Verbindungen, nach deren Oxydation durch den Luftsauerstoff, entstehen kann. Im Verlaufe der Forschung wurde ebenfalls bestätigt, dass durch das Ausfällen der FeCl₃-Lösungen nicht das Oxidochlorid FeOCl entsteht, dessen Bildung einige Autoren in solchen Systemen voraussetzten.

Die breite Region der Akaganéit-Bildung, die experimentell beglaubigt wurde, steht in Übereinstimmung mit den heute bereits zahlreichen Vorkommen von Akaganéit in der Natur. Die verhältnismässig scharf umrisstenen Entstehungs- und Existenzbedingungen des Akaganéits in den vorhergehenden Arbeiten verschiedener Autoren schlossen breitere Möglichkeiten des Vorkommens von Akaganéit in der Natur aus.

Laut älterer Angaben war es möglich die Entstehung von Akaganéit bei Oxydation von Eisen oder Fe²⁺ in Meerwasser mit Cl⁻-Gehalt zuzulassen. Diesen Angaben zufolge war es nicht möglich die Entstehung von Akaganéit in den Produkten der sulfidischen Verwitterung zu deuten. Vermittels der in dieser Arbeit beschriebene Experimente ist es jedoch gelungen, Akaganéit auch zu anderen Bedingungen herzustellen. Akaganéit bildete sich hier neben basischen Eisensulfaten, ähnlich wie beim klassischen Fundort Akagané in Japan, wo er mit Hämatit und einem näher nicht bestimmten Eisensulfat assoziiert. Hier entstand er als Verwitterungsprodukt des Pyrrhotins.

Es besteht die berechtigte Hoffnung, dass viele der sogen. Limonite, abgesehen davon, ob diese nach der Oxydation von Sulfaten entstanden oder nach der Zersetzung und Oxydation von saurem Eisen(II)-Karbonat aus dem Wasser ausgeschieden wurden, Akaganéit enthalten. Seine Gegenwart wird in den Röntgenogrammen ziemlich von den koinzidierenden Linien zumal des Goethits und der basischen Eisensulfate verdeckt. Es gilt als sicher, dass die Limonite sich nicht nur aus α -FeOOH zusammensetzen, wie dieses Problem heute vereinfacht wird; man muss in ihnen auch die übrigen Oxyd- und Eisen(III)-Oxydohydroxid-Formen suchen. Im Diffraktogramm des Goethits von Rožnava stellte der Autor dieser Arbeit Reflexe fest, die sehr wahrscheinlich dem Akaganéit angehören. Ein Vergleichsstudium verschiedener Limonite, gerade von diesem Aspekt aus, soll Gegenstand einer weiteren Arbeit sein. Allgemein kann die Voraussetzung angenommen werden, dass Akaganéit in der Natur ein weit mehr verbreitetes Mineral ist, als man bisher glaubte.

Übersetzt von E. Walzel.

SCHRIFTTUM

- Babčan J., Krištín J., 1970: Thermal properties of akagenéite (β FeOOH), Jour. thermal Anal. (Im Druck.). — Chandy K. C., 1961: Indian Minerals 40, 197. (Zit. nach K. C. Chandy 1965.) — Chandy K. C., 1965: Thermal transformation of β -ferric oxydhydroxide. Min. Mag. 35, No. 272. — Čuchrov F. V. et al., 1967: Mineraly. T. I—II, vyp. 3. Izd. Nauka, Moskva. — Heller W., Krátký O., Nowotny H., 1936: C. r. 202, No. 13, 1171. (Zit. nach A. L. Mackay 1960). — Hofer L. J. E., Peebles W. C., Dieter W. E., 1946: Journ. Am. Chem. Soc. 68, 1953. (Zit. nach A. L. Mackay 1962.) — Keller G., 1948: Thesis Bern. (Zit. nach A. L. Mackay 1960). — Keller P., 1967: Radiographic fase analysis of various types of rust. Werkst. Korros. 18. (Zit. nach C. A. 1968 — 62006.) — Mackay A. L., 1960: β -ferric oxydhydroxide. Min. Mag. 32, No. 250. — Mackay A. L., 1962: β -ferric oxydhydroxide — akaganéite. Min. Mag. 33, No. 259. — Mackenzie R. C., 1952: Problems of clay and latorite genesis. Amer. Inst. Mining Met. Eng., New York. (Zit. nach A. L. Mackay 1960.) — Marion U. B., 1963: Mineralogy of the oxidation products of the Sputnik 4 fragments and of iron meteorites. J. Geophys Res. 86. — Michajev V. I., 1957: Rentgenometričeskij opredelitel mineralov. Gosgeoltchizdat, Moskva. — Rooksby H. P., 1961: Okisly i gidrookisly aljuminija i železa (in X-ray identification and crystal structure of clay minerals). Izd. Mir, Moskva (Russ. Übersetzt.), 1965. — Tassel van R., 1959: Bull. Soc. geol. belge 68, F-2. (Zit. nach A. L. Mackay 1962.) — Weiser H. B., Milligan W. O., 1935: X-ray studies on the hydrous oxides V. Beta ferric oxide monohydrate. Journ. Am. Chem. Soc. 57.

Zur Veröffentlichung empfohlen von B. Cambel.

G. K. LAZARENKO, B. I. SREBRODOESKI: MINERALOGIA PODOLIA (DIE MINERALOGIE DES GEBIETES PODOLIE). Verlag der Universität Lwow, 1969, 366 S., 240 Abb., 37 Tab.

Im Jahre 1969 erschien im Verlag der Universität Lwow (Lemberg) die Arbeit von G. K. Lazarenko und B. I. Srebrodolski unter dem Titel „Die Mineralogie des Gebietes Podolie“ (im Original „Mineralogia Podolia“). Dieses Buch kann als Beispiel für die Verarbeitung der topographischen Mineralogie selbstständiger Gebiete auch der übrigen Territorien des karpato-balkanischen Systems der sozialistischen Länder betrachtet werden.

In der Arbeit wird in monographischem Stil eine Beschreibung von Eruptiv-, metamorpierten und Sedimentationsgesteinen des Podolie-Gebietes, die Vorkommen von Phosphoriten, des Glaukonits, von Schwefel, Graphit, Quarz, Gipsstein, Coelestin, Baryt, Fluorit, Erzindizien u. ä. dargelegt. Die Beschreibungen werden durch chemisch-mineralogische Charakteristiken dieser Gesamtheiten und deren Minerale belegt, weiters durch Angaben über Genese und praktische Bedeutung für Industrie und Landwirtschaft.

In der Einleitung des Buches wird eine Übersicht über die Entwicklung der Ansichten vom geologischen Bau des Gebietes Podolie und der einzelnen Formationen separat dargelegt. Die Charakteristiken der Formationen werden durch stratigraphische Kolonnen und Aufzählungen der Gesteinstypen mit zugehörigen chemischen Analysen, modalen Zusammensetzungen und Angaben über die geographische Verteilung belegt.

Im weiteren Abschnitt wird die Mineralogie der Lagerstätten mit qualitativen und quantitativen Angaben dargelegt.

Im selbständigen 4. Abschnitt der Arbeit befindet sich eine mineralogische Charakteristik der Prozesse und der magmatischen, pegmatitischen, pneumatolytisch-hydrothermalen Gesteine sowie der Verwitterungszone in den Untergruppen der Elemente, der sulfidischen Minerale, der Sauerstoffverbindungen und Haloide. In diesem Abschnitt sind eingehende Charakteristiken der genetischen Formen von Mineralen mit Angaben über Kristallographie, physikalische Eigenschaften, chemische Analysen, Berechnungen der Vertretung von Atomen und kristall-chemische Formeln. Den Beschreibungen sind Zeichnungen und Photographien beigefügt. Besonders detailliert ist z. B. Glaukonit bearbeitet.

Im 5. Abschnitt wird die Genese der Minerale dargelegt und die paragenetische Gruppierung wird durch Diagramme ergänzt.

Im Abschluss des Buches befindet sich ein Literaturverzeichnis, ein Verzeichnis der geographischen Benennungen, ein solches über Minerale, magmatische Gesteine und anderer Termini sowie ein Namensverzeichnis.

Das Buch ist in ukrainischer Sprache verfasst, was im Hinblick auf die Verwandschaft zu unseren Landssprachen ein direktes Studium anhand des Originals ermöglicht.

Fachleute, die sich mit der topographischen Mineralogie befassen und auch solche anderer Fachgebiete finden in dieser Arbeit eine Menge detaillierter Angaben über Minerale des Gebietes Podolie sowie Anregungen methodischen Charakters, die auch auf unser Territorium appliziert werden können.

RNDr. Ladislav Kamenický