

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Biliana Gasharova-Garbeva,
Geolog-Geohimik/Universität „St. Kliment Ohridski“, Sofia
(Geologe-Geochemiker)
aus Sofia
2000

Jarosite $AFe_3(SO_4)_2(OH)_6$:
Kristallchemische Charakterisierung und
aquatische Reaktionen

Gutachter: Prof. Dr. Horst Pentinghaus
Prof. Dr. Dominique Lattard

Zusammenfassung

Versauerung von Oberflächen- und Grundwässern durch Sulfidoxidation infolge des Erzbergbaus und der Kohlegewinnung (Acid Mine Drainage) belastet weltweit die Umwelt stark. Unter diesen sauren Bedingungen können **Jarosite** ($\text{AFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) gebildet werden, die SO_4 und andere anorganische Schadstoffe binden aber unter veränderten pH-, Eh-Bedingungen wieder freisetzen können. Sanierungskonzepte sind notwendig und können nur dann dauerhaft erfolgreich sein, wenn die zugrundeliegenden Langzeitprozesse der Wechselwirkungen zwischen den Festphasen und versauerten Wässern verstanden werden. Bedarf besteht noch in der **kristallographischen und kristallchemischen Charakterisierung** der Jarosite, um die **aquatischen Reaktionen** der Jarosite unter Berücksichtigung der Defizite an K, Fe in der Struktur aufzuklären.

Die aquatischen Reaktionen der Jarosite bei steigendem pH-Wert, wie sie zum Teil bereits in den Braunkohlentagebaugebieten Mitteldeutschlands und in der Lausitz stattfinden, lassen sich nur unter Zuhilfenahme von synthetischem Material aufklären. Niedrigthermale Synthesen in Autoklaven lieferten Jarositkristalle bis $100\ \mu\text{m}$ Kantenlänge. Ihre Morphologie ist von (001)-Basispinakoid- und (012)-Rhomboederflächen dominiert. Erstmals konnten so von Na-Jarosit und dem Chromat-Analogon des K-Jarosits Einkristallstrukturverfeinerungen in der für diesen Strukturtyp typischen trigonalen Raumgruppe $\text{R}\bar{3}\text{m}$ durchgeführt werden. Die niedrigthermal synthetisierten K-Jarosite sind dagegen pseudosymmetrisch. Strukturdaten wurden in trigonaler und in der bisher für alkalihaltige Verbindungen vom Typ $\text{AM}_3(\text{TO}_4)_2(\text{OH})_6$ nicht bekannten monoklinen Raumgruppe $\text{C}\frac{2}{\text{m}}$ ermittelt. Parallel dazu wurde die Rietveldmethode erfolgreich zur Strukturverfeinerung für Jarosite, wie H_3O -Jarosit, eingesetzt, wenn die Kantenlängen der Kristalle $< 40\ \mu\text{m}$ betragen. Bei den Strukturverfeinerungen wurden die mit der Elektronenstrahlmikroanalyse bestimmten Unterbesetzungen von Fe auf dem M-Platz und Na und K auf dem A-Platz berücksichtigt. In K-reichen Jarositen konnten Eisendefizite bis zu 10% nachgewiesen werden. Als Ladungsausgleich sind Wassermoleküle anstelle von OH-Gruppen denkbar. Die A-Positionen der untersuchten Proben zeigen Unterbesetzung für K und Na und werden durch H_3O aufgefüllt.

Diese kristallographischen Daten haben Eingang bei der Berechnung der Schwingungsmoden gefunden. Die beobachteten Banden konnten auf der Basis der für einen $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ -Cluster unter geeigneten Grenzbedingungen berechneten Schwingungsmoden, identifiziert werden. Dadurch gelang eine Zuordnung der Banden und eine Abschätzung der möglichen Lebensdauer von H_3O und OH in der Jarositstruktur. Die Bande bei ca. 1575 cm^{-1} liefert den direkten Nachweis für die Existenz von H_3O -Ionen. Aufgrund dieser Kenntnisse wird eine quantitative Bestimmung der H_3O -Besetzung auf dem A-Platz und damit eine Voraussage des aquatischen Verhaltens für Jarosite in Funktion ihres H_3O -Gehaltes nach einer Eichung anhand von Referenzspektren zukünftig realisierbar. Dynamische Unordnung und Mobilität der H_3O -Wasserstoffe in der Struktur wird anhand der Schwingungsspektren vermutet und als Grund für die Beschleunigung der Auflösung mit dem H_3O -Gehalt angesehen.

Ersatz von H_3O gegen K oder Na wird oft in natürlichen und synthetischen Jarositen beobachtet. Das führt zu einer rascheren Auflösekinetik, wie Schüttelversuche ohne äußere pH-Beeinflussung im Verhältnis Jarosit zu deionisiertem Wasser 0.02 g/l , im Bereich der Untersättigung bei $\text{pH} > 3$, 20°C gezeigt haben. Die aus den Sulfatgehalten der Lösung berechneten molaren Umsätze an Jarosit zeigen, dass in derselben Zeit in der Reihenfolge $\text{K}(\text{Fe,Cr})$ -, K -, Na -, H_3O -Jarosit zunehmend Sulfat in Lösung geht und gleichzeitig abnehmende pH-Werte in den überstehenden Lösungen gemessen werden, d.h. verstärkte Freisetzung von Protonen. Das Verhalten der Jarosite und ihre Oberflächenreaktionen in Kontakt mit wässrigen Lösungen sind stark von den durch chemische Zusammensetzung bedingten Eigenschaften der Kristallart abhängig. Als Produkte der aquatischen Reaktionen ohne äußere pH-Beeinflussung ($\text{pH} > 3$) treten Eisen(III)-Oxyhydroxide auf, die überwiegend als feinkristalliner Goethit identifiziert wurden. Sie können, wie im Fall des Cr^{3+} -haltigen Jarosits, als Senke für im Jarosit enthaltene Schadstoffe wirken.

Von wesentlicher Bedeutung für die aquatischen Reaktionen ist deshalb die Struktur der Oberfläche (Terminierung), ihre chemische Zusammensetzung und ihre Mikrotopographie. Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM), als ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit, wurden die reaktiven Oberflächenstellen wie Stufen, Inseln, Spiralen bis hin zu atomarer Auflösung abgebildet. Die Basispinakoid-(001)-Flächen synthetischer Jarosite sind von trigonaler Symmetrie und zeigen

dreieckige Wachstumsspiralen mit einer Stufenhöhe von mehreren monoatomaren Lagen oder Wachstumsinseln/-spiralen monoatomarer Stufen (5-6 Å). (012)-Rhomboidflächen sind in der Regel durch Wachstumsspiralen mit monoatomaren Stufen (ca. 5 Å) begrenzt, deren Form der Spiegelebenen-Symmetrie der Fläche entspricht. Höchster Punkt dieser Spiralen ist der Austritt der Schraubenversetzungen, deren Burgersvektor dem (012)-Netzebenenabstand von ca. 5.1 Å entspricht ($d_{(012)} = 5.09 \text{ Å}$) und die Stufenhöhe bestimmt.

Mit einem AFM wurden Reaktionen der Jarosit-Oberflächen mit unterschiedlichen wässrigen Lösungen *in situ* auf molekularer Ebene verfolgt. Dabei werden die Mechanismen und die Kinetik der Jarositauflösung von der Speziation des Eisens, die pH und T abhängig ist, in der wässrigen Phase beeinflusst: Weiche Oberflächenbeläge bilden sich bei einer fehlenden Komplexbildung des Eisens. Sie bestehen aus Eisen(III)-Oxyhydroxiden, die eine weitere Auflösung verlangsamen können. Eisenkomplexbildungsmittel bewirken dagegen einen direkten Angriff des Lösungsmittels und den vertikalen Abbau der monoatomaren Wachstumsterrassen. Dabei wird die Auflösungskinetik höher, eine genaue quantitative Erfassung steht aber noch aus.

Zum theoretischen Verständnis der Terminierung und der Stabilität von Jarosit-Kristallflächen und der Stabilität von Richtungen der Wachstumsstufen wurden Modellierungen auf der Basis der in dieser Arbeit ermittelten kristallographischen Daten durchgeführt. Im Gegensatz zur (001)-Fläche besteht die (012)-Fläche aus neutralen Teilschichten, die kein Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche haben. Dementsprechend ist die Oberflächenenergie der (012)-Fläche niedriger als die der (001)-Fläche und erklärt, warum die (001)-Flächen mit zunehmender Syntheszeit, d.h. im Lauf des Wachstums, immer mehr verschwinden. Die Stufenenergien der kristallographischen Richtungen auf der (012)-Fläche parallel zu $[12\bar{1}]$ und für die beiden symmetrisch äquivalenten Richtungen, $[42\bar{1}]$ und $[\bar{2}2\bar{1}]$, die auch durch *periodic bond chains (PBCs)* beschrieben werden können, sind hinreichend klein, so dass diese kristallographischen Richtungen möglich erscheinen, um Wachstumsinseln oder Spiralen zu begrenzen.

Eine wesentliche Frage ist die Relevanz von an synthetischen Substanzen erhobenen Daten für reale Bedingungen. In Bezug auf die Kristallmorphologie zeigen rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen die Ähnlichkeit von Kippen- und synthetischen Jarositen. Die Kristalltracht wird in beiden Fällen durch (001)-

Basispinakoid- und (012)-Rhomboederflächen bestimmt. Eine Übertragung der Ergebnisse auf Jarosite aus Kippenmaterial erscheint möglich.

Die Beziehungen zwischen der Kristallstruktur und den auf molekularer Ebene ablaufenden aquatischen Reaktionen sind für das Verständnis der Versauerungsprozesse und für Gegenmaßnahmen grundlegend. Die gewonnenen Ergebnisse liefern Referenzwerte für die Einordnung von Daten aus unterschiedlichen Kippenszenarien bei der Analyse von Risiken für die Gefährdung von Grund- und Oberflächenwässern in Regionen des Braunkohlen- und Erzbergbaus.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Nomenklatur	vii
1 Einleitung	1
1.1 Problemstellung und Vorgehensweise	1
1.2 Stand der Forschung	4
2 Experimenteller- / Theoretischer Teil	7
2.1 Probenmaterial	7
2.1.1 Synthesen	8
2.2 Charakterisierung der Jarosite	12
2.2.1 Korngröße und Morphologie	12
2.2.1.1 Lichtmikroskopie	12
2.2.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	12
2.2.2 Zusammensetzung	13
2.2.3 Röntgendiffraktometrie	15
2.2.3.1 Bestimmung der Gitterparameter	16
2.2.3.2 Einkristallstrukturverfeinerung	16
2.2.3.3 Strukturverfeinerungen mit der Rietveld-Methode	17
2.2.4 IR- und Raman-Spektroskopie	18
2.2.4.1 Faktorgruppenanalyse (FGA)	20
2.2.4.2 Modellierung der Schwingungsmoden	21
2.3 Aquatische Reaktionen	23
2.3.1 Aquatische Reaktionen ohne äußere pH-Beeinflussung . . .	23
2.3.2 Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy (AFM))	24

2.4	Modellierung der Oberflächenterminierung	25
3	Ergebnisse	31
3.1	Synthesen	31
3.2	Charakterisierung der Jarosite	34
3.2.1	Korngröße und Morphologie	34
3.2.2	Zusammensetzung	38
3.2.3	Röntgendiffraktometrie	39
3.2.3.1	Bestimmung der Gitterparameter	39
3.2.3.2	Einkristallstrukturverfeinerung	40
3.2.3.3	Strukturverfeinerungen mit der Rietveld-Methode	41
3.2.4	IR- und Raman-Spektroskopie	43
3.3	Aquatische Reaktionen	46
3.3.1	Aquatische Reaktionen ohne äußere pH-Beeinflussung . . .	46
3.3.2	Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy (AFM))	48
3.4	Modellierung der Oberflächenterminierung	51
4	Diskussion	55
4.1	Kristallographie und Kristallchemie der Jarosite	55
4.1.1	Jarositstruktur	55
4.1.2	Vergleich zwischen Kippenjarositen und synthetischen Ja- rositen	65
4.1.3	IR- und Raman-Spektroskopie	69
4.2	Synthesen / Kristallwachstum	77
4.3	Modellierung der Oberflächenterminierung	86
4.4	Aquatische Reaktionen	95
4.4.1	Feldbeobachtungen	95
4.4.2	Aquatische Reaktionen ohne äußere pH-Beeinflussung . . .	95
4.4.3	Flächenspezifische aquatische Reaktionen: Rasterkraftmi- kroskopische (AFM) Untersuchungen	98
5	Ausblick	109
5.1	Synthese	109
5.2	Charakterisierung der Jarosite	110

5.2.1	Zusammensetzung	110
5.2.2	Röntgendiffraktometrie	110
5.2.2.1	Einkristallstrukturverfeinerung	110
5.2.2.2	Strukturverfeinerungen mit der Rietveld-Methode	110
5.2.3	IR- und Raman-Spektroskopie	110
5.2.3.1	Modellierung der Schwingungsmoden	110
5.3	Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy (AFM))	111
5.4	Modellierung der Oberflächenterminierung	112
A	Probenverzeichnis	113
B	Synthesen	115
C	Charakterisierung der Jarosite	120
C.1	Zusammensetzung	120
C.2	Röntgendiffraktometrie	121
C.2.1	Bestimmung der Gitterparameter	121
C.2.2	Einkristallstrukturverfeinerung	125
C.2.3	Rietveld-Methode	129
D	Schwingungsspektroskopie	132
E	Modellierung der Oberflächenterminierung	138
	Abbildungsverzeichnis	141
	Tabellenverzeichnis	144
	Literaturverzeichnis	147
	Danksagung	153
	Lebenslauf	156

Nomenklatur

Abkürzungen

DTA	Differential-Thermoanalyse
ICP-AES	Atomemissionsspektroskopie mit Anregung durch induktiv gekoppeltes Plasma
REM	Rasterelektronenmikroskopie (SEM, Scanning Electron Microscopy)
FE-REM	Rasterelektronenmikroskopie mit Feldemissionskathode (FE-SEM, FeldEmission-Scanning Electron Microscopy)
a) EDS	Energiedispersive Röntgen-Spektroskopie
b) WDS	Wellenlängendispersive Röntgen-Spektroskopie
BSE	Rückstreuelektronen (Back-Scattered Electrons)
SE	Sekundärelektronen
FT-IR	Fouriertransformierte-Infrarotspektroskopie
FGA	Faktorgruppenanalyse
XRD	Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction)
F_{obs}	Quadrat der Strukturfaktoren (beobachtet)
RKM	Rasterkraftmikroskopie (AFM, Atomic Force Microscopy; SFM, Scanning Force Microscopy)
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
PBCs	periodic bond chains (s. z.B. Hartman (1987))

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Problemstellung und Vorgehensweise

Bergbaugebiete sind gestörte geologische Systeme, in denen sich Mineralgesellschaften den veränderten Zustandsbedingungen anpassen müssen. Primär betroffen ist das Eisensulfid (FeS_2 : Pyrit, Markasit) der Hangendsedimente und der nicht abbauwürdigen Kohle von Braunkohlentagebauen sowie weitere Metallsulfide aus Erzlagerstätten.

Mit der Verkippung und Aufhaldung von Abraum tritt Sauerstoff zu und die Sulfide werden oxidiert. Die Oxidation kann auch durch Bakterien um bis einem Faktor 10^6 beschleunigt ablaufen (Kleinmann et al. (1981)). Eisendisulfide werden zunächst in Eisen(II)-Sulfate überführt. Dabei wird Schwefelsäure freigesetzt und im weiteren Verlauf Fe(II) zu Fe(III) oxidiert. In den Mineralen enthaltene Spurenmetalle, wie zum Beispiel Mn, Cu, Ni, Co, Pb, As werden mobilisiert und stellen zusammen mit der Säure eine Gefährdung für Oberflächen- und Grundwasser dar. Durch die häufig nur geringen Karbonatgehalte ist die Pufferkapazität des Systems gering. Das Milieu im Abraum und in den Gewässern von Erz- und Bergbaufolgegebieten bleibt daher oft über sehr lange Zeit schwefelsauer.

Sulfat ist das häufigste Anion, das abhängig von pH, Aktivität von Fe^{3+} und der Verfügbarkeit von Alkaliionen sekundäre, schwerlösliche eisen- und sulfathaltige Minerale, wie Jarosit $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ und Schwertmannit $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ bildet, die einen Teil des Sulfates und der freigesetzten Spurenmetalle zunächst binden. Grundwasserwiederanstieg, Flutung und Maßnahmen zur Neutralisierung verändern die chemischen Bedingungen. Sekundäre Minerale werden instabil, Sul-

fat und Spurenmetalle können erneut freigesetzt werden. Tertiäre Folgeprodukte wie z.B. Eisen(III)-Oxyhydroxide (Goethit) entstehen.

Auch in metallurgischen Prozessen treten eisen- und sulfathaltige Reaktionsprodukte mit einem Gefährdungspotential für Boden und Wasser auf. In der Zinkaufbereitung wird die Fällung von Jarositen zur Entfernung von Eisen aus den Prozeßlösungen eingesetzt. Der Jarosit muss auf Monodeponien verbracht. Durch Leckagen sind Schwermetallemissionen in Oberflächen- und Grundwässer möglich. Die langfristigen Auswirkungen dieser Mineral-Neu- und -Umbildungen mit ihren unterschiedlichen Rückhaltevermögen für Sulfat und Spurenmetalle auf die Qualität von Oberflächen- und Grundwässer sind nicht im Detail bekannt. Es besteht daher dringender Bedarf, die den Prozessen zugrundelegenden Mechanismen aufzuklären.

Niedrige pH-Werte im Bereich zwischen 1 und 3, die sich bei fehlender Pufferkapazität und geringen Niederschlagsmengen in Kippensedimenten und Oxidationszonen einstellen, sind eine Voraussetzung zur Bildung von Jarositen. Diese Bedingungen werden in vielen Kippen im Mitteldeutschen und im Lausitzer Braunkohlenrevier erfüllt. Jarosit konnte dort häufig nachgewiesen werden und spielt für den Eisen- und Schwefelhaushalt in diesen Bergbaufolgegebieten eine wesentliche Rolle.

Die neugebildeten Mineralphasengesellschaften werden sich mit der zunehmenden Wassersättigung als Folge der Flutung (pH-Anhebung) wieder verändern. Ziel in dieser Hinsicht ist es, den Mechanismus und die Kinetik der aquatischen Reaktionen von Jarosit außerhalb der Stabilität aufzuklären und quantitativ zu erfassen, die Bildung neuer Mineralphasen zu verfolgen und deren Aufnahme ökotoxischer Elemente aus den Jarositen zu bestimmen.

Schlüsselrollen für diese Reaktionsketten kommen den Mineraloberflächen zu. *In situ* Messungen der aquatischen Oberflächenreaktionen mit dem Rasterkraftmikroskop, begleitet von Modellierungen zur Terminierung und Stabilität von Kristallflächen des Jarosits, können helfen, die Oberflächenprozesse an verschiedenen Kristallflächen und die Unterschiede in den Mechanismen und der Kinetik als Funktion der kristallographischen Richtung aufzuklären. Für diese Modellierungen und für die der Schwingungsbanden liefern röntgendiffraktometrische Untersuchungen die notwendigen Strukturdaten. Komplementär zu den diffraktometrischen Methoden sind aus der Schwingungsspektroskopie Daten über die

lokalen Merkmale der Kristallstruktur und mögliche Änderungen im Kraftfeld durch Kationenersatz ableitbar. Für diese Arbeit wurde eine Vorgehensweise gewählt, die über Ermittlung von Kristallstrukturdaten auf der Basis von röntgen-diffraktometrischen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen die aquatischen Reaktionen der Jarosite schwerpunktmäßig mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht und theoretisch aufklärt. Dafür mussten Jarosite in ausreichender Größe synthetisiert werden, denn Kippenjarosite sind wegen ihrer sehr kleinen Kristalle ($1-2 \mu\text{m}$) und wegen ihrer wechselnden Zusammensetzung nur bedingt für die kristallographischen Untersuchungen und für die Beobachtung dynamischer Oberflächenprozesse mit dem Rasterkraftmikroskop geeignet.

Im folgenden Diagramm (Abb. 1.1) sind die in dieser Arbeit angewendeten Methoden und die zwischen ihnen bestehende Zusammenhänge schematisch dargestellt.

Feldbeobachtungen und Laborexperimente

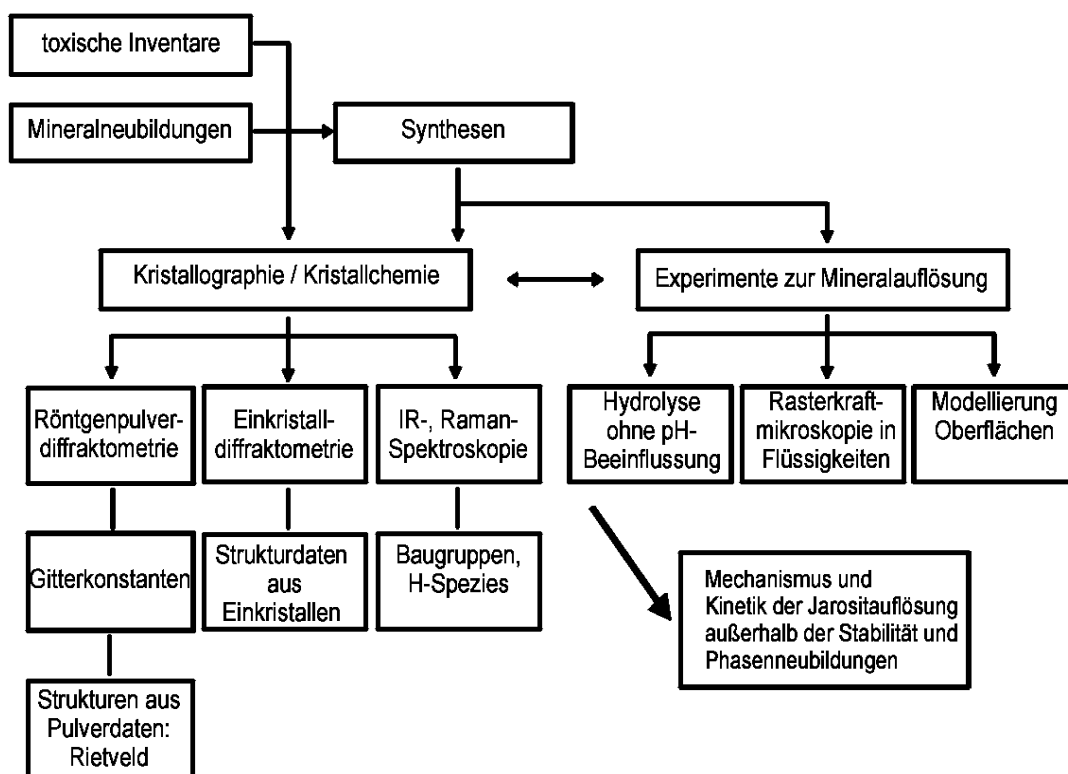


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der für diese Arbeit ausgewählten Vorgehensweise.

1.2 Stand der Forschung

Die Kristallstrukturfamilie der Alunite, $AM_3(TO_4)_2(OH)_6$, zu der die Jarosite gehören, ist bezüglich des kristallchemischen Potentials für Speicherminerale gut bekannt. Fairchild (1933) beschreibt die Synthese von K-, Rb-, Pb- und Ag-haltigen Jarosit bei 110 und 165-180°C. Lengauer et al. (1994) haben Literaturzitate mit Daten über kristallchemische Formeln und Gitterkonstanten von 62 mit Jarosit isostrukturellen Verbindungen zusammengestellt. Die Gitterparameter sind in trigonaler Aufstellung angegeben bis auf die von Gorceixit ($BaAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$), die als pseudotrigonal bestimmt wurden (Radoslovich und Slade (1980); Radoslovich (1982); Blanchard (1989)). Einen ersten Hinweis auf Abweichungen von der trigonalen Symmetrie bei Jarositen gab es von Schaller (1916). Er beobachtete anomal zweiachsige, natürliche K-haltige Jarosite. Deviatkina und Paljchik (1985) berichten über Aufspaltung von Röntgenreflexen bei einem NH_4 -haltigen Jarosit. Bisher konnten aber monokline natürliche Jarosite nicht bestätigt werden. Orthorhombische, monokline und trikline Glieder der Alunit Familie sind in Jambor (1999) angegeben. Sie zeigen alle eine starke pseudotrigonale Symmetrie.

Einkristallstrukturdaten sind z.B. von Menchetti und Sabelli (1976) für K-Jarosit veröffentlicht worden. Solche fehlen allerdings für Na-, H_3O -Jarosit und für das Chromat-Analogon des K-Jarosits ($KFe_3(CrO_4)_2(OH)_6$). Na- und H_3O -Jarosit wurden anhand von Pulver-Neutronenbeugungsdaten (Wills et al. (1998), Wills and Harrison (1996)), die bei 2 K durchgeführt worden sind, verfeinert. Norman (1962) hat die Geometrie des H_3O -Ions in einem Oxoniumperchlorat als pyramidal bestimmt.

Leerstellen auf M-Positionen und Ladungsausgleich durch H^+ , die $O_{(2)}$ und $O_{(OH)}$ oder nur $O_{(OH)}$ zugeteilt werden, sind für Alunit von Ripmeester et al. (1995) und für K-Jarosit von Baron und Palmer (1996a) diskutiert worden.

Der Einbau von „Fremdelementen“ orientiert sich an den Ergebnissen aus Zwenkau und Cospuden (Pentinghaus und Cesnovar (1998)). Vogelgsang (1999) fand im Zusammenhang mit Jarositen erhöhte Gehalte an As, Pb, Cr, Co, Zn, Cu, Mn.

Der Einbau von Oxonium in die Jarosit-Struktur wird kontrovers diskutiert - seine Existenz jedoch nicht bezweifelt. Bisher liegen aber auch keine eindeutige

Beweise vor, weder aus schwingungs-, noch aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Wilkins et al. (1974) führten IR-spektroskopische Untersuchungen an Mineralen -unter anderem auch an Jarosit- durch, in denen die Anwesenheit von Oxoniumionen vermutet aber nicht sicher festgestellt wurde. In der Literatur wird bei der Interpretation von Schwingungsspektren auf die von Substanzen mit einfacheren Strukturen und ähnlichen Baueinheiten bekannten Frequenzen zurückgegriffen. Powers et al. (1975) berichteten über IR-spektroskopische Merkmale von K- und H₃O-Jarositen und ihren Chromat-Analoga. Sie konnten zeigen, dass die beiden Mineral-Gruppen isostrukturell mit Alunit sind. In der Arbeit von Rossman (1976) sind optische- und IR-Absorptions-Daten beschrieben worden. Anhand der Analyse von IR- und Raman-Spektren im Bereich von 400 bis 1300 cm⁻¹ haben Archipenko und Bokii (1979) angenommen, dass R $\bar{3}m$ die Raumgruppe für Na-Jarosit und Na-Alunit ist. Synthetische K-, NH₄-, Na-, Ag- und Pb-Jarosite sind mittels Schwingungsspektroskopie von Sasaki et al. (1998) zwischen 200 und 1300 cm⁻¹ untersucht worden. Die Tendenz der Frequenz von zwei SO₄²⁻- und drei Fe-O-Schwingungsmoden mit Vergrößerung der *c*-Gitterkonstante abzunehmen, wurde als charakteristisches Merkmal für die Unterscheidung dieser Verbindungen vorgeschlagen.

Es sind keine Literaturdaten über flächenspezifische Auflösungsversuche an Jarosit bekannt. Lediglich berichten Baron und Palmer (1996a) über Bulk-Auflösungsversuche zwischen 4 und 35°C. Die Autoren geben auch einen Hinweis auf erhöhte Löslichkeit der Jarosite mit dem Gehalt an H₃O. In einem weiteren Artikel (Baron und Palmer (1996b)) berichten sie über ein breiteres pH,Eh-Stabilitätsfeld von KFe₃(CrO₄)₂(OH)₆ gegenüber K-Jarosit KFe₃(SO₄)₂(OH)₆.

Physikalische Eigenschaften der Jarosite wie Kraftkonstanten, elastische Konstanten, Phonondispersionskurven usw., die für die Berechnungen der Schwingungsmoden und der Oberflächenstabilität notwendig sind, fehlen. Auch Untersuchungen über die Wachstumsmechanismen von Jarositen sind in der Literatur bisher nicht beschrieben. Es ist aber für andere Minerale schon bekannt, dass für das Wachsen von Kristallen eine Übersättigung der Ausgangsstoffe nicht unbedingt erforderlich ist. Nach der Theorie von Burton, Cabrera und Frank (Burton et al. (1951)) kann idiomorphes Kristallwachstum bei niedrigen Übersättigungen auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass Kristalle oft einen nicht perfekten Realbau aufweisen. Diese Theorie des Spiralwachstums weist dem Austritt von

Schraubenversetzungen an der Oberfläche eines Kristalls einer Schlüsselrolle zu.

Kapitel 2

Experimenteller- / Theoretischer Teil

In diesem Kapitel werden die Jarosit-Proben, die experimentellen bzw. theoretischen Grundlagen ihrer Synthese, des Wachstums und ihrer chemischen und mineralogisch-kristallographischen Charakterisierung, sowie der Experimente zu Untersuchung ihrer aquatischen Reaktionen beschrieben.

2.1 Probenmaterial

Jarosite sind in Natur und Technik weit verbreitet. Sie finden sich *(i)* als Sekundärphasen in Oxidationszonen eisenhaltiger Erzlagerstätten, *(ii)* als Sekundärphasen in anthropogen beeinflussten Bergbaufolgegebieten und *(iii)* als Abfallprodukt in industriellen Prozessen, z.B. bei der Entfernung von Eisen in der Zinkhydrometallurgie.

Proben unterschiedlicher Herkunft (natürlich, entstanden durch anthropogenen Eingriff in die Natur, synthetisch) wurden für diese Arbeit verwendet. Ausgangspunkt waren Jarosite aus den Braunkohlentagebaugebieten Mitteldeutschlands und der Lausitz. Die Untersuchungen leiten sich deshalb hauptsächlich aus den Eigenschaften dieser Jarosite ab.

In Kippen- und Seesedimenten der beprobten Braunkohlentagebaugebieten (Mitteldeutschland: Cospuden, Zwenkau; Lausitz: Plessa) wurden neben Na- und NH_4 -überwiegend K-haltige Jarosite nachgewiesen. Natürliche Jarositkristalle von der Typlokalität Jarosa in Spanien (K-Jarosit), Huanini in Bolivien (K-Jarosit), Ma-

juba Hill in Nevada (K-Jarosit), Mammoth Mine in Utah (K-Jarosit), Utah (Argentojarosit, aus dem mineralogischen Museum der Universität Heidelberg), Kamariza bei Laurion in Griechenland (Na-Jarosit) wurden bei verschiedenen Experimenten wie Bestimmung der Morphologie, der Gitterkonstanten, Einkristallstrukturverfeinerung usw. zum Vergleich mit dem synthetischem Material herangezogen.

Jarosite aus Kippenmaterial aus dem Bergbau, und auch aus den Rückständen nach Zinkgewinnung oder der Pyritröstung sind wegen ihrer sehr kleinen Kristalle ($<5 \mu\text{m}$) nur bedingt für kristallographische Untersuchungen und für die Beobachtung dynamischer Oberflächenprozesse mit dem Rasterkraftmikroskop geeignet. Dazu ist es kaum möglich, reine Konzentrate zu bekommen. Experimente an synthetischem Material haben den Vorteil, dass Ursache-Wirkungsbeziehungen direkt beobachtet werden können. Aus diesem Grund wurden Jarosite und verwandte Verbindungen $\text{AM}_3(\text{TO}_4)_2(\text{OH})_6$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{H}_3\text{O}$; $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cr}$; $\text{T}=\text{SO}_4, \text{CrO}_4$) synthetisiert, um strukturell und in ihrer Zusammensetzung definiertes Ausgangsmaterial zu erhalten. Unterschiedliche Methoden sind angewendet worden, um Jarosite mit ähnlicher Kristallchemie und Struktur wie in den Kippen zu erzeugen.

2.1.1 Synthesen

Um die Kristallitgrößen der Syntheseprodukte zu optimieren, sind zu Beginn der Arbeit verschiedene Synthesemethoden eingesetzt worden, die in diesem Abschnitt dargestellt werden. Ziel war es, Jarositekt Kristalle mit Kantenlängen von mehreren 10-er μm zu erhalten, um die Probenpräparation für oberflächenanalytische Untersuchungen überhaupt erst zu ermöglichen. Tabelle B.1 auf S. 115 enthält die Synthesebedingungen für die verschiedenen Proben mit Angabe der Bereiche der Kristallitgrößen.

- Synthese im Autoklav

Diese Synthesen wurden nach der bewährten Vorschrift von Fairchild (1933) durchgeführt. Fairchild beschreibt die Synthese von K-Jarosit aus K_2SO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und H_2SO_4 -Lösungen in verschlossenen Pyrex-Glasrohren bei 110 und 165-180°C, macht aber keine Angaben über die Kristallitgrößen. Für die Synthesen in dieser Arbeit wurden anstelle der Glasrohre Stahlautoklaven mit Tefloneinsätzen verwendet (Abb. 2.1 auf S. 9). Na-haltige Jarosite konnten mit Na_2SO_4 anstelle von

K_2SO_4 dargestellt werden. Die Kristallisation erfolgte aus einer wässrigen Lösung üblicherweise bei $150^\circ C$ und 5 bar. Als Ausgangssubstanzen wurden stöchiometrische Verhältnisse sowie Überschüsse an K, Na oder Fe eingesetzt, um Unterbesetzungen zu verringern. 1N H_2SO_4 -Lösung diente bei den meisten Synthesen als fluide Phase. Sie bewirkt die Bildung von grösseren Kristallen durch verlangsamte Hydrolyse des Eisensulfates (Fairchild (1933)). H_3O -Jarosit wurde nach Dutrizac und Kaiman (1976) nur aus einer wässrigen $Fe_2(SO_4)_3$ -Lösung synthetisiert. In allen Experimenten wurden sowohl die Konzentrationen an Ausgangssubstanzen als auch die Versuchszeiten variiert (Tabelle B.1 auf S. 115).

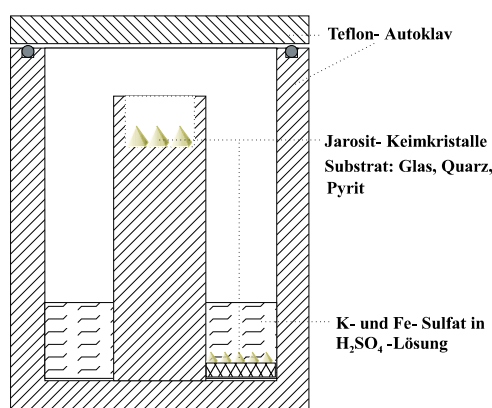


Abbildung 2.1: Versuchsanordnung zur Synthese von Jarositen im Autoklav (ohne oder mit Jarosit-Keimkristallen, Quarz oder Glasplatte als Substrat.)

Mitglieder der sog. Alunit-Jarosit-Gruppe sind Substanzen, die als Hauptelemente neben K und Na auch Pb, Rb, Sr, Ba, Ag, neben Al, Fe auch V, Cr usw. enthalten können (Lengauer et al. (1994)). In den untersuchten Braunkohlentagebauen wird jedoch in der Regel genügend K und im Kontakt mit Zechsteinwässern auch Na angeboten, so dass die Bildung von K- bzw. Na-Jarositen möglich ist. Die aufgrund der kleinen Kristallite schwierige Analytik verhindert bisher detaillierte Untersuchungen über den Einbau von Elementen, speziell Schwermetallen in geringen Konzentrationen in Jarositen. Daten von Pentinghaus und Cesnovar (1998) und Vogelgsang (1999) lassen vermuten, dass As, Pb, Cr, Co, Zn, Cu, Mn, V, Ba und Sr in Gehalten bis zu mehreren 100 ppm in Kippenjarositen (Zwenkau, Cospuden) enthalten sein können. Synthesen zum Einbau von zusätzlichen Elementen in die Jarositstruktur orientierten sich an diesen Ergebnissen.

Variationen des Verfahrens durch Zugabe von Quarz- oder Glasplättchen, K-Jarosit- oder Pyrit-Keimkristallen, in oder oberhalb der Syntheselösung, sind bei den K-Jarosit-Synthesen getestet worden (s. Abb. 2.1 auf S. 9 und Tabelle B.1 auf S. 115) mit dem Ziel durch Keimbildung bzw. durch Weiterwachsen vorgegebener Keime größere Kristalle zu erhalten.

Die Autoklaven wurden nach Ende der Synthese im Wasser abgeschreckt, die Proben mechanisch von der Teflonwand abgetrennt, filtriert, gründlich mit zweifach deionisiertem Wasser gespült und 24 h bei 100°C getrocknet.

- Gelmethode

Hintergrund dieses Verfahrens ist das Kristallwachstum in einem wässrigen Gel durch Diffusion und chemische Reaktionen in Lösungen. Eine Anordnung mit je einem großen Vorratsbehälter an K_2SO_4 - und $Fe_2(SO_4)_3$ -aq-Lösungen (je ca. 150 ml) (Abb. 2.2 auf S. 10) wurde zur Kristallzüchtung in Gelen verwendet. Die Versuche fanden bei Raumtemperatur statt. Reaktionslösungen wurden mit verschiedenen Konzentrationen angesetzt (s. Tabelle B.1 auf S. 115). Zur Bereitung des Silica-Gels wurden TEOS, Ethanol, deionisiertes Wasser und wenige Tropfen konzentrierte HCl- oder H_2SO_4 -Lösung in unterschiedlichen Verhältnissen gemischt (nach Buckley und Greenblatt (1994)). Die pH-Werte wurden während der Präparation des Gels ständig kontrolliert und im Stabilitätsbereich von Jarosit gehalten (zwischen 1.5 und 3).

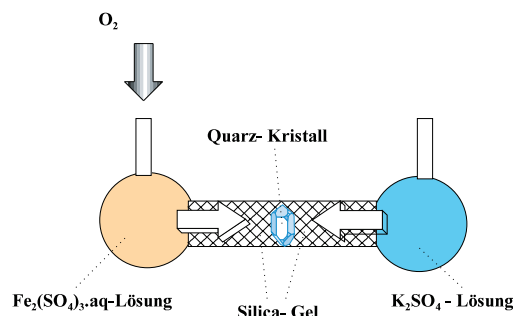


Abbildung 2.2: Versuchsanordnung zur Synthese von Jarositen nach der Gelmethode. Zur heterogenen Keimbildung wurden in das Gel Quarz-Kristalle implantiert.

- Ausfällung aus heißer Lösung

Eine einfache Anordnung zur Synthese von Jarositen ist ihre Ausfällung aus einer heißen ($T \approx 96^\circ C$), gesättigten Lösung von KOH und $Fe_2(SO_4)_3$ -aq in einem Erlenmeyerkolben (Baron und Palmer (1996a)), s. auch Tabelle B.1 auf S. 115.

- Kristallzüchtung in fester Phase im Autoklaven

Bei diesem Verfahren sollte der zu züchtende Kristall aus einer festen Nährphase entstehen. Die Um-/Rekristallisation einer polykristallinen Probe kann zur Präparation größerer, einkristalliner Körner herangezogen werden. Zur Jarosit-Kristallzüchtung wurden K_2SO_4 und $Fe_2(SO_4)_3 \cdot aq$ in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen gemischt und ohne Zusatz von Flüssigkeit im Autoklaven bei $150^\circ C$ und 5 bar unterschiedlich lang behandelt (Tabelle B.1 auf S. 115). Bei der Umwandlung in Jarosit sollten Schwefelsäure und Wasser freigesetzt werden:

$$K_2SO_4 + 3Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6.5H_2O \rightarrow 2KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 6H_2SO_4 + 7.5H_2O$$

- Kristallzüchtung im Temperaturgradienten

In einem mit H_2SO_4 -Lösung (pH=1.9) gefüllten Glaskolben wurde eine Temperaturdifferenz $\Delta T = T_1 - T_2$ erzeugt (Abb. 2.3 auf S. 11). Im Bereich der höchsten Temperatur T_1 (ca. $60^\circ C$) befindet sich feinkristallines Jarositpulver. Die Lösung ist gesättigt. In dem oberen Teil des Glaszylinders sind Jarosit-Keimkristalle eingesetzt. Die Temperatur beträgt dort ca. $30^\circ C$ (T_2). Die Lösung wird in den kälteren Bereichen übersättigt und es sollte zur Kristallisation an den Jarosit-Keimkristallen kommen.

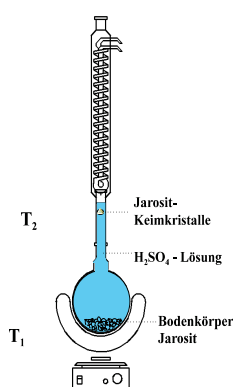


Abbildung 2.3: Versuchsanordnung zur Synthese von Jarositen im Temperaturgradienten ($T_1 > T_2$).

- Versuche zur Jarositsynthese durch Verdunstungsexperimente

Schwefelsaure K- und Fe^{3+} -Sulfatlösungen (pH 1.5-2) verdunsteten in offenen Gefäßen bei Raumtemperatur und auf dem Sandbad bei $60^\circ C$, um aus der Übersättigung Jarosit-Kristalle zu erzeugen.

2.2 Charakterisierung der Jarosite

Eine ausführliche Charakterisierung der Jarosite nach morphologischen, kristallchemischen und strukturellen Gesichtspunkten ist die notwendige Grundlage für die Aufklärung und das Verständnis der Mechanismen und der Kinetik ihrer aquatischen Reaktionen. In den nächsten Abschnitten werden die experimentellen Bedingungen und die theoretischen Grundlagen für die verschiedenen angewendeten Methoden beschrieben.

2.2.1 Korngröße und Morphologie

2.2.1.1 Lichtmikroskopie

Die lichtmikroskopische Charakterisierung der Syntheseprodukte erfolgte mit einem Polarisationsmikroskop vom Typ Leitz DMRXP bis zu 500-facher Vergrößerung. Die natürlichen Proben dagegen wurden wegen ihrer unregelmäßigen Höhe und den größeren Kristallen mit einem Stereomikroskop Leica MC8 mit bis zu 50-facher Vergrößerung untersucht.

2.2.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen stand ein Gerät älterer Bauart der Firma Philips vom Typ SEM 505 mit einer Wolfram-Heizkathode zur Verfügung, das nicht mehr für eine detaillierte Abbildung der maximal nur 1-2 μm großen Jarosite aus den Braunkohlentagebauen ausreichte. Die synthetischen Jarosite konnten jedoch mit zufriedenstellender Abbildungsqualität beschrieben werden. Zeitweiser Zugang zu einem Rasterelektronenmikroskop neuerer Bauart (Fa. Leo, Typ DMS 982 Gemini, energiedispersiven Röntgenfluoreszenz-System der Fa. Oxford, Typ LINK-ISIS 300) mit Feldemissionskathode (höhere Auflösung) ermöglichte Untersuchungen zur Kristallmorphologie feinkristalliner Proben. Zur oberflächenbetonten Abbildung wurden Sekundärelektronen bei niedriger Beschleunigungsspannung bis hinunter zu 2 kV detektiert. Bei niedrigen Beschleunigungsspannungen kann auf eine Bedampfung mit leitfähigem Material (C, Au) verzichtet werden, da sich die Proben kaum aufladen. Die semiquantitativ arbeitende energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) diente der qualitativen chemischen Einordnung der Reaktionsprodukte.

Ein bei (normalen) REM-Untersuchungen unerwünschter Effekt, nämlich die Kontamination der Probenkammer durch Kohlenwasserstoffe und Silikonöle aus den Vakuumpumpen wurde für die Erzeugung von Referenztürmchen für die *in situ* AFM-Untersuchungen benutzt. Diese Verunreinigungen werden auf der Probenoberfläche adsorbiert und unter Elektronenbeschuss wachsen Kontaminationstürmchen aus gekrackten und vernetzten Kohlenwasserstoffen und Si-Verbindungen auf, wobei die H-Atome größtenteils herausgeschlagen werden (Reimer und Pfefferkorn (1977)).

Unbeschichtete Jarositkristallobereflächen wurden mit einem punktförmig fokussierten elektronen Strahl zwischen 1 s und 10 s beschossen. Mit dem REM vom Typ Philips SEM 505 konnte ein Netz von Referenzpunkten nicht automatisch generiert werden, da kein steuerbarer motorgetriebener Probenstisch vorhanden war. Das Aufbringen der Referenzpunkte erfolgte manuell. Zur Erzeugung kreisförmiger Referenzpunkte sollte die Oberfläche möglichst senkrecht zum Elektronenstrahl orientiert sein. Bei einer schräg liegenden Fläche werden längliche Strukturen erzeugt, die für die spätere Anwendung als Referenz bei den AFM-Untersuchungen ungünstig sind (siehe auch Kapitel *Diskussion*, Abb. 4.28 auf S. 106).

2.2.2 Zusammensetzung

Es hat sich gezeigt, dass neben den kristallographischen Untersuchungen die chemische Analytik der synthetischen Jarosite eine besondere Stellung einnehmen muss, da die synthetischen Jarosite (als auch natürliche) oft nicht der Stöchiometrie von einem A-Kation und drei M-Kationen entsprechen. Die chemische Analytik dient auch der Kontrolle bei der Bestimmung von Mischkristallzusammensetzungen.

Atomemissionsspektroskopische Analysen mit Anregung durch induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-AES) wurden mit der Hilfe eines Jobin Yvon JY 38 S-VHR Spektrometers durchgeführt.

Synthetische Jarositkrusten wurden in 10 ml 37% HCl-Lösung (ca. 12 molar) 12 h bei 150°C im Autoklaven aufgelöst und mit deionisiertem Wasser verdünnt. Zur Kontrolle wurden immer auch die verwendeten Säuren und das deionisierte Wasser untersucht.

Zur quantitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurde für Kri-

stalle ausreichender Größe (ca. $> 15 \mu\text{m}$) neben der ICP-AES auch die Elektronenstrahlmikrosonde mit wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometern (WDS-SEM CAMECA SX51) eingesetzt.

Chemische Analysen mitteln über einen großen Teil der Probe. Selbst geringe Verunreinigungen durch anderen Phasen können Ergebnisse verfälschen. Elektronenstrahlmikroanalysen wurden als ergänzendes Verfahren notwendig, da chemische Analysen zum Teil sich widersprechende Ergebnisse lieferten. Von Jarositproben wurden in der Universität Heidelberg wasserfreie Anschliffe präpariert. Die Jarositanalytik erfolgte bei einer Anregungsspannung von 15 kV, einen Strahlstrom 20 nA bei Zählzeiten von 10 Sekunden (seltener 30 oder 60 Sekunden pro Element). Die Nachweisgrenzen liegen dann bei einer Größenordnung von 0.1 Gew% des betreffenden Elementes.

Die Kalibrierung erfolgt über oxidische und silikatische Standardmaterialien, die durch die Firma Cameca oder das Smithsonian Institut Jarosewich (1980) vertrieben werden: Baryt für SO_4 , Ba, Orthoklas für K, Albit für Na, Hämatit für Fe, Cr_2O_3 für Cr. Wünschenswert sind Standards, deren Zusammensetzung möglichst ähnlich den zu untersuchenden Materialien liegt. Solche Standards gibt es zur Zeit nicht.

Die Matrixkorrektur der Rohdaten erfolgt mit dem in der Auswertesoftware von Cameca enthaltenen Algorithmus nach Pouchou und Pichoir (1984).

Die Elektronenstrahl-Mikrosonde erlaubt bei Feststoffen die qualitative und quantitative Analyse aller chemischen Elemente ab der Ordnungszahl 5 (Bor). Die Elektronenstrahlmikroanalyse erfolgt im Idealfall auf einer polierten kristallinen Probe. Da der Elektronenstrahl einen Bereich von ca. $5 \mu\text{m}$ Durchmesser auf dem Kristall bestrahlt und ca. 5 bis $10 \mu\text{m}$ in die Probe eindringt, ergibt sich ein mehrere $10^6 \mu\text{m}^3$ -großes Anregungsvolumen. Das bedeutet, derartige Analysen sind nur an hinreichend großen Kristallen mit Kantenlängen von mindestens 10 bis $15 \mu\text{m}$ durchführbar. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mit der Elektronenstrahlmikroanalyse hat den Vorteil, dass die zu analysierenden Kristalle gezielt ausgesucht werden können. Werte für die chemische Zusammensetzung eines Kristalls müssen durch Mittelung mehrerer Messpunkte auf dem Kristall, Werte für eine Gesamtprobe durch eine hinreichend große Anzahl von Messungen mehrerer Kristalle ermittelt werden.

Für die Korrekturverfahren wurden formel 11 Sauerstoffe und 3 H_2O -Gruppen

(insg. 14 O und 6 H) aus der idealen Stöchiometrie ($\text{AFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) zugrundegelegt. Das bringt automatisch den Fehler mit sich, dass die H_3O -Gruppen in der A-Position nicht berücksichtigt werden. Da aber die Summe der H_3O in den alkalihaltigen Jarositen vor der Korrektur nicht bekannt ist, muss ihr Einfluss auf die Korrekturrechnungen vernachlässigt werden.

Zusätzlich zur Elektronenstrahlmikroanalyse und der ICP-AES wurden in begrenztem Umfang auch Kristallstrukturverfeinerungen genutzt, um zusätzliche Informationen über die chemische Zusammensetzung der Jarosite zu erhalten.

2.2.3 Röntgendiffraktometrie

Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen zur Bestimmung der Gitterparameter sind ein äußerst hilfreiches Mittel zur raschen Einordnung und Klassifizierung der Jarosite. Aus den gut charakterisierbaren synthetischen Jarositen kann ein Gerüst von Referenzpunkten aufgestellt werden, so dass die Kristallchemie von Kippen-Jarositen schnell abschätzbar ist.

Strukturverfeinerungen aus Röntgenpulverdaten oder aus Einkristallmessungen bilden die Grundlage zur Berechnung von Schwingungsspektren. Dadurch können gemessene Banden exakt zugeordnet und strukturdynamisch interpretiert werden. Ferner helfen diese Daten auch bei der Identifizierung von Fremdionen in der Jarositstruktur. Genaue Strukturdaten sind Voraussetzung zur Modellierung der Terminierung von Kristallflächen und der Stabilität von Richtungen der Wachstumsstufen, die abhängig von Kristallflächen und der Kristallchemie variieren und damit die aquatischen Reaktionen der Jarosite beeinflussen. Strukturdaten aus röntgendiffraktometrischen Untersuchungen bilden daher eine Grundlage, die aquatischen Reaktionen unterschiedlicher Jarosite interpretieren, verstehen und vorhersagen zu können. Diese Daten sind sowohl für feinkristalline Jarosite als auch für Einkristalle mit röntgenpulver-diffraktometrischen Methoden bzw. aus Einkristallstrukturverfeinerungen zugänglich.

Für die Röntgenpulveraufnahmen stand ein Bruker-AXS (früher Siemens) D5000 Diffraktometer zur Verfügung, das in Bragg-Brentano Geometrie betrieben wird. Die in dieser Arbeit vorgestellten Röntgenpulvermessungen sind mit CuK_α -Strahlung bei 40 kV, 30 mA unter Raumbedingungen durchgeführt worden. Der Untergrund durch die Fluoreszenz, die vom Fe-Gehalt der Proben verursacht wird,

wurde mit einem Graphit-Sekundärmonochromator reduziert. Die Aufzeichnung der Reflexintensitäten erfolgt mit einem Szintillationszähler in Reflexionsstellung. Da die Proben in der Regel nicht in ausreichenden Mengen vorliegen, wurde ausschließlich mit einem Si-Einkristall-Probenträger gemessen. Die Substanz wurde per Hand feingemörsert und als Suspension mit Ethanol auf den Probenträger aufgebracht. 2θ -Bereich, Schrittweite, Dauer, Probenrotationsgeschwindigkeit und Blenden sind probenabhängig und für den jeweiligen Auswertezweck (Gitterparameter, Strukturverfeinerung) angepasst worden.

Der K_{α_2} -Intensitätsanteil wurde von den Messdaten abgezogen und die Proben konnten mit der in der Auswertesoftware (Diffrac 3.3) integrierten PDF-Datei (Powder Diffraction File) identifiziert werden.

Geringfügige Verschiebungen der Reflexlagen im Vergleich zu den Lagen der Substanzen aus der Datenbank können ihre Ursache in der Probenpräparation haben, hier in diesem Fall bei der Verwendung eines Si-Einkristall-Halters durch einen Höhenfehler. Die Hauptursache der Linienverschiebungen der untersuchten Substanzen von dem Referenzmaterial liegt aber in Abweichungen ihrer chemischen Zusammensetzung.

2.2.3.1 Bestimmung der Gitterparameter

Die Gitterparameter der Jarosite reagieren sehr empfindlich auf strukturelle Änderungen, die durch Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung oder ihrer thermischen Geschichte verursacht sein können.

Reflexe zwischen $29^\circ 2\theta$ und $77^\circ 2\theta$ bzw. $88^\circ 2\theta$ (CuK_α) sind für die Verfeinerung der Gitterkonstanten mit der Finax-Software Hovestreydt (1983) verwendet worden. Als interner Standard wurde Si im Verhältniss ca. 1:5 mit der Probe gemischt.

2.2.3.2 Einkristallstrukturverfeinerung

Von einigen natürlichen Jarositen, von synthetischen K-, Na- und H_3O -Jarositproben ($T_{\text{Synthese}} \geq 150^\circ\text{C}$), sowie vom Chromat-Analogen des K-Jarosits ($\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$) lagen ausreichend große Kristalle für Röntgen-Einkristallmessungen vor. Die Intensitätsdaten wurden sowohl unter Raumbedingungen als auch unter Stickstoff-Kühlung auf einem Einkristalldiffraktometer der Firma

Bruker-AXS (Smart-CCD System, MoK $_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator) bis $2\theta = 57^{\circ}$ gemessen. In Tabelle C.4 auf S. 125 sind Messbedingungen und Daten zu den Strukturverfeinerungen zusammengestellt.

Als Ausgangswerte der Atomkoordinaten für die Verfeinerung wurden die Daten von K-Jarosit von Menchetti und Sabelli (1976) verwendet.

2.2.3.3 Strukturverfeinerungen mit der Rietveld-Methode

Fehlen Kristalle ausreichender Größe, so ist die Rietveldmethode die einzige Möglichkeit Strukturdaten zu ermitteln. Nachteil ist, dass sich zum Beispiel durch Vorzugsorientierung (Textureffekte) Intensitätsverhältnisse von Röntgenreflexen verschieben, die besonders bei mehrfacher Textur nicht zuverlässig berücksichtigt werden können.

Die Vertreter der meisten synthetischen Jarosite, sowie die Kippenjarosite, mit ihrer maximalen Kristallgröße von ca. 20 μm sind für Einkristallröntgenaufnahmen mit einem Labordiffraktometer ungeeignet. Aus diesem Grund wurden die Strukturen von im Autoklaven bei 150°C synthetisierten Na- und H₃O-Jarositproben auf der Basis von Pulverdaten mit Hilfe der Rietveld-Methode verfeinert. Eingesetzt wurde das Computerprogramm Rietica, Version 1.37 Hunter und Howard (1998). Information über die Versuchsbedingungen ist in der Tabelle C.8 auf S. 129 zu finden. Wegen der geringen Ausbeute an Probenmaterial ist ein Probenhalter aus einem orientiert geschnittenen, untergrundfreien Si-Einkristall benutzt worden. Um Vorzugsorientierungen, die sich bei der Präparation von idiomorphen Kristallen häufig einstellen, zu reduzieren, wurden der Suspension der H₃O-Jarositprobe feine Korkpartikel zugemischt, die eine Sedimentation der Kristalle auf bevorzugte Kristallflächen weitgehend verhindern.

Zu Beginn der Verfeinerungsrechnungen wurde der Nullpunkt mit fixierten Parametern für die Gitterkonstanten, die aus der unabhängigen Verfeinerung mit internem Standard stammten, angepasst. Als Startparameter für die Koordinaten sind die Werte aus der Einkristallstrukturverfeinerung in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ von K-Jarosit eingesetzt worden. Die Protonen der H₃O-Ionen wurden anfangs aus der Verfeinerung ausgeschlossen. Für das H₃O-Ion wird nach Nordman (1962) Pyramidalform angegeben. Bei der Strukturverfeinerung von H₃O-Jarosit wurde eine ähnliche Form für das H₃O-Ion angenommen, bei der an der Spitze das O-Atom sitzt und die drei H-Atome die Basis bilden. Diese nichtplanare

Form verletzt die ($\bar{3}m$)-Symmetrie dieser höchstsymmetrischen Position. Behielte man diese Symmetrie bei, würde das H_3O -Ion aus dem Zentrum des A-Polyeders verschoben, was mit einer Erniedrigung der lokalen Symmetrie verbunden ist. Deshalb wurde von vorne herein dem $O_{(A)}$ -Atom des H_3O die allgemeinere (6c)-Position auf der dreizähligen Achse mit einer 50 % Besetzung für statistische Unordnung zugeordnet. Startkoordinaten für die H_3O -Atome wurden aus der Arbeit von Wills and Harrison (1996) genommen. Im Verlauf der Verfeinerung wurde der Besetzungsfaktor für die Position des $O_{(A)}$ -Atoms freigegeben (Tabelle C.9 auf S. 130).

Für Na- und H_3O -Jarosit existieren Verfeinerungen aus Pulver-Neutronenbeugungsdaten, die bei 2 K durchgeführt worden sind (Wills et al. (1998), Wills and Harrison (1996)).

2.2.4 IR- und Raman-Spektroskopie

Die Schwingungsspektroskopie ist eine wichtige Methode zur Identifizierung und zur Strukturaufklärung verschiedener Minerale. Ergänzend zu den diffraktometrischen Methoden, die über die ganze Struktur mitteln, hat sie den Vorteil, dass auch geringe Änderungen in der lokalen kristallographischen Umgebung der schwingenden Atome sich in den Vibrationsspektren bemerkbar machen. Für Untersuchungen von wasserstoffhaltigen Mineralen, wie den Jarositen, ist die Analyse der spezifischen Schwingungen der Protonen an unterschiedlichen Strukturpositionen unerlässlich.

IR- und Raman-Spektren sind von synthetischen Jarositen und Kippen-Jarositen mit unterschiedlichen A-, M- und T-Kationen ($A = Na^+, K^+, H_3O^+, NH_4^+$; $M = Fe^{3+}, (Fe^{3+}, Cr^{3+})$; $T = S^{6+}, Cr^{6+}$) gemessen worden. Für die meisten IR-Messungen stand ein FT-IR-Spektrometer vom Typ IFS 28 (Fa. Bruker, IMF, Forschungszentrum Karlsruhe) zur Verfügung. Aufgezeichnet wurden die Spektren im Bereich 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} an KBr-Pressabletten (Probe /KBr Verhältniss von 1.1 mg / 190 mg). Wenige Proben wurden unter gleichen Bedingungen im Bereich 200 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} auf einem IFS 48 FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker (Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe) gemessen. Zur Basislinienbestimmung wurde das Referenzspektrum einer reinen KBr-Tablette gemessen und von der Probenmessung subtrahiert. Alle IR-Messungen fanden unter N_2 -

Atmosphäre statt. Die Auflösung (Schrittweite) der Spektren beträgt 4 cm^{-1} . Die Zahl der Scans wurde zwischen 256 und 1024 variiert.

Der gemessene Bereich erfasst keine oder nur teilweise Schwingungen von großen Struktureinheiten mit hohen Koordinationszahlen und damit auch keine der großen Abstände vom Zentralatom zu den ersten Nachbarn, wie z.B. in den K-O- und Na-O-Polyedern. Derartige Schwingungen mit direkter Beteiligung der Alkaliionen liegen im Frequenzbereich $< 200 \text{ cm}^{-1}$ und können mit dem uns zur Verfügung stehenden Spektrometer nicht gemessen werden. Aber die anderen Struktureinheiten, wie SO_4 -Tetraeder, $\text{FeO}_2(\text{OH})_4$ -Oktaeder und OH-Gruppen reagieren sehr empfindlich, wenn Ionen unterschiedlicher Masse (oder auch Wertigkeit) die A-Position besetzen. Somit können auch die Einflüsse der A-Kationen auf die Struktur indirekt detektiert werden.

Für die ramanspektroskopischen Messungen konnte ein Dilor XY 2 Raman-Mikrospektrometer in Rückstreugeometrie im Institut für Nukleare Festkörperphysik des Forschungszentrums Karlsruhe mitbenutzt werden. Die Untersuchung der Komponenten des Raman-Tensors anhand von polarisierten Spektren war aber nicht Gegenstand dieser Arbeit. Um eine möglichst zufällige Partikelorientierung zu erreichen, damit keine Schwingungen aufgrund von Orientierungseffekten unbeobachtet blieben, wurden unpolarisierte Spektren von Pulverproben, suspendiert mit Ethanol, mit einem Festkörperlaser (532 nm) bei einer Leistung $< 10 \text{ mW}$ aufgenommen. Höhere Laserleistung führte zu Probenschäden. Alle Spektralbereiche wurden 256 mal über 40 sec. gescannt. Die Spektralauflösung ist besser als 2 cm^{-1} . Ramanspektren vom Chromat-Analogon des K-Jarosits wurden an möglichst zufällig orientierten Einkristallen wegen Mangel an Probenmaterial aufgenommen. Pulverisieren hätte die wenigen Kristalle zerstört und weitere Untersuchungen ausgeschlossen. Dennoch sind kleine Orientierungseffekte nicht völlig auszuschließen.

Zur Berechnung der Anzahl und der Art der aus der Symmetrie zu erwartenden Schwingungen wird bisher fast ausschließlich die klassische Methode der Faktorgruppenanalyse verwendet. Dabei wird als Anhaltspunkt für die Interpretation der Banden immer auf die Frequenzen ähnlicher Baueinheiten, wie z.B. SO_4 -Tetraeder, in Substanzen mit einfachen Strukturen zurückgegriffen. Berücksichtigt werden muss aber, dass diese Polyeder eine ganz andere Umgebung in der Jarositstruktur sehen, die sowohl die Frequenz, die Intensität als auch das Weg-

fallen von symmetriebedingten Entartungen der Schwingungen bestimmt. Die chemischen Bindungsverhältnisse spiegeln sich in den Kraftkonstanten wider, die wiederum die Schwingungsfrequenzen bestimmen. Selbst kleine Einflüsse auf die Bindungsverhältnisse können deutlich in Frequenzverschiebungen detektiert werden, noch lange bevor sie sich in veränderten Bindungsabständen (die z.B. durch Röntgenbeugung ermitteln werden können) bemerkbar machen. Die Interpretation feiner Unterschiede in den untersuchten Strukturen wird durch Modellierung der Vibrationsspektren zugänglich. Solche Berechnungen mit einem realistischen Modell sind ein wesentlicher Schritt für die Aufklärung dieser komplizierten Schwingungsspektren. In der Literatur wurden bisher IR- und Raman-Spektren an Jarositen ausschließlich auf der Basis von Faktorgruppenanalysen ausgewertet.

2.2.4.1 Faktorgruppenanalyse (FGA)

Die Interpretation eines Schwingungsspektrums zum Zwecke der Strukturaufklärung erfolgt häufig so, dass man für die in Betracht zu ziehende Strukturen Anzahl und Art der Schwingungen, die aus der Symmetrie zu erwarten sind, bestimmt und mit dem beobachteten Spektrum vergleicht.

Für eine bekannte Struktur kann die Gesamtzahl der Normalschwingungen, ihre Beobachtbarkeit im IR- und Raman-Spektrum exakt vorhergesagt werden. Meistens kann auch in guter Näherung angegeben werden, wie sich die Schwingungen auf Valenz- und Deformationsschwingungen aufteilen. Anhand von Referenzspektren von bekannten einfacheren Substanzen lassen sich die beobachteten Banden grob interpretieren. Im Bereich $<1200\text{ cm}^{-1}$ überlappen für Jarosit die Schwingungen von Sulfattetraedern, Eisenoktaedern und Hydroxylgruppen. Das erschwert ihre genaue Zuordnung. Powers et al. (1975) haben die IR-aktiven Moden der Sulfattetraeder durch Vergleich der IR-Spektren von Jarosit und dessen Chromat-Analogon experimentell ermittelt. Die Frequenzen der Streck- bzw. Deformationsschwingungen von H_3O , H_2O und OH wurden auf der Basis der IR-Spektren von deuterierten Jarositen bestimmt (Kubisz (1972), Powers et al. (1975)).

Das theoretische K-Jarosit-Endglied hat die Formel $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Wegen der sehr viel größeren Bindungskräfte innerhalb einer Struktureinheit, wie z.B. im SO_4 -Tetraeder, $\text{FeO}_2(\text{OH})_4$ -Oktaeder usw., im Vergleich zu den Kräften zwi-

schen ihnen, erleiden die inneren Schwingungen der Struktureinheit durch die Umgebung im Kristall nur geringe Veränderungen. Diese geringe Veränderungen der Frequenzen der inneren Schwingungen können aber sehr informativ sein, weil sie die Veränderung der Bindungskraftkonstanten durch den Einbau von verschiedenen Ionen in der Struktur widerspiegeln.

Zur Ermittlung der äußeren Schwingungen betrachten wir die Struktureinheit als starr und führen die Faktorgruppenanalyse mit der Korrelationsmethode durch. Dabei geht man von der Symmetrie der Punktlage aus, die die Struktureinheit einnimmt. Es müssen sowohl die Translations- als auch die Rotationsbewegungen berücksichtigt werden.

Die inneren Schwingungen werden in zweierlei Art beeinflusst. Zum einen wird der Struktureinheit die Symmetrie der von ihr besetzten Punktlage aufgezwungen, mit der Folge, dass die Entartung von Schwingungen (falls in der freien Einheit vorhanden) aufgehoben wird, wenn die Punktlagensymmetrie diese Entartung nicht mehr zulässt. Zum anderen tritt eine Kopplung der Schwingungen verschiedener Struktureinheiten auf, sofern mehrere dieser Einheiten in der primitiven Elementarzelle vorhanden sind. Die Banden können aufspalten.

Die genaue Frequenz und die Größe der Aufspaltung zwischen allen diesen Schwingungspaaren ist von den Kristallkräften abhängig und kann von den auf die Symmetrie bezogenen Berechnungen nicht exakt vorhergesagt werden.

Aus diesem Grund wurden zusätzlich die IR- und Raman-Spektren von K-, Na- und H₃O-Jarosit modelliert.

2.2.4.2 Modellierung der Schwingungsmoden

Zur Identifizierung der beobachteten Banden wurden die Jarosit-Schwingungsmoden durch die Auswahl eines kleinen Clusters näherungsweise berechnet (Gascharova et al. (2000b)). Die dynamische Matrix dieses Clusters wird numerisch in Diagonalgestalt übergeführt, um die Eigenfrequenzen und die Auslenkung (Verschiebungsvektoren) der Atome des Clusters zu bestimmen (Mihailova et al. (1994, 1996)). Dabei werden sowohl Kraftkonstanten verwendet (Tabelle D.1 auf S. 132), die kurzreichweitige Wechselwirkungen zwischen Atompaaren, deren Bindungen kovalenten oder gemischt ionisch-kovalenten Charakter aufweisen als auch Kraftkonstanten zwischen Atomtriplets, die einen Bindungswinkel einschließen, und langreichweitige Wechselwirkungen zweier Partner berücksichtigen.

Diese Kraftkonstanten entsprechen experimentellen spektroskopischen Daten von FeOOH , SO_2 und Alkali-Sulfaten, die entweder im Rahmen dieser Arbeit gemessen oder aus der Literatur genommen wurden. Es ist wichtig, die Modellierung mit geeigneten Clustern und Grenzbedingungen durchzuführen. Die Vibrationsmoden des Jarosits sind auf der Basis eines Clusters, der aus einem $\text{FeO}_2(\text{OH})_4$ -Oktaeder-Dreiering, zwei SO_4 -Tetraedern, die gemeinsame $\text{O}_{(2)}$ Atome mit den Oktaedern haben, aus H-Atomen, die in den OH-Gruppen beteiligt sind und aus einem K Atom, das gemeinsame $\text{O}_{(\text{OH})}$ und $\text{O}_{(2)}$ Atome mit den Oktaedern hat, modelliert worden (Abb. 2.4 auf S. 22, siehe auch Abb. 4.1 auf S. 56 (Jarositstruktur)). Die Start-Koordinaten für die Atome wurden von der Einkristall-Strukturverfeinerung des K-Jarosits in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ genommen. Weiter ist der Cluster entlang den kristallographischen Achsen verknüpft. Der so gewählte Cluster besteht aus allen symmetrie-nichtequivalenten Atomen und zieht auf diese Art und Weise alle kurzreichweitigen Wechselwirkungen in Betracht. Die langreichweitigen Wechselwirkungen sind in der dynamischen Matrix des Clusters enthalten, wobei die Umgebung der nächsten (der ersten und der zweiten) Nachbarn des Clusters berücksichtigt worden ist.

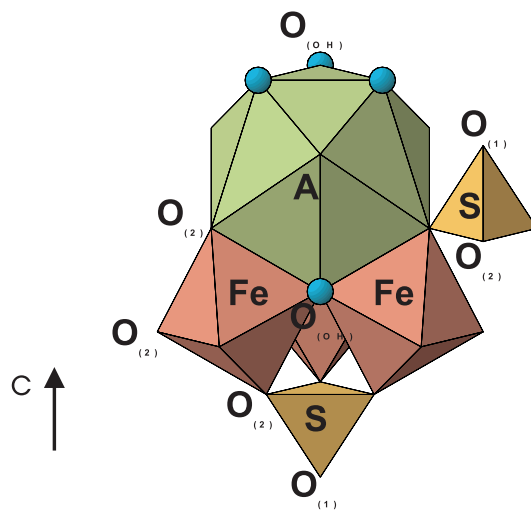
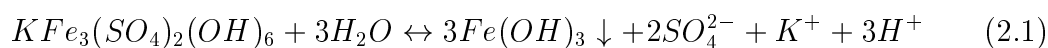


Abbildung 2.4: Strukturbild des Clusters zur Modellierung der Schwingungsmoden.

2.3 Aquatische Reaktionen

Die aquatischen Reaktionen der Jarosite als Zwischenspeicher für Sulfat und anorganische Schadstoffe bei sich ändernden pH-, Eh-Bedingungen sind ein bedeutender Beitrag für die Verteilung von Sulfat und Schwermetallen zwischen Lösung und Festphasen in stillgelegten Braunkohlentagebaugebieten, Erzlagerstätten, Jarositdeponien usw.

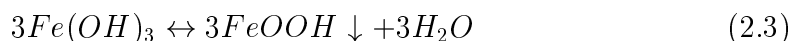
Unter aeroben Bedingungen kann die Reaktion von Jarosit schematisch durch folgende Reaktion (2.1) beschrieben werden:



Bezogen auf die Bildung von Goethit FeOOH lautet die Reaktionsgleichung (2.2):



Der Unterschied zwischen (2.1) und (2.2) ist, dass FeOOH formal als entwässertes Fe(OH)₃ dargestellt werden kann:



Durch die Ausfällung von Fe(OH)₃ oder FeOOH werden nach (2.1) und (2.2) Protonen freigesetzt. Die Jarositreaktion mit H₂O ist bei der Bildung von Eisen-Oxyhydroxiden daher ein sulfat- und protonen-freisetzender Prozess.

Reaktionen dieser Art werden ablaufen, wenn der Stabilitätsbereich der Jarosite unter aeroben Bedingungen verlassen wird, d.h. ab ca. pH 3 und Eh ausreichend für Fe³⁺.

2.3.1 Aquatische Reaktionen ohne äußere pH-Beeinflussung

Jarosite sind nach ihrer Bildung in der Natur Veränderungen unterworfen. Um den Einfluss der Kristallchemie der Jarosite auf ihre Stabilität gegenüber wässriger Lösung zu ermitteln, wurden synthetische Jarosite mit unterschiedlichen A-Kationen (A = H₃O, Na, K) und ein K-Jarosit, bei dem ein Teil des Fe³⁺ gegen Cr³⁺ ersetzt ist, im Verhältnis 0.02 g/l, im Bereich der Untersättigung bei pH > 3, 20°C, jeweils 7 Tage in deionisiertem Wasser einer Schüttelbehandlung bei freier pH-Einstellung unterzogen. Die pH-Werte der Lösung wurden vor und nach dem Experiment mit einer niederohmigen Einstabmesskette bestimmt. Aufgrund

der sich nur geringfügig unterscheidenden Molmassen der eingesetzten Jarosite und der nur schwer ermittelbaren und damit nicht exakt bekannten Menge an H_2O auf den A-Plätzen des Na-, K-, und K(Fe,Cr)-Jarosites, sowie Unterbesetzungen auf dem M-Platz wurde für alle Proben die gleiche Einwaage gewählt. Die Unterschiede in den Molzahlen sind vernachlässigbar.

2.3.2 Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy (AFM))

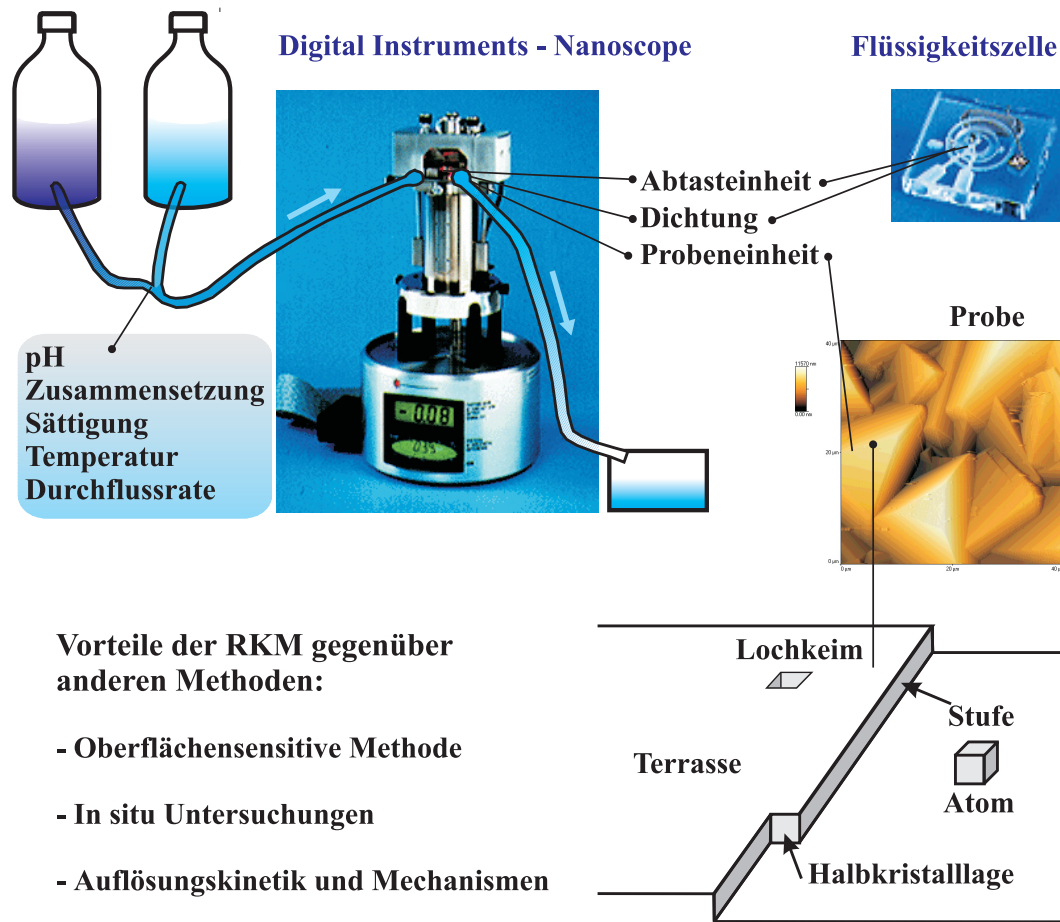
Der zeitliche Verlauf und das Ausmaß von Sulfatfreisetzung und Schadstoffbelastungen in Oberflächen- und Grundwässern aber auch die Schadstoffbindung werden über Wechselwirkungen zwischen festen Phasen (Minerale) und Lösungen, d.h. über Reaktionen an Oberflächen ablaufen. Von wesentlicher Bedeutung für Wachstums- und Auflösungsprozesse ist die Struktur der Oberfläche (Terminierung), ihre chemische Zusammensetzung und die Mikrotopographie. Um die Mechanismen und die Kinetik von Wachstums- und Auflösungsprozessen zu ermitteln und zu verstehen, ist die Untersuchung der Oberflächen während der Wechselwirkung mit der Flüssigkeit von großem Interesse. Ein geeignetes Instrument, die topographischen Änderungen solcher Prozesse / Reaktionen, auch *in situ* zu erfassen, ist das Rasterkraftmikroskop.

Beim Rasterkraftmikroskop wird mit einer an einem Federbalken (Cantilever) befestigten feinen Spitze, aus zum Beispiel Si oder Si-Nitrid, zeilenweise die zu untersuchende Probe abgetastet und die Oberflächentopographie der Probe als Funktion der Auslenkung des Federbalkens aufgezeichnet (Abb. 2.5 auf S. 26 und 2.6 auf S. 27). Die Auslenkung der Feder und damit das Signal der Oberflächentopographie wird durch einen Laserstrahl auf einen ortsempfindlichen Detektor übertragen. Je nach Scanner-Typ können nm- bis ca. 100 μm - große Bereiche mit einer vertikalen atomaren Auflösung über eine Höhendifferenz von 5 μm - 6 μm abgebildet werden. Bei geeigneten Proben und Spitzen ist auch laterale atomare Auflösung möglich, die üblicherweise sonst im Nanometerbereich liegt. Im *Contact Mode* (Kontakt Modus) befindet sich die Abtastspitze in direktem Kontakt mit der Probe, also im repulsiven Bereich des Wechselwirkungspotentials (Lenard-Jones-Potential). Die Probenoberfläche wird unter konstanter Durchbiegung des Cantilevers, d.h. unter konstanter Kraft gerastert. Bei dieser Variante wird der

Abstand zwischen Spitze und Probe über einen Regelkreis angepasst (feedback loop). Eine weitere Abbildungsmethode ist der oszillierende Modus (*Tapping Mode*), bei dem die Dämpfung der schwingenden Spitze Information über die Topographie der Oberfläche enthält Hansma et al. (1994). Sie eignet sich zur schonenden Untersuchung von Proben mit empfindlichen Oberflächen, z.B. bei der Abbildung von Oberflächenbelägen. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen wurden mit einem Gerät vom Typ MMAFM Nanoscope III (MMAFM: Multi Mode Atomic Force Microscope) der Firma Digital Instruments durchgeführt (Abb. 2.5 auf S. 26). Für die Messungen in Flüssigkeiten wird die ebenfalls von Digital Instruments konstruierte Flüssigkeitszelle aus SiO₂-Glas eingesetzt (Abb. 2.5). Messungen in Flüssigkeiten wurden mit Si-Spitzen (Typ ESP-CONT, Federkonstante 0.1 Nm⁻¹; bzw. TESP-CONT, Auflagekraft < 10 nN) bei Fließgeschwindigkeiten im Bereich zwischen 0.5 und 2 ml/min durchgeführt. Probenmaterial aller bisherigen Versuche waren synthetische Jarosit-Krusten, die aus vielen ineinander verwachsenen Kristallen bestehen (Abb. 3.1 auf S. 35). Diese Krusten wurden mit einem Zweikomponenten-Kleber oder mit einem leitenden Klebeband auf dem Probenhalter, einem Glasplättchen, befestigt. Nachdem sich herausgestellt hat, dass die Kippbewegung des Scanners, der zur Verfügung stand, durch die einseitige Absenkung für die gezielte Annäherung der Spitze auf bestimmte Kristallflächen unzureichend ist, wurde mit einem neuartigen *vertical engage* Scanner eine exakte Positionierung der Abtastspitze auf den gewünschten Kristallflächen möglich. Gezielte Positionierung ist bis jetzt schon erfolgreich bis hinunter auf < 10 μm² große Kristallflächen praktiziert worden. Die Positionierung mit dem neuen Scanner spart zudem Zeit, was den Vorbereitungen für die sehr zeitaufwendigen Messungen in Flüssigkeiten, die leicht 10 Stunden und mehr erreichen können, zugute kommt.

2.4 Modellierung der Oberflächenterminierung

Prozesse an Mineraloberflächen spielen eine entscheidende Rolle für das Verhalten von Schadstoffen in der Umwelt, sowohl in positiver als auch in negativer Hinsicht (z.B. bei der Fixierung oder bei der Mobilisierung von Schwermetallen). Wachstum, Auflösung, Adsorption und Desorption sind abhängig von den Eigenschaften der Oberflächen.



Vorteile der RKM gegenüber anderen Methoden:

- Oberflächensensitive Methode
- In situ Untersuchungen
- Auflösungskinetik und Mechanismen

Abbildung 2.5: Aufbau eines Rasterkraftmikroskops (RKM, auch AFM = Atomic Force Microscope) der Firma Digital Instruments mit Flüssigkeitszelle für statische Messungen in Flüssigkeiten und für Messungen im Durchfluss.

Wann und wie beginnt ein Kristall zu wachsen? Für die Anlagerung von Teilchen und für das Wachstum eines Kristalls müssen Stufen vorhanden sein, die Halbkristalllagen (*kink sites*) liefern (Abb. 2.7 auf S. 28). Nicht alle Arten von *kink sites* sind aber langfristig wirksam. Wenn die Anlagerung an Stufen und Ecken fortschreitet, kommt der Zeitpunkt, an dem die Oberfläche vollständig glatt ist. Dann sind alle *kink sites* beseitigt, und das Wachstum müsste aufhören (zumindest bei nicht ausreichender Übersättigung). Für ein kontinuierliches Wachstum werden daher Oberflächen-Stufen benötigt, die sich beim Kristallwachstum mit fortpflanzen. Eine Grundlegende Theorie für Untersuchungen von Wachstum und Auflösung ist die von Kossel (1927) und Stranski (1928), die Wachstums- und Auflösungsprozesse mit der Anlagerung oder dem Abbau von Material an ener-

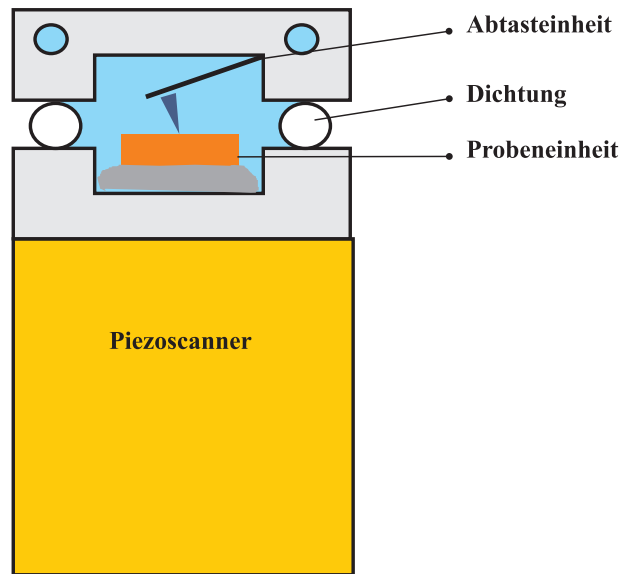


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Rasterkraftmikroskops (RKM, auch AFM).

getisch günstigen Oberflächenstellen, den Halbkristalllagen (*kink sites*) verbindet und somit erstmals die Mikrotopographie der Oberflächen in diese Prozesse mit einbezog. Die Frage, wie Halbkristalllagen entstehen können, wenn der Grad der Sättigung der Lösung keine Keim- bzw. Lochbildung erlaubt, die als Ursache der Bildung neuer *kink sites* bei fortschreitendem Wachstum bzw. Auflösung dienen könnte, blieb in diesen Theorien noch offen. Dass auch bei niedrigen Übersättigungen idiomorphe Kristalle wachsen können, ist auf ihren Realbau zurückzuführen. Diese Idee wurde 1951 von Burton, Cabrera und Frank mit der Theorie des Spiralwachstums, die dem Austritt von Schraubenversetzungen an der Oberfläche eine Schlüsselrolle zuweist, vorgeschlagen (Burton et al. (1951)).

Um Wachstums- und Auflösungsprozesse in wässriger Lösung von Kristallen verstehen und vorhersagen zu können, ist es entscheidend, die Oberflächen und die auf ihnen ablaufenden Reaktionen bis in das molekulare Niveau zu kennen. Die dafür notwendige Berechnung der Oberflächenterminierung von den beiden an dem synthetischen Jarosit in Erscheinung tretenden kristallographischen Flächen wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Udo Becker von der Universität Münster durchgeführt.

Die Modellierungen sollen die relativen Stabilitäten der unterschiedlichen Kristallflächen und die Stabilität von Stufenrichtungen auf diesen Flächen liefern. Alle

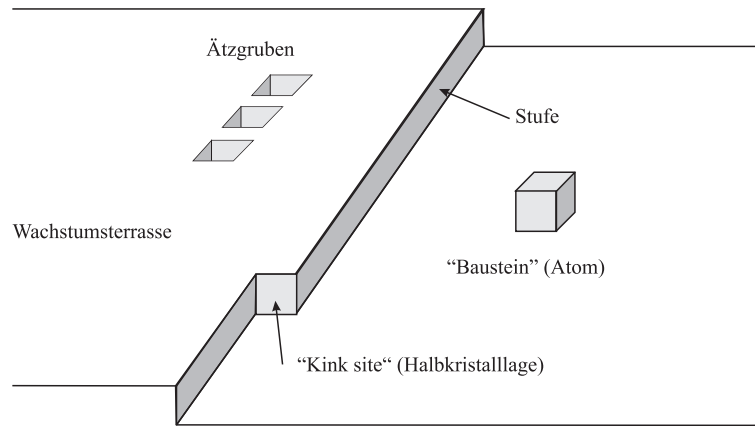


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung einer Kristalloberfläche.

Werte von Gitter-, Oberflächenenergien und Dipolmomenten, wenn nicht explizit erwähnt, beziehen sich auf die konventionelle Elementarzelle von K-Jarosit.

Die Theorie, die hinter diesen Rechnungen steckt, wird hier nicht ausführlich beschrieben, da für diese Arbeit lediglich deren Anwendung wichtig war.

Zum heutigen Zeitpunkt sind Strukturen, wie die des Jarosits, für die Simulation und quantenmechanische Berechnung von Oberflächenstabilitäten noch sehr komplex. Deshalb mussten für die Berechnung empirische Potentiale anstatt eines quantenmechanischen Ansatzes verwendet werden. In einem ersten Schritt wurde ein Satz von Potentialen für die Paar- und Dreikörperwechselwirkungen bestimmt (Wechselwirkungen zwischen zwei bzw. drei Atomen/Ionen, wobei die Wechselwirkungsenergie im zweiten Fall nicht gleich der Summe der betreffenden Paar-Wechselwirkungsenergien ist, hier müssen zusätzlich die Bindungswinkel mitberücksichtigt werden). Da es zu wenig Daten über die physikalischen Eigenschaften (z.B. elastische Konstanten oder Phonondispersionskurven) von Jarositen gibt, um die Qualität eines Potentialsatzes zu testen, empfiehlt es sich, Potentiale herzuleiten, die in weiten Teilen mit bereits an anderen Mineralen getesteten Potentialen übereinstimmen. Dabei sollen diese Vergleichsminerale möglichst eine ähnliche Zusammensetzung und Struktur wie die Jarosite besitzen. In dieser Arbeit wurden deswegen die für eine breite Anzahl von Sulfaten (Na_2SO_4 , K_2SO_4 , CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , ...) entwickelten Potentialsätze (Allan et al. (1993)), als Startparameter verwendet. Es ist nachgewiesen worden, dass dieser Potentialsatz für andere physikalisch-chemische Eigenschaften, wie die Vorhersage von verschiedenen thermodynamischen Eigenschaften geeignet ist, z.B. von

Prieto et al. (2000) und Becker et al. (2000).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Potentialsatz entwickelt, um die Jarositstruktur und die physikalischen Eigenschaften von Jarositverbindungen zu simulieren, die wegen der Hydroxidschichten nicht isostrukturell zu den obengenannten Substanzen sind. Für die Simulation der Jarositstruktur müssen zusätzlich Wechselwirkungen zwischen Fe und O berücksichtigt und die O-Atome ($O_{(1)}$ und $O_{(2)}$), die am Sulfattetraeder sitzen, von den $O_{(OH)}$ unterschieden werden (siehe Beschreibung der Jarositstruktur auf S. 55). Für alle Atome bis auf die der Sulfatgruppe wurden ihre formalen Oxidationszustände als Ladung verwendet. Dem S wurde eine Ladung von $+1.36 e$ und den Sulfat-Sauerstoffatomen eine von $-0.84 e$ zugeteilt, so dass das SO_4 -Ion eine Gesamtladung von $-2 e$ hat. Damit werden die Potentiale für ein und dieselbe Atomart allgemein gültig. Man kommt mit weniger Spezies bei der Modellierung aus und zu komplizierte Strukturbeschreibungen werden vermieden. Damit sind alle Coulomb-Kräfte zwischen den Atomen in der Struktur berücksichtigt worden, aber nicht die innerhalb eines SO_4 -Ions. Hier wurden Dreikörperpotentiale angewendet, um den O-S-O-Winkel zu erhalten.

Nachdem nun ein geeigneter Potentialsatz vorhanden ist, kann die Stabilität und die Terminierung von verschiedenen Jarositflächen berechnet werden. Es gibt zwei Kriterien, nach denen man die Wahrscheinlichkeit beurteilen kann, dass eine bestimmte Fläche mit einer bestimmten Terminierung als Spalt- oder Wachstumsfläche auftritt. Das erste Kriterium besagt, dass senkrecht zu der jeweiligen Oberfläche das Dipolmoment verschwinden muss. Kriterium zwei fordert eine minimale Oberflächenenergie (Energie pro Flächeneinheit, die einen gespaltenen Kristall energetisch ungünstiger als einen Volumenkristall macht).

Der Kristall wird in eine „Bulk“- und eine oberflächennahe Schicht eingeteilt. In der oberflächennahen Schicht sind die Atompositionen veränderlich. Die Kristallstruktur kann sich unter dem Einfluss der wirkenden Kräfte verändern. Zur Ermittlung einer günstigeren Oberflächenterminierung und der stabilen Stufenrichtungen kann man die Struktur (die oberste Schicht) relaxieren lassen und für verschiedene Varianten die Oberflächenenergie berechnen.

Drei Stadien können während der Simulation der Werte für das Dipolmoment und die Oberflächenenergie nach diesem Schema unterschieden werden:

- der Fall einer nicht relaxierten oberflächennahen Schicht (bulk-ähnliche Terminierung, in der keine chemischen Bindungen zerschnitten werden) im Va-

kuum

- der Fall einer relaxierten oberflächennahen Schicht im Vacuum
- der Fall einer wässrigen Umgebung

Das dritte Stadium, nämlich die Modellierung einer Oberfläche in wässriger Umgebung, kann theoretisch durchgeführt werden, wenn die Oberflächenenergie und Dipolmoment in einer dielektrischen fluiden Phase berechnet oder, wenn rechnerisch einige Monolagen Wasser an der Oberfläche adsorbiert werden. Der letzte Ansatz führt zu den genauesten Ergebnissen, wenn die Relaxation der Oberfläche und die Orientierung der Wassermoleküle molekulardynamisch betrachtet wird. Diese Methode ist sehr rechenaufwendig. Deshalb sind die Berechnungen der Stabilität der Oberflächen für diese Arbeit zunächst unter Anwendung von Vakuumbedingungen durchgeführt worden. Diese Vorgehensweise ist durch die zufriedenstellenden Ergebnisse gerechtfertigt, die die Methode bei Untersuchungen der relativen Stabilität von verschiedenen Flächen in anderen Systemen lieferte (Rohl und Gay (1995)).

Bei dem Übergang von zweidimensionalen periodischen Randbedingungen für die Berechnung der Stabilität von Oberflächen zu den eindimensionalen periodischen Randbedingungen für die Bestimmung der Stabilität von Stufen auf der Oberfläche wird eine Aussage über die Terminierung und die relative Stabilität von bestimmten Stufenrichtungen möglich. Diese Richtungen zu kennen, ist für die Interpretation von Stufen notwendig, die Wachstumsinseln begrenzen oder im komplizierteren Fall für die Interpretation der spezifischen Form und Dynamik von Wachstumsspiralen.

Kapitel 3

Ergebnisse

3.1 Synthesen

Aus den im experimentellen Teil beschriebenen Synthesemethoden sind die Produkte aus den niedrigthermalen Synthesen im Autoklav und den Ausfällungen aus heißer Lösung als Startmaterial für die Experimente ausgewählt worden. Niedrigthermale Synthesen in Autoklaven lieferten die größten Kristalle. Sie wurden für Untersuchungen der Jarositflächen bevorzugt. Die Jarositprodukte durch Ausfällung aus heißer Lösung eignen sich aufgrund ihrer hohen Ausbeute und Feinkörnigkeit für „Bulk“-Experimente zur Jarositauflösung.

In den Bergbaugebieten und auch in den Halden aus Pyritabbrand (Clauss (2000)) werden K- und Na-haltige Jarosite als Sekundärmineralphasen nachgewiesen. Abweichungen der Gitterkonstanten von dem reinen Endgliedern lassen besonders für den K-Jarosit einen nicht vernachlässigbaren Ersatz von K gegen H_3O auf ihren A-Positionen in der Kristallstruktur vermuten (Tabelle C.3 auf S. 124). Elektronenstrahlmikroanalysen von synthetischen K-Jarositen mit vergleichbaren Gitterkonstanten wie K-reiche Kippenjarosite bestätigen K-Unterbesetzungen bis zu 20%. Aus diesen Gründen wurden auch H_3O -Jarosite dargestellt, um den Einfluss von H_3O auf die Kristallstruktur und auf das Hydrolyseverhalten der Jarosite zu untersuchen.

In der Tabelle B.1 auf S. 115 sind die Synthesebedingungen für die verschiedenen Proben aufgelistet.

- Synthese im Autoklaven

Bei ausreichend hohen Konzentrationen der Ausgangsstoffe bilden sich Krusten

ineinander verwachsener, bis zu 100-150 μm große K-Jarosit-Kristalle an der Teflonwand des Autoklavs. Unterschreitet die Konzentration der Ausgangsstoffe einen bestimmten Wert (ca. 0,002 mol/l K und 0,01 mol/l Fe bei 150°C in 1N H_2SO_4), entstehen keine Jarosite. Überschreitet sie einen bestimmten Wert (ca. 0,5 mol/l K und 1,5 mol/l Fe bei 200°C in 1N H_2SO_4), werden nicht alle Reaktionspartner in Jarosit umgesetzt (Tabelle B.1 auf S. 115). Röntgenographisch ist dann neben Jarosit eine Fe-Sulfat-Phase nachweisbar, deren genaue Identifizierung noch durchgeführt werden muss. Die Größe der Kristalle nimmt mit der Konzentration der Ausgangsstoffe und der Temperatur zu, kann aber einem Maximalwert von ca. 150 μm nicht überschreiten, wobei die Morphologie hauptsächlich von der Versuchsdauer abhängig ist (siehe Kapitel *Charakterisierung der Jarosite: Korngröße und Morphologie*).

Syntheseversuche bei unterschiedlichen Temperaturen dienen hauptsächlich dazu, die Temperaturabhängigkeit der Abweichung von der trigonalen Symmetrie, die bei den im Autoklaven synthetisierten K-Jarositen beobachtet wurde, zu klären. Die Ergebnisse sind deswegen im Kapitel *Charakterisierung der Jarosite unter Korngröße und Morphologie* und *Röntgendiffraktometrie* beschrieben. Eine interessante Beobachtung der K-Jarosit-Krusten, die aber nicht näher untersucht wurde, ist ihre mit der Temperatur zunehmende „Elastizität“. Die bei 150°C synthetisierten Krusten sind üblicherweise brüchig, wobei diejenigen, die bei höheren Temperaturen hergestellt wurden viel elastischer sind und ein gewisses Verbiegen (Deformationen) erlauben.

Im Fall der Versuche mit Quarz bzw. Glas-Plättchen als Substrat und/oder Keimkristallen entstehen überall dort, wo die Lösung im Kontakt mit einer Oberfläche steht (an der Wand des Autoklavs, auf dem Quarz- bzw. Glas-Substrat) K-Jarosit-Krusten, die sich in der Größe und in der Morphologie ihrer Kristalle nicht voneinander unterscheiden. Es konnte kein nennenswertes Weiterwachsen an den Keimkristallen beobachtet werden.

Anwesenheit von Mn^{2+} neben K^+ in der Syntheselösung führt zu einer Verschiebung der mittleren Kristallitgröße in Richtung der maximal beobachteten Kantenlänge von ca. 150 μm (siehe Kapitel *Charakterisierung der Jarosite (Ergebnisse)*, *Korngröße und Morphologie*).

Darstellung der Jarosite mit toxischen Inventaren

Orientiert an den toxischen Inventaren in den Kippen von Cospuden und Zwenkau (Pentinghaus und Cesnovar (1998), Vogelgsang (1999)) wurden Synthesen zum Einbau von Cr^{3+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} in K-Jarosit durchgeführt. Während der Synthese waren gelöstes K, Fe^{3+} und Sulfat in ausreichender Menge für Bildung von K-Jarosit anwesend, Sulfat fehlte bei der Synthese des Chromat-Analogons. Erfolgreich konnte im K-Jarosit ein Teil des Eisenplatzes mit Cr^{3+} besetzt werden. Ist Chromat anstelle von Sulfat in der Syntheselösung vorhanden, bildet sich neben einer Eisenoxidphase (Hämatit) das Chromat-Analogon des K-Jarosits ($\text{KFe}^{3+}(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$). In den anderen Fällen, bis auf den Ansatz mit Mn^{3+} bildeten sich K-reiche Jarosite, die sich morphologisch und auch von ihren Gitterkonstanten nicht von denen unterscheiden, die ohne Anwesenheit von Fremdionen synthetisiert wurden. In Gegenwart von Mn^{3+} -Ionen konnte unter den gewählten Versuchsbedingungen kein K-reicher Jarosit gebildet werden. Synthesen mit Ba und Mn^{2+} lassen einen Einbau geringer Mengen auf den A-Platz, bzw. auf den M-Platz in die Struktur vermuten. Die Parameter der Synthesen sind für die Cr-, Ba- und Mn-haltigen Jarosite in Tabelle B.1 auf S. 115 dargestellt. Die Syntheseprodukte werden in den folgenden Kapiteln nach kristallmorphologischen, kristallchemischen und kristallographischen Gesichtspunkten charakterisiert.

- Gelmethode

Die Diffusionsgeschwindigkeit konnte durch die Optimierung des Gels (möglichst wenig Risse und Poren und einen besseren Kontakt zur Innenwand der Verbindungsröhre) verlangsamt werden. Dennoch wurde eine Kristallisation von Jarositkristallen innerhalb des Gelkörpers selbst nicht beobachtet. Auch an Quarzkristallen, die vom Gel umschlossen waren (s. Abb. 2.2 auf S. 10), kristallisieren Jarosite weder in den Gelen, noch auf den Quarzoberflächen. Als Grund dafür werden ungünstige Eh-Bedingungen im Gel (z.B. durch organische Stoffe) oder eine Veränderung des pH-Wertes während der langen Versuchsdauer vermutet. Nach einiger Zeit (1-3 Monate) haben die beiden Lösungen in den durch das Gel getrennten Kolben ähnliche Farben. Das bedeutet, das Gel dient hier nur als Medium für eine langsame Diffusion der Lösungen. Die Reaktion bzw. die Jarositkristallisation findet dann in den Lösungen der beiden Vorratsgefäße statt, die nach ihrer Diffusion durch das Gel, sowohl die K- als auch die Fe-Sulfat-

Komponenten enthalten. Feine Jarosit-Krusten entstehen überall dort, wo die Lösungen in Kontakt mit den Wänden der Glasgefäße kommen. Sie bestehen aus ca. 20 μm großen, miteinander verwachsenen Kristallen. Die Ausscheidung von Jarosit beginnt zuerst in der ehemaligen Fe-Sulfatlösung.

- Ausfällung aus heißer Lösung

Der Wechsel von der rotbraunen Farbe am Anfang, die auf konzentrierte Fe(III)-Sulfat Lösung zurückzuführen ist, zu gelb zeigt die Bildung von Jarosit an. Die abgetrennten Proben wurden gewaschen und 24 Stunden bei 100 °C getrocknet. Bei diesem Verfahren entstehen Jarositpartikel mit einer maximalen Größe von 5 μm .

- Kristallzüchtung in fester Phase im Autoklaven

Es konnte kein Umsatz der Edukte in Jarosit beobachtet werden.

- Kristallzüchtung im Temperaturgradienten

Eine Vergrößerung der Keime konnte bisher nicht nachgewiesen werden.

- Versuche zur Jarositsynthese durch Verdunstungsexperimente

Wenn K_2SO_4 im Überschuss und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{.aq}$ eingesetzt wurden, sind nur leicht wasserlösliche Phasen (Alaune) entstanden. Bei Verdunstung von Lösungen mit Bodenkörper Jarosit unter Raumbedingungen entstehen zonale, sternförmige Jarositkristalle an den Gefäßwänden.

3.2 Charakterisierung der Jarosite

3.2.1 Korngröße und Morphologie

In den nächsten Abschnitten wird die Morphologie von Jarositkristallen unterschiedlicher Herkunft und ihre Größe, die mit Hilfe lichtmikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen ermittelt wurde, dargestellt. Es wird keine Einteilung nach Untersuchungsmethoden gemacht, da die Ergebnisse der beiden Methoden zu den gleichen Aussagen führen.

Diese Daten sind für die Untersuchung des Auflöseverhaltens von Jarosit notwendig, da das Hydrolyseverhalten von der vorhandenen Kristalltracht mitbestimmt wird.

Natürliche Jarositkristalle, die als sekundäre Phasen in Oxidationszonen eisenhaltiger Erzlagerstätten (z.B. die Typlokalität Jarosa in Spanien, Huanini in Bolivien, Majuba Hill in Nevada, Mammoth Mine in Utah, Laurion in Griechenland) vorkommen, sind oft in Form dicker Plättchen ausgebildet, deren Habitus von (001)-Basispinakoidflächen bis zu 0.5 mm (selten bis zum 1 mm) Kantenlänge geprägt ist. Die Plättchen sind oft gespalten und zeigen eine schichtartige Struktur. Rhomboederflächen sind klein und scheinen unterdrückt zu werden. In Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden auch rhomboedrisch aussehende Kristalle beobachtet. Die Kristalle bilden Krusten auf den Oberflächen von Eisenoxiden, z.B. Goethit, Hämatit. Makroskopisch sind die Kristalle rotbraun und zeigen Glasglanz.

Wie im Unterkapitel „Synthesen“ schon erwähnt, bilden sich im Autoklaven bei ausreichender Konzentration der Ausgangsstoffe Krusten ineinander verwachsener, bis zu 100-150 μm große K-Jarosit Kristalle an der Teflonwand des Autoklavs (Abb. 3.1 auf S. 35).

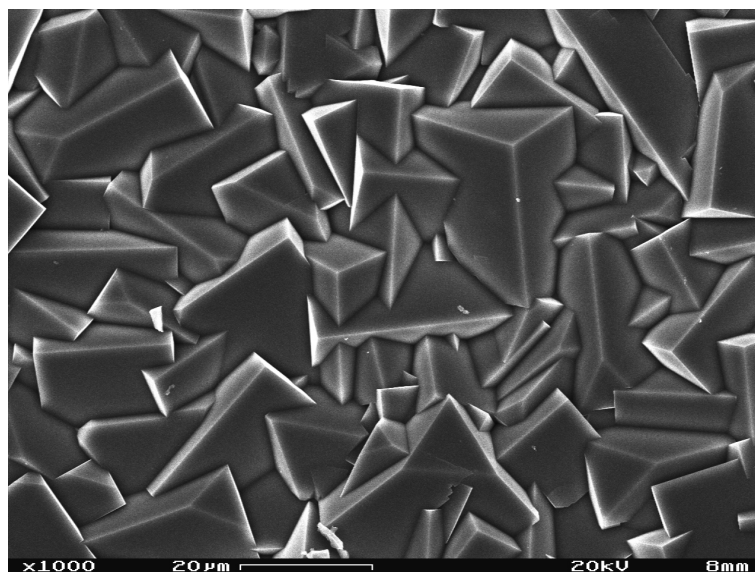


Abbildung 3.1: Typische rasterelektronenmikroskopische Abbildung mit sekundärelektronen eines bei 150 °C, 48 h im Autoklav synthetisierten K-reichen Jarosites.

Die Synthesen von Na-Jarositen und die Synthesen von K-Jarositen mit Zugabe an Fremdelementen bei 150°C in Autoklaven lieferten morphologisch ähnliche Kristalle wie sie im reinen System aus gelöstem K, Fe(III) und Sulfat wachsen. Na-Jarosite können bei 150°C bis zu ca. 20 μm groß werden (Abb. 3.2 auf S.

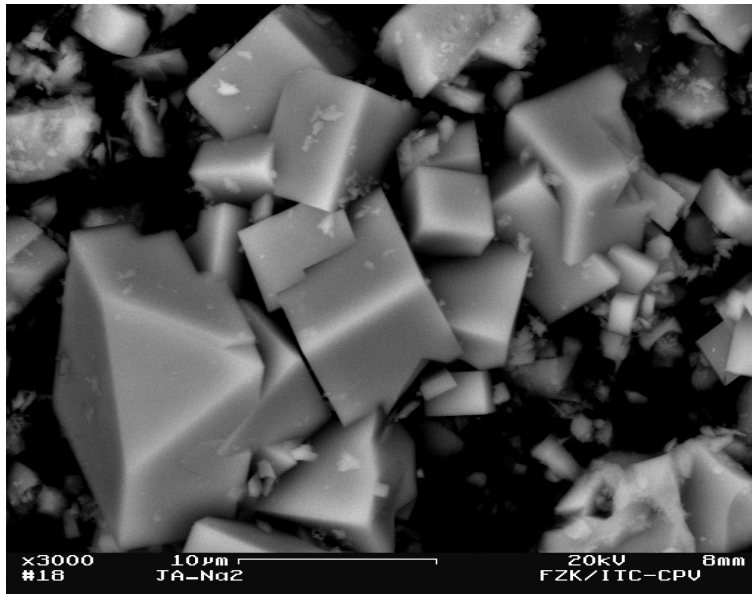


Abbildung 3.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Sekundärelektronenbild) eines bei 150 °C, 48h im Autoklav synthetisierten, Na-reichen Jarosites (Probe JA150_Na2).

36). K-Jarosite, die nur sehr geringe Fremdelemente in ihre Struktur eingebaut haben, unterscheiden sich in ihrer Morphologie und Kristallgröße nicht von reinen K-Jarositen. Ca. 17 Mol% Cr^{3+} auf der Fe-Position verändern die Farbe der Kristallite in Richtung grün. Es dominieren Rhomboederflächen. Die Kristalle erreichen maximale Kantenlängen von ca. 10 μm (Abb. 3.3 auf S. 37). Bei 150°C erhält man H_3O -Jarosite bis zu maximal ca. 5 μm Kantenlänge. Sie bilden keine Krusten und liegen als loses Material vor.

Wird die Temperatur der Synthese für Na-Jarosite auf 180°C erhöht, entstehen Kristalle mit bis zu 80 μm (selten >100 μm) Kantenlänge. Sie bilden ähnlich wie die K-reichen Jarosite Krusten aus ineinander verwachsenen Kristallen, sowohl an den Wänden des Teflungefäßes als auch auf eingesetztem Glassubstrat. Unter den gleichen Synthesebedingungen wachsen bis zu 50 μm große H_3O -Jarositkristalle, allerdings nur auf einer angerauten Glasoberfläche. Die übrige Probe besteht wieder aus losen, kleineren Kristallen (< 15 μm). Die großen H_3O -Jarositkristalle zerfallen bei der Präparation für weitere Untersuchungen leicht.

Indizierung der Jarositflächen

Voraussetzung zur Berechnung der Stabilität und Terminierung der Mineral-

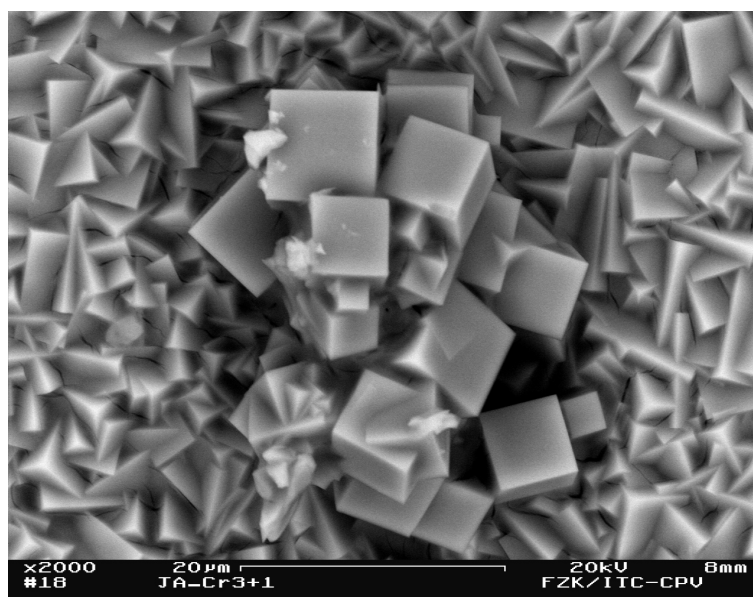


Abbildung 3.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Sekundärelektronenbild) eines bei 150 °C im Autoklav synthetisierten, K-reichen (Fe,Cr)-Jarosites (Probe JA150_Cr³⁺1).

oberflächen ist die eindeutige Indizierung der Kristallflächen, denn die Terminierung einer Fläche wird von ihrer kristallographischen Orientierung und ihrer „Schnittstelle“ durch die Struktur bestimmt. Nimmt man als einfaches Beispiel eine Schichtstruktur aus den Komponenten A (z.B. Tetraeder) und B (z.B. Oktaeder) und bildet Oberflächen parallel zur Schicht, so hat man, je nachdem wo man die Struktur „enden“ lässt, einmal als terminierende Schicht A, die Tetraeder oder B, die Oktaeder.

Zusätzlich spielen bei der Terminierung von Oberflächen auch noch die Art des Lösungsmittels und die in ihm vorhandenen Komponenten unterschiedlicher Ladung eine Rolle. Das heißt, die Entscheidung - hier beispielhaft an einem einfachen System demonstriert - ob Schicht A oder B terminiert ist, kann von außen beeinflusst werden.

Die im Autoklaven synthetisierten Jarositkristalle haben nahezu ideale isometrische Formen, die einem Würfel sehr ähnlich sind. Diese „ideale“ Form des freien Kristalls ist allerdings häufig durch Verwachsungen gestört. Warum die so synthetisierten Jarositkristalle pseudowürfelförmig erscheinen, kann man mit dem $c:a$ Achsenverhältniss von ca. 2.4 erklären: Die Winkel der Flächen des in einer

solchen hexagonalen Zelle einbeschriebenen Rhomboeders mit den Indizes (012) sind bei diesem Achsenverhältnis nahezu 90° . Man spricht in diesem Fall von pseudokubischer Kristallform. Stellt man sich die Form eines Jarositkristalls als „Würfel“ vor, so verläuft die dreizählige c -Achse entlang einer Raumdiagonalen des Würfels. Für die Indizierung der Jarosit-Rhomboederflächen, die eine solche pseudokubische Form ausbilden können, kommen die Flächen-Indizes $\{012\}$ und $\{102\}$ in Frage, die im hexagonalen System symmetrisch equivalent sind, aber im trigonalen nicht. Eine korrekte Indizierung lässt sich optisch nicht durchführen, weil sich die jeweils sechs symmetrieequivalenten Flächen nur in der Drehung um 60° unterscheiden. Optisch erhält man immer das gleiche Bild, so als hätte der Kristall eine 6-zählige Symmetrieachse. Deshalb wurde der Weg über die Bestimmung der Orientierungsmatrix eines bei 200°C synthetisierten Jarositkristalls mit Hilfe eines Einkristalldiffraktometers gewählt. Der Kristall zeigte gut ausgebildete Rhomboederflächen und auch kleine, aber deutlich zu erkennende (001)-Basispinakoidflächen. Mit dem Ziel, die Indizierung der Rhomboederflächen zu überprüfen, sind nacheinander alle symmetrieequivalenten Reflexe beider in Frage kommenden Indizes, (012) und (102), angefahren worden. Mit Hilfe eines optischen Mikroskops wurde in jeder Stellung überprüft, ob eine Rhomboederfläche in Reflexionsstellung steht. Bei allen von $\{012\}$ symmetrieequivalenten Reflexen ((012), $(0\bar{1}\bar{2})$, $(10\bar{2})$, $(\bar{1}02)$, $(1\bar{1}2)$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{2})$) standen Rhomboederflächen eindeutig in Reflexionsstellung, bei den symmetrieequivalenten Reflexen von $\{102\}$ ((102) , $(\bar{1}0\bar{2})$, $(0\bar{1}2)$, $(01\bar{2})$, $(\bar{1}12)$, $(1\bar{1}\bar{2})$) nicht. Hier standen die Kanten zwischen zwei Rhomboederflächen senkrecht zum Röntgenstrahl. Das bedeutet, an den Jarositkristallen sind Rhomboederflächen der Form $\{012\}$ ausgebildet.

3.2.2 Zusammensetzung

In der Tabelle C.1 auf S. 120 sind die Analysenergebnisse für 6 unterschiedliche synthetische Jarosite dargestellt. Wellenlängendispersive Röntgenanalyse mit der Elektronenstrahlmikrosonde, ICP-AES und Ergebnisse aus Kristallstrukturverfeinerungen lieferten vergleichbare Resultate oder ergänzen sich in ihren Informationen.

In dieser Arbeit untersuchte K-Jarosite haben oft einen Unterschuss an K und Fe, bei Na-Jarositen ist nur ein Unterschuss an Na signifikant nachweisbar. Im

K(Fe,Cr)-Jarosit ist 1/6 des Fe bei der Synthese gegen Cr^{3+} ersetzt worden, auch hier ist ein leichter K-Unterschuss vorhanden. Synthesen von K-Jarosit in Anwesenheit eines Mn^{2+} -Salzes führten nur zum Einbau von geringen Mengen an Mangan, wahrscheinlich auf dem M-Platz der Struktur, bei Synthesen in Anwesenheit eines Ba-Salzes werden geringe Mengen an Ba auf den A-Platz eingebaut.

3.2.3 Röntgendiffraktometrie

K-Jarosite, die niedrigthermal im Autoklav synthetisiert wurden, weichen geringfügig von der üblichen trigonalen Symmetrie ab (Göttlicher und Gasharova (2000) und Gasharova et al. (2000a)). Das ist neu für Minerale mit monovalenten Kationen der Alunit-Jarosit Gruppe und wird von Jambor (1999) allerdings mit abweichenden Ergebnissen auch erwähnt.

Bisher entzogen sich Na- und H_3O -Jarosit durch ihre geringe Kristallgröße einer Röntgen-Einkristallstrukturverfeinerung. Es sind hier auch keine Einkristallstrukturdaten aus der Literatur bekannt. Für Na- und H_3O -Jarosite wurden Strukturdaten aus Röntgenpulvermessungen mit Hilfe der Rietveldmethode ermittelt. Durch Optimierung der Synthesen gelang es im Verlauf dieser Arbeit Na-Jarosit Kristalle zu erhalten, deren Größe für Einkristall-Messungen ausreichend ist. Die ersten Ergebnisse einer Strukturverfeinerung für Na-Jarosit und für $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$, von denen ebenfalls Einkristalle guter Qualität vorliegen, werden vorgestellt.

3.2.3.1 Bestimmung der Gitterparameter

Die für unterschiedliche synthetische, natürliche und durch anthropogen Einfluss entstandene Jarosite bestimmten Gitterparameter sind in Tabelle C.3 auf S. 124 zu finden. Sie werden ausführlich im Kapitel 4.1.2 im Zusammenhang mit den Jarositen aus dem Braunkohlentagebau diskutiert.

Die Röntgenpulverdaten von Na- und H_3O -Jarositen sind in Übereinstimmung mit der für Jarosite typischen trigonalen Symmetrie. Abweichend von den Literaturdaten (z.B. Menchetti und Sabelli, 1976) wurden für K-reiche Jarosite aus niedrigthermaler Synthese Aufspaltungen der Röntgenreflexe bis auf die vom Typ 00l und hk0 in den Röntgenpulverdiagrammen festgestellt (Abb. 3.4 auf S. 40 und Tabelle C.2 auf S. 121). Eine detaillierte Betrachtung ergab, dass die

Aufspaltungen eine Symmetrierniedrigung von trigonal nach monoklin anzeigen. Die Reflexe können mit einer monoklinen Elementarzelle indiziert werden, die sich z.B. von der orthohexagonalen Zelle durch Änderung des β -Winkels herleitet. Die so gewählte Zelle hat den Vorteil, dass sie die beiden Gittervektoren der konventionellen trigonalen Elementarzelle beinhaltet und somit einen direkten Vergleich mit den Gitterkonstanten der trigonalen Vertreter ermöglicht. Sie enthält aber bereits die Translationen $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}$ und $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$ der rhomboedrischen Zelle und weist deswegen ein größeres Volumen auf. Aus diesem Grund wurde für die Einkristallstrukturverfeinerungen eine um den Faktor 3 kleinere Zelle gewählt (Tabelle C.3 auf S. 124), die von Radoslovich und Slade (1980) für Gorceixit ($\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$) vorgeschlagen worden ist.

Es konnte aber nachgewiesen werden, dass bei niedrigthermaler Synthese im Autoklav bei 150°C durch Zugabe von KOH anstatt von Kaliumsulfat als K-Quelle in ein K/Fe Molverhältnis von ca. 0.9, das viel höher als bei den üblichen Synthesen ist, auch trigonaler Jarosit entsteht (Probe JA150_K24, s. Tabelle B.2 auf S. 119).

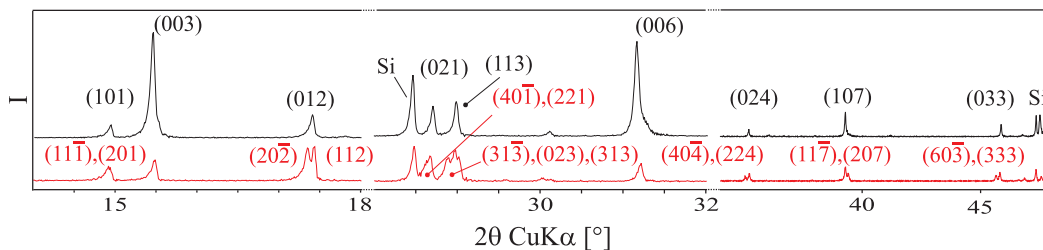


Abbildung 3.4: Vergleich der Röntgenpulverdiagramme von natürlichem, trigonalem Jarosit aus Jarosa (Probe: Jarosa) (**schwarz**) mit synthetischem, monoklinem Jarosit (Probe: JA90_K20) (**rot**). Zum Vergleich der Gitterkonstanten siehe auch Tabelle C.3 auf S. 124.

3.2.3.2 Einkristallstrukturverfeinerung

Ergebnisse liegen für K-Jarosit in den Raumgruppen $R\bar{3}m$ und $C\frac{2}{m}$, für Na-Jarosit und für das Chromat-Analogon des K-Jarosits ($\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$) in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ vor. Die Verfeinerungen erfolgten mit dem Programm SHELX-97, Sheldrick (1997a). In Tabelle C.4 auf S. 125 sind Messbedingungen und Daten zu den Strukturverfeinerungen zu finden, Tabelle C.5 auf S. 126 enthält die ver-

feinerten Atomkoordinaten und die aus den anisotropen Temperaturparametern berechneten $B_{\text{äq}}$. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle C.6 auf S. 127 angegeben.

Die R-Faktoren, Maß für die Güte einer Verfeinerung, betragen 0.025 / 0.024 für 243 / 217 $F_{\text{obs}} > 4\sigma$ für alle 275 / 268 Daten in trigonaler Aufstellung für K- bzw. Na-Jarosit. Die Verfeinerung des Chromat-Analogen des K-Jarosits erreichte ein wesentlich besseren R-Wert von 0.016 für 283 $F_{\text{obs}} > 4\sigma$ für alle 287 Daten. Die R-Faktoren betragen 0.025 / 0.030 für 243 $F_{\text{obs}} > 4\sigma$ / für alle 275 Daten und 0.028 / 0.037 für 571 $F_{\text{obs}} > 4\sigma$ / für alle 698 Daten in trigonaler bzw. monokliner Aufstellung (Gorceixit-Zelle) (F_{obs} : Strukturfaktoren = Quadrat der Intensität, gemessen). Die gemessenen und berechneten Daten werden in die Einkristallstrukturdatenbank (ICSD) hintergelegt.

3.2.3.3 Strukturverfeinerungen mit der Rietveld-Methode

Die Beimischung von Kork führte zu einer geringfügigen Erhöhung des Untergrunds (Abb. 3.5 auf S. 42), die aber bei der Untergrund-Anpassung keine Schwierigkeiten bereitete.

Die Atomkoordinaten, die Besetzung der verschiedenen Positionen und die isotropen Temperaturfaktoren, erhalten nach der Verfeinerung, sind in der Tabelle C.9 auf S. 130 aufgelistet. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel, berechnet auf der Basis der verfeinerten Strukturen, sind in der Tabelle C.10 auf S. 131 zusammengestellt. Die gemessenen und berechneten Diagramme, sowie ihre Differenz, ein Maß für die Güte der Anpassung, sind in Abb. 3.5 auf S. 42 angegeben.

Koordinaten, Besetzungen und Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert. Während der Verfeinerung des Na-Jarosits lief der Temperaturfaktor vom Schwefel nach Freigabe zu negativen Werten. Aus diesem Grund wurde er während der gesamten Verfeinerung festgehalten, was zu unrealistisch kurzen S-O₁ Bindung führte (C.10 auf S. 131).

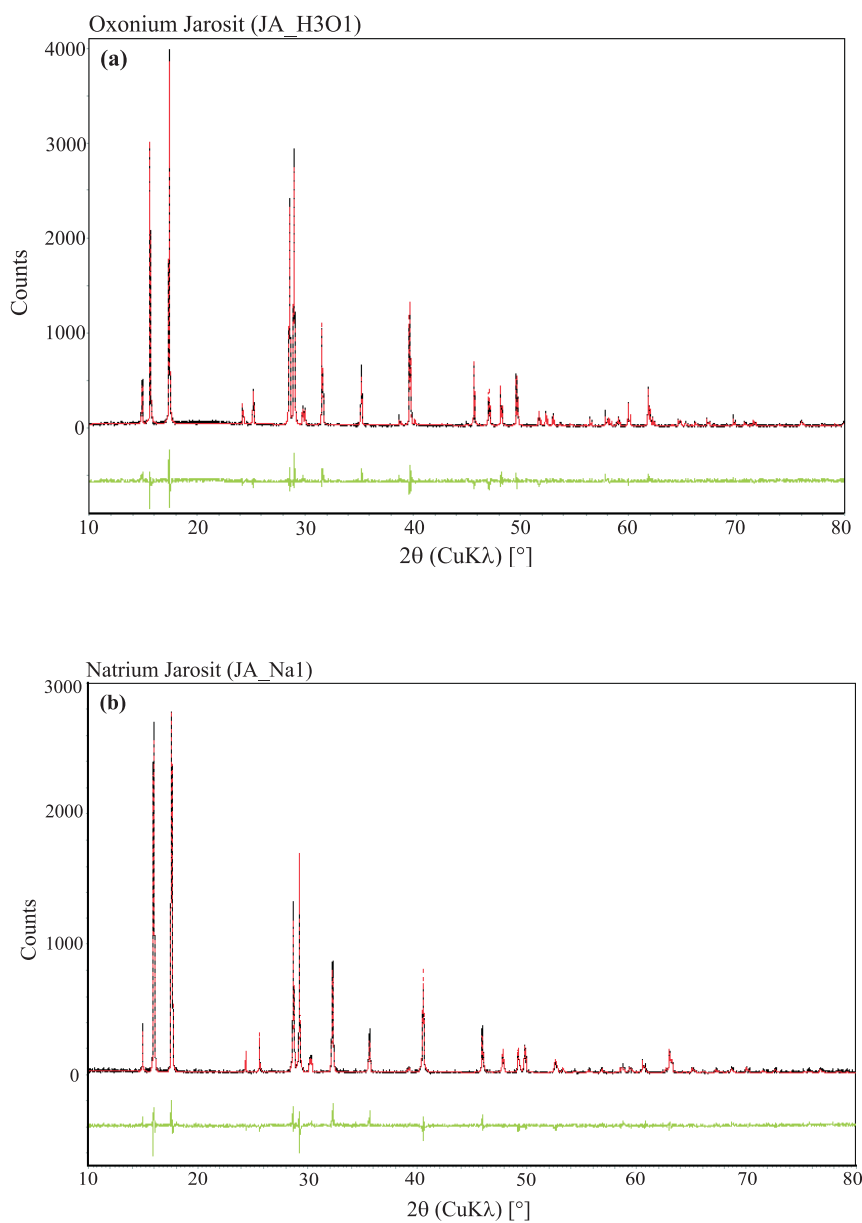


Abbildung 3.5: Röntgenpulverdiagramm: **(a)** H₃O-Jarosit (Probe JA150_H₃O1), **(b)** Na-Jarosit (Probe JA150_Na1). Gemessen (schwarz), berechnet nach der Rietveld-Verfeinerung (rot) und Differenz (grün).

3.2.4 IR- und Raman-Spektroskopie

Die Schwingungsspektren werden von der chemischen Zusammensetzung der Jarosite beeinflusst (Abb. 4.6 auf S. 75 und Abb. 4.7 auf S. 76). Unterschiede in den Vibrationsspektren der verschiedenen Jarosite werden mit Hilfe der in der Tabelle D.3 (S. 134) aus den Berechnungen enthaltenen Bandenzuordnungen diskutiert. Die Interpretation der gemessenen Frequenzen im IR-Experiment für Na-, K-, H₃O-, NH₄- und Cr³⁺-haltigen Jarositen sind in der Tabelle D.4 auf S. 136 gegeben. Vom synthetischen Jarosit, in dem das Sulfat durch Chromat ersetzt worden ist, liegen nur wenige Einkristalle vor. Aus diesem Grund konnten nur Raman-Messungen am Einkristall durchgeführt werden. Die gemessenen Frequenzen und Interpretationen der Raman-Messungen für Na-, K-, H₃O-Jarositen und für KFe₃(CrO₄)₂(OH)₆ sind in der Tabelle D.5 auf S. 137 enthalten.

Die Anzahl der linear unabhängigen Translationen und Rotationen, die einem Symmetriotyp angehören, sind für jede Symmetriegruppe tabelliert. Für die Symmetriegruppe des Jarosits wurden die Berechnungen nach Rousseau et al. (1981) durchgeführt.

Jarositen kristallisiert meistens in der Raumgruppe No. 166, trigonal $R\bar{3}_m^2(D_{3d}^5)$. In der Elementarzelle sind drei Formeleinheiten enthalten ($Z=3$), d.h. 78 Atome. In der Tabelle D.2 auf S. 133 ist die Gesamtzahl der Grundschwingungen, die im Jarosit auftreten können, nach Durchführung der Faktorgruppenanalyse (FGA) berechnet worden und zudem ist die Aktivität und die Verteilung der Schwingungen auf die Symmetrierassen aufgelistet.

Im folgenden Korrelationsdiagramm ist der Zusammenhang der Symmetrierassen des freien SO₄²⁻-Tetraeders, der Punktlagensymmetrie und der Symmetrie der Elementarzelle dargestellt (Abb. 3.6 auf S. 44). Dabei werden zusätzlich zu den inneren Schwingungen der Polyeder auch die Translations- und Rotationsbewegungen berücksichtigt. Aus den Translationsbewegungen ergeben sich die äußeren Schwingungen des Tetraeders gegeneinander (Translationsschwingungen), aus den Rotationen ergeben sich die äußeren Schwingungen, bei denen sich die Polyeder gegenseitig verdrehen (Librationsschwingungen). Die Schwingungen eines Tetraeders werden folgenderweise durch die T_d-Repräsentationen spezifiziert: A₁ (ν₁), E (ν₂), F₁ (Rotation) und 3 F₂ (Translation, ν₃, ν₄) nach Nakamoto (1969). Alle Normalschwingungen eines Tetraeders sind im Raman-Spektrum beobachtbar,

während im IR-Spektrum nur die beiden Schwingungen der Rasse F_2 auftreten können. Durch die niedrigere Punktlagensymmetrie, die das SO_4 -Ion in der Jarositstruktur einnimmt, sind alle Normalschwingungen des Tetraeders sowohl Raman- als auch IR-aktiv. Die ν_1 -Schwingung des SO_4 -Tetraeders wird bei ca. 980 cm^{-1} , ν_2 bei ca. 450 cm^{-1} , ν_3 bei ca. 1100 cm^{-1} und ν_4 bei ca. 610 cm^{-1} erwartet (Nakamoto (1969)).

Ionen-Spezies	Symmetrie des freien Ions	Symm. der Punktlage	Symmetrie der Elementarzelle	Schwingungsmoden
SO_4^{2-}	$-43m (\mathbf{T}_d)$	$3m (\mathbf{C}_{3v})$	$-3m (\mathbf{D}_{3d})$	
	$(\nu_1) 1A_1$	A_1	$A_{1g} - 4 A_{1g}$	$\nu_1, \nu_3, \nu_4, \text{trans}$
	$(\nu_2) 1E$	E	$A_{2u} - 5 A_{2u}$	$\nu_1, \nu_3, \nu_4, \text{trans, akust}$
	$(\text{rot}) 1F_1$	E	$E_g - 5 E_g$	$\nu_2, \nu_3, \nu_4, \text{trans, lib}$
	$(\text{trans}, \nu_3, \nu_4) 3F_2$	E	$E_u - 6 E_u$	$\nu_2, \nu_3, \nu_4, \text{trans, lib, akust}$

Abbildung 3.6: Zusammenhang der Symmetrierassen des freien Ionenspezies, der Punktlagensymmetrie und der Symmetrie der Elementarzelle für das SO_4 -Tetraeder in $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. trans = Translation, lib = Libration, akust = akustische Schwingung.

Die ν_1 -Schwingung des SO_4 -Tetraeders wird im Jarosit in den beiden Vibrationsspektren (IR und Raman) als einzelne Linie (A_{2u} bzw. A_{1g}) bei ca. 980 cm^{-1} erwartet. Im ν_2 -Bereich, bei ca. 450 cm^{-1} , muss ein Peak, sowohl im Raman-Spektrum (E_g) als auch im IR-Spektrum (E_u) auftreten. Je zwei Banden müssen in den Bereichen ν_3 (bei ca. 1100 cm^{-1}) und ν_4 (bei ca. 610 cm^{-1}) in den Raman-Spektren (A_{1g} und E_g) und IR-Spektren (A_{2u} und E_u) beobachtet werden (Abb. 3.7 auf S. 45).

Einen Vergleich zwischen erwarteten und beobachteten Schwingungsmoden ist in der Tabelle 3.1 auf S. 45 dargestellt. Die P_{18} - und P_{10} - Schwingungen (Tabelle D.3 auf S. 134), die bei 454 bzw. 661 cm^{-1} beobachtet werden, beinhalten auch Sulfatschwingungen, die der Form der ν_2 -Tetraederschwingung entsprechen. Die P_{12} -, P_{14} -, P_{11} - und P_{19} -Schwingungen bei 622 , 572 bzw. 629 , 447 cm^{-1} , beinhalten ebenfalls Sulfatschwingungen, der Art ν_4 . Das heisst, ν_2 erzeugt die Banden bei 454 und 661 cm^{-1} , wobei vor allem zu der zweiten die Schwingungen der tetraedrischen Atome beitragen. In der ersten schwingen hauptsächlich die oktaedrischen Atome und die Tetraeder spielen nur eine untergeordnete Rolle. Der ν_4 -Modus generiert vier Banden (622 , 572 cm^{-1}) und (629 , 447 cm^{-1}). Analog

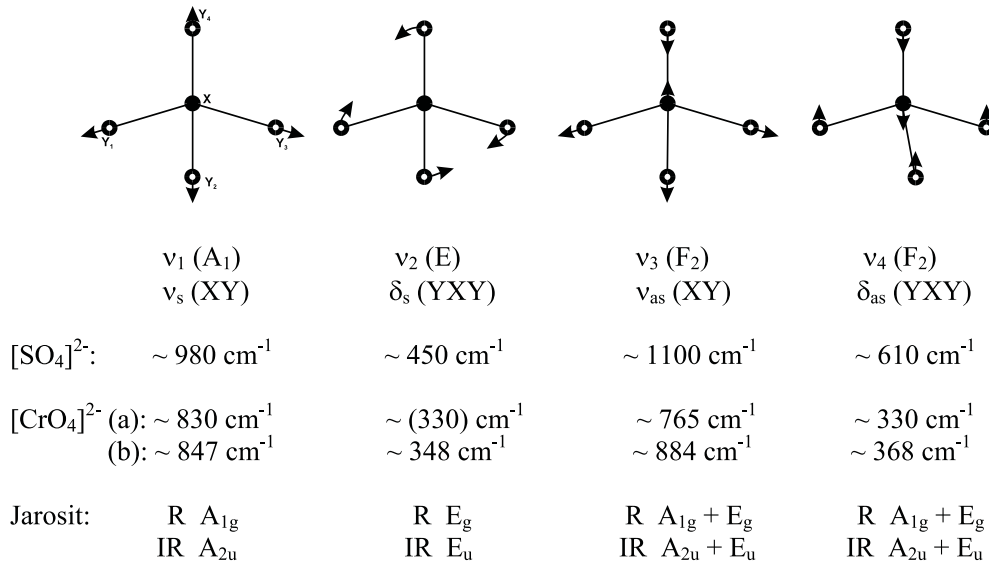


Abbildung 3.7: Grafische Darstellung der Schwingungen eines Tetraeders. In Klammern sind die Standard-Herzberg-Bezeichnungen angegeben (Nakamoto (1969)). Die fundamentalen Frequenzen des SO_4 - und des CrO_4 -Ions sind nach Nakamoto (1969) (a) bzw. Siebert (1966) (b) gegeben (im Kapitel 18, Farmer (1974)).

ist die Beteiligung der Tetraederatome an der Niederfrequenz-Schwingung (447 cm^{-1}) viel schwächer (d.h. geringere Schwingungsamplituden) als an den Vibrationen bei höheren Frequenzen.

Translations- und Rotationsmoden des freien SO_4 -Tetraeders treten wegen der veränderten Freiheitsgrade als eigene Schwingungen mit einer Frequenz > 0 zutage. Zum Beispiel stammen $P_{21}, P_{25}, P_{27}, P_{28}$ aus der Translation der freien SO_4 -Gruppe (Tabelle D.3 auf S. 134).

Tabelle 3.1: Vergleich zwischen erwarteten und beobachteten Vibrationsmoden, die an den SO_4 -Schwingungen teilnehmen.

vorhergesagt			beobachtet (Probe JA150_K2)		
Schwingungs- / Moden $[\text{cm}^{-1}]^*$	Raman	IR	Schwingungsmoden / Peak-Nr. [‡]	Raman $[\text{cm}^{-1}]$	IR $[\text{cm}^{-1}]$
$\nu_1 / \text{ca. } 980$	A_{1g}	A_{2u}	$\nu_1 / P_9, P_7$	1005	1015
$\nu_2 / \text{ca. } 450$	E_g	E_u	$\nu_2 / P_{18}, P_{10}$	454	661
$\nu_3 / \text{ca. } 1100$	$A_{1g} + E_g$	$A_{2u} + E_u$	$\nu_3 / P_4, P_3, P_6$	1157, 1102	1185, 1088
$\nu_4 / \text{ca. } 610$	$A_{1g} + E_g$	$A_{2u} + E_u$	$\nu_4 / P_{12}, P_{14}, P_{11}, P_{19}$	622, 572	629, (447)

* nach Nakamoto (1969)

‡ nach der Tabelle D.3 auf S. 134

Es hat sich gezeigt, dass die Modellierung der Jarosit Schwingungen zu einer guten Übereinstimmung mit den experimentellen Daten führt. Die IR- und Raman-Messdaten, die berechneten Frequenzen sowie die Interpretation der Schwingungsmoden von K-Jarosit sind in der Tabelle D.3 auf S. 134 zusammengestellt.

3.3 Aquatische Reaktionen

3.3.1 Aquatische Reaktionen ohne äußere pH-Beeinflussung

Nach Ende einer 7-tägigen Schüttelbehandlung von Jarositen mit unterschiedlichen A- und M-Kationen (A=H₃O,Na,K; M=Fe, (Fe,Cr)) in deionisiertem Wasser wurden in der Reihenfolge K(Fe,Cr)-, K-, Na-, H₃O-Jarosit abnehmende pH-Werte in den überstehenden Lösungen gemessen (Tabelle 3.2 auf S. 46, Abb. 3.8a auf S. 47), d.h. verstärkte Freisetzung von Protonen. Die Abnahme des pH-Wertes korreliert negativ mit den anionen-chromatographisch bestimmten Sulfatgehalten in der Lösung (Tabelle 3.2, Abb. 3.8b). Je niedriger der pH-Wert, desto höher die Sulfationenkonzentration, d.h. aus H₃O-Jarosit geht in derselben Zeit mehr Sulfat in Lösung als aus dem Cr³⁺-haltigen Jarosit. Die aus den Sulfatgehalten der Lösung berechneten molaren Umsätze an Jarosit zeigen, dass ca. 5 mal mehr H₃O-Jarosit umgesetzt wird als K-reicher Jarosit, was für eine Erhöhung der Auflösekinetik mit dem H₃O-Gehalt spricht (Abb. 3.8c). Wird Fe im K-Jarosit zum Teil durch Cr ersetzt, vermindert sich die Auflösekinetik weiter (Abb. 3.8b,c).

Tabelle 3.2: Schüttelbehandlung, Jarosite mit A=H₃O,Na,K; M=Fe und A=K; M=Fe,Cr in 2-fach deion. Wasser. Jarosit/Wasser = 0.02 g/l, Dauer jeweils 7 Tage, freie pH-Einstellung.

Probe*	End-pH	SO ₄ ²⁻ in der Lösung		Umsatz Jt [mol%]
		[mg/l]	[mmol/l]	
H ₃ O-Jarosit, (H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	4.40	2.60	0.027	32.6
Na-Jarosit, NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	4.74	1.32	0.014	16.7
K-Jarosit, KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	5.04	0.56	0.006	7.3
K(Fe,Cr)-Jarosit, K(Fe _{2.6} Cr _{.4})(SO ₄) ₂ (OH) ₆	5.45	0.24	0.003	3.1
deionisiertes Wasser (CO ₂ gesättigt)	5.56	0	0	–

*Die kristallchemischen Formeln sind idealisiert dargestellt, ohne Unterbesetzungen auf den A- und M-Plätzen und ohne H₃O dem A-Platz für die alkalihaltigen Jarosite. Jt = Jarosit

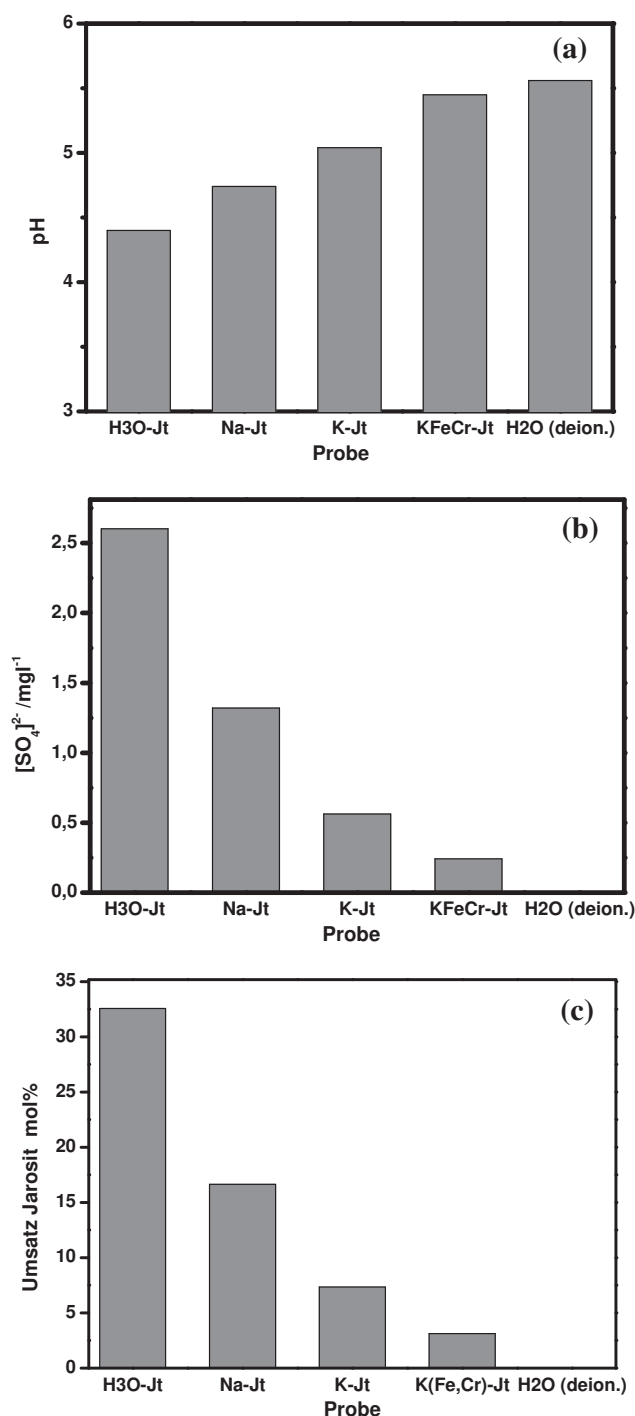


Abbildung 3.8: Ergebnisse einer 7-tägigen Schüttelbehandlung bei freier pH-Entwicklung von unterschiedlichen synthetischen Jarositen $\text{AM}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (A – Kationen (A = H₃O, Na, K) für M = Fe; und A = K für M = (Fe_{2.6}, Cr₄)), Einwaage jeweils 0.02 g Jarosit/l. **(a)** End-pH-Werte nehmen von K(Fe,Cr)-Jarosit über K- und Na-Jarosit zum H₃O-Jarosit ab. **(b)** Die Sulfatgehalte in der Lösung sind negativ mit den pH-Werten korreliert. **(c)** Umgesetzter Jarosit, berechnet aus den Sulfatgehalten in der Lösung.

3.3.2 Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy (AFM))

(i) Mikrotopographien auf Jarositwachstumsflächen

Die Reaktivitäten von Kristalloberflächen bei der Auflösung werden durch ihre Mikrotopographie mitbeeinflusst. Wegen der kleinen Größe der Kristalle, sind Auflösungsexperimente an frisch gespaltenen Flächen ausgeschlossen. Mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops wurde vor den Auflösungsexperimenten die Mikrotopographie der Wachstumsflächen der synthetischen Jarosite untersucht: Die Basispinakoid-(001)-Flächen sind von trigonaler Symmetrie und zeigen dreieckige Wachstumsspiralen mit einer Stufenhöhe von mehreren monoatomaren Lagen oder Wachstumsinseln/-spiralen, die von monoatomaren (5-6 Å) Stufen begrenzt sind. (Abb. 3.9a bzw. 3.9b).

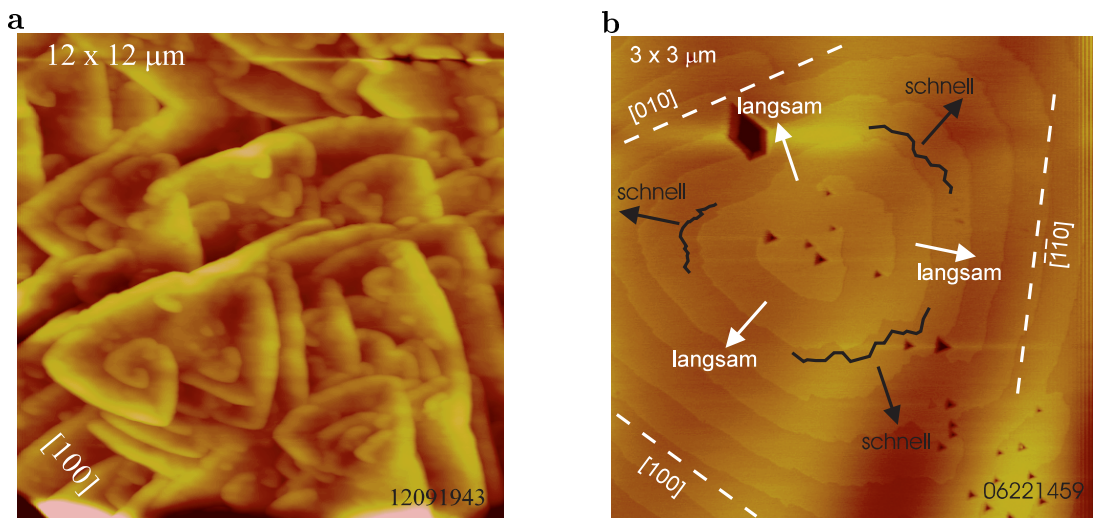


Abbildung 3.9: Topographie von Jarosit (001)-Flächen nach der Synthese. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen an Luft im Kontakt Modus. **(a)** Wachstumsspiralen mit Stufenhöhen bis ca. 20 nm, **(b)** Wachstumsinseln, die in Richtung der Flächenecken von unregelmäßigen Stufenkanten und in Richtung senkrecht zu den Flächenkanten von geraden monoatomaren Stufen (Höhe ca. 5.7 Å) begrenzt sind. Die geraden Stufen wachsen langsamer und bestimmen die dreieckige Form der (001)-Fläche. Die Höhe der Wachstumsinseln entspricht $\frac{1}{3}$ der kristallographischen c -Gitterkonstante und ist gleich $d_{(003)}$ ($c = \text{ca. } 17.2 \text{ \AA}$).

(012)-Rhombiederflächen sind in der Regel durch Wachstumsspiralen gekennzeichnet, die von monoatomaren Stufen (ca. 5 Å) begrenzt sind und deren Form

der Spiegelebenen-Symmetrie der Fläche entspricht (Abb.3.10a auf S. 49, Abb.4.11a auf S. 82 und Abb.4.14 auf S. 84).

(ii) Flächenspezifische aquatische Reaktionen der (012)-Jarositfläche

Flächenspezifische rasterkraftmikroskopische Auflösungsversuche wurden pH-abhängig mit sulfhaltigen (H_2SO_4), sulfatfreien (deionisiertes Wasser), HCl-sauren, alkalischen (KOH) und mit Fe-Komplexierungsmittel ($\text{Na}_2\text{-EDTA}$) haltigen Lösungen durchgeführt. Kippenwässer haben normalerweise eine hohe Salinität. Hier wurden keine realen Lösungen verwendet, um die Wirkungen der einzelnen Faktoren, wie Wasserchemismus, Konzentration usw. differenziert untersuchen zu können. Deionisiertes Wasser bewirkt nach einigen Minuten, dass sich Stufenkanten verändern. Eine weitere Beobachtung der Prozesse wird nach kurzer Zeit durch Beläge behindert (Abb. 3.10b auf S. 49 und Abb. 3.11a auf S. 50). In Gegenwart des Eisenkomplexierungsmittels bleibt die Oberfläche klar (Abb. 3.11b auf S. 50).

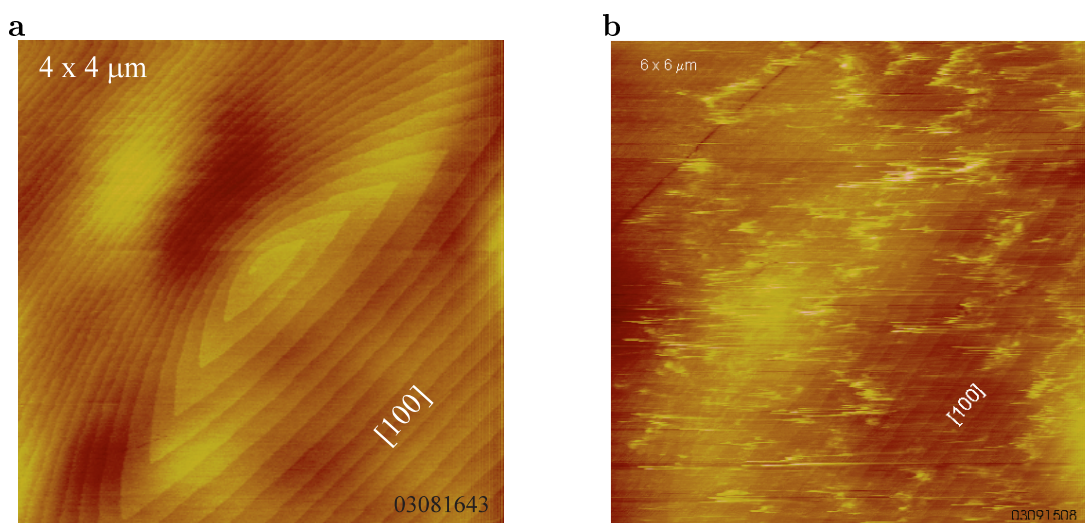


Abbildung 3.10: Reaktionen von Jarosit in wässriger Lösung ohne Komplexmierungsmittel. **(a)** (012)-Rhomboederfläche nach der Synthese: Wachstumsspirale. **(b)** Nach 25 Minuten in deionisiertem Wasser: Belagbildung, vermutlich Fe(III)-Oxyhydroxide. Die Beläge scheiden sich als „soft layer“ auf der Oberfläche aus, und werden beim Rastern im Kontakt-Modus von der Spitze hin und her bewegt (Streifenbildung während des Abbildungsvorgangs).

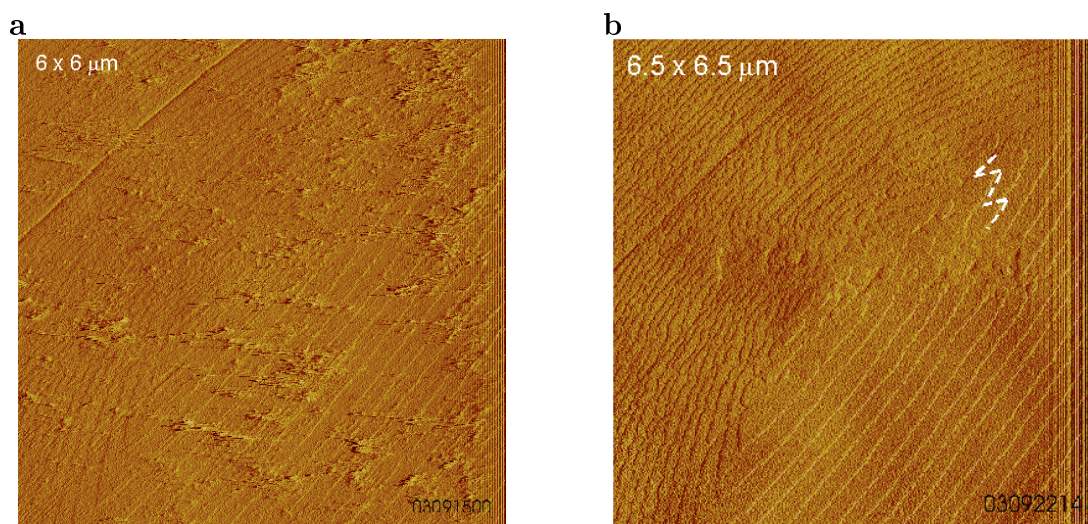


Abbildung 3.11: Aquatische Reaktionen auf einer (012)-Rhomboiderfläche mit Wachstumsspirale (AFM Deflektionbild) **(a)** nach 15 Minuten in deionisiertem Wasser, Belagbildung verhindert eine weitere Beobachtung und verlangsamt eventuell auch eine Reaktion der Oberfläche mit dem Lösungsmittel, **(b)** nach 4h in 0.1M HCl + 0.1M EDTA, pH 4: Die Sicht ist wieder klar, wellige Stufenkanten im Bereich hoher Stufendichte haben sich gebildet, Ausbildung eines zick-zack-förmigen Verlaufs an den Umkehrpunkten der Stufenkanten.

3.4 Modellierung der Oberflächenterminierung

Für die Herleitung des Potentialsatzes und als Startwerte der Simulation der Jarositoberflächen wurden die Strukturdaten der Einkristallstrukturverfeinerung eines K-Jarosites (Probe JA150_K2) verwendet (siehe „Ergebnisse“, Unterkapitel *Einkristallstrukturverfeinerung*). Die Parameter für die Potentiale, die mit Hilfe des Computerprogramms GULP (Gale (1998)) ermittelt wurden, sind in der Tabelle E.1 auf S. 139 aufgelistet. Mit diesem Potentialsatz ergeben sich für K-Jarosit, die in der Tabelle E.2 auf S. 140 angegebenen elastischen Konstanten. Wegen der sehr kleinen Jarosit-Kristallitgröße fehlen bisher noch experimentell ermittelte Werte für diese physikalischen Eigenschaften. Mit dem Programm GULP können unterschiedliche Simulationen von 3D-periodischen Festkörpern, Clustern in der Gasphase, isolierten Defekten im Bulk-Material usw., durch Anwenden vom „Shell“-Modell und basiert auf der Symmetrie, durchgeführt werden. Dabei können unter anderem verschiedene Eigenschaften, wie elastische Konstanten, Phononfrequenzen usw. berechnet werden.

- Die (001)-Basispinakoidfläche

Für die Modellierung der (001)-Fläche wurde eine Schicht („slab“) mit einer Dicke d von 34.3942 Å (zwei Bulk-Elementarzellen) und den Vektoren der Oberflächenelementarzelle $u=14.5828$ Å, $v=7.2914$ Å, $\gamma = 120^\circ$ verwendet. Das Programmpaket Cerius² der Firma Molecular Simulations wurde für die Modellierung und Abbildung der 2D-periodischen Oberflächenschichten eingesetzt

Streng genommen konvergiert die Oberflächenenergie einer periodischen Reihe gegen unendlich für ein unendlich dickes Paket, wenn das Dipolmoment der Oberflächenelementarzelle (*surface unit cell*) senkrecht zur Oberfläche $\neq 0$ ist (s. z.B. Tasker (1979)). Jedoch treten Jarosite oft in wässriger Umgebung auf und die Dipolmomente von Wassermolekülen könnten je nach Orientierung gegenüber der Oberfläche das Dipolmoment der Jarositoberfläche ausgleichen.

- Die (012)-Rhomboiderfläche

Im Gegensatz zur (001)-Fläche besteht die (012)-Fläche aus neutralen Teilschichten mit einer Zusammensetzung von $[\text{KFe}(\text{OH})_4]^0$ bzw. $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2]^0$ (Abb. 3.13 auf S. 53). Keine dieser Teilschichten hat ein Dipolmoment senkrecht zur

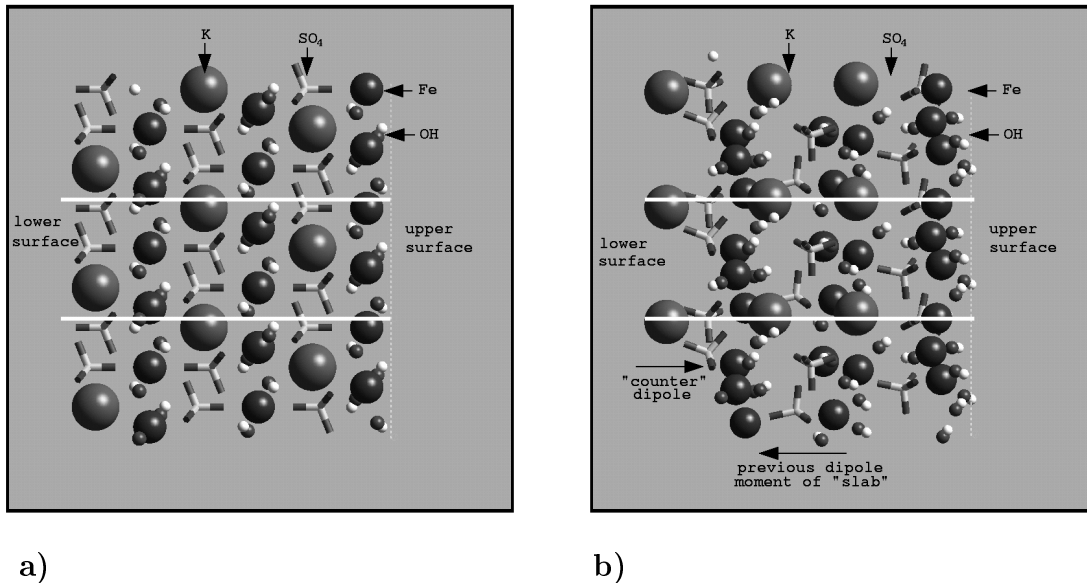


Abbildung 3.12: Seitliche Darstellung der zwei Teilschichten eines ausgewählten Pakets („slab“) \parallel (001) der Zusammensetzung $[\text{Fe}_3(\text{OH})_6]^{3+}$ bzw. $[\text{K}(\text{SO}_4)_2]^{3-}$. Die Elementarzelle des Pakets ist unter zweidimensionalen Grenzbedingungen durch horizontale Linien gekennzeichnet. Eine solche Elementarzelle hat ein elektrisches Dipolmoment von $25.8 e\text{\AA}$ im unrelaxierten Fall (a) und $-0.33 e\text{\AA}$ nach der Relaxation (b). Wie mit dem langen bzw. kurzen Pfeil angezeigt wird, reduziert sich das Dipolmoment durch die Bildung von $[\text{K}(\text{SO}_4)_2]^{3-}$ „Gegendipolen“ („counter“ dipoles).

Oberfläche. Deswegen weist auch das gesamte Paket („slab“) kein Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche auf. Damit ist das erste Kriterium für eine stabile Oberfläche für die (012)-Rhomboiderfläche erfüllt.

Dementsprechend ist es nicht verwunderlich, dass die Oberflächenenergie der (012)-Fläche von $0.05 e\text{V}/\text{\AA}^2$ im unrelaxierten Fall (Abb. 3.13a auf S. 53) und $0.03 e\text{V}/\text{\AA}^2$ im relaxierten Fall (Abb. 3.13b) auf S. 53) niedriger als die der (001)-Fläche ist ($0.73 e\text{V}/\text{\AA}^2$ und $0.11 e\text{V}/\text{\AA}^2$ relaxiert). Das erklärt, warum die (001)-Flächen mit zunehmender Syntheszeit immer mehr verschwinden (s. z.B. Abb. 4.10 auf S. 81 und 3.1 auf S. 35). Dass das Oberflächenpaket (slab) kein Dipolmoment sowohl im unrelaxierten als auch im relaxierten Fall aufweist erklärt, warum der Unterschied in der Oberflächenenergie zwischen dem unrelaxierten und dem relaxierten Fall deutlich geringer als bei der (001)-Fläche ist. Das wesentliche Merkmal während der Relaxation der (012)-Fläche ist die Rotation und die Reorientierung der Sulfat- und OH-Gruppen in der oberen und unteren Oberflächen-

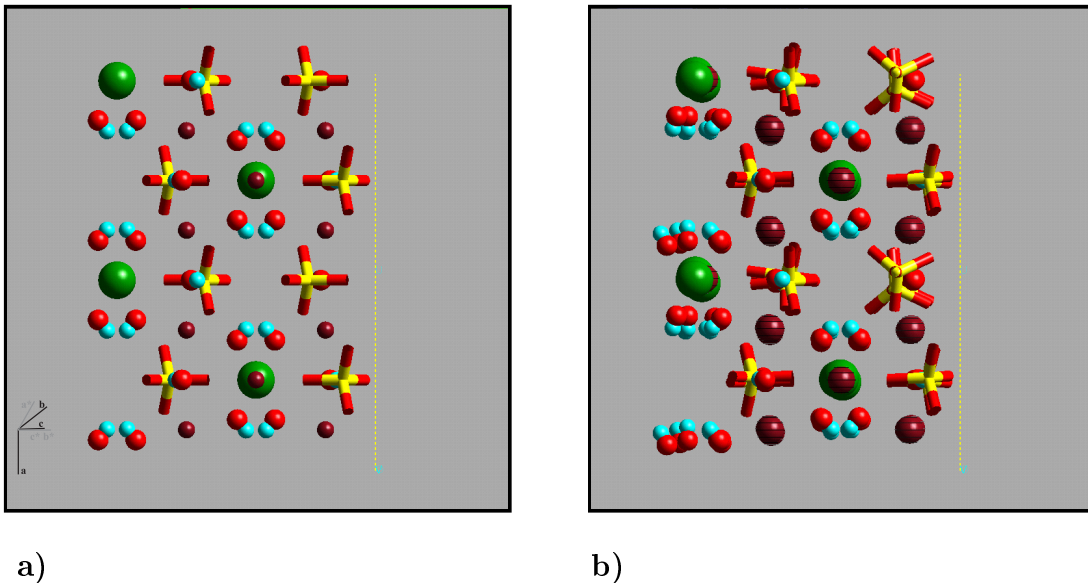


Abbildung 3.13: **(a)** Seitliche Darstellung der vier Teilschichten (2x2) des für die Berechnungen gewählten Pakets („slab“) \parallel (012) der Zusammensetzung $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2]^0$ (direkt an der Oberfläche) bzw. $[\text{KFe}(\text{OH})_4]^0$ (nächst tiefere Schicht). Gestrichelte Linie = Oberfläche. Die Elementarzelle des Pakets unter zweidimensionalen Grenzbedingungen enthält doppelt so viele Atome ($\text{K}_6\text{Fe}_{18}(\text{SO}_4)_{12}(\text{OH})_{36}$) wie die konventionelle Elementarzelle. **(b)** Während der Relaxation der (012) Fläche ist die Rotation und die Reorientierung der Sulfat- und OH-Gruppen der wesentliche Effekt in der oberen und unteren Oberflächenschicht. Symbole wie in Abb. 3.12.

schicht, Abb. 3.13 auf S. 53. Schon eine Teilschicht (*sublayer*) hinein in den Bulk-Kristall ist diese Rotation viel schwächer ausgeprägt und die Struktur ist dem Bulk-Kristall ähnlicher. In Abb. 3.13 auf S. 53 ist zu sehen, dass die $\text{KFe}(\text{OH})_4$ -Teilschichten abwechselnd aus Reihen von $\text{KFe}(\text{OH})_4$ und „Kanälen“ bestehen (s. auch die Beschreibung der Jarositstruktur im Kapitel *Diskussion*). Die Verdrehung z.B. der SO_4 -Tetraeder zueinander oberhalb dieser „Kanäle“ während der Relaxation ist wesentlich größer als oberhalb der $\text{KFe}(\text{OH})_4$ -Reihen (Abb. 3.13b auf S. 53).

- Stufenrichtungen auf der (012)-Rhomboederfläche

Um die Stabilität von Stufenrichtungen auf der (012)-Fläche zu berechnen, wurden die Stufenenergien der kristallographischen Richtungen parallel zu $[12\bar{1}]$ (senkrecht zu $[100]$) und gleichzeitig parallel zu den Kanälen in den $\text{KFe}(\text{OH})_4$ -Teil-

schichten, und für die beiden symmetrisch equivalenten Richtungen, $[42\bar{1}]$ und $[\bar{2}2\bar{1}]$, die auch durch *periodic bond chains (PBCs)* beschrieben werden können, berechnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4.1 auf S. 87 zusammengestellt.

Kapitel 4

Diskussion

4.1 Kristallographie und Kristallchemie der Jarosite

4.1.1 Jarositstruktur

Die Struktur der meisten Jarosite und ihrer isostrukturellen Verbindungen in der Alunit-Jarosit Mineralgruppe wird in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ angegeben. Verschiedene Projektionen der Jarosit-Struktur sind in der Abb. 4.1 auf S. 56 dargestellt. Die Struktur der Jarosite besteht aus Fe-Ionen, die in leicht verzerrten Oktaedern aus O und OH positioniert sind, und S-Kationen, die Tetraeder der Symmetrie $3m$ mit den nächsten Sauerstoffen bilden. Jede Sulfatgruppe hat drei $O_{(2)}$ -Atome und einen nicht brückenbindenden $O_{(1)}$ -Sauerstoff, wobei in jedem Fe-Oktaeder vier Hydroxylgruppen ($O_{(OH)}H_{(OH)}$) in einer Ebene und zwei Sulfatsauerstoffe $O_{(2)}$ an den Spitzen angeordnet sind. Verknüpft durch die OH-Gruppen zu 3-er- und 6-er-Ringen bilden die Fe-Oktaeder Schichten. Die Struktur kann als eine Folge von Schichtpaketen senkrecht zur c -Achse beschrieben werden, die aus einer Abfolge isolierter SO_4 -Tetraeder und $Fe(OH)_4O_2$ -Oktaederschichten bestehen. Zwischen diesen Schichtpaketen befinden sich die A-Ionen (z.B. $A = Na, K, Rb, H_3O, NH_4, Ag, Tl$), die von 12 Nachbarn, 6 OH-Gruppen und 6 Sulfatsauerstoffatomen ($O_{(2)}$) umgeben sind (Abb. 4.1 auf S. 56). K, Fe und SO_4 sind entlang $[100]_{trig.}$ ($= [010]_{Gorceixit}$) angeordnet, entlang $[12\bar{1}]_{trig.}$ ($= [001]_{Gorceixit}$) zwischen K-Fe- und SO_4 -Reihen existieren „Kanäle“ (s. Abb. 4.2 auf S. 57 und 4.3 auf S. 58).

Diese Richtung entlang der „Kanäle“ stimmt mit der Richtung der Reflexe ma-

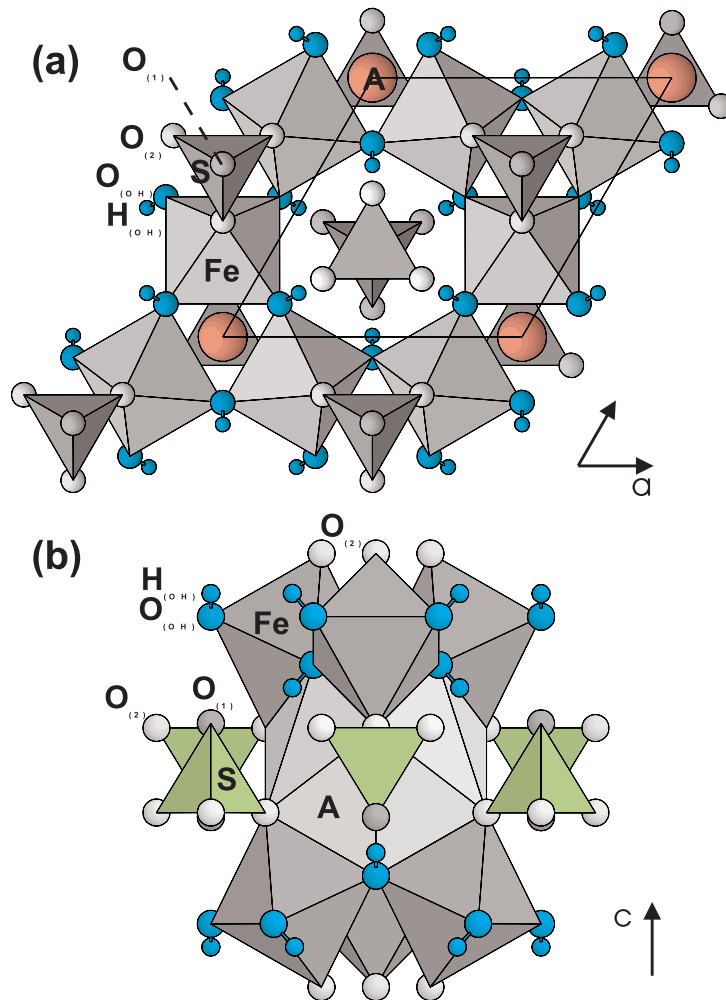


Abbildung 4.1: Polyeder-Modell der Jarosit-Struktur in trigonaler Aufstellung. **(a)**: Blick in Richtung der c -Achse, **(b)**: Blick in Richtung der a -Achse. A = A-Kation (Na, K, H_3O usw.).

ximaler Intensität, die in TEM-Aufnahmen beobachtet wird Langenhorst (1999), d.h. Richtung niedriger Elektronendichte überein. Die Größe der „Kanäle“ reicht nicht für den Einbau von Ionen oder Molekülen aus. Deren Existenz spielt aber eine Rolle für die Stabilität der Struktur (s. Kapitel *Ergebnisse, Modellierung der Oberflächenterminierung und Diskussion, Messung und Berechnung von kinetischen Daten*).

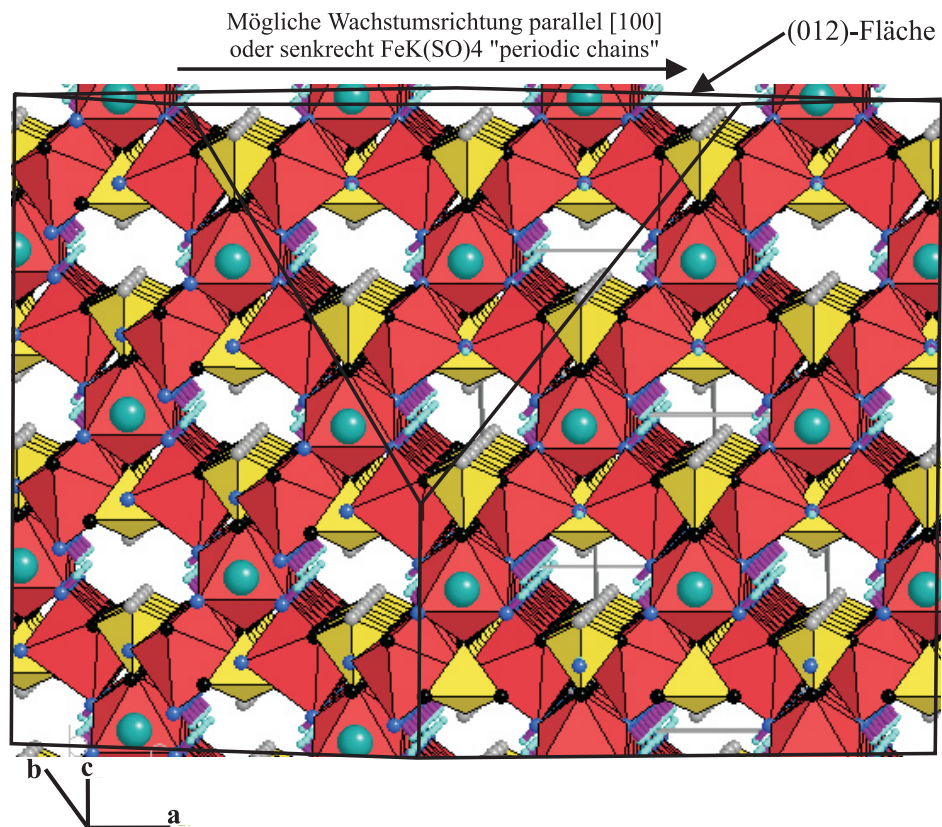


Abbildung 4.2: Polyeder-Modell der Jarosit-Struktur in trigonaler Aufstellung in Blickrichtung $\approx [12\bar{1}]_{\text{trig}}$. (= $[001]_{\text{Gorceixit}}$): A-Kationen (blau), Fe-Oktaeder (rot), SO₄-Tetraeder (gelb). Ein Jarositektall ist in der entsprechenden Orientierung schematisch dargestellt (schwarz). Zu erkennen sind die (012)-Teilschichten mit einer Zusammensetzung von $[\text{KFe}(\text{OH})_4]^0$ bzw. $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2]^0$. „Kanäle“ in Richtung $[12\bar{1}]_{\text{trig}}$.

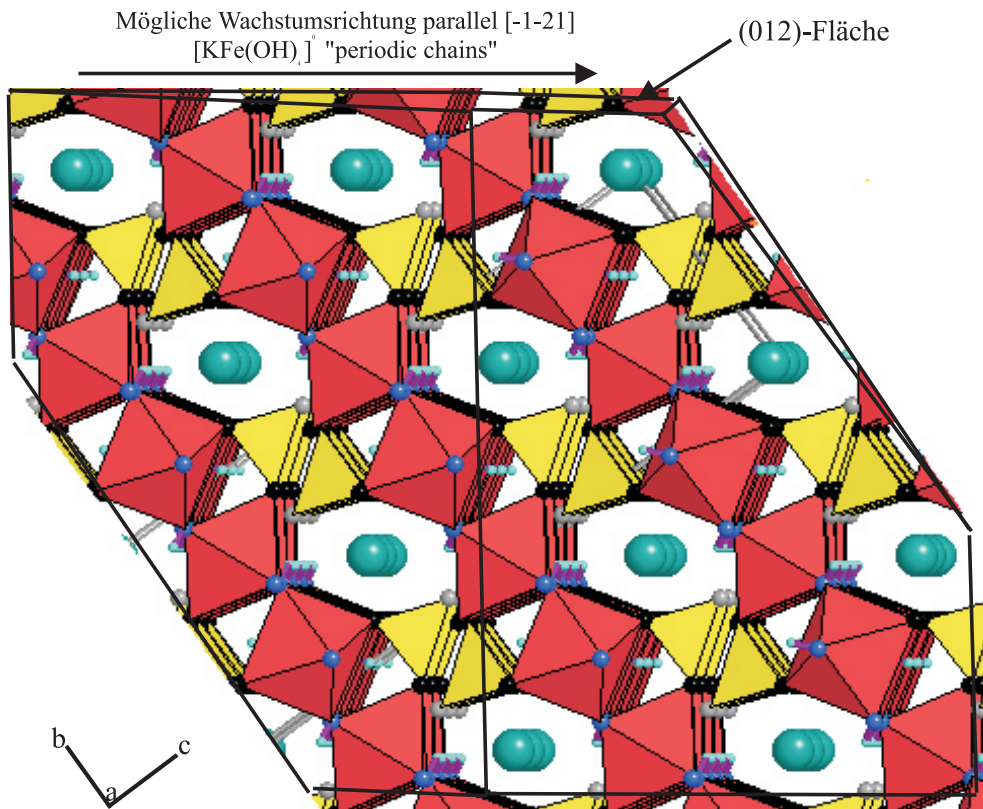


Abbildung 4.3: Polyeder-Modell der Jarosit-Struktur in trigonaler Aufstellung in Blickrichtung $[100]_{\text{trig}}$. ($= [010]_{\text{Gorceixit}}$): A-Kationen (blau), Fe-Oktaeder (rot), SO_4 -Tetraeder (gelb). Ein Jarositkristall ist in der entsprechenden Orientierung schematisch dargestellt (schwarz). Zu erkennen sind Reihen von K, Fe-Oktaedern und S-Tetraedern $[100]_{\text{trig}}$.

Kristallchemische Formeln, Gitterkonstanten und die entsprechenden Literaturzitate von 62 im Alunit-Strukturtyp vorkommenden Verbindungen, zu denen auch die Jarosite zählen, wurden von Lengauer et al. (1994) zusammengestellt. Alle Gitterparameter sind in trigonaler Aufstellung angegeben mit Ausnahme der von Gorceixit ($\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$), die als pseudotrigonal bestimmt wurden Radoslovich und Slade (1980); Radoslovich (1982); Blanchard (1989). Die dem Gorceixit zugrunde liegende Elementarzelle erwies sich als übertragbar auf den monoklinen K-reichen Jarosit.

Bezogen auf die Jarosite gab es von Schaller (1916) eine Beobachtung über anomal zweiachsige, natürliche K-haltige Jarosite: Ein erster Hinweis auf Abweichungen von der trigonalen Symmetrie. Aufspaltung von Röntgenreflexen sind von Deviatkina und Paljchik (1985) bei einem NH_4 -haltigen Jarosit erwähnt worden. Bisher konnten aber monokline natürliche Jarosite nicht bestätigt werden. Jambor (1999) zitiert und berichtet über orthorombische, monokline und triklone Glieder der Alunit Familie. Sie zeigen alle eine starke pseudotrigonale Symmetrie. Ein monoklines, monovalentes Glied der Alunitfamilie ist bei Jambor (1999) nicht erwähnt und wird in dieser Arbeit erstmals beschrieben. Weitere Literaturstellen über Abweichungen von trigonaler Symmetrie von mit Jarositen isostrukturellen Verbindungen konnten bisher nicht gefunden werden.

Die pseudotrigonale Symmetrie, die die untersuchten synthetischen K-reichen Jarosite zeigen, ist abhängig von den Synthesebedingungen. Der Grad der Abweichung von der trigonalen Symmetrie, ausgedrückt durch die Abweichung des Winkels β von 90° (Tabelle C.3 auf S. 124) nimmt mit steigender Synthesetemperatur (von 90 bis 220°C) ab. Bei kleinerem K : Fe Verhältnis im Syntheseansatz wird ebenfalls eine Verringerung des Winkels β zu 90° gemessen. Eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung ist anzunehmen, da das unter gleichen Bedingungen synthetisierte K-freie Endglied der Mischreihe $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (Probe JA150_H3O1) keine Aufspaltung der Röntgenreflexe zeigt ($\beta = 90^\circ$). In den synthetischen, K-reichen Jarositen konnten Unterbesetzungen der K- und Fe-Positionen nachgewiesen werden. Dagegen wird nach Zugabe und Einbau von nennenswerten Mengen an Cr^{3+} der M-Platz nahezu vollbesetzt (Fe + Cr). Es wird auch keine Reflexaufspaltung mehr beobachtet, d.h. die Probe ist trigonal (s. Tabelle C.1 auf S. 120 und Tabelle C.3 auf S. 124, Probe JA150_Cr³⁺1). Inwieweit Unterschiede im Kationen-Defizit auf den verschiedenen Strukturplätzen

zur Symmetrierniedrigung beiträgt, ist noch nicht entgültig geklärt. Auch liegen noch keine ausreichend genauen chemischen Analysen der K-reichen Jarosite aus den Synthesen bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen initialen K/Fe-Verhältnissen vor. Es ist aber einen Trend zu beobachten, dass mit steigender Synthese-Temperatur der K-Gehalt abnimmt und gleichzeitig der Gehalt an Fe zunimmt. Das verstärkt die Vermutung, dass Leerstellen und/oder Ordnung auf M-Position ein möglicher Grund für die Symmetrierniedrigung sein kann. Ordnungs-Unordnungs-Prozesse oder zusätzliche Protonen die zum Ladungsausgleich von Unterbesetzungen notwendig sind, könnten zusätzlich die Pseudosymmetrie des K-Jarosits fördern.

Einkristallstrukturverfeinerungen

Für die Einkristallstrukturverfeinerung des synthetischen K-Jarosits (Probe JA150_K2) in monokliner Aufstellung wurde die „Gorceixit-Zelle“ gewählt, die um den Faktor 3 kleiner als die orthohexagonale Zelle ist (Tabelle C.3 auf 124) (Radoslovich und Slade (1980); Gasharova et al. (2000a)). Mit dieser Zelle verbessern sich die statistischen Werte für die symmetrieequivalenten Reflexe gegenüber der trigonalen Zelle. Dieses Ergebnis und die beobachtete Aufspaltung der meisten Reflexe in den Pulverdiagrammen rechtfertigen die Wahl einer monoklinen Raumgruppe. Die R-Faktoren betragen 0.025 / 0.030 für 243 $F_{\text{obs}} > 4\sigma$ / für alle 275 Daten und 0.028 / 0.037 für 571 $F_{\text{obs}} > 4\sigma$ / für alle 698 Daten in trigonaler bzw. monokliner Aufstellung. Die Einkristallstrukturverfeinerungen in trigonaler und in monokliner Aufstellung wurden am selben K-Jarosit-Kristall durchgeführt. Die R-Werte nach der Verfeinerung sind in $C \frac{2}{m}$ nur unwesentlich größer, wobei hier die viel größere Anzahl von nicht symmetrieequivalenten Reflexen in der niedrigsymmetrischen monoklinen Raumgruppe beachtet werden muss, die zu einer Verschlechterung der R-Werte führt. Veränderungen in den Bindungsabständen, den Besetzungsfaktoren von K und/oder Fe, sowie in den Temperaturfaktoren, die als Ursache für die Pseudosymmetrie in Frage kommen könnten, wurden bisher nicht nachgewiesen (Tabelle C.7 auf S. 128).

Die beobachtete Erniedrigung der Symmetrie, angegeben durch die Abweichung des β -Winkels von 90° in der orthohexagonalen Zelle ist $< 0.4^\circ$. Nach dem Vergleich der Einkristallstrukturverfeinerung in trigonaler und monokliner Symmetrie konnten keine Änderungen in den Kation-Sauerstoff Bindungsverhältnissen

festgestellt werden (Tabelle C.7 auf S. 128). Aus diesem Grund wurde die Abweichung von der trigonalen Symmetrie bei der Modellierung und Interpretation sowohl von schwingungsspektroskopischen Daten (Gasharova et al. (2000b)) als auch von Oberflächen (Gasharova et al. (2000c)) vernachlässigt. Hier wurde also weiter mit der höhersymmetrischen trigonalen Raumgruppe gearbeitet. Dadurch werden die Modellierungen nicht unnötig kompliziert.

Strukturparameter, wie sie aus der Verfeinerung in trigonaler Symmetrie in Tabelle C.5 auf S. 126 enthalten sind, dienen als Basis für Modellierungen zur Stabilität von Richtungen der Wachstumsstufen auf Kristallflächen und ihrer Terminierung, sowie zur geometrischen Definierung von Clustern für die Modellierung von IR-Schwingungsmoden.

Aus der Einkristallstrukturverfeinerung des Chromat-Analogons des K-Jarosits, $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ (Probe JA150_Cr⁶⁺1), ist keine Unterbesetzung der verschiedenen Punktlagen erkennbar. Die Verfeinerung des Extinktionsparameters führte zu einer wesentlich besseren Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Intensitäten (von $R = 5\%$ verbesserte sich der R-Wert auf 1.6%). Der um ca. 1% kleineren R-Wert dem K-Jarosit gegenüber ist vermutlich auf das höhere Streuvermögen des Cr im Vergleich zum S zurückzuführen.

Da chemische Analysen vom K-Jarosit (Probe JA150_K2), verglichen mit der stöchiometrischen Formel, geringere Gehalte an K und Fe anzeigen, wurde der Besetzungsfaktor der Fe-Lage freigegeben. Die K-Position wurde teilweise mit H_3O besetzt, aber insgesamt als voll besetzt angenommen. Der B_{eq} - Wert des K bzw. H_3O sank dadurch von 1.3 auf 1.0, die Temperaturfaktoren waren anisotrop verfeinert und gleichgesetzt worden. Die Verfeinerung des Extinktionsparameters führt nur zu einer geringen Verbesserung des Modells.

Der Temperaturfaktor von Na im Na-Jarosit (JA180_Na5) war mit 3.8 \AA^2 sehr hoch. Die Freigabe des Besetzungsparameters der Na-Punktlage führte zu einer 75% -igen Besetzung und dem angegebenen B_{eq} . Das relativ kleine Na-Ion passt von seiner Ionengröße her nicht optimal in die großen 12-fach koordinierten Lücken der 6-er Ringe aus $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})$ -Oktaeder. Daher wurde die Na-Position gesplittet. Zwei Möglichkeiten, die jeweils zu 6 statistisch besetzten Positionen im Käfig führen - $18f \ x, \ 0, \ 0$ und $18g \ x, \ -x, \ z$ - ergaben die gleiche Verringerung des Na-Temperaturfaktors ($B_{eq} = 1.6$) und eine geringfügige Verbesserung des R-Werts. Es wurde dem ersten Modell der Vorzug gegeben, da es einen Parameter

weniger enthält. Wegen der geringen Besetzung der Splitlage von 15 % wurden für Na keine anisotropen Temperaturparameter berechnet. Die Reduzierung der Temperaturfaktoren ist signifikanter in der a, b -Ebene. Der Na-Gehalt beträgt für das Splitmodell gegenüber der stöchiometrischen Formel etwa 92 %. Wegen der geringen Größe des Kristalls hatte die Einführung eines Extinktionsparameters keine Wirkung.

Auswirkungen der Struktur auf die Gitterparameter

Ganz allgemein gilt für die Alunittyp-Strukturen, dass der Abstand zwischen den Schichten $\parallel c$ und damit auch die c -Gitterkonstante von der Größe des A-Kations abhängt, wobei der a -Gitterparameter im wesentlichen vom Typ des M-Kations bestimmt wird (z.B. Menchetti und Sabelli (1976)). Ein ähnliches Bild wird erwartungsgemäß auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben beobachtet (Abb. 4.4 auf S. 67 und Abb. 4.5 auf S. 68).

Die Anpassung der Struktur auf die unterschiedlich großen Kationen (A, M, T) ist mehrseitig und sehr komplex. Die c -Gitterkonstante beim Na-Jarosit ist kleiner als beim K-Jarosit wegen des kleineren Ionenradius von Na^+ . Die $\text{Fe-O}_{(2)}$ and $\text{S-O}_{(1)}$ Bindungen, die fast parallel zur c -Achse ausgerichtet sind, sind unwesentlich länger im Na-Jarosit als im K-Jarosit. Die Fe-Oktaeder des Chromat-Analogons des K-Jarosits sind wegen der größeren Tetraeder weniger verkippt als die der beiden anderen Jarosite. Die Unterschiede der $\text{K-O}_{(2)}$ - und $\text{K-O}_{(OH)}$ -Abstände sind im Chromat-Analogon des K-Jarosits geringer als im K-Jarosit. Die Verkürzung der c -Gitterkonstante und vor allem die gleichzeitig längere $\text{S-O}_{(1)}$ -Bindung im Na-Jarosit, aber auch die größeren Tetraeder des Chromat-Analogons führen zu kleineren Abständen zwischen den Tetraederspitzen der unbesetzten Hohlräume um $0, 0, \frac{1}{2}$ bei diesen beiden Phasen verglichen mit K-Jarosit. Da die Oktaeder im Na- und K-Jarosit etwa gleich groß, die $\text{S-O}_{(4)}$ -Tetraeder im Na-Jarosit aber ein klein wenig größer sind, bedeutet dies für Na-Jarosit gegenüber K-Jarosit, dass die Schichten senkrecht zur c -Achse näher aneinander rücken als im K-Jarosit. Beim Chromat-Analogon des K-Jarosits sind die Tetraeder und dementsprechend auch alle dazugehörigen Bindungen wegen des größeren Cr^{6+} -Ions länger. Die Winkel weichen deutlich vom idealen Wert 109° ab. Die Tetraeder im Na- bzw. K-Jarosit sind dagegen regelmäßiger. Die Änderungen in den Bindungslängen haben einen direkten Einfluss auf die Bindungskräfte und die entsprechenden Kraftkonstan-

ten, die ihrerseits die Frequenzen der Streckschwingungen und vor allem auch die Stabilität der Struktur gegenüber Lösungsangriff mitbestimmen. Änderungen in den Bindungswinkeln beeinflussen die Frequenzen der Deformationsschwingungen stärker.

Der 6-er Fe-Oktaederring im Na-Jarosit orientiert sich am kleineren Ionenradius des Na^+ . Dadurch verringert sich der c -Abstand im Vergleich zu Jarositen mit größeren A-Kationen. Die Verkürzung in c wird zum Teil durch Verlängerung der $\text{O}_{(\text{OH})}$ - $\text{O}_{(\text{OH})}$ - und $\text{O}_{(2)}$ - $\text{O}_{(2)}$ -Bindungen kompensiert und resultiert in einer Vergrößerung des a -Gitterparameters im Vergleich zum K-Jarosit.

Größere a -Gitterparameter als die vom K-Jarosit werden also nicht nur bei $\text{AFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ Jarositen mit A-Kationen größer als K^+ , sondern auch bei Jarositen mit A-Ionenradien $r_A < r_K$ beobachtet (z.B. Ag, Na). Diese „K-Anomalie“, d.h. ein Wechsel in der Korrelation zwischen der Größe des A-Kations und dem a -Gitterparameter, ist deutlich ausgeprägt in einem a/c -Diagramm zu sehen (Abb. 4.4a auf der S. 67). Dort sind Literaturdaten zusammen mit Na-, H_3O - und K-Jarosit aus dieser Arbeit dargestellt. Dieses Phänomen könnte man sich so vorstellen und erklären, dass singuläre A-Kationen mit kleinerem Ionenradius (Ag, Na) als K eine weitere zwangsläufige Verkürzung der c -Gitterkonstante (durch die Annäherung der Schichten) durch Spreizen der Struktur in der a, b -Ebene zum Teil ausgleichen. Dagegen, im Fall von Kationen größer als K, dehnt sich die Struktur in beiden Richtungen (\parallel und $\perp c$). Das bedeutet für $\text{AFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ Jarosite mit gleichem Polyedergerüst aber unterschiedlichen A-Kationen - gibt es einen „kritischen“ Abstand zwischen den Schichten, von dem ab eine weitere Verringerung des a -Parameters (bei einer stabilen Struktur) nicht mehr möglich ist. Die a -Gitterkonstante erreicht ihr Minimum wenn K den A-Platz besetzt.

Die Daten für Ag- und Tl-Jarosit sind in Abb. 4.4a auf der S. 67 mit hinzugezogen worden. Die Elektronenstruktur und die Ladungsverteilung dieser Ionen könnte andere Auswirkungen als die Alkaliionen hervorrufen, die hier aber nicht weiter vertieft werden.

Die Vergrößerung des a -Parameters mit Zunahme der Anzahl der H_3O -Ionen auf den A-Positionen und die größte a -Gitterkonstante für das H_3O -Jarosit-Endglied (Lengauer et al. (1994)) sind auf die flachpyramidale, fast planare Form des H_3O -Ions, das sich zwischen den Schichten befindet und die Struktur in Richtung $\perp c$ ausdehnt, zurückzuführen.

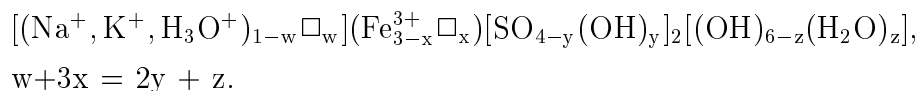
Ist die A-Position und/oder M-Position nicht vollbesetzt, so könnten die Mechanismen zum Ladungsausgleich auch eine Auswirkung auf die Gitterparameter haben. Die Variation der a -Gitterkonstanten in der Serie A = K, Na, H₃O, NH₄, Rb, Tl beträgt mit 0.037 Å ca. 0.5% vom Maximalwert 7.3 Å. Die c -Gitterkonstanten liegen für die Jarosite mit den oben genannten A-Kationen zwischen ca. 16.5 Å (Ag) und 17.75 Å (Tl). Die Variation in c beträgt also bezogen auf den Maximalwert ca. 7%. Damit ist die Variation in a im Vergleich zu den Änderungen in der c -Gitterkonstanten um den Faktor 14 kleiner. Ein Grund dafür ist die gut ausgeprägte Schichtstruktur in der a,b -Ebene und die SO₄-Tetraeder, die die Fe-Oktaederschichten in ein relativ starres Gerüst $\perp c$ binden.

Abb. 4.4a auf der S. 67 zeigt eine Vergrößerung des c -Parameters für die Serie Ag, Na, H₃O, K, NH₄, Rb, and Tl-Jarosit mit der Vergrößerung des Ionenradius. Der „zick-zack“-förmige Verlauf des a -Gitterparameters ist durch zusammengesetzte Ionen wie H₃O und NH₄ verursacht. Unterbesetzungen und Leerstellen auf der Fe-Position haben auch Einfluss auf die Gitterkonstanten. Sie machen sich zusammen mit dem Ersatz von K durch H₃O in einer ausgeprägten Streuung der Datenpunkte bemerkbar (Abb. 4.4a auf der S. 67 (Dreiecke)). Zusätzliche Wasserstoffe, die unterschiedliche Strukturpositionen besetzen können, z.B. durch Hydratation der OH-Gruppen, sind als Ladungsausgleich denkbar.

Der Einfluss der Na-, K- und H₃O A-Kationen auf die Gitterparameter kann in einem noch weiteren Kontext diskutiert werden. Angenommen, dass das Zellvolumen einen mittleren Wert für die Ausdehnung der Struktur, verursacht durch Kationenersatz auf dem A-Platz, und das $c/a(b)$ -Verhältnis ein Maß für die anisotropen Volumenänderungen darstellen, ist der Ausnahmestatus der H₃O- und NH₄-Ionen durch die „negative“ Abweichung vom kontinuierlichen Trend zwischen den monoatomaren Ionen ausgedrückt (Abb. 4.4b auf S. 67). Diese Abweichung erklärt sich wiederum durch die nichtsphärische Form der H₃O- und NH₄-Ionen, die der Grund für das geringere $c/a(b)$ -Verhältnis ist.

Stöchiometrie der Jarosite

Ausgehend von der stöchiometrischen Schreibweise für Jarosite AM₃(SO₄)₂(OH)₆ lässt sich unter Berücksichtigung möglicher Unterbesetzungen, Leerstellen und zusätzlicher Protonen in der Jarositstruktur folgende allgemeine Formel aufstellen:



Durch die bei den meisten Jarositen beobachtete Unterbesetzung der unterschiedlichen Strukturplätze und Anwesenheit von H_3O -Ionen auf den A-Positionen ist eine Normierung auf 14 Sauerstoffe für die Berechnung der Formel aus z.B. Elektronenstrahlmikroanalysen nicht sinnvoll. Festgehalten, d.h. als stöchiometrisch angenommen wurde nur der Schwefel. Die Tetraederpositionen (im Fall vom Jarosit: S^{6+}) können als vollbesetzt angenommen werden. Ein geeigneterer Weg ist daher der Bezug auf $\text{S} = 2$, d.h. zwei Schwefelatome pro Formeleinheit. Das ist vernünftig, denn Normierung auf Alkali- oder Fe-Atome würden zu einer Struktur mit Überschuss an S führen, die nicht realisierbar ist. Leerstellen auf M-Positionen und Ladungsausgleich durch H^+ , die $\text{O}_{(2)}$ und $\text{O}_{(\text{OH})}$ oder nur $\text{O}_{(\text{OH})}$ zugeteilt werden, sind für Alunit von Ripmeester et al. (1995) und für K-Jarosit von Baron und Palmer (1996a) diskutiert worden. In den meisten Fällen wird auch für wasserhaltige Minerale bei Elektronenstrahlmikroanalysen eine Normierung auf Sauerstoff durchgeführt. Im Fall der Jarosite funktioniert das nicht, da die Zahl der 14 stöchiometrischen Sauerstoffe durch zusätzliche Sauerstoffe der auf den A-Plätzen in der Struktur enthaltenen H_3O -Kationen um einen unbekanntem Betrag erhöht wird. Zudem besteht bei alkalihaltigen Substanzen das Problem der Unterbestimmung der Alkalien durch Verdampfungsverluste bei kleinem Strahldurchmesser und langen Messzeiten, besonders im Fall der Bestimmung von Na. Unsere Messungen von Na- und K-Jarosit zeigen annähernd gleiche oder gar geringere Gehalte von K im Vergleich zum Na, so dass bei Annahme einer gleich hohen Besetzung des A-Platzes für Na und K Verdampfungsverluste des Na auszuschließen sind. Im Fall einer höher Besetzung mit Na würde das Ergebnis eine Unterbestimmung von Na anzeigen. Die Konstanz von Wiederholungsmessungen an der selben Stelle der Probe deutet darauf hin, dass die Messdaten verlässlich sind.

4.1.2 Vergleich zwischen Kippenjarositen und synthetischen Jarositen

In diesem Abschnitt wird dargestellt, wie sich Jarosite aus den untersuchten Braunkohlentagebaugebieten in das Schema der Charakterisierung einordnen, das für die synthetisierten Jarosite entwickelt wurde.

Kristallchemie: Gitterparameter

Das folgende Diagramm (Abb. 4.5 auf S. 68) zeigt einen Ausschnitt der kristallchemischen Variabilität der Jarosite, ausgedrückt durch die Variationen in ihren Gitterkonstanten a und c . Viele verfügbaren Literaturdaten über Alkali-Eisen-Jarosite, Cr-haltige Jarosite, Pb-Jarosit, eigene Daten von natürlichen K-Jarositen, Na- und K-reiche Kippenjarosite aus Cospuden, Zwenkau und der Lausitz und eigene Jarosite aus unterschiedlichen Synthesen sind dargestellt. Der Einbau von „Fremdelementen“ orientiert sich an den Ergebnissen aus Zwenkau und Cospuden (Pentingham und Cesnovar (1998); Vogelgsang (1999)). Die Lage der K-reichen Tagebau-Jarosite plottet in das „Streufeld“ der synthetischen K-reichen Jarosite, an denen K- und Fe-Unterbesetzungen analytisch nachgewiesen wurden. Das bedeutet, auch in Jarositen aus Braunkohlentagebauen ist mit K- und Fe-Defiziten in der Struktur zu rechnen. Ein Teil des K wird durch H_3O ersetzt sein. Die H_3O -Komponente muss daher bei der Reaktion dieser Jarosite mit wässriger Lösung berücksichtigt werden.

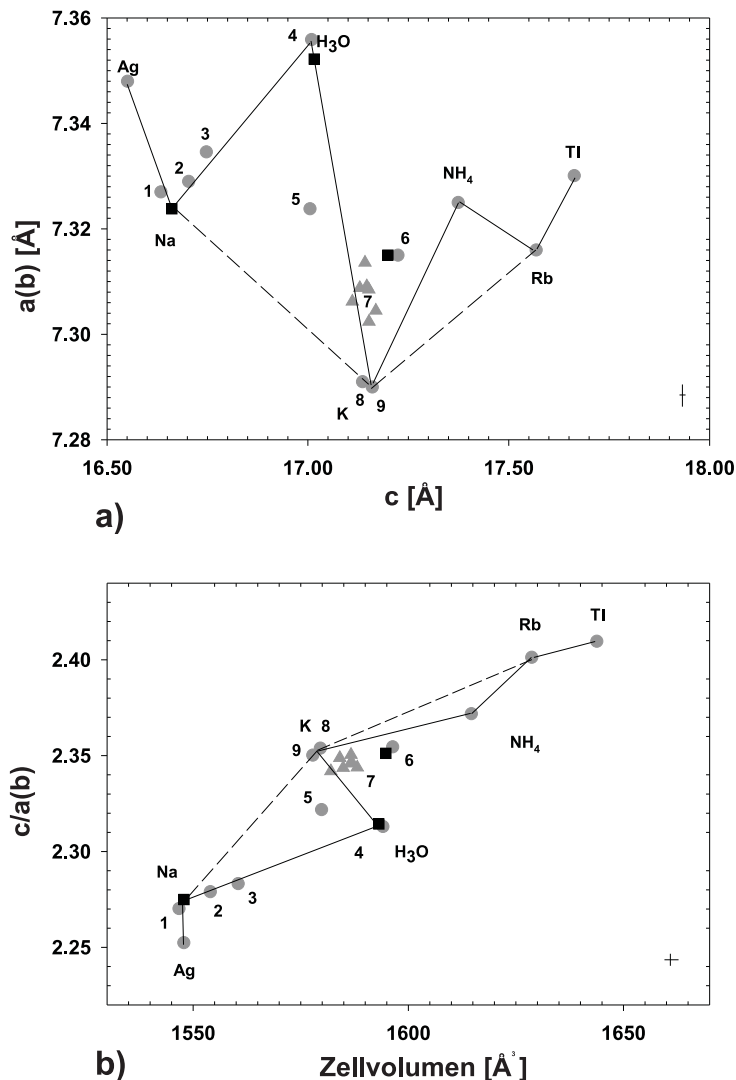


Abbildung 4.4: **(a)**: Gitterparameter von Jarositen mit unterschiedlichen A-Kationen. **(b)**: Achsenverhältnis $c/a(b)$ gegen das Volumen der Elementarzelle (b Parameter für monokline Jarosite). (\square ← diese Arbeit, Kreise und Dreiecke: Literaturdaten; (1, Na) ← Menchetti und Sabelli (1976); (2, Na) ← Dutrizac und Kaiman (1976); (3, Na) ← Keller und McCarthy (1985): JCPDS card 36-425; (4, H₃O) ← Technisch Physische Dienst Delft (1968): JCPDS card 31-650; (5, (K,H₃O)) ← Keller und McCarthy (1985): JCPDS card 36-427; (6, K) ← Menchetti und Sabelli (1976); (7, (K,H₃O)) ← Alpers et al. (1989); (8, K) ← Baron und Palmer (1996a); (9, K) ← Smith (keine Jahresangabe): JCPDS card 22-827; (Ag) ← Arana et al. (1985): JCPDS card 41-1398; (NH₄) ← Smith und Lampert (1973): JCPDS card 26-1014; (Rb) ← Ivarson et al. (1981): JCPDS card 36-46; (Tl) ← Balic et al. (1994).)

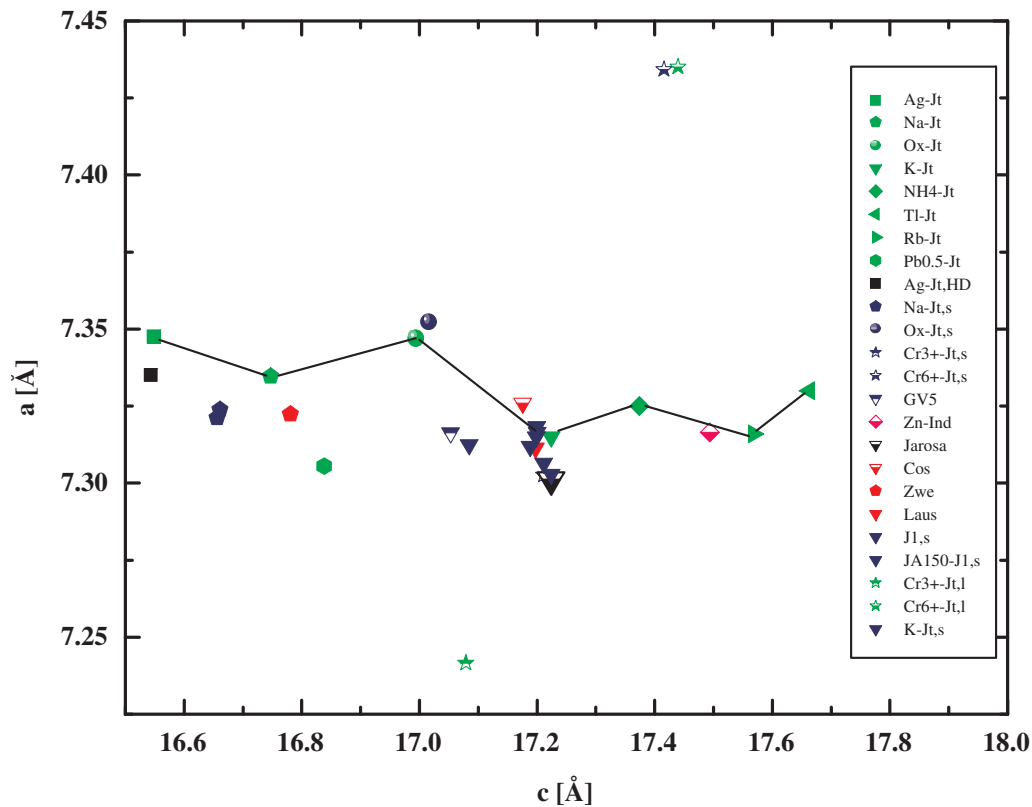


Abbildung 4.5: Unterscheidung von Jarositen mit verschiedenen A-Kationen in der Kristallstruktur in einem a,c -Diagramm. Vergleich unterschiedlicher Jarosite (Synthesen (dunkelblau), Kippenmaterial (rot), natürliche Jarosite (schwarz), Jarosit aus der Zinkindustrie (rosa)) mit Literaturdaten (grün). Die Literaturdaten sind hier nicht näher angegeben. Die Referenzen der wesentlichen Vertreter der unterschiedlichen Punkte finden sich in Abb. 4.4 auf S. 67.

4.1.3 IR- und Raman-Spektroskopie

Die Schwingungen, an denen Alkaliionen direkt beteiligt sind, liegen im Frequenzbereich $< 200 \text{ cm}^{-1}$ und konnten mit dem zur Verfügung stehenden Spektrometer nicht gemessen werden. Die anderen Struktureinheiten, wie SO_4 -Tetraeder, $\text{FeO}_2(\text{OH})_4$ -Oktaeder und OH-Gruppen reagieren in der Regel empfindlich, wenn Ionen unterschiedlicher Masse (oder auch Wertigkeit) die A-Position besetzen, so dass auch im Frequenzbereich $> 200 \text{ cm}^{-1}$ Aussagen über Alkaliionen und zusammengesetzte Ionen auf dem A-Platz getroffen werden können.

Wenn nur die in der Tabelle D.1 auf S. 132 aufgelisteten Kraftkonstanten verwendet werden, ist es nicht möglich, eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Daten zu bekommen. Eine deutliche Verbesserung der Anpassung brachte das Einsetzen von langreichweitigen $\text{O}_{(1)}\text{-O}_{(2)}$ -Wechselwirkungen. Das Ansetzen dieser langreichweitigen Wechselwirkung im Potential ist durch den großen Unterschied zwischen den ersten Koordinationssphären der beiden Sauerstoffe, was die beiden Atome nicht equivalent in Hinsicht auf ihre Elektronenschalen macht, gerechtfertigt. Mihailova et al. (1998) berücksichtigten ähnliche langreichweitige Wechselwirkungen zwischen Anionen mit einer hohen Polarisierbarkeit in anderen Materialien.

Die beobachteten Unterschiede in den Vibrationsspektren von verschiedenen Jarositen (Abb. 4.6 auf S. 75 und Abb. 4.7 auf S. 76) werden anhand der in Tabelle D.3 auf S. 134 aufgelisteten Bandenzuordnung interpretiert. Die Zuordnung steht im Einklang mit den experimentellen spektroskopischen Daten des Chromat-Analogons des K-Jarosits und des deuterierten Jarosits von Powers et al. (1975) und Kubisz (1972). Einige Unterschiede mit den Bandeninterpretationen anderer Autoren sollten hier aber erwähnt werden. (i) Unsere Berechnungen deuten darauf hin, dass die doppel- und dreifach-entarteten Deformationsmoden des SO_4 -Tetraeders, ν_2 bzw. ν_4 , im Jarosit ähnliche Frequenzen haben sollen. Kubisz (1972) und Sasaki et al. (1998) haben für die $\nu_2(\text{SO}_4)$ -Schwingung im Jarosit die von Nakamoto (1969) bei ca. 450 cm^{-1} angegebene Frequenz für $\nu_2(\text{SO}_4)$ angenommen. Diese Zuordnung widerspricht den Daten von Powers et al. (1975). Sie heben hervor, dass die Tetraeder-Moden im Jarositspektrum im Bereich $430\text{-}480 \text{ cm}^{-1}$ nicht dominierend sind. Diese Autoren haben keinem Peak die Schwingung $\nu_2(\text{SO}_4)$ zugeordnet, vermuten aber, dass Wechselwirkungen zwischen den

tetraedrischen und oktaedrischen Atomen diese Frequenz wesentlich verschieben könnten. Nach den Modellierungsergebnissen hat das Fe-O-Netzwerk im Jarosit einen starken Einfluss auf die O-S-O Deformationsmoden, die Peaks bei ähnlichen Frequenzen erzeugen. *(ii)* Nach Sasaki et al. (1998) werden die Banden bei ca. 511 und 475 cm^{-1} durch Fe-O-Schwingungen erzeugt. Die Berechnungen zeigen, dass O-H-Schwingungen einen wesentlichen Beitrag an diesen Peaks haben. Tempern der Proben bis 450°C hat als Ergebnis eine viel schwächere Absorption im Bereich 450-550 cm^{-1} , was auch für eine Teilnahme der OH-Gruppen an diesen Schwingungen spricht. *(iii)* Sasaki et al. (1998) haben die Bande bei ca. 1020 cm^{-1} (IR) als $\delta(\text{OH})$ und die bei ca. 1005 cm^{-1} (IR und Raman) als $\nu_1(\text{SO}_4)$ bezeichnet. Powers et al. (1975) ordnen dem Peak bei ca. 1020 cm^{-1} (IR) die $\nu_1(\text{SO}_4)$ -Schwingung und dem bei ca. 1005 cm^{-1} (IR) die O-H-Rotationen anhand von IR Spektren deuterierter Proben zu. Die Bandenzuordnung in Tabelle D.3 auf S. 134 entspricht der von Powers et al. (1975). Das ist auch dadurch gerechtfertigt, dass nach Tempern der Proben bis 450°C der Peak bei ca. 1005 cm^{-1} verschwindet und nur der bei ca. 1020 cm^{-1} bleibt.

Der Einbau von Oxonium in der Jarosit-Struktur wird nicht bezweifelt aber oft kontrovers diskutiert (Wilkins et al. (1974), Powers et al. (1975)). Bisher liegen noch keine eindeutigen direkten Beweise für seine Existenz vor, weder aus schwingungs- noch aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen (Wilkins et al. (1974)). Indirekt können Hinweise auf Oxonium im Jarosit aus DTA-Messungen erhalten werden. Gewichtsänderungen bis ca. 560°C sind dem Verlust von strukturell gebundenem „Wasser“ zuzuordnen. Sie sind in den meisten Fällen erheblich größer als die theoretisch für oxoniumfreie Jarosite berechneten Wassergehalte (Kubisz (1971)) und können durch die Anwesenheit von Oxonium (H_3O) auf dem A-Platz erklärt werden.

Nach Wilkins et al. (1974) sind die Wasserstoffatome in der Jarositstruktur mobil. Im H_3O -Jarosit, in dessen Struktur die große A-Position von H_3O Ionen besetzt ist, können ständige Reaktionen der Art $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ stattfinden. In einem solchen Fall werden nur die Schwingungen von den Vibrationseinheiten beobachtbar, deren Schwingungsdauer geringer als die Lebensdauer der jeweiligen Vibrationseinheit ist. Keine Banden werden von Vibrationseinheiten zu messen sein, deren Schwingungsperiode länger als ihre Lebensdauer ist. Im Raman-Spektrum des H_3O -Jarosits fehlen die bei alkalihaltigen Jarositen gut

ausgeprägten Peaks bei ca. 352 und 299 cm^{-1} (P_{22} bzw. P_{25} , K-Jarosit) und sind nur als sehr breite und wenig intensive Formen vertreten (Abb. 4.7 auf S. 76).

Die bei niedrigen Wellenzahlen im H_3O -Jarosit fast fehlenden O-H-Banden aber das Auftreten der übrigen O-H-Banden bei höheren Frequenzen ($>1000 \text{ cm}^{-1}$) lassen darauf schließen, dass die Dauer (τ) der Existenz von H_3O^+ und OH^- als selbstständige Einheiten kürzer als $\frac{1}{\nu_1}$ und länger als $\frac{1}{\nu_2}$ ist ($\frac{1}{\nu_1} > \tau(\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}) > \frac{1}{\nu_2}$), wobei ν_1 und ν_2 als ca. 400 bzw. 1000 cm^{-1} anzunehmen sind. Das entspricht einer Lebensdauer in der Größenordnung von 10^{-14} sec. Ein ähnliches Phänomen, verursacht durch die Mobilität der Wasserstoffe, kann ebenfalls im IR-Spektrum des H_3O -Jarosits beobachtet werden. Es fehlen die Peaks bei ca. 447 und 573 cm^{-1} . Als Ursache dafür kann eine Peakverbreiterung aufgrund dynamischer Unordnung der Protonen und Überlappung durch Nachbarpeaks in diesem Spektralbereich nicht ausgeschlossen werden. Anhand der Intensität und der Halbwertsbreite der O-H-Librationen bei ca. 447 und 573 cm^{-1} (IR) und 352 und 299 cm^{-1} (Raman) wird es möglich sein H_3O -Jarosite von alkalihaltigen Jarositen zu unterscheiden.

Dynamische Unordnung der Wasserstoffe in der Struktur kann auch die Ursache für die Verbreiterung der Peaks bei ca. 1009 cm^{-1} und 2037 cm^{-1} (IR, H_3O -Jarosit) sein, die der ersten bzw. zweiten Ordnung der O-H-Rotationen in der Ebene $\perp c$ zugeordnet werden können, sowie für die Verbreiterung der O-H-Streckschwingung bei ca. 3380 cm^{-1} .

Wegen der sorgfältigen Vorbereitung der KBr-Tabletten ist eine zusätzliche Verbreiterung der Banden in den IR-Spektren durch unterschiedlichen Partikelgrößen nicht zu erwarten.

In Nakamoto (1969) sind die Frequenzen [cm^{-1}] der Normalschwingungen des H_3O -Ions in verschiedenen Substanzen folgendermaßen angegeben:

Substanz	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(A_1)$	$\nu_3(E)$	$\nu_4(E)$
H_3OCIO_4	3285	1175	3100	1577
H_3ONO_3	2780	1135	2780	1680
H_3OHSO_4	2840	1160	2840	1620

Im Jarosit-Spektrum überlappen sich die Schwingungen des H_3O -Ions in den Frequenzbereichen um 1160 cm^{-1} bzw. 1620 cm^{-1} mit den Schwingungen des SO_4 -Tetraeders bzw. mit den H-O-H-Deformationsschwingungen der H_2O -Moleküle

und können nicht eindeutig von ihnen unterschieden werden. Im IR-Spektrum von H_3O -Jarosit ist eine kleine, breite Schulter bei ca. 2780 cm^{-1} auffällig. Diese Linie und der schwache Peak bei ca. 1570 cm^{-1} sind ein zusätzliches Indiz dafür, dass trotz aller Überlappungen der Banden auch Schwingungen des H_3O -Ions selbst beobachtet werden können. Die Schwingung bei ca. 2780 cm^{-1} hat wenig Intensität und erscheint nur als Schulter der O-H-Streckschwingung in H_3O -reichen Jarositen. Dagegen ist die H_3O - ν_4 -Schwingung, die für H_3O -Jarosit bei ca. 1570 cm^{-1} liegt, auch in den IR-Spektren von Na- und K-Jarosit als Schulter, allerdings, bei höherer Frequenz (ca. 1595 cm^{-1}) zu sehen. Dieses Signal könnte auf den geringen Gehalt von H_3O -Ionen im Na- und K-Jarosit zurückzuführen sein. Durch die Anwesenheit der Alkalien, d.h. durch eine vordefinierte Größe der A-Position wird sich die Geometrie des H_3O im Vergleich zum reinen H_3O -Jarosit ändern und kann die Frequenzverschiebung von ca. 1570 cm^{-1} auf ca. 1595 cm^{-1} erklären. Normalerweise wird die kristallchemische Jarosit-Formel ohne strukturegebundene H_2O -Moleküle angegeben ($\text{AFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) und es werden theoretisch keine H-O-H-Deformationsschwingungen im Bereich bei ca. 1600 cm^{-1} erwartet. Die Absorptionsspektren der meisten Vertreter der Jarosit-Gruppe (und der Alunit-Gruppe) zeigen Absorption in diesem Bereich, die auf strukturegebundene H_2O -Moleküle zurückzuführen ist. Genauere Daten über die Strukturpositionen, die von Wassermolekülen besetzt sind, liegen leider nicht vor. Nach Wilkins et al. (1974) gibt es keinen Zusammenhang zwischen der Bande bei ca. 1630 cm^{-1} und dem Alkaliunterschuss in der Jarositstruktur. Diese Autoren zeigen, dass es in Jarositen einen Zusammenhang nur zwischen dem Alkaliunterschuss und der Intensität der Bande bei ca. 1575 cm^{-1} gibt, der auch unseren Beobachtungen entspricht. Wie schon erwähnt, kann diese Frequenz als H-O-H-Deformationsschwingung ($\nu_4(\text{E})$) des H_3O -Ions interpretiert werden.

Die O-H-Valenz- und H-O-H-Deformationsmoden von H_3O und H_2O sollten auch im Spektralbereich $3200\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden. Tatsächlich wird eine breite Bande bei ca. 3420 cm^{-1} im Raman-Spektrum des H_3O -Jarosits gemessen. Diese Frequenz ist nach Kubisz (1972) typisch für H_3O -Valenzschwingungen. In diesem Fall überlappen die Streckschwingungen von H_3O , H_2O und OH. Der Raman-Peak bei ca. 3390 cm^{-1} für Na-Jarosit und bei ca. 3410 cm^{-1} für K-Jarosit ist auf die O-H-Valenzschwingungen der H_2O zurückzuführen.

Aus den ausführlichen Betrachtungen der Vibrationsbanden lässt sich folgen-

des über die Existenz des H_3O und seinen Nachweis zusammenfassen: Liegen genügend viele, chemisch gut charakterisierte Proben mit unterschiedlichen Verhältnissen von A-Kation zu Oxonium vor, ist es denkbar, die Anteile an Alkalien und Oxoniumionen anhand der Peakflächen der O-H-Librationen quantitativ abzuschätzen. Dazu müssen DTA/TG-Untersuchungen mit anschließender IR-Messung der freigesetzten Gase einbezogen werden. Da die Auflöseseinetik der Jarosite stark von der Art der A-Kationen abhängt, und der Ersatz von Alkalien durch Oxonium beschleunigend auf die Hydrolysegeschwindigkeit wirkt, könnte der Vibrationspektroskopie als eine leicht zugängliche Methode praktische Bedeutung in der Einschätzung des Hydrolyseverhaltens zukommen.

Die Schwingungen des SO_4 -Tetraeders werden stark von H_3O und auch NH_4 auf der A-Position beeinflusst. Das führt zur Zunahme der Frequenz des P_3 - und des P_4 -Peaks (P_3 : Ca. 1185 cm^{-1} im Fall von K- und Na-Jarosit bzw. ca. 1199 cm^{-1} für H_3O - und NH_4 -Jarosit, P_4 : ca. 1157 cm^{-1} im Fall von K- und Na-Jarosit bzw. ca. 1168 cm^{-1} für H_3O -Jarosit) und zu einer niedrigeren Position des P_{10} -Peaks (ca. 660 cm^{-1} für K- und Na-Jarosit gegenüber ca. 640 cm^{-1} bei H_3O - und NH_4 -Jarosit) (Abb. 4.6 auf S. 75 und Abb. 4.7 auf S. 76, Tabelle D.3 auf S. 134, D.4 auf S. 136 und D.5 auf S. 137). Die P_3 - und P_4 -Peaks werden durch Schwingungsmoden erzeugt, an denen $\text{O}_{(1)}$ und S-Atome beteiligt sind, deren Vektorverschiebungen entlang der S- $\text{O}_{(1)}$ -Bindung parallel zur c -Achse liegen. Das heisst, die beiden Moden werden durch anisotrope langreichweitige Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in der Ebene senkrecht zur c -Achse beeinflusst. Das trifft in besonderem Maße die IR-aktiven Moden, die den P_3 -Peak erzeugen. Im Gegenteil zu Na und K besitzt das H_3O -Ion wegen seiner charakteristischen Geometrie ein eigenes Dipolmoment. Seine Anwesenheit in der A-Position könnte das wirkende Kraftfeld in der Jarositstruktur beeinflussen. Die höhere Frequenz der P_3 - und P_4 -Peaks in den Spektren von H_3O -Jarosit resultiert sehr wahrscheinlich aus zusätzlichen anisotropen langreichweitigen Wechselwirkungen. Alle andere S-O-Valenzschwingungen haben eine vernachlässigbare z -Komponente und werden für solche Wechselwirkungen nicht empfindlich sein. Ähnliches gilt auch für das NH_4 -Ion.

Einbau von NH_4 auf die A-Position kann eindeutig anhand der Deformationsschwingung des NH_4 -Ions bei ca. 1425 cm^{-1} im IR-Spektrum sicher gestellt werden, da in diesem Bereich keine anderen Schwingungen der Jarositstruktur liegen

(Abb. 4.6 auf S. 75). Die Bande bei ca. 780 cm^{-1} ist auf Verunreinigung mit Quarz zurückzuführen, da es sich hier um eine Probe aus dem Braunkohlentagebau handelt.

Der Einbau von Cr^{3+} auf Fe(M)-Position hat einen Einfluss auf die antisymmetrischen Schwingungen des SO_4 -Tetraeders, der OH-Gruppen und natürlich des Oktaeders. Gemischte Besetzung der M-Position mit Fe^{3+} und Cr^{3+} ist an den aufgespaltenen bzw. breiteren Peaks (P_6 , P_7 ($1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$), P_{11} (ca. 630 cm^{-1}), P_{16} , P_{17} (ca. $470\text{-}520\text{ cm}^{-1}$)) deutlich in den IR Spektren zu erkennen (Tabelle D.4 auf S. 136, Abb. 4.6 auf S. 75). Im Prinzip hängt bei einer solchen Mischbesetzung das Vibrationsspektrum vom Verhältnis Cr/Fe und vom kovalenten Anteil der Bindung ab. Bei einer Ionen Bindung wird ein „one-mode behavior“ erwartet, d.h. wenn z.B. die A-O Schwingung eine Frequenz von ν_a hat und B-O von ν_b , wird im Fall von $\text{A}_{1-x}\text{B}_x - \text{O}$ eine Bande irgendwo (abhängig vom A/B Verhältnis) zwischen ν_a und ν_b beobachtet. Bei einer kovalenten Bindung werden zwei Banden bei ν_a und ν_b erwartet, deren Intensitäten vom A/B Verhältnis bestimmt werden. Allerdings haben wir in den meisten Fällen, wie es auch im Fall vom Jarosit sein wird, Bindungen, die einen gemischten, ionären und kovalenten, Charakter aufweisen. Ihr Schwingungsverhalten muss deshalb detailliert betrachtet werden. Im Fall von K(Fe,Cr)-Jarosit wird Verbreiterung bzw. Aufspaltung der o.g. Banden (P_6 , P_7 , P_{11} , P_{16} , P_{17}) beobachtet, die sich für den Ersatz von Fe durch Cr in Richtung höherer Wellenzahlen verschiebt, da Cr eine kleinere Masse als Fe hat. Die Verbreiterung kann als weitere Ursache auch an der Unordnung durch den Kationenersatz liegen. Einerseits werden natürlich die Moden, bei denen die Teilnahme des Kations gross ist beeinflusst, wie im Fall der Fe-O Streckschwingungen (P_{16} , P_{17}), und andererseits können Schwingungen anderer Struktureinheiten durch die Beeinträchtigung der Periodizität des Kristallfeldes beeinflusst werden, wie z.B. P_6 , P_7 und P_{11} .

Das Ramanspektrum des Chromat-Analogons des K-Jarosits darf mit den anderen Spektren in Abb. 4.7 verglichen werden, obwohl es sich hier um eine Einkristallaufnahme handelt. Die Versuchsanordnung wurde so ausgewählt, dass möglichst viele Komponenten des Ramantensors beobachtet werden können. Durch vergleichende Polarisationspektren, die aufgenommen wurden, hier aber nicht näher erläutern werden, ist festgestellt worden, dass im gezeigten Spektrum keine Banden orientierungsbedingt fehlen. Es wurden lediglich sehr kleine orientierungs-

abhängige Unterschiede in den Intensitäten beobachtet.

Ersatz von S^{6+} durch Cr^{6+} auf der Tetraederposition macht sich an der enorm grossen Intensität der Cr-O-Streckschwingungen bei ca. 860 cm^{-1} im Raman-spektrum bemerkbar. SO_4 hat in diesem Bereich keine Schwingungen und die Unterscheidung zwischen Strukturen mit SO_4 -Ionen von solchen mit CrO_4 ist eindeutig. Bei ca. 380 cm^{-1} sind die CrO_4 -Deformationsschwingungen zu beobachten (Abb. 4.7 auf S. 76). Allgemein sind die Schwingungen im $KFe_3(CrO_4)_2(OH)_6$ zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Der Grund dafür kann eine Veränderung des Kraftfeldes durch den Ersatz von S gegen Cr sein. Die höhere Intensität liegt sehr wahrscheinlich am Einfluss des Cr^{6+} auf die Polarisierbarkeit der Bindungen und von hier aus auf den Raman-Querschnitt. Beim Cr sind auch Wechselwirkungen mit dem Laserlicht wie Elektron-Phonon-Wechselwirkungen denkbar.

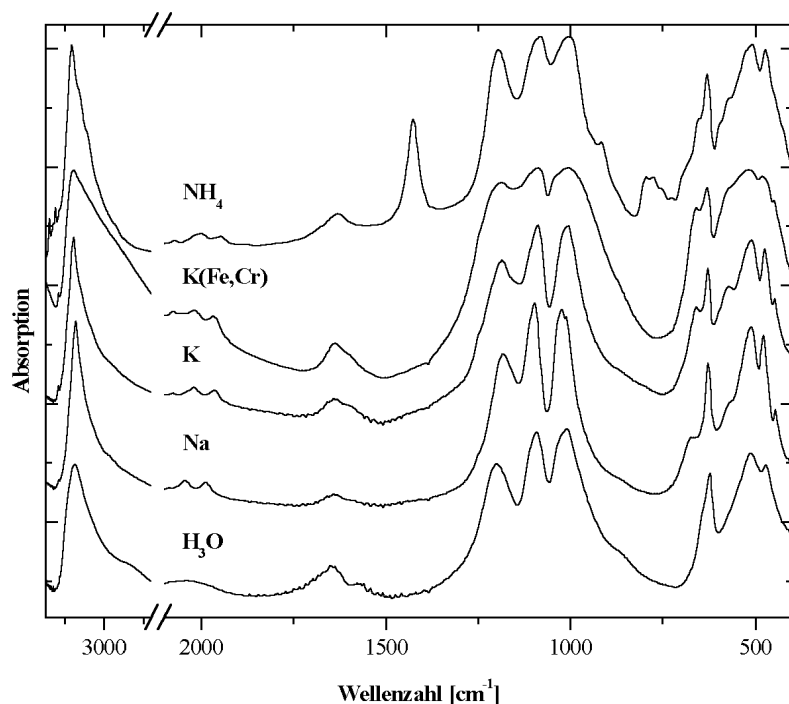


Abbildung 4.6: IR-Spektren von den synthetischen Jarositen: H_3O -Jarosit (JA150- H_3O1), Na-Jarosit (JA150-Na1), K-Jarosit (JA150-K2), NH_4 -Jarosit (RL111-290499.1.2b5a, Probe aus der Lausitz) und K(Fe,Cr)-Jarosit (JA150- Cr^{3+1}). Liste der gemessenen Frequenzen in Tabelle D.4 auf S. 136.

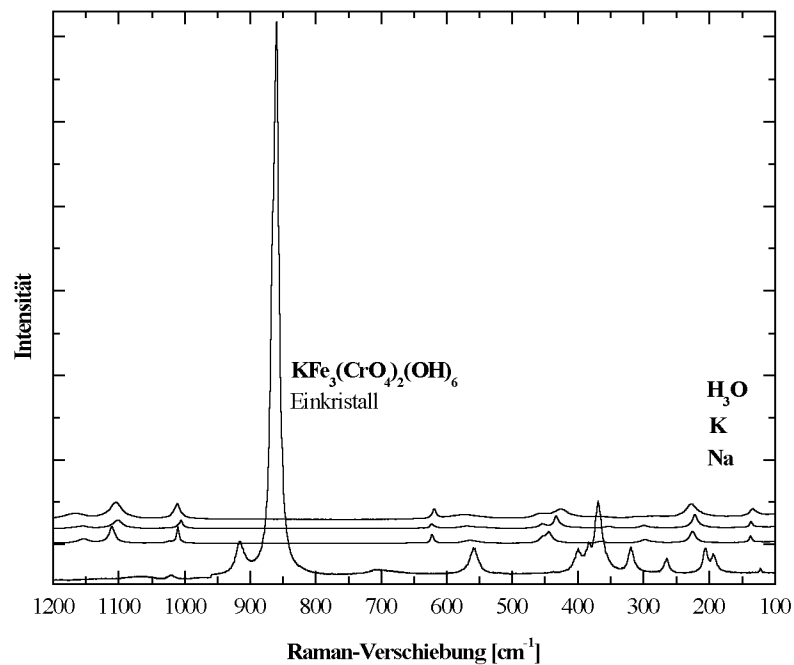
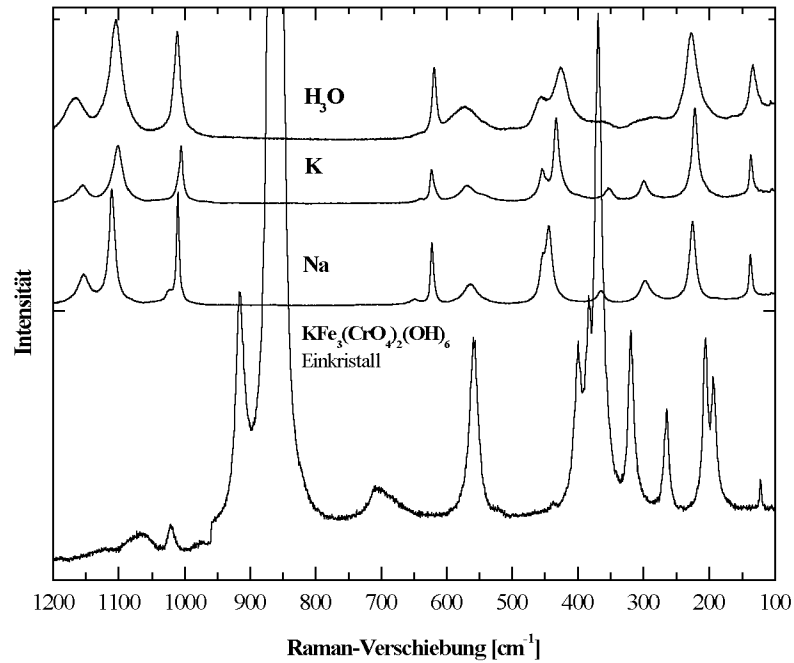


Abbildung 4.7: Unpolarisierte Raman-Spektren, unterschiedlich skaliert. Proben: H₃O-Jarosit (JA150_H3O1), Na-Jarosit (JA150_Na1), K-Jarosit (JA150_K2) am Pulver gemessen und KFe₃(CrO₄)₂(OH)₆ (JA150-Cr⁶⁺1), Einkristall, möglichst zufällige Orientierung. Liste der gemessenen Frequenzen in Tabelle D.5 auf S. 137.

4.2 Synthesen / Kristallwachstum

In diesem Abschnitt wird das Wachstum von Jarosit unter niedrigthermalen Bedingungen betrachtet und dabei werden diejenigen Merkmale der Mikrotopographie kristallographisch unterschiedlicher Oberflächen beschrieben, die die Wachstumsgeschichte des Kristalls „gespeichert“ haben.

Jarosit wird in der Literatur einstimmig dem trigonalen System zugeordnet. Von verschiedenen Autoren wurde die Kristallklasse (Punktgruppe) entweder als $\bar{3}m$ oder als $3m$ angegeben. Die ditrigonal-skalenoedrische Kristallklasse $\bar{3}m$ wird bevorzugt. In der Inversionsdrehachse $\bar{3}$ (c -Achse) schneiden sich die drei Spiegelebenen, zu denen senkrecht drei zweizählige Drehachsen stehen, die entlang der (hexagonalen) a -Achsen verlaufen. Im Schnittpunkt ergibt sich ein Symmetriezentrum. In Goldschmidt (1918) sind nach verschiedenen Autoren Jarositmorphologien aufgelistet, z.B. weisen Jarositkristalle basale, rhomboedrische ($\{0001\}$ - (t, c Basispinakoid) und $\{10\bar{1}1\}$ - (f, b Rhomboeder I)), und auch andere Flächen auf. Am häufigsten werden die Jarosite in den Lehrbüchern der Mineralogie als feinkörnige Masse beschrieben, die selten sehr kleine, nach $\{0001\}$ tafelige oder pseudokubische $\{01\bar{1}2\}$ Kristalle mit vollkommener Spaltbarkeit nach $\{0001\}$ ausbilden, sowie als Krusten u.ä. vorkommen, z.B. in (Kostov (1973), Berry et al. (1987), Schröcke und Weiner (1981)).

Bei Synthesen im Autoklaven entstehen als Folge der großen Keimbildungszahl Krusten aus vielen ineinanderverwachsenen Kristallen, wie auf den REM-Bildern zu sehen ist (z.B. Abb. 3.1 auf S. 35). In den Krusten sind nur wenige Kristalle so orientiert, dass ihre Flächen, wie für Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen notwendig, senkrecht zur Mikroskopachse orientiert. Deshalb wurden unterschiedlichen Versuche unternommen, um orientiert auf Substrat gewachsene Einkristalle herzustellen (s. Unterkapitel *Synthesen*). Glasplatten wurden eingesetzt, in der Hoffnung, dass es auf dieser glatten Oberfläche nur wenige raue Stellen für Keimbildung gibt. Die Platten wurden nach der Synthese lichtmikroskopisch untersucht und es wurden tatsächlich Einkristalle beobachtet, die aber nicht ausreichend groß für AFM- oder Röntgeneinkristall-Messungen waren. Interessant ist, dass sich auf der Glasplatte Flächenkeime von Jarosit befanden, die offensichtlich nach Unterbrechung der Synthese in unterschiedlichen Wachstums-

stadien „eingefroren“ wurden.

Nach Brandt et al. (1985) sind für die Kinetik des Wachstums die Fe-Speziation in der Lösung und insbesondere der Abbau der Eisenhydroxid- oder Eisensulfat-Komplexe in der Lösung bestimmend. Die Autoren ordnen dem $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ -Komplex einen dominierenden Platz im Bildungsprozeß der Jarosite im Allgemeinen und des Oxoniumjarosits im Speziellen zu. Je nach Bildungstemperatur und pH könnten auch andere Eisenhydroxid-Spezies von Bedeutung sein.

Bei Versuchen im Autoklaven wurde heterogene Keimbildung festgestellt, bei der sich die Jarositkeime an den Oberflächen von als Substrat eingesetzten Glas- oder Quarzplättchen und an den Gefäßwänden des Autoklaven abschieden (Abb. 4.8 auf S. 79). Den Verlauf der heterogenen Keimbildung kann man sich folgendermaßen vorstellen: (i) Bildung einer Adsorptionsschicht auf dem Substrat, und (ii) Bildung von „kritischen“ oder Flächen-Keimen in der adsorbierten Schicht¹. Bei Synthesen von Jarositen in Autoklaven bei Temperaturen um 150°C und ca. 5 bar geschieht das bereits innerhalb weniger Stunden. Die Übersättigung nimmt anschliessend ab und reicht offensichtlich nicht mehr für weiteres Wachstum der Kristalle durch Bildung von neuen Keimen und deren Vergrößerung. Wie schon in dem theoretischen Teil besprochen, werden für das Wachstum eines Kristalls immer „kink sites“ benötigt.

Die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Keim bei niedriger Übersättigung bildet, ist sehr gering. Nach der Theorie von Burton, Cabrera und Frank (Burton et al. (1951)) kann idiomorphes Kristallwachstum bei niedrigen Übersättigungen auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass Real-Kristalle vorliegen, die nicht perfekt sind. Die Theorie des Spiralwachstums weist dem Austritt von Schraubenversetzungen an der Oberfläche eines Kristalls einer Schlüsselrolle zu. In einem dritten Stadium (iii) nach Abnahme der Sättigungskonzentration erfolgt das weitere Wachstum durch Spiralwachstum, wobei sich die kleineren Keime auflösen und als Nährsubstanz dienen (sog. Reifung der Kristalle). Die Einkristalle haben nahezu ideale isometrischen Formen. Als Folge der hohen Dichte von Keimen werden Verwachsungen, die die ideale Form des freien Kristalls zerstören, beobachtet (Abb. 4.9 auf S. 80).

Die Untersuchungen der Mikrotopographie von Jarositoberflächen mit dem Rasterkraftmikroskop bestätigen die Vermutung, dass die Jarosite im Anfangsstadi-

¹Eine solche Adsorptionsschicht wird nur vermutet, es liegen keine Untersuchungen vor.

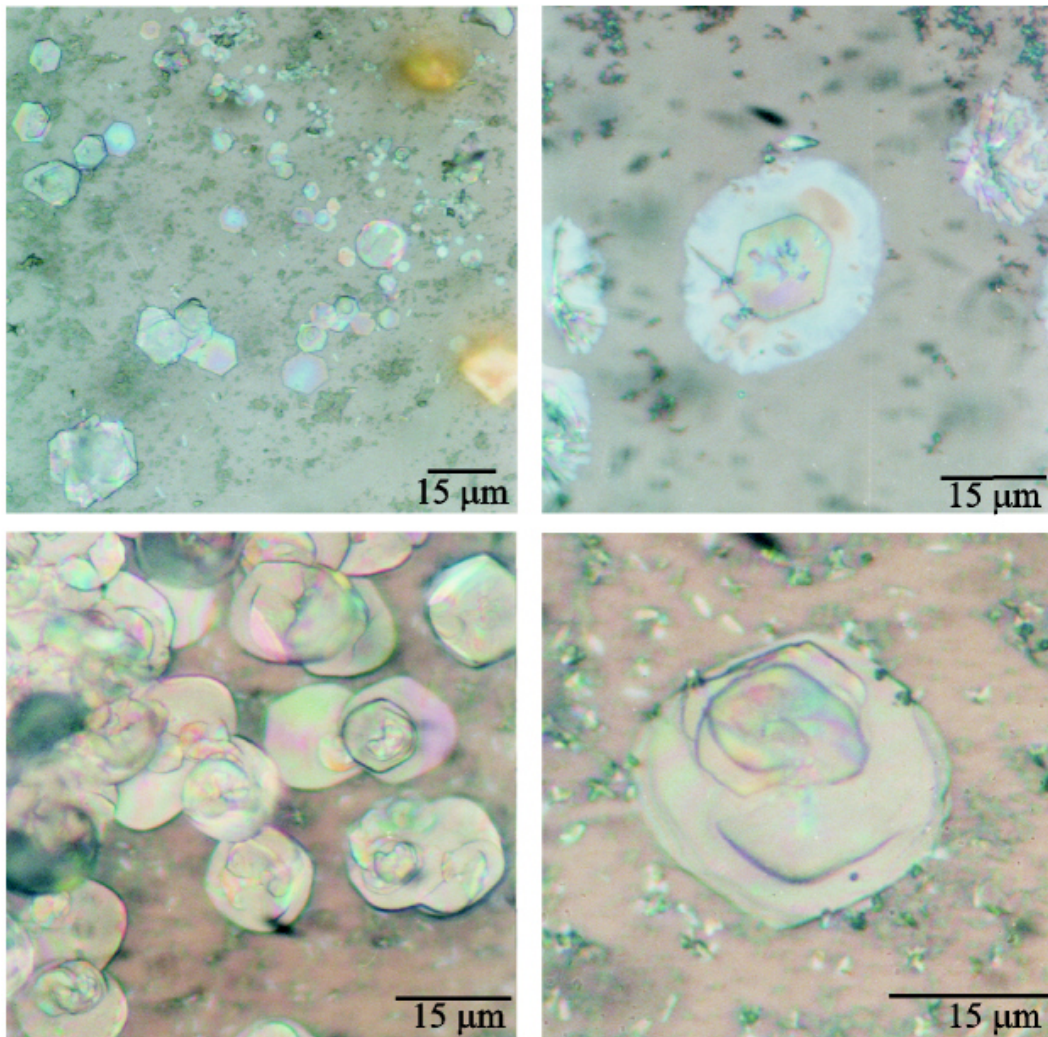


Abbildung 4.8: Sechseckige Flächenkeime von Jarositen und ihr weiteres Spiralwachstum auf der Oberfläche eines SiO₂-Glasplättchens, das als Substrat in den Autoklav eingesetzt wurde (hier lichtmikroskopische Aufnahme der Probe JA150_K11).

um durch Bildung von Keimen und deren anschließenden Vergrößerung wachsen, solange es die Übersättigung zulässt. In einem späteren Stadium nach Abnahme der Konzentration der für das Jarositwachstum benötigten Stoffe in der Lösung, spielt das Spiralwachstum die entscheidende Rolle.

Unterschreitet die Konzentration der Ausgangsstoffe einen bestimmten Wert von ca. 0,002 mol/l K und 0,01 mol/l Fe bei 150°C in 1N H₂SO₄, entstehen keine Jarosite. Die Größe der Kristalle bei gleicher Zusammensetzung der Syntheselösung hängt von der Synthesetemperatur und der Synthesedauer ab, wobei die Morphologie der K-Jarosite bei den niedrigthermalen Synthesen im Teflonautoklaven

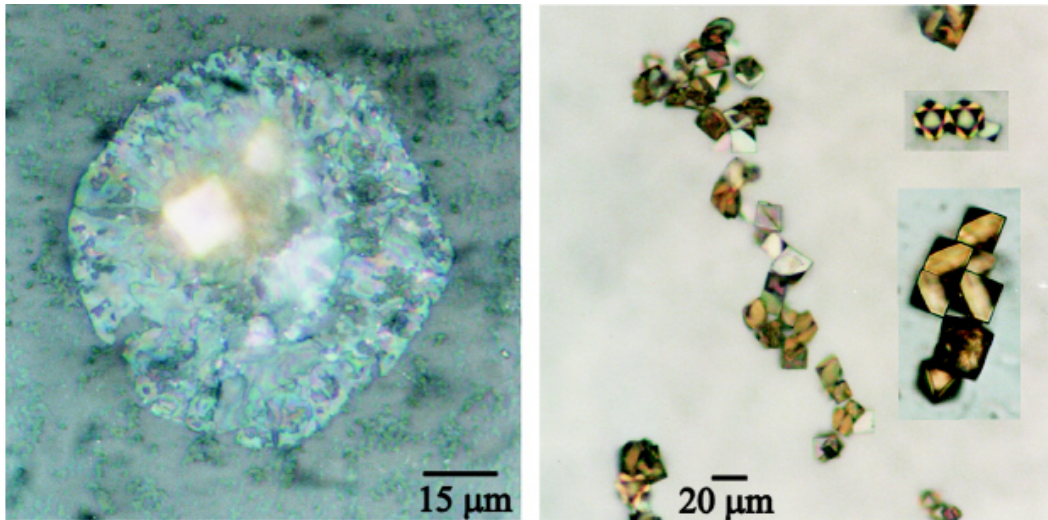


Abbildung 4.9: Jarositkristalle mit isometrischem Habitus und Anfangsstadium einer Krustenbildung (hier lichtmikroskopische Aufnahme der Probe JA150_K11). Auf dem linken Bild ist der ursprünglich sechseckige Keim, „angefressen“ von der Auflösung, bei der Reifung der Kristalle zu sehen.

im Temperaturbereich zwischen 90°C und 220°C im wesentlichen von der Synthesedauer beeinflusst zu werden scheint. Die durchschnittliche Kristallgröße bei 90°C und einer Dauer von 144 h liegt bei ca. $5\ \mu\text{m}$. Die Reaktionsprodukte können als „feinkristallines Pulver“ bezeichnet werden. Bei 150°C , 48 h erreichen die Kristalle durchschnittlich eine Größe von $20\text{-}40\ \mu\text{m}$ (Abb. 3.1 auf S. 35), selten finden sich Exemplare mit bis zu $150\ \mu\text{m}$ Kantenlänge. Dagegen erreichen Kristalle aus Synthesen bei 180°C innerhalb von 48 h und bei 200°C innerhalb von 24 h mittlere Kantenlängen zwischen $40\ \mu\text{m}$ und $70\ \mu\text{m}$. Häufiger werden auch $100\ \mu\text{m}$ bis $150\ \mu\text{m}$ große Kristalle beobachtet. Das gleiche Phänomen wurde auch bei den Synthesen in Anwesenheit von „Fremdelementen“ beobachtet. Die Anwesenheit von Mn^{2+} z.B. in der Syntheselösung führt zu einer erhöhten Zahl von Kristallen mit Kantenlängen um ca. $100\ \mu\text{m}$ und mehr. Auch treten (001)-Flächen häufiger auf, d.h. hier haben (001)-Flächen einen größeren Anteil an der Gesamtoberfläche als unter den gleichen, aber Mn^{2+} -freien Synthesebedingungen (48 h, 150°C).

Wenn die übliche Synthesedauer bei 150°C von 48 h auf 5 h reduziert wird, erreichen die Kristalle eine maximale Kantenlänge von ca. $20\ \mu\text{m}$. Je kürzer die Synthesedauer, desto größer sind die Anteile an (001)-Flächen an einem Kristall (Abb. 4.10 links, auf S. 81). Im Verlauf der Synthese (des Wachstums) setzen sich

die Flächen mit der langsamsten Wachstumsgeschwindigkeit durch. Im Fall von Jarosit sind das die Rhomboederflächen mit der Indizierung (012), die im Unterkapitel *Indizierung der Jarositflächen* näher beschrieben sind. Sie bestimmen schließlich die Tracht des Kristalls. Es wurde beobachtet, dass nach längeren Synthesezeiten häufiger Kristalle vorkommen, die fast nur von Rhomboederflächen begrenzt sind. Nach kürzeren Zeiten wurden öfters Kristallformen beobachtet, bei denen die Rhomboederflächen sich nur bis zu einer dreieckigen Begrenzung entwickelt haben. Das heisst eine Rhomboederfläche ist nicht, wie später mit vier weiteren Rhomboederflächen über gemeinsame Kanten in Kontakt, sondern zunächst nur mit zwei gleichgesinnten Flächen (Abb. 4.10 auf S. 81). Licht- oder elektronenmikroskopisch sehen die Kristalle wie Oktaeder aus, was die Unterscheidung zwischen (001)- und Rhomboederflächen erschwert.

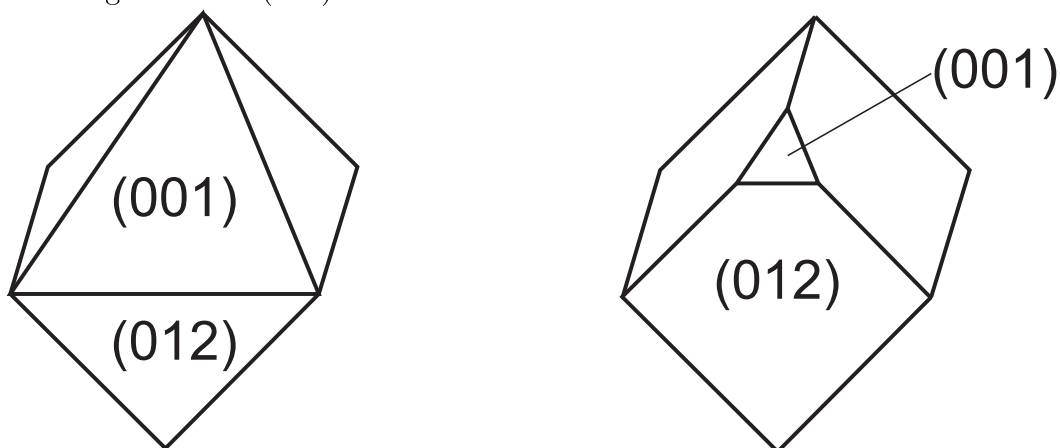


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der Jarosit-Kristallform in verschiedenen Wachstumsstadien.

(i) Mikrotopographie der Jarosit (012)-Rhomboederflächen

Die meisten Jarositflächen sind durch Wachstumsspiralen gekennzeichnet (z.B. Abb.4.11a auf S. 82). Eine Wachstumsspirale entsteht aus einer Schraubenversetzung, indem sich monoatomare Lagen um den Austritt der Versetzung anlagern. Durch unterschiedliche Winkelgeschwindigkeiten wächst ein Spiralhügel heran, dessen einzelne Stufenhöhen dem Netzebenenabstand (d -Wert) der jeweiligen kristallographischen Richtung der Jarositstruktur entsprechen können. Die Dichte der Schraubenversetzungen auf einer Fläche entscheidet, wieviele Spiralhügel pro Fläche möglich sind. Untersuchungen auf verschiedenen Rhomboederflächen zeigen, dass Flächen existieren, die nur aus einer einzigen Spirale bestehen (Abb. 4.11a auf S. 82), aber auch Flächen, in dem sich mehrere Spiralhügel überlagern

(Abb. 4.12 auf S. 83 und 4.13 auf S. 83). Für die Ausbildung von Spiralhügeln ist eine geringe Übersättigung in der Syntheselösung notwendig, die sich meist im späteren Verlauf der Synthese einstellt. Spiralhügel sind deshalb die dominierende Mikrotopographie auf den (012)-Flächen der niedrigthermal synthetisierten K-reichen Jarosite. Selten wurden auch Rhomboederflächen mit nur linearen Stufen und Wachstumsinseln ohne Spiralen beobachtet, die dieselbe Höhe wie die Wachstumsspiralen haben. Die Form der Wachstumsinseln entspricht der von Spiralen (Abb. 4.11 b). Eine mögliche Erklärung für diese Oberflächenmorphologie ist, dass diese Kristalle eine Defektdichte von Null haben und nur durch Ausbildung von zweidimensionalen Inseln ihr weiteres Wachstum ermöglicht wird.

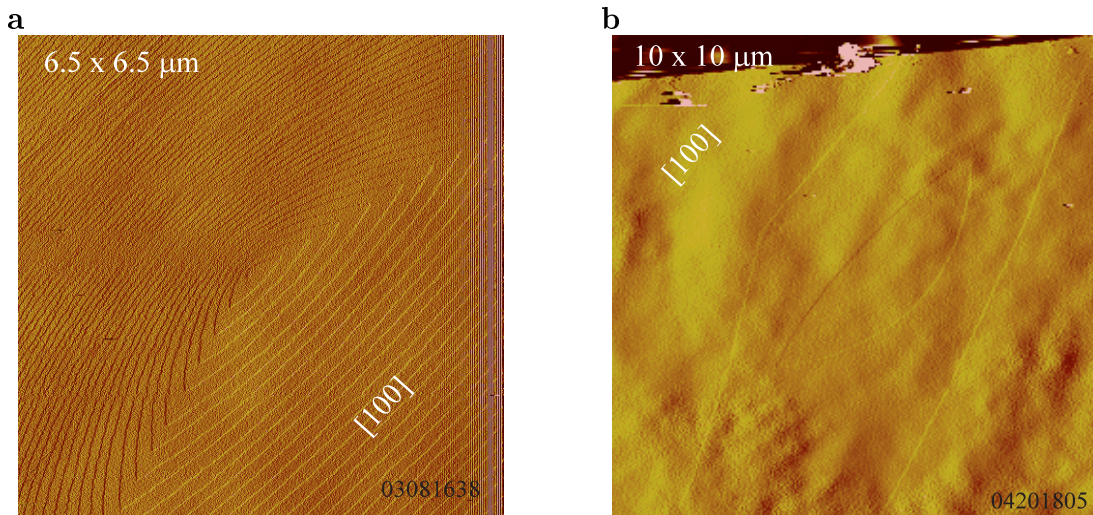


Abbildung 4.11: Topographie von Jarosit (012)-Flächen nach der Synthese. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen an Luft im Kontakt Modus. **(a)**: Einzelne Wachstumsspirale. Spiralhügel: Höchster Punkt im Austritt der Schraubenversetzungen, deren Burgersvektor dem (012)-Netzebenenabstand von ca. 5.1 \AA entspricht ($d_{(012)} = 5.09 \text{ \AA}$). **(b)**: Wachstumsinsel. Die Stufenhöhen sind die gleichen wie bei einer Spirale.

Bei einer durch Spiralwachstum dominierten Mikrotopographie können 4 Bereiche unterschieden werden. Mit **A** sind Bereiche hoher Stufendichte, d.h. schmale Terrassen, und mit **E** Bereiche geringer Stufendichte, d.h. breite Terrassen, gekennzeichnet. **B,D** sind die spitzen Umkehrpunkte und **O** ist der Austrittspunkt einer Schraubenversetzung (= höchster Punkt des Spiralhügels) (Abb. 4.14 auf S. 84). Das Verhalten dieser vier Bereiche der Spirale wird im Kapitel *Flächenspezifische aquatische Reaktionen im Grenzbereich und außerhalb der Stabilität der Jarosite* unter Einfluss verschiedener Lösungen und pH-Bedingungen diskutiert.

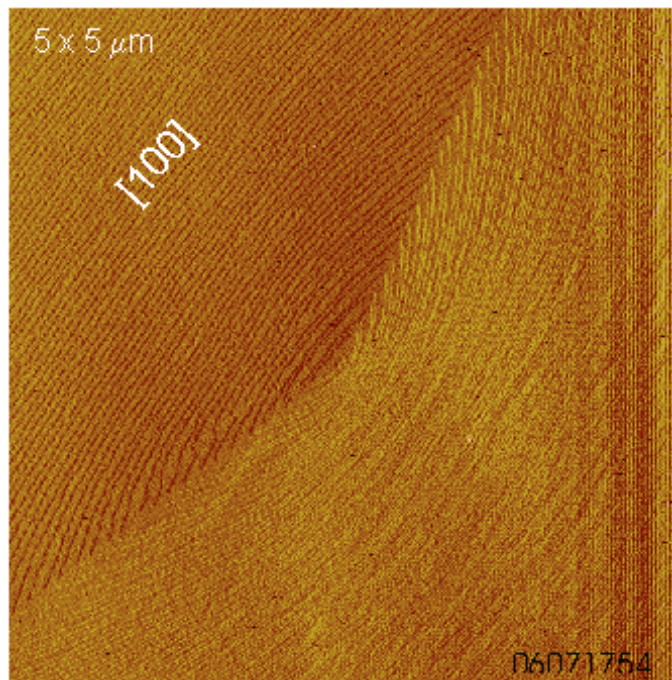


Abbildung 4.12: Überlagerung mehrerer Wachstumsspiralen, wenn die Defektdichte, d.h. die Anzahl der Schraubenversetzungen pro Kristallfläche > 1 ist: Zwei Spiralen verlaufen parallel zueinander.

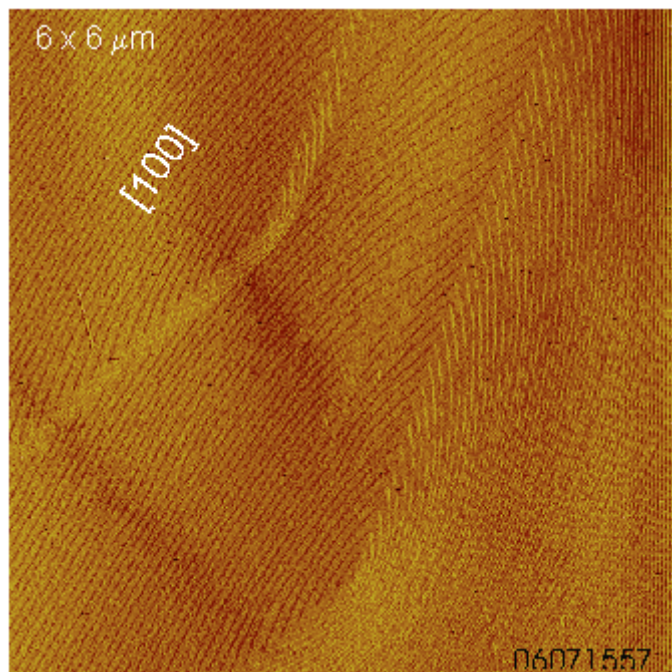


Abbildung 4.13: Überlagerung mehrerer Wachstumsspiralen, wenn die Defektdichte, d.h. die Anzahl der Schraubenversetzungen pro Fläche > 1 ist: Zwei gut ausgeprägte Spiralhügel.

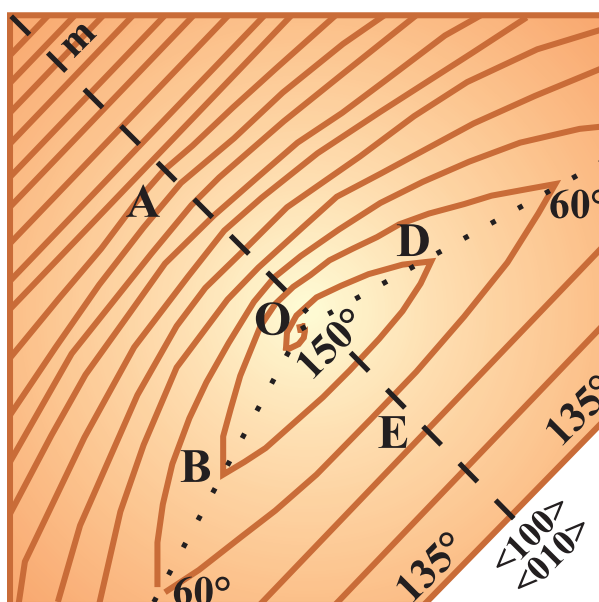


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung einer Jarosit (012)-Rhomboederfläche mit den vier mikrotopographischen Bereichen: (A) Spiralhälfte mit hoher Stufendichte, (E) Spiralhälfte mit niedriger Stufendichte, (B,D) spitze Umkehrpunkte und (O) Austrittspunkt der Schraubenversetzung als Ursprung des Spiralwachstums.

Behandlung der Jarosite mit K-, Fe(III)- und SO₄-haltigen Lösungen

Je nach Übersättigung können auf den Oberflächen der Jarosite erneut Wachstumsprozesse stimuliert werden, wie z.B. in Abb. 4.15 auf S. 85 dargestellt ist: Es bilden sich sechseckige Jarositkeime auf einer (012)-Fläche bei erneuter Behandlung mit einer K-, Fe- und SO₄-haltigen Lösung in starker Übersättigung. Keimbildung wurde auch in einer nahe zu gesättigten Lösung beobachtet. Es wurde kein Weiterwachsen der jeweiligen darunterliegenden Jarositoberfläche beobachtet. Die Keimorientierung scheint nicht von der kristallographischen Orientierung des Substrats beeinflusst zu werden. Die Konzentration im ersten Fall wurde wie für die Probe JA150_K2 ausgewählt (s. Tabelle B.2 auf S. 119) und beträgt 98 mmol/l für K und 445 mmol/l für Fe. Baron und Palmer (1996a) haben bei einem Auflösungsversuch mit K-Jarosit bei 25° und pH 1.6 nach 125 Tagen Konzentrationen von 2.6 mmol/l für SO₄, 1.2 mmol/l für K und 3.4 mmol/l für Fe gemessen. Diese wurden als Gleichgewichtskonzentrationen für K-Jarosit unter den angegebenen Bedingungen angenommen. Mit den zur Verfügung stehenden Chemikalien konnte keine gesättigte Lösung für alle drei Komponenten hergestellt werden, die den Daten von Baron und Palmer (1996a) genau entspricht. Die Lösung war an K und SO₄ gesättigt und an Fe untersättigt (1.2 mmol/l K, 2.6 mmol/l SO₄ und 1.33 mmol/l Fe), da 104.55 mg K₂SO₄ und 345 mg Fe₂(SO₄)₃ · 6.5H₂O).

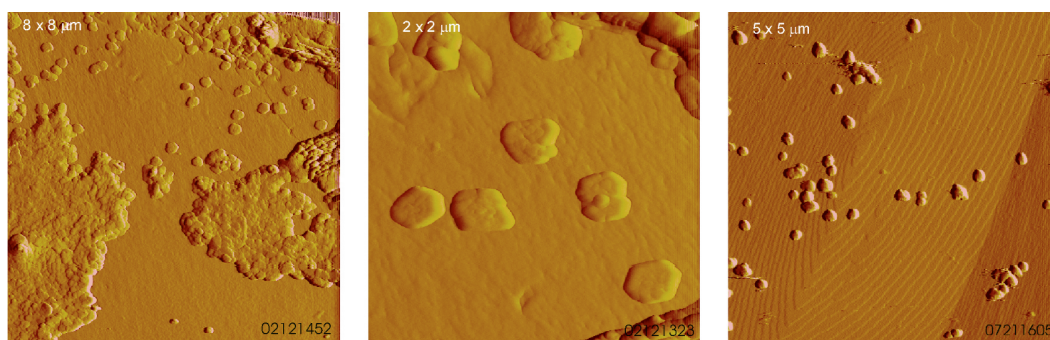


Abbildung 4.15: AFM Aufnahme der Topographie von Jarosit (012)-Flächen, die nach der Synthese erneut mit einer K-,Fe- und sulfathaltigen Lösung behandelt wurden. **Links, Mitte:** Keim-, Inselbildung nach 16 h Behandlung mit einer übersättigten K-,Fe- und SO₄-haltigen Lösung, pH 1, bei 60°C. Entstehung von vielen, meistens ditrigonalen Keimen. Bildung von neuen Keimen sowohl an der noch nicht mit Keimen bedeckten Oberfläche als auch auf den schon existierenden Keimen. **Rechts:** Keim/Inselbildung während der Behandlung mit einer an Fe untersättigten K-, Fe-, SO₄-Lösung, pH 2.6, *in situ* in der Flüssigkeitszelle bei Raumtemperatur mit einer Höhe der Inseln von mehreren nm.

4.3 Modellierung der Oberflächenterminierung

An den Jarositkristallen sind neben den basalen (001)-Flächen auch Rhomboederflächen der Form $\{012\}$ ausgebildet. Diese Aussage hat wichtige Bedeutung für die Modellierung und die Interpretation der an dieser Oberfläche verlaufenden Prozesse, da alleine aus der kristallographischen Orientierung heraus, die Struktur (Terminierung) der (012)-Fläche eine ganz andere sein muss im Vergleich zur im Kapitel *Ergebnisse* unter *Indizierung der Jarositflächen* diskutierten, aber nicht bestätigten (102)-Fläche. Das heißt, (012)-Flächen werden sich in Gegenwart einer wässrigen Phase deutlich von den Reaktionen der hypothetischen (102)-Flächen unterscheiden. Andere Flächen, die in den ersten Wachstumsstadien theoretisch vorkommen können, wachsen schnell und verschwinden vollkommen, d.h. sie haben keinen Anteil an der Morphologie des „reifen“ Kristalls.

Die absoluten Werte der Stufenenergien für die Richtungen $[12\bar{1}]$, $[100]$, und $[42\bar{1}]$ ($[\bar{2}2\bar{1}]$) (Tabelle 4.1 auf S. 87), sind hinreichend klein, so dass diese kristallographischen Richtungen möglich erscheinen, um Wachstumsinseln oder Spiralen zu begrenzen (Abb. 4.16 auf S. 88, Abb. 4.17 auf S. 88, Abb. 4.18 auf S. 89). Die Energien liegen im Bereich der Werte von Bosbach et al. (1996) für Gips. Obwohl die symmetrisch äquivalenten Stufenrichtungen $[42\bar{1}]$ und $[\bar{2}2\bar{1}]$ nach den Berechnungen die niedrigsten Energiewerte zeigen (Tabelle 4.1), sind die Werte für die Richtungen $[100]$ und $[12\bar{1}]$ ausreichend gering, so dass auch diese Richtungen als potentielle Kandidaten für das Begrenzen von Wachstumsinseln oder Spiralen betrachtet werden dürfen (s. auch Abb. 4.23 auf S. 94).

Im ersten, unrelaxierten Fall (Tabelle 4.1 auf S. 87) bleiben sowohl bei der glatten Oberfläche als auch bei der, die die Stufen enthält, alle Atome auf Gitterpositionen. D.h. ist die Energie der glatten Oberfläche z.B. (x) und die der gestuften (y), dann ist die Stufenenergie $(y-x)$ eV/(Stufenlänge pro Einheitszelle). Im zweiten, relaxierten Fall bleiben die Atome der obersten Schicht nicht auf Gitterpositionen, d.h. man erlaubt ihnen zu relaxieren, da sie dann energetisch günstigere Positionen finden können.

Neben der Terminierung helfen energetische Betrachtungen der Stufenrichtungen die Stabilität von Oberflächen zu verstehen.

Nicht berücksichtigt ist hier die Hydratationsenergie, die pH abhängig sein wird, so dass sich die relativen Stabilitäten der unterschiedlichen Stufen ändern können.

Es muss auch beachtet werden, dass die Werte in der Tabelle 4.1 wegen der periodischen Grenzbedingungen Mittelwerte für zwei Typen von Stufen darstellen. Im Prinzip muss unterschieden werden (*i*) ob die Oberfläche von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$ (a,b,c,d in Abb. 4.19 auf S. 90) oder $\text{KFe}(\text{OH})_4$ (e,f,g,h) Teilschicht terminiert ist, (*ii*) ob die Terrasse von $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{K}(\text{OH})_2$ Reihen (a,c,e,h) oder $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (b,d,f,g) begrenzt ist, und (*iii*) ob die Oberfläche sozusagen nach „oben“ (a,d,e,g) oder nach „unten“ (b,c,f,h) in die $[42\bar{1}]$ Richtung fortschreitet. Abhängig davon welche Teilschicht die Oberfläche terminiert, welche Atomreihen die Stufe bilden, und ob *step up* oder *step down* Geometrie vorliegt, können acht verschiedene Typen von Stufen mit unterschiedlichen Energien unterschieden werden (Abb. 4.19 auf S. 90).

Tabelle 4.1: Energien der $[12\bar{1}]$, $[100]$, und $[42\bar{1}]$ ($[\bar{2}2\bar{1}]$) Stufenrichtungen auf (012) Oberfläche von K-Jarosit. Die Werte in der Spalte „unrelaxiert“ sind nach dem Vergleich der Energien für eine unrelaxierte Stufe mit der Energie für eine unrelaxierte Oberfläche berechnet worden (s. Kapitel *Ergebnisse*). Im relaxierten Fall wurden die Energien einer flachen und einer terrasierten Oberfläche verglichen, während die zwei obersten Schichten relaxiert und das darunterliegende Substrat nicht relaxiert waren.

Stufe Richtung	unrelaxiert [eV/Å]	relaxiert [eV/Å]	Abb.
$[12\bar{1}]$	1.56	0.86	4.16
$[100]$	1.51	1.01	4.17
$[42\bar{1}]$ $[\bar{2}2\bar{1}]$	1.16	0.66	4.18

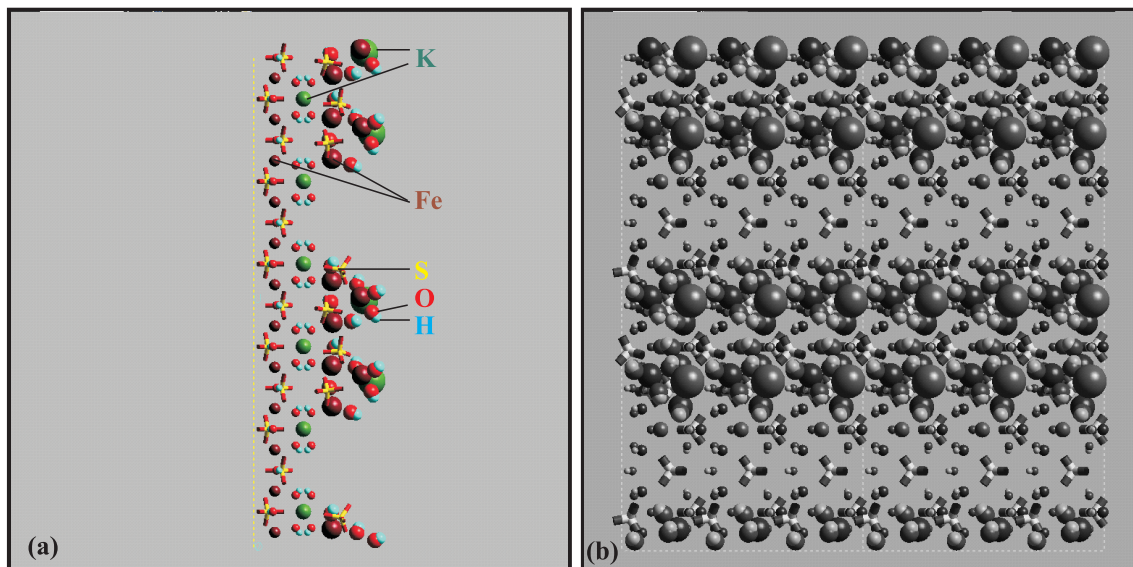


Abbildung 4.16: K-Jarosit (012) Rhomboederfläche, Stufenrichtung $[12\bar{1}]$. Seitenansicht (a) bzw. Aufsicht (b).

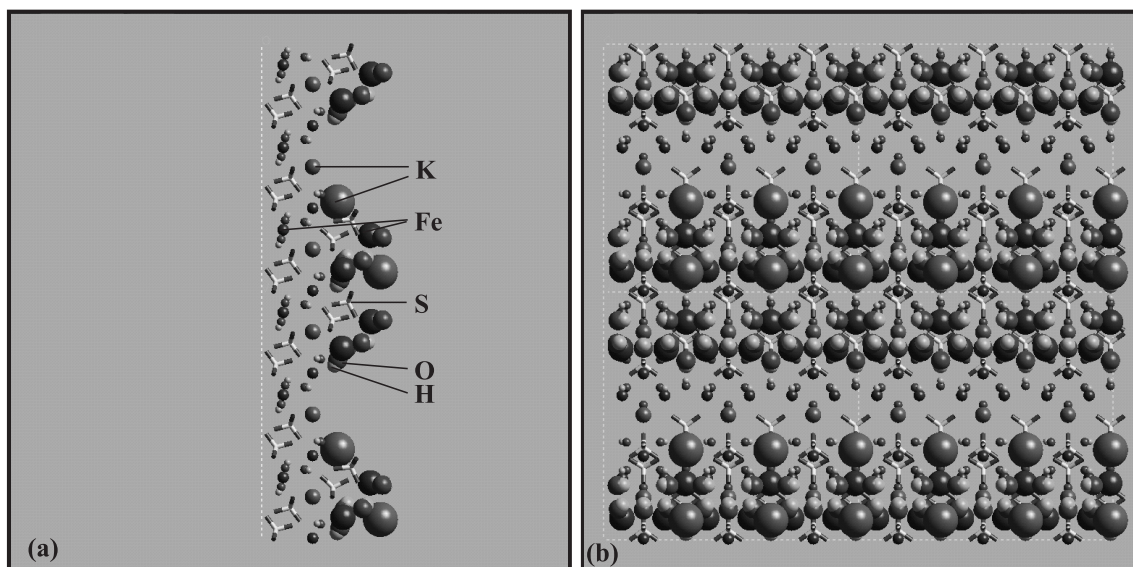


Abbildung 4.17: K-Jarosit (012) Rhomboederfläche, Stufenrichtung $[100]$. Seitenansicht (a) bzw. Aufsicht (b).

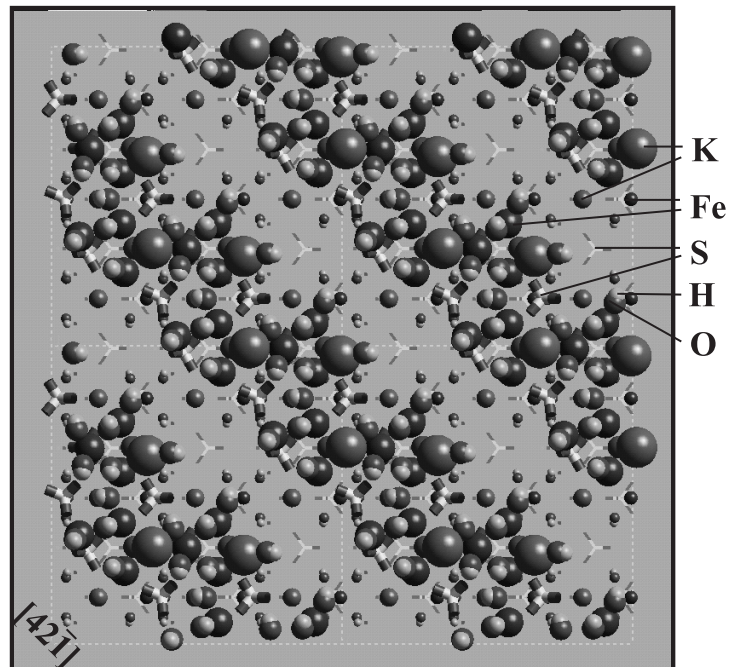


Abbildung 4.18: K-Jarosit (012) Rhomboederfläche, Aufsicht. Stufenrichtung $[42\bar{1}]$.

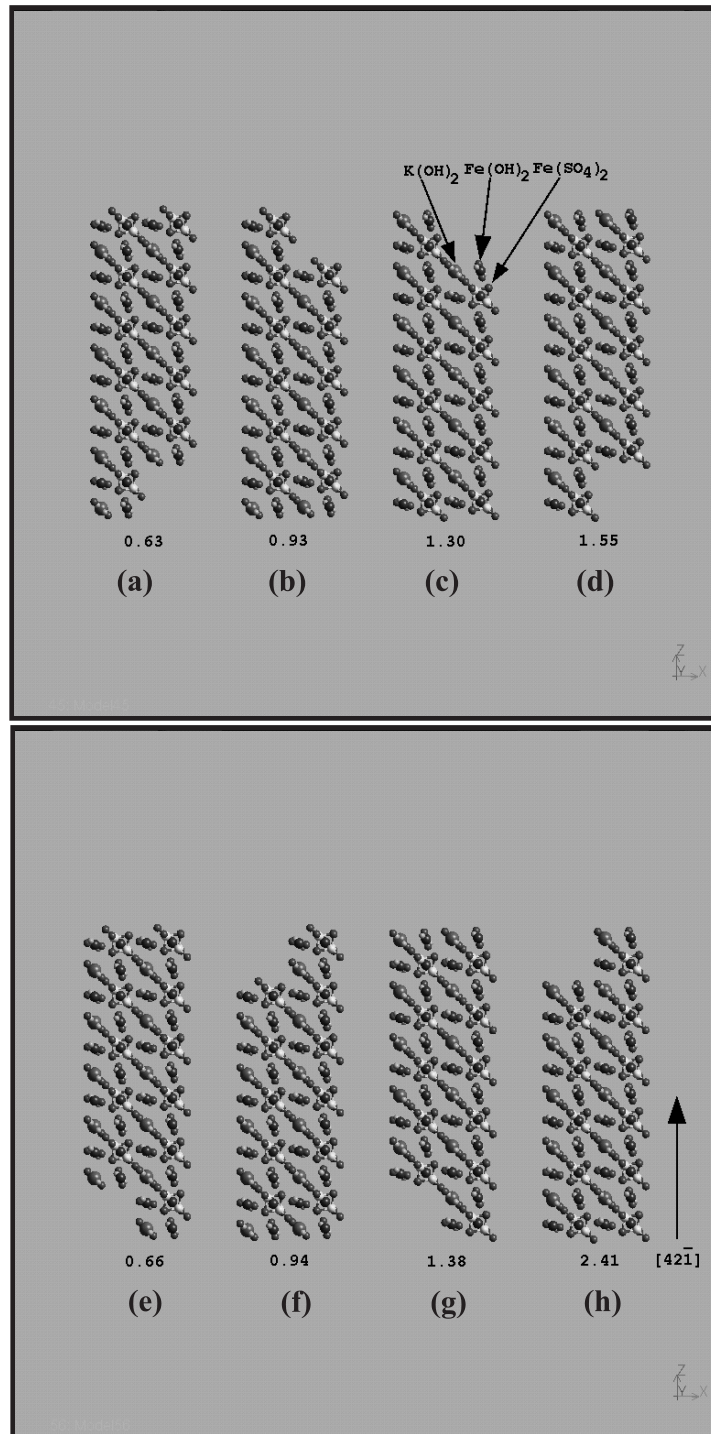


Abbildung 4.19: Stufenmodell für die $[42\bar{1}]$ Stufe auf der (012) Jarositfläche. **a, b, c, d**: Terminierung durch $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$; **e, f, g, h**: $\text{KFe}(\text{OH})_4$; **a, c, e, h**: Begrenzung der Terrassen durch $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{K}(\text{OH})_2$ -Reihen; **b, d, f, g**: $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ -Reihen; **a, d, e, g**: Fortschreiten der Stufe in die $[42\bar{1}]$ Richtung sozusagen „nach oben“; **b, c, f, h**: „nach unten“. Die Stufenenergien sind für jede mögliche Stufe in $\text{eV}/\text{\AA}$ aufgelistet.

Planimetrische Simulation der Form einer Jarosit-Wachstumsspirale auf der (012)-Fläche durch Konstruktion von Parabeln

Zusätzlich zu der Modellierung der Oberflächenterminierung konnte die Form der Wachstumsspiralen auf den (012)-Flächen rein geometrisch simuliert werden. In Zusammenarbeit mit Herrn Nikola Gasharov wurde das Computerprogramm *pspiral* geschrieben, das aufgrund planimetrischer Konstruktion die Form der Spirale in der Ebene berechnet, wie sie in Abb. 4.14 auf S. 84 beschrieben wird. Es wurde festgestellt, dass die verschiedenen Teile der Spirale sehr gut mit der Form einer Parabel beschrieben werden können. Die Konstruktion erfolgt nach dem Theorem, das besagt, dass in einem Dreieck ABC nur eine Parabel k existiert, die den Schenkel AC in A und den Schenkel BC in B berührt (Abb. 4.20 auf S. 91). Ist M die Mitte des Schenkels AC , N die des Schenkels BC und P die Mitte der Strecke MN , so berührt die Parabel k MN im Punkt P . Weitere Punkte für die Konstruktion der Parabel k können durch eine ähnliche Betrachtung der Dreiecke APM und BPN entnommen werden usw.

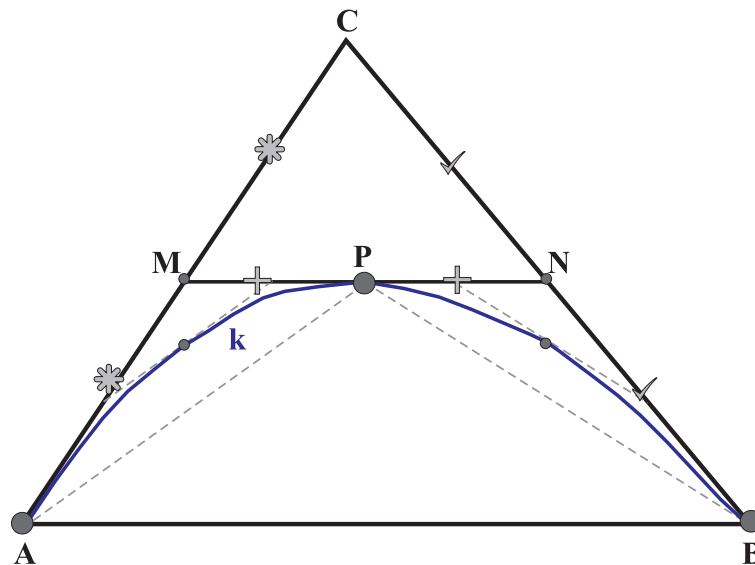


Abbildung 4.20: Parabelkonstruktion einer Spirale in einem vorgegebenen Dreieck.

Beim Anwenden des oben beschriebenen Theorems und aufgrund der für die Wachstumsspiralen auf (012)-Jarositflächen charakteristischen Winkelabmessungen wird die Form der Jarosit-Wachstumsspirale auf der (012)-Fläche folgendermaßen konstruiert (Abb. 4.21 auf S. 93):

(i) ABE ist ein Dreieck mit den Winkeln $\angle EAB = 45^\circ$, $\angle ABE = 60^\circ$, $\angle AEB$

= 75° . Der Punkt O liegt auf AE und BO halbiert den Winkel $\angle ABE$ an der Spitze B , so dass sich dort zwei Winkel = 30° ergeben ($\angle ABO$ und $\angle OBE$). Punkt B wird an der Geraden AE durch Spiegelung in Punkt D überführt. Der Punkt F liegt auf AD , so dass OF senkrecht auf AD steht. Dadurch erhielt man das Viereck (Deltoid) $ABED$.

(ii) Es werden weitere solche Deltoide $A_n B_n E_n D_n$, $n = 2, 3, \text{etc.}$ konstruiert, wobei $O\bar{A}_2 = 2 \cdot \bar{O}A$, $O\bar{B}_2 = 2 \cdot \bar{O}B$, $O\bar{E}_2 = 2 \cdot \bar{O}E$, $O\bar{D}_2 = 2 \cdot \bar{O}D$ usw. ist.

(iii) Der erste Teil der Spirale wird so konstruiert, dass OF und FD die Tangenten der Parabel sind, die senkrecht zueinander stehen und sich im Punkt F schneiden. Diese Parabel berührt OF im Punkt O und FD im Punkt D .

(iv) Das zweite Segment der Spirale wird durch Konstruktion der in DEB beschriebenen Parabel erhalten. Die Parabel berührt BE in B und DE in D . Die beiden Punkte B und D liegen symmetrisch zur AE . Die Symmetrieachse AE ist Parabelachse für alle $B_n D_n$ -Parabeln.

(v) Weiter wird das Segment der Parabel, die die Strecke BA in B und $A_2 D_2$ in D_2 berührt, konstruiert.

(vi) Der nächste Teil der Spirale ist das Segment der Parabel, die die Strecke $D_2 E_2$ in D_2 und $B_2 E_2$ in B_2 berührt.

Analog zu diesen Konstruktionen werden auch die weiteren Parabeln, entsprechend mit Koeffizienten 3, 4 usw. ($n, n+1$), konstruiert (Abb. 4.21 auf S. 93).

Eine Ähnlichkeit zwischen der experimentell abgebildeten Form der Wachstums spiralen auf (012)-Jarositflächen und der planimetrisch simulierten Form ist offensichtlich (Abb. 4.22 auf S. 93). Für die Simulation wurden lediglich die Winkel zwischen $[4\bar{2}\bar{1}]$ und $[2\bar{2}\bar{1}]$, und zwischen $[2\bar{2}\bar{1}]$ und $[\bar{4}\bar{2}\bar{1}]$ nicht als ca. 91.5° bzw. ca. 88.5° , sondern als 90° , genommen. Es ist auf den ersten Blick zu erkennen, dass die für die Simulation der Spiralenform konstruierten Tangenten, in der Realität mit wichtigen Strukturrichtungen überein stimmen. Die Parabelsegmente $A_n B_n$ bzw. $A_n D_n$ liegen exakt in der Richtung der stabilsten Stufen $[4\bar{2}\bar{1}]$ und $[2\bar{2}\bar{1}]$, die gleichzeitig die Kanten einer (012)-Rhomboiderfläche zu einer anderen Rhomboiderfläche bilden (Tabelle 4.1 auf S. 87 und Abb. 4.23 auf S. 94). Die beiden anderen Parabel-Tangenten $E_n B_n$ und $E_n D_n$ ebenso die Geraden $O B_n$ und $O D_n$, die die Spiralumkehrpunkte verbinden, stimmen mit der $[8\bar{2}\bar{1}]$ -Richtung überein. Für diese Richtung muss die Stufenenergie noch ermittelt werden.

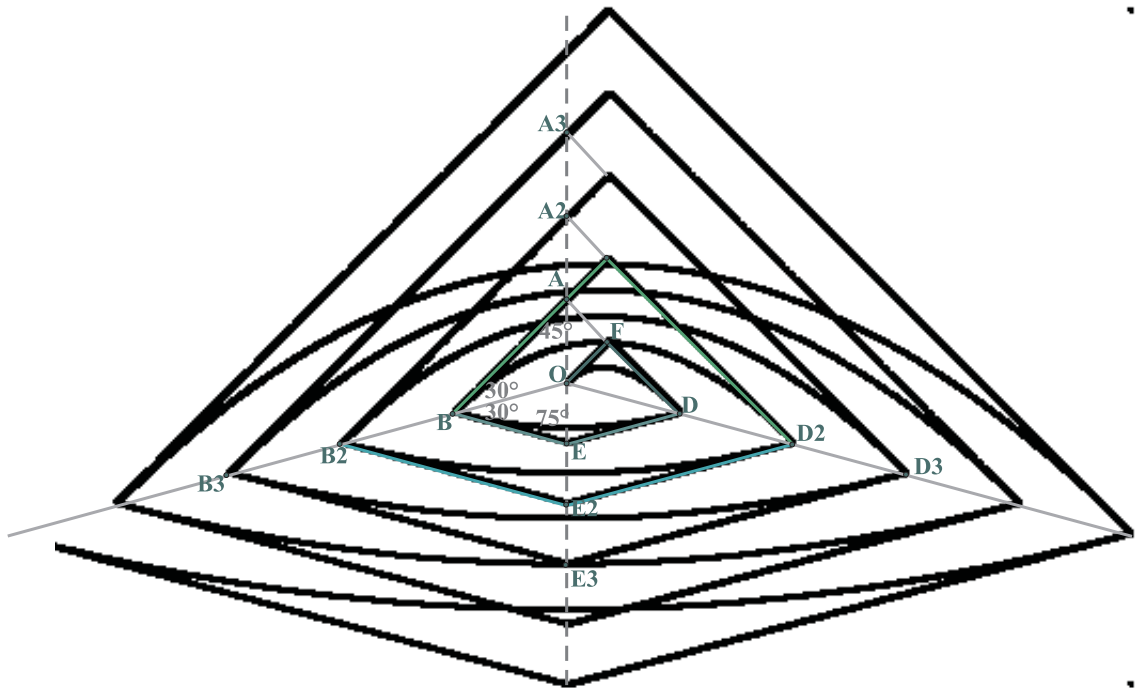


Abbildung 4.21: Planimetrische Simulation der Form einer Jarosit-Wachstumsspirale auf der (012)-Fläche durch Konstruktion von Parabeln mit Hilfe des Computerprogramms *pspiral*.

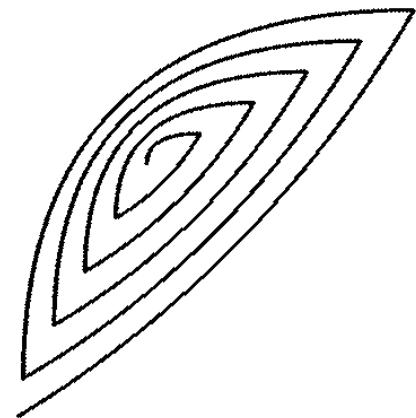
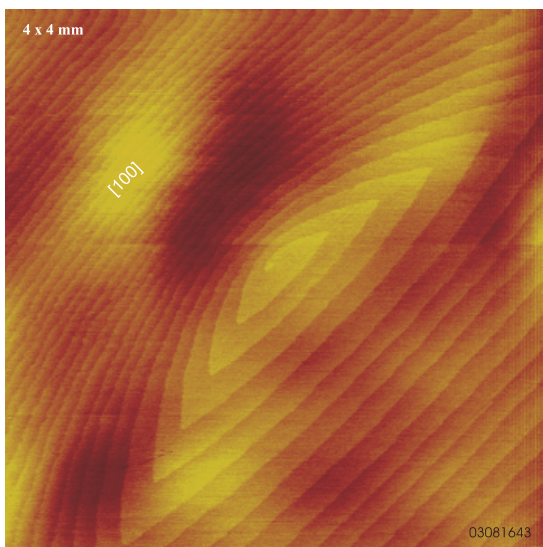


Abbildung 4.22: AFM-Abbildung der Topographie einer (012)-Jarositoberfläche: Typische Wachstumsspirale (links). Berechnete Spirale nach der Parabelkonstruktion mit dem Computerprogramm *pspiral* (rechts).

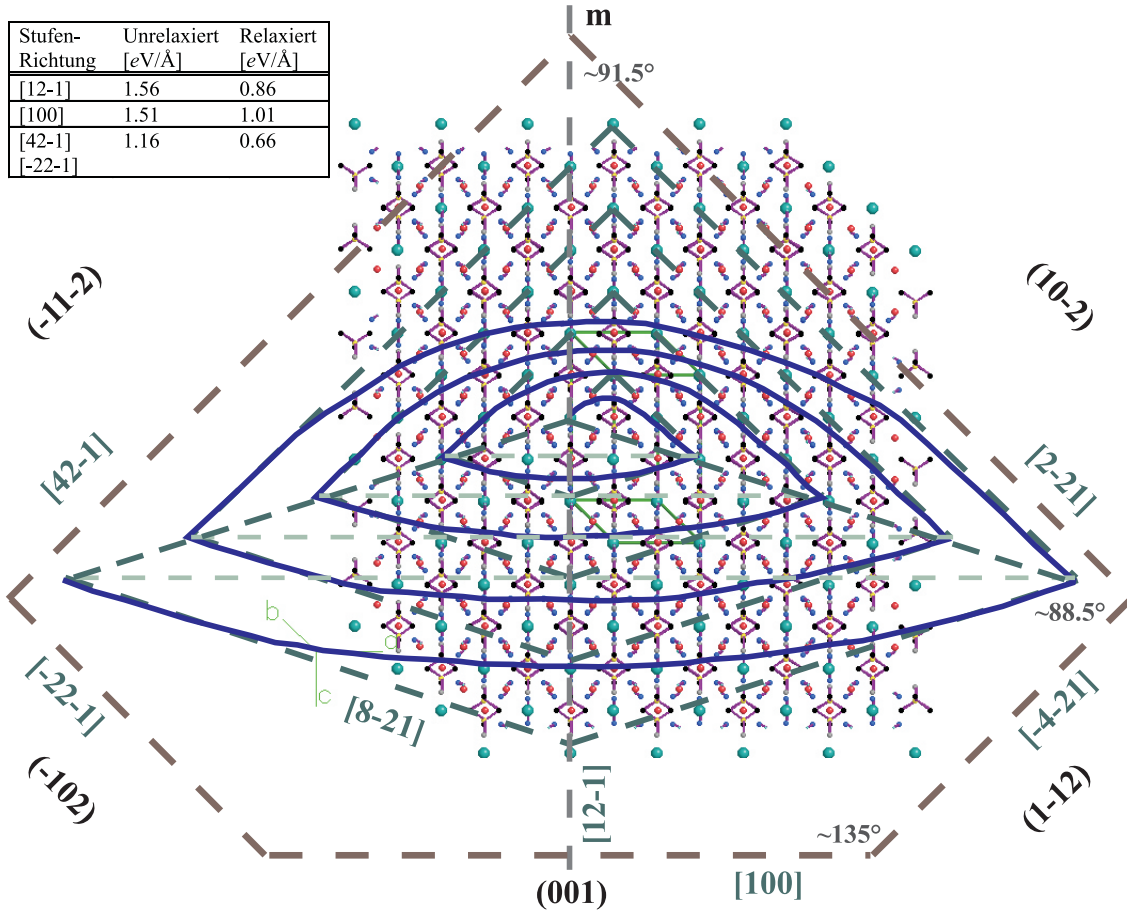


Abbildung 4.23: Blick auf die (012)-Jarositfläche (Schematische Darstellung). Für den Bezug auf die möglichen Stufenrichtungen ist die Jarositstruktur gezeichnet (K (blau), Fe (rot), S (gelb), O_1 (grau), O_2 (schwarz), O_{OH} (dunkelblau)). Die Konturen einer (012)-Rhomboederfläche sind in braun angezeigt. Die Indizes der benachbarten Flächen sind in Klammern angegeben, z.B. (001). Dunkelgrün sind Stufenrichtungen angezeigt, die gleichzeitig auch Tangenten der Parabeln sind, die die Spiralsegmente zusammensetzen. Dunkelblau ist eine Spirale dargestellt. Man sollte beachten, dass die Anpassung der Spirale und deren Tangenten an die Jarositstruktur nur rein schematisch ist. Die realen Stufenabstände sind nicht berücksichtigt worden. Es geht nur um Richtungen und nicht um absolute Abstände.

4.4 Aquatische Reaktionen

4.4.1 Feldbeobachtungen

Hinweise auf eine Reaktion von Jarositen in wässriger Umgebung, die zu ihrer Auflösung führen können, stammen aus Beobachtungen im sauren Restsee des ehemaligen Tagebaus Plessa in der Lausitz. Dort wurden in den Seesedimenten bei pH-Werten > 3 neben Jarosit $((K, H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6)$, Goethit $(FeOOH)$, seltener auch Schwertmannit $(Fe_{16}O_{16}(OH)_{12}(SO_4)_2)$ nachgewiesen: Ein möglicher Hinweis auf die Auflösung von Jarosit. Wenn solche Reaktionen in größerem Umfang stattfinden, kommt es zu einem zusätzlichen Versauerungsschub in den ohnehin schon stark mit Säure belasteten Oberflächenwässern der Braunkohlentagebaue. Zudem besteht die Gefahr, dass im Jarosit fixierte anorganische Schadstoffe (in erster Linie Schwermetalle) freigesetzt werden.

Der Kontakt der Oberflächen von Jarositen in Kippen und Seesedimenten, Oxidationszonen, Monodeponien usw. mit unterschiedlichen Wässern (Sickerwasser, oberflächennahes Grundwasser, Seewasser und Porenlösungen) wird zu einem bestimmenden Faktor für die Gehalte an Sulfat und anorganischen Schadstoffen in den Wässern. Hydrolyseexperimente am Kippensubstrat z.B. erschweren aber durch die Überlagerung von aquatischen Reaktionen mit weiteren Mineralphasen (z.B. Tonminerale) die spezifische Aufklärung des Verhaltens der Jarosite.

Aus diesem Grund wurden synthetische Proben bevorzugt. Da die synthetischen H_3O^- , Na^- und Cr^{3+} -haltigen Jarosite ebenfalls zu klein für AFM Untersuchungen vorlagen, wurden zusätzlich Bulk-Hydrolyse Experimente zur Ermittlung des Einflusses unterschiedlicher Ionen auf das Hydrolyseverhalten der Jarosite durchgeführt.

4.4.2 Aquatische Reaktionen ohne äußere pH-Beeinflussung

Die Versuche der freien pH-Entwicklung wurden zunächst gewählt, um einen Einfluss zusätzlicher Ionen in der Lösung auf die Reaktionsabläufe, wie in pH-stat-Titrations, zu vermeiden. Bei den Interpretationen muss berücksichtigt werden, dass sich abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Jarosite unterschiedliche pH-Werte einstellen. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass die Freisetzung von Na^- und K^- den pH-Wert nicht oder nur unwesentlich beein-

flusst. Hier ist die Bildung von Eisen-Oxyhydroxiden der hauptsächlich protonenfreisetzende Prozess. Im Fall des H_3O -Jarosits werden zusätzlich Protonen aus dem A-Platz geliefert.

Die Untersuchungen zur Hydrolyse von synthetischem H_3O -, Na-, K- und $\text{K}(\text{Fe,Cr})$ -Jarosit, zeigten im Bereich der Untersättigung bei $\text{pH} > 3$, 20°C in der genannten Reihenfolge eine Abnahme des freigesetzten Sulfats (Tabelle 3.2 auf S. 46 und Abb. 3.8 auf S. 47). Diese Beobachtung korreliert mit den Farbunterschieden zwischen Edukten und Produkten: Je höher der Gehalt an gelöstem Sulfat, desto intensiver ist eine durch Oberflächenbeläge hervorgerufene Rot-braun-Färbung (Abb. 4.24 auf S. 96). Geringe Sulfatfreisetzung und die unverändert gelb-grüne Farbe des $\text{K}(\text{Fe,Cr})$ -Jarosits demonstrieren erhöhte Stabilität gegenüber Lösungsangriff. Als Produkte der aquatischen Reaktionen mit höheren Einwagen in vergleichbaren Versuchen ohne äußere pH-Beeinflussung ($\text{pH} > 3$) treten Eisen(III)-Oxyhydroxide auf, die als feinkristalliner Goethit identifiziert werden konnten. Diese Folgephasen können, wie im Falle des Cr^{3+} -haltigen Jarosits, als Senke für im Jarosit enthaltene Schadstoffe wirken.

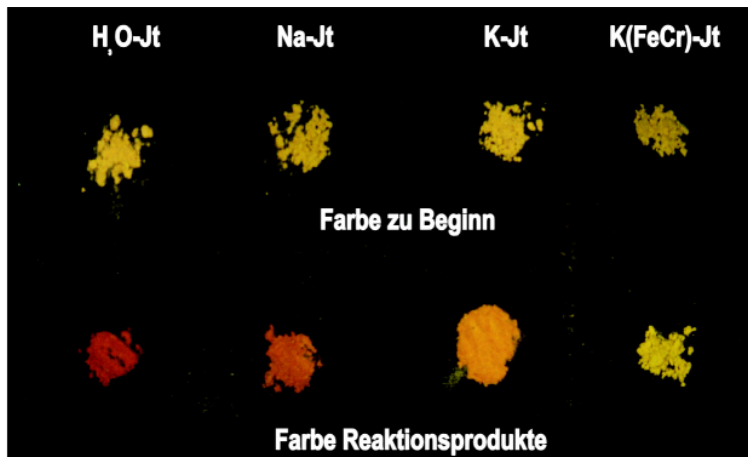


Abbildung 4.24: Vergleich der Farben von H_3O -, Na-, K- und $\text{K}(\text{Fe,Cr})$ -Jarositen vor und nach der 7-tägigen Schüttelbehandlung mit deionisiertem Wasser.

Die Versuche zeigen einen enormen Einfluss des Lösungsverhaltens der Jarosite von ihrer chemischen Zusammensetzung. Cr^{3+} auf dem Fe-Platz verlangsamt erheblich die Auflösung (s. Tabelle 3.2 auf S. 46). Der Einbau von Cr^{3+} führt in diesem Fall zu einer Stabilisierung der Struktur des Jarosits gegenüber Angriff wässriger Lösungen bei pH-Werten > 3 . Diese Aussage ist aber nicht verallge-

meinerbar für alle Fremdionen auf den unterschiedlichen Polyederplätzen. Die Beziehung Kristallstruktur \Leftrightarrow Auflösungsverhalten ist sehr komplex. Der Grund für eine de- oder stabilisierende Wirkung kann stark von dem Bindungsabstand des Zentralatoms zu den ihn umgebenden O oder OH abhängig sein. Je kürzer der Abstand Zentralatom-Ligand, desto stärker ist im Allgemeinen seine Bindung. Für die unterschiedlichen sp-Elemente ist vor allem das Ionenpotential $\frac{Z}{r}$ entscheidend, wobei für die erste Reihe der Übergangsmetalle die Anzahl der *d*-Elektronen eine wichtige Rolle spielt.

Angenommen dass die Unterschiede in der Auflösungskinetik von Jarositen, die sich lediglich in ihren A-Kationen unterscheiden, vom Ionenradius bzw. Ionenpotential $\frac{Z}{r}$ des großen Kations abhängig sind, wird für ein größeres Ionenpotential eine langsamere Auflösungskinetik erwartet (Tabelle 4.4.2 auf S. 97). Der „Wirkungsradius“ von einem H₃O-Ion in 6-er Koordination wird von Pentinghaus (1980) für H₃O-Feldspäte als etwas größer als der für K abgeschätzt. Das bedeutet ein kleineres Ionenpotential und dadurch eine erhöhte Auflösungskinetik für H₃O-Jarosit im Vergleich zu Na- und K-Jarosit, wie in den Versuchen ohne äußere pH-Beeinflussung beobachtet wurde.

Tabelle 4.2: Vergleich zwischen den Ionenpotentialen als $\frac{Z}{r}$ von Na und K.

A-Kation	Ionen Radius [Å]	Z	$\frac{Z}{r}$
Na	1.39*	11	7.91
K	1.64*	19	11.59

* für 12-er Koordination (Liebau (1985))

4.4.3 Flächenspezifische aquatische Reaktionen: Rasterkraftmikroskopische (AFM) Untersuchungen

In situ-oberflächenanalytische Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop sind mineral- und oberflächenspezifisch zur Aufklärung von Auflösemechanismen einsetzbar und wurden hier an Kristallen K-reicher Jarosite aus niedrigthermalen Synthesen durchgeführt, die mit bis zu 80 μm Kantenlänge den nur maximal 1-2 μm großen Kristallen aus den Kippen zunächst vorzuziehen sind. Sie entsprechen einander sowohl in ihrer chemischen Zusammensetzung als auch in ihrer Kristalltracht, und damit ist eine Voraussetzung für die Übertragung der Daten erfüllt. Im Folgenden werden die Auflösungsmechanismen von Jarosit am Beispiel einer *in situ*-Auflösungssequenz an einer Rhomboederfläche dargestellt (Probe Ja150_K16). Allgemein gültig für die untersuchten Jarosite ist, dass Auflösung stattfindet, wenn der pH-Wert angehoben wird ($\text{pH} > 3, 3.5$).

Wie im Kapitel *Ergebnisse* schon erwähnt, sind bei den Hydrolyseversuchen mit deionisiertem Wasser deutlich Beläge erkennbar. Zudem erschweren sie eine Abbildung im Kontakt-Modus und verschlechtern die Bildqualität, indem einzelne Partikel während des zeilenweisen Abtastvorganges hin- und her geschoben werden (Abb. 3.10b auf S. 49). Bei den Belägen handelt es sich sehr wahrscheinlich um Fe(III)-Oxyhydroxide. Im Vergleich dazu ist die belagfreie Oberfläche nach der Synthese durch eine deutlich sichtbare Wachstumsspirale gekennzeichnet (Abb. 3.10a auf S. 49). Die Beläge sind sehr weich. Es ist dennoch zu erwarten, dass sie die weiteren Auflösungsreaktionen auf den Oberflächen nicht unerheblich beeinflussen. Prozesse im Zusammenhang mit den Wachstumsstufen sind nun *in situ* nicht mehr untersuchbar. Um erneut eine Beobachtung der Veränderungen der Wachstumsstufen (Spiralen) zu ermöglichen muss die „störende“ Belagbildung (Abb. 3.10b auf S. 49 und 3.11a auf S. 50) zurückgedrängt werden. Aus diesem Grund wurde als Komplettierungsmittel EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure, Na-Salz) zugegeben. Um im leicht sauren pH-Bereich zu bleiben, wurde in HCl-Lösung gearbeitet. Nach kurzer Verweilzeit in HCl/EDTA-Lösung können die Oberflächen wieder klar sichtbar abgebildet werden. Die Veränderungen an den Stufenkanten treten deutlicher hervor und intensivieren sich mit fortschreitender Einwirkdauer (Abb. 3.11b auf S. 50). Besonders ausgeprägt ist die Welligkeit auf der Seite der Spirale mit hoher Stufendichte (Bereich A). Der Verlauf der

Stufenkanten an den Umkehrpunkten (Bereich B,D) wird zick-zack-förmig (Abb. 3.11b auf S. 50).

Um den Effekt von chlorid- und auch sulfatfreien wässrigen Lösungen auf Jarositoberflächen zu untersuchen, wurde deionisiertes H₂O mit EDTA versetzt. In der Bildsequenz (Abb. 4.25 auf S. 101) kann man erkennen, dass hier die Bildung von Lochkeimen zur Abtragung monoatomarer Terrassenflächen führt. Diese Reaktion stellt unter den eingestellten Bedingungen den dominierenden Auflösemechanismus für die (012)-Flächen dar. Wachstumsstufen ziehen sich hier nicht lateral zurück, wie häufig bei der Auflösung von Mineralen beobachtet, sondern werden flächenhaft abgebaut. Besonders starke Auflösung findet im Bereich des Austritts der Schraubenversetzung statt. Es entsteht mit fortlaufender Einwirkung des Lösungsmittels eine tiefe, im Gegensatz zu den Lochkeimen, aus mehreren atomaren Stufen bestehende Ätzgrube (Abb. 4.26 auf S. 102 und 4.27 auf S. 102). Der Mechanismus ihres Entstehens ist die Umkehrung des Spiralwachstums. Schraubenversetzungen sind Fehlstellen in einem Kristall und daher weniger stabil als die defektfreien Terrassen der Spiralen. Solche Ätzgruben tragen aber nur unwesentlich zur Menge an aufgelösten Volumen bei, da die Dichte der Schraubenversetzungen sehr gering ist, zum Teil nur wenige (1-5) Schraubenversetzungen pro Rhomboederfläche (ca. 50 x 50 μm).

Weder in sauren Lösungen (HCl, H₂SO₄, pH 2-4), in H₂O, pH 5.5 noch in alkalischen Medien (KOH, Na₂-EDTA, pH 6-10) wird Wanderung von Wachstumsstufen während der Auflösung beobachtet. (012)-K-Jarositflächen lösen sich durch einen „layer-by-layer“ Mechanismus mit unterschiedlicher Kinetik je nach Lösungszusammensetzung und pH-Wert auf. Auch für die (001)-Flächen gibt es Hinweise auf einen solchen Auflösemechanismus. Eine genaue Bestimmung der Unterschiede in der Auflösekinetik beider Flächen steht noch aus.

Die beobachteten aquatischen Reaktionen sind in der Tabelle 4.3 auf S. 100 zusammengefasst und zeigen die Einflüsse unterschiedlicher Lösungen für das Auflösungsverhalten der verschiedenen Bereiche der Mikrotopographie der die (012)-Rhomboederflächen gestaltenden Wachstumsspiralen: Bereiche mit hoher und niedriger Stufendichte, Umkehrpunkte der Stufenkanten und Austrittspunkt der Schraubenversetzung.

Rasterkraftmikroskopische *in situ*-Messungen in wässriger Lösung zur Auflösung des Jarosits zeigen auf molekularer Ebene, dass die Mechanismen und die Kine-

Tabelle 4.3: Zusammenstellung der auf den (012)-Rhomboiderflächen K-reicher Jarosite beobachteten aquatische Reaktionen und Auflösungsmechanismen im Kontakt mit unterschiedlichen wässrigen Lösungen.

Versuchsbedingungen	Bereich A	Bereich E	Bereich B,D	Bereich O
Nach der Synthese	atomare Stufen		scharfe Umkehrpunkte	Austrittspunkt einer Schraubenversetzung
	höhere Stufendichte (=schmale Terrassen)	geringere Stufendichte (=breite Terrassen)		
H ₂ O pH=5.5	Stufenkanten werden wellig; Bildung von geradlinigen Rillen \perp zur m ($\parallel[100]$)	Stufenkanten werden nur schwach wellig; Bildung von geradlinigen Rillen \perp zur m ($\parallel[100]$)	Bildung von zick-zackförmig verlaufenden Stufenkanten an den Umkehrpunkten	keine signifikanten Veränderungen
	Bildung von Fe(III)-Oxyhydroxid-Belägen, mögliche Beeinflussung (Verlangsamung) der Auflösung Die Oberfläche wird 'weicher' (sichtbare Rasterfelder auch bei niedrigen Auflagekräften); Anfang der Zerstörung der Oberfläche durch flächenhafte Abtragung der obersten Lagen			
HCL+EDTA pH = 4	Intensivierung der „Wellen“	keine signifikanten Veränderungen		
	Beläge werden weniger. Weitere Zerstörung der Oberfläche durch flächenhafte Abtragung der obersten Schichten.			
H ₂ O+EDTA pH = 8	Abbau von Terrassen durch Lochkeimbildung, Verschwinden der oberliegenden Monolagen, dann erneute Lochkeimbildung und Abbau der nächsten Monolage; zusätzlich Bildung von tieferen Ätzgruben		Bildung einer tiefen Ätzgrube am Austrittspunkt der Versetzung	
	klare Oberfläche, keine Beläge			
allgemeingültig:	Unter keinen Versuchsbedingungen wurde Stufenrückzug und laterale Verschiebung von Terrassen beobachtet.			

Die Kinetik seiner Auflösung von der Speziation des Eisens in der wässrigen Phase beeinflusst werden. Ohne Komplexbildung bilden sich Beläge, vermutlich aus Eisen(III)-Oxyhydroxiden, die eine weitere Auflösung verlangsamen können. Komplexbildung bewirkt einen direkten Angriff des Lösungsmittels und den vertikalen Abbau von Wachstumsterrassen, Gasharova et al. (1999). Enthaltene Kippenwässer chemische Komponenten, die eine Fe-Komplexbildung ermöglichen (z.B. Huminsäuren), so ist der genannte Mechanismus wahrscheinlich, fehlen Fe-komplexbildende Stoffe, ist eine durch Oberflächenbelagbildung verlangsamte Kinetik der Jarosithydrolyse denkbar.

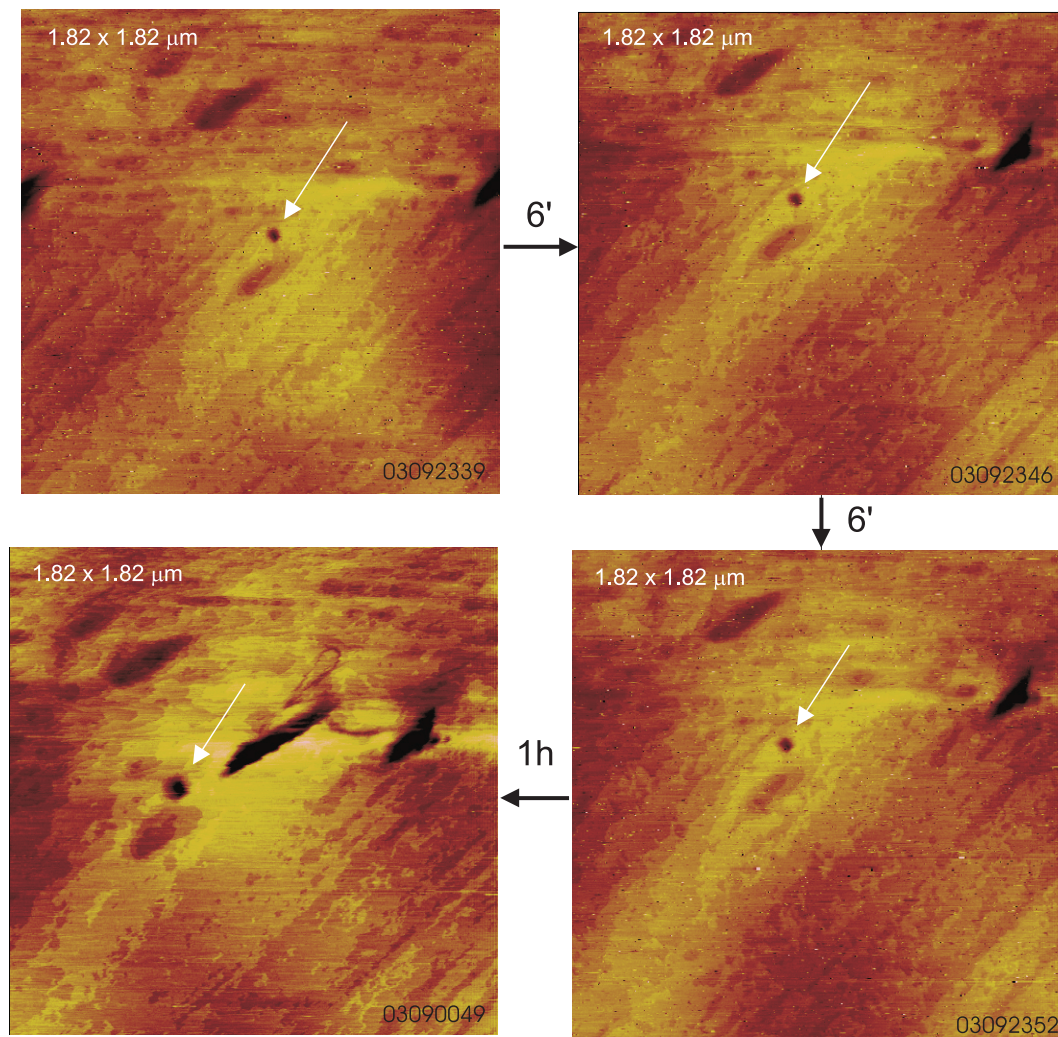


Abbildung 4.25: Auflösungssequenz innerhalb von ca. 2h 15min derselben (012)-Rhomboidfläche wie in. Abb. 3.10, 3.11 und 4.26 (Probe JA150_K16), hier in Na₂-EDTA-Lösung, pH 8. Der weiße Pfeil in den Abbildungen deutet auf den Austrittspunkt der Schraubenversetzung, d.h. auf das Zentrum des Spiralhügels hin. Bildung von Lochkeimen als dominierender Prozess der Flächenabtragung. Anfang der Sequenz nach 1h H₂O, pH 5.5; 5h HCl + EDTA, pH 4 und 1h H₂O + 0.1m EDTA, pH 8.

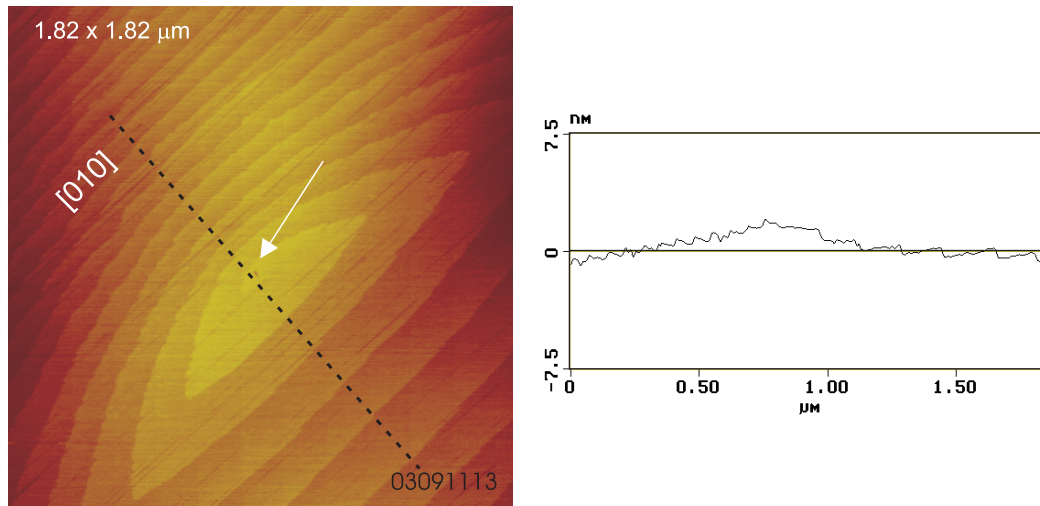


Abbildung 4.26: (012)-Fläche eines K-Jarosites (JA150_K16) nach der Synthese mit einem Schnitt durch den Spiralhügel, im Zentrum Schraubenversetzung (Stufenhöhe ca. 5 \AA). Messung an Luft.

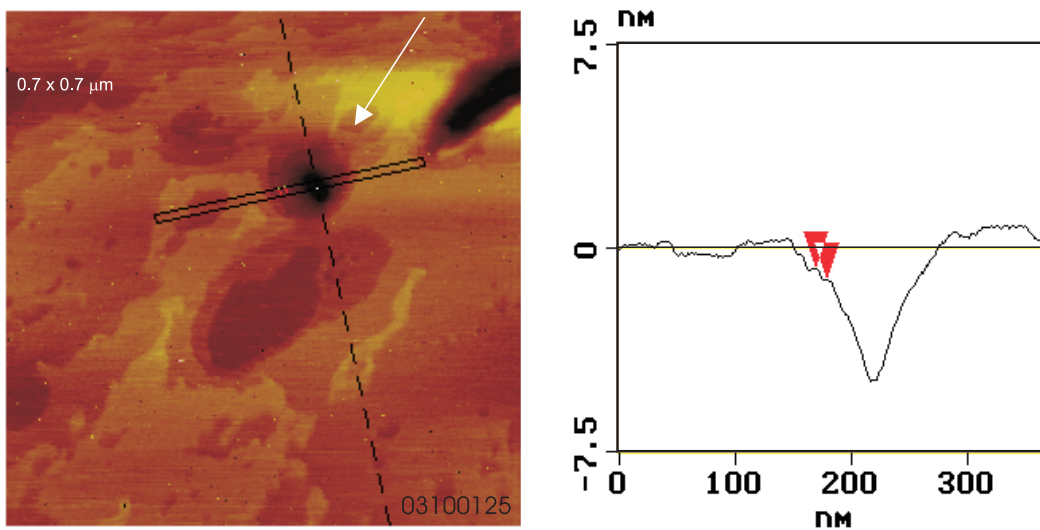


Abbildung 4.27: An der Stelle des ehemaligen Spiralhügels entsteht eine tiefe aus mehreren atomaren Stufen bestehende Ätzgrube (s. auch Abb. 4.25 auf S. 101). Zum Vergleich s. Abb. 4.26.

Messung und Berechnung von kinetischen Daten

Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Ionen in einer Lösung und Spezies, die die Terminierung einer Bulk-Kristall-Struktur repräsentieren sind kritisch für die Reaktivität an den fest-flüssig Phasengrenzen. Zwei wichtige Betrachtungen, die mit Prozessen an Oberflächen zu tun haben, sind die Mechanismen und die Raten der Reaktionen. Der Mechanismus stellt die Schritte dar, in denen Reaktionsprozesse ablaufen. Die Reaktionsrate wird durch den langsamsten Schritt bestimmt.

(i) Sollten z.B. SO_4 und K bevorzugt (schneller) in die Lösung gehen, bleibt das Entfernen des Fe der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Auflösung von Jarosit. Eine sehr wichtige Rolle spielt dabei die Speziation des Fe in der Lösung, die von der Zusammensetzung der Lösung als auch pH-abhängig ist. (ii) Vergleicht man $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ mit $\text{K}(\text{Fe}, \text{Cr})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, die sich durch den Ersatz von Fe(III) durch Cr(III) unterscheiden, können wir annehmen, dass die Unterschiede im Auflöseverhalten (sowohl Mechanismen als auch Rate) auf diesen Ersatz und den daraus resultierenden Änderungen in der Kristallchemie und Struktur zurückzuführen sein werden. Ein wesentlicher Unterschied wird auch die Speziation des Cr(III) in der Lösung sein.

Die quantitative Bestimmung der Lösungsraten ist nicht trivial, erlaubt aber eine, in Abhängigkeit von der kristallographischen Richtung, von pH und Lösungszusammensetzung flächenspezifische Bestimmung der Auflösungskinetik. Es gibt kein allgemein gültiges Rezept für die Auswertung von Auflösungssequenzen aus rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen, da die Auswertung dem jeweiligen Auflösungsmechanismus angepasst werden muss. Ziel ist es, das aufgelöste Probenvolumen flächenbezogen als Funktion der Zeit zu bestimmen. In den letzten 15 Jahren, seit dem Erfinden des Rasterkraftmikroskops (Binnig et al. (1986)), bildet sich diese Methode mehr und mehr als Werkzeug für Untersuchungen von Oberflächen und oberflächenbezogenen Prozessen heraus. Die Anzahl an Literaturstellen, in den über Kristallwachstums- bzw. Auflösungsuntersuchungen an Mineraloberflächen berichtet wird, steigt rapide an. Es werden immer wieder Befunde gemacht, die vorherrschenden Theorien zum Teil widersprechen. Das Phänomen, dass sich Jarositflächen durch vertikalen Abbau der obersten Lagen (layer-by-layer dissolution) auflösen und nicht über lateralen Rückzug von Stufen, die energetisch günstigeren Stellen für eine Auflösung liefern sollten, kann noch nicht vollständig

verstanden und erklärt werden. Ein ähnliches Verhalten von Oberflächen eines Zeoliths (Heulandit) wurde 1996 als „unique dissolution pattern“ beschrieben Yamamoto (1996). Die Autoren vermuten die Existenz von Kanälen in der Zeolithstruktur als Grund für den beobachteten Auflösungsmechanismus. Auch in der Jarositstruktur gibt es in bestimmten Projektionen Kanäle und Reihen von gleichen Ionen oder Polyedern. Dementsprechend muss die Vorgehensweise für die Berechnung von kinetischen Daten dem spezifischen Auflösungsmechanismus angepasst oder entwickelt werden. Nach den umfangreichen Messungen an Jarositoberflächen in Flüssigkeiten, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden sind und nach Erfahrungsaustausch mit anderen Arbeitsgruppen auf dem Gebiet der Oberflächen, kann nun eine Vorgehensweise vorgeschlagen werden, bei der weitgehend Fehlerquellen vermieden werden: Die z-Piezospannung wird während des Auflösungsprozesses aufgezeichnet und die Drift anhand von inerten Referenzpunkten auf den Oberflächen korrigiert. Die Änderung der z-Piezospannung entspricht dem vertikalen Rückzug der Oberflächen. Im Folgenden werden die Probenvorbereitung und der Messvorgang kurz beschrieben. Der Jarosit wird direkt auf Quarz- oder einem stellenweise aufgerauten Glasplättchen synthetisiert. Heterogene Keimbildung der Jarositskristalle erfolgt bevorzugt an diesen Bereichen größerer Oberfläche. Dort ist dann auch die Haftung der Kristalle nach der Synthese ausreichend hoch für die Messungen im Rasterkraftmikroskop. Mit diesem Verfahren, das Synthese und Probenpräparation integriert, kann Probendrift bei *in situ*-Messung in Flüssigkeiten, die durch Änderung im Volumen des sonst verwendeten Klebstoffs verursacht wird, weitgehend verhindert werden. Das ist ein wesentlicher Schritt, um die Überlagerungen der Höhenänderung der Probenoberfläche durch Drift und Auflösung voneinander zu trennen. Die restliche Drift zusammen mit lateraler Drift kann rechnerisch anhand inerner Referenzpunkte auf der Oberfläche korrigiert werden. Die Vorgehensweise zur Messung der Auflösung gliedert sich in folgende Teilschritte:

- Geeignete Jarositflächen werden senkrecht zur Mikroskopachse durch ihr Reflexionsverhalten mit Hilfe der im Rasterkraftmikroskop integrierten Beobachtungseinheit im Aufsicht ausgewählt. Die Oberflächentopographie der ausgewählten Flächen wird durch rasterkraftmikroskopische Messungen an Luft dokumentiert.

- Anschließend werden im Rasterelektronenmikroskop inerte Referenzpunkte auf den relevanten Kristallflächen erzeugt (Abb. 4.28). Das Verfahren beruht darauf, dass in der Probenkammer von Elektronenmikroskopen oder auf den zu untersuchenden Probenoberflächen selbst Kontamination vorhanden ist, die unter Elektronenbeschuss zu Kontaminations„türmchen“ aggregiert.
- Nach der Relaxation des Dichtungsringes der Flüssigkeitszelle des Rasterkraftmikroskopes zur Verringerung lateraler Drift, wird die Probe neu einjustiert und die Messspitze positioniert.
- Zeitabhängig wird die Höhenänderung (Veränderung der z-Piezospannung) eines ausreichend groß gewählten Scannfeldes auf der ausgewählten Kristallfläche verfolgt. In unserem Fall ist die Scangröße durch die Ausdehnung der Kristallflächen begrenzt und beträgt ca. 10-20 μm^2 .
- Die Zeitabstände der Abbildung der Oberfläche müssen der Auflösungs geschwindigkeit angepasst werden (langsamere Auflösung \Rightarrow größere Zeitabstände, und umgekehrt).
- Zwischen den Abbildungen wird der Scanner zurückgezogen und der Scannvorgang unterbrochen, damit die Auflösung nicht durch permanentes Rastern beeinflusst wird.
- Zum Abschluss einer Messserie empfiehlt es sich, die vertikale Drift noch einmal in einer gesättigten Lösung zu überprüfen.

Zusammengefasst gilt es, folgende Fehlerquellen zu vermeiden oder zu verringern: Starten der Messung in einer Lösung, die mit den Oberflächen im thermodynamischen Gleichgewicht steht (gesättigte Lösung), um nicht durch Auflösévorgänge verursachte Veränderungen in der z-Position zu detektieren. Mögliche Artefakte, die eine Drift in der z-Richtung als Ursache haben können sind z.B. (i) Relaxation des Dichtungsringes, (ii) Beschädigung der Oberfläche während des Rasternvorgangs, (iii) Fluktuationen in der vertikalen Spitzenposition verursacht durch thermische Veränderungen oder Luftblasen, (iv) laterale Drift als Ursache für vertikale Drift durch Verschiebung des ursprünglich ausgewählten Messfeldes.

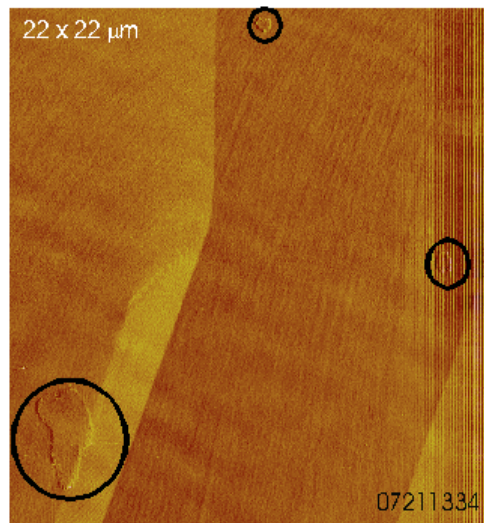


Abbildung 4.28: Beispiel für C-H-Referenztürmchen auf einer (012)-Jarositoberfläche.

Driftkorrektur: Laterale und vertikale Drift sollen mit dem im Institut für Nukleare Entsorgungstechnik des Forschungszentrums Karlsruhe für das Rasterkraftmikroskop eines anderen Herstellers entwickelten Software durchgeführt werden. Eine derartige Korrektur gewährleistet, dass Veränderungen der vertikalen Position der Oberfläche während der Wechselwirkung mit der Flüssigkeit immer von genau demselben Oberflächenbereich betrachtet werden.

Aber auch ohne den Einsatz einer Korrektur-Software sind nach Minimierung der lateralen Drift, erreichbar durch Verlängerung der Relaxation des Dichtungsringes und durch Bestimmung der nicht durch Auflösungsprozesse hervorgerufenen vertikalen Drift vor und nach den Messungen zur Auflösung, Lösungsraten in ihrer Größenordnung abschätzbar:

- Bestimmung der driftbedingten Änderung in der z-Piezo-Position, gemessen in gesättigter Referenzlösung (ΔZ_{drift}), z.B. aus Mittelwert von Messungen vor und nach den eigentlichen Messungen zur Auflösung.
- Bestimmung der totalen Änderung in der z-Piezo-Position in bestimmten Zeitintervallen (Auflösung und Drift, ΔZ_{meas}).
- Aus den driftbereinigten Werten läßt sich zeitabhängig die Änderung der auflösungsbezogenen z-Piezoposition $\Delta Z_{diss} = (\Delta Z_{meas} - \Delta Z_{drift})$ berechnen.

Auswertung: Berechnung von flächenbezogenen Lösungsraten

Lösungsraten R können berechnet werden, indem die aufgelösten Volumina mit Hilfe der Dichte und der Molmasse von Jarosit in die Anzahl der im Rasterfeld pro Zeiteinheit verschwundenen Mole Jarosit umgerechnet werden (modifiziert nach Jordan und Rammensee (1996)). Für die Lösungsrate R der aufgenommenen Bildsequenz ergibt sich somit der Zusammenhang:

$$R = \frac{V r}{M a^2 t} \quad (4.1)$$

mit M = Molmasse von Jarosit (ca. $500.987 \text{ g mol}^{-1}$ für K-Jarosit), ρ = Dichte von Jarosit (ca. 3.1 g cm^{-3}), a^2 = Rasterfeldfläche, t = Bildaufnahmedauer (R in $[\text{Mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$). Nach der oben beschriebenen Vorgehensweise gibt der berechnete ΔZ_{diss} -Wert die Höhenänderung pro Zeit, d.h. $V = \Delta Z_{diss} a^2$. Mit Gleichung (1) erhält man dann:

$$R = \frac{\Delta Z_{diss} a^2 \rho}{M a^2 t} \quad (4.2)$$

oder

$$R = \frac{\Delta Z_{diss} \rho}{M t} \quad (4.3)$$

Vorläufige Berechnungen ergeben qualitative Unterschiede in den Lösungsraten für synthetischen K-Jarosit als Funktion der Lösungsschemie:

$$R_{\text{H}_2\text{O}, \text{pH} 5.5} < R_{0.01\text{m EDTA}, \text{pH} 6} < R_{0.1\text{m EDTA}, \text{pH} 8.5}$$

R liegt in der Größenordnung zwischen 10^{-5} und $10^{-7} [\text{Mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$. Für exakte quantitative Aussagen ist es noch zu früh. Die Werte geben zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur relative Unterschiede wieder.

Kapitel 5

Ausblick

5.1 Synthese

Die bei Raumtemperatur möglichen Keimbildungsvorgänge und die Beobachtung, dass Jarosite in der Natur sehr oft auf Quarzoberflächen, auf Fe-Erzen usw. wachsen, lassen erwarten, dass bei Exposition z.B. von Quarzplättchen oder von synthetischen Jarositen in an K-, Fe(III)- und Sulfat zum Teil übersättigten Gewässern, z.B. schwefelsaure Braunkohlentagebaurestseen, ebenfalls Keimbildung stattfindet und für diesen Standort typische Jarosite auf den Oberflächen der Substrate wachsen. Über diesen Weg könnte es gelingen, geeignetes Probenmaterial zu gewinnen, um die Mikrotopographie und Oberflächenreaktionen in wässrigen Lösungen von in verschiedenen Gewässern gebildeten Jarositen zu untersuchen, obwohl die große Menge an Jarosit in dem an Wasser stark untersättigten Kippensubstrat entsteht. Diese neue Methode wird ermöglichen, Jarosite aus den Tagebauen in experimentelle Untersuchungen einzubeziehen, da die Gewinnung eines reinen Jarositkonzentrates aus den Kippen durch physikalische Separationsverfahren, wie Dichtentrennung, sich als kaum durchführbar erwiesen hat. Entsprechende Vorversuche sind an dem sauren Restsee (pH ca. 2.6) des ehemaligen Braunkohlentagebaus Plessa in der Lausitz durchgeführt worden. Einzelne Kristalle auf dünnen gelb-braun gefärbten Belägen auf gesägten Quarz Plättchen konnten ramanspektromikroskopisch durch Vergleich mit einem synthetischen K-Jarosit als K-haltiger Jarosit identifiziert werden. Eine Weiterführung dieser Versuche könnte die Übertragung der am synthetischen Material gewonnenen Erfahrungen an Kippenjarositen ermöglichen.

5.2 Charakterisierung der Jarosite

5.2.1 Zusammensetzung

Die Auswirkungen von Unterbesetzungen, verschiedener Alkali-Ionen in der Struktur und ihr variabler Ersatz gegen ein sauerstoffhaltiges Multikation, wie H_3O auf die Ergebnisse der Elektronenstrahlmikroanalyse sollen untersucht werden.

Da die Eichung nur über zugängliche Minerale (Albit, Kalifeldspat, Baryt, Fe_2O_3) gemacht werden kann, muss man einen Fehler durch die Matrixkorrektur einkalkulieren. Diesen kann man erst dann erfassen, wenn man einen sehr guten homogenen und gut bestimmten Jarosit (oder ein Mineral mit vergleichbarer Chemie) als Vergleichsmaterial misst oder aber dieses Mineral sogar als Standard verwenden kann. Solche Standards gibt es zur Zeit nicht und müßten selbst hergestellt werden.

5.2.2 Röntgendiffraktometrie

5.2.2.1 Einkristallstrukturverfeinerung

Einkristallstrukturuntersuchungen an einer Synchrotronquelle sind geplant, um die Erniedrigung der Symmetrie, eventuell durch Ordnungsvorgänge auf K-, Fe- oder H-Positionen verursacht, aufzuklären.

5.2.2.2 Strukturverfeinerungen mit der Rietveld-Methode

Die Strukturverfeinerungen von Jarosit mit dieser Methode liefern auch Basisdaten, die eingesetzt werden können, um die Anteile von Jarositen in Mineralphasengemengen zu bestimmen, wie sie in den Braunkohlentagebaukippen und den Seesedimenten vorliegen. Sie sind daher unverzichtbarer Bestandteil einer aufzubauenden quantitativen Mineralphasenanalyse.

5.2.3 IR- und Raman-Spektroskopie

5.2.3.1 Modellierung der Schwingungsmoden

Die durchgeführte Modellierung des Schwingungsspektrums von Jarosit erlaubt die Identifizierung der Banden der in der Struktur gebundenen OH-Gruppen. Die

theoretische Berechnungen haben gezeigt, dass eine Differenzierung der Schwingungen möglich wird, bei denen OH-Gruppen, H₂O-Moleküle oder H₃O-Ionen beteiligt sind. Theoretisch ist es möglich die Frequenzen in Abhängigkeit vom Grad der Deformation des H₂O-Moleküls und des H₃O-Ions zu berechnen. Die Berechnungen der Schwingungsmoden des H₂O-Moleküls und des H₃O-Ions deuten darauf hin, dass die Banden des H₃O-Ions von den Banden des H₂O-Moleküls unterschieden werden können. Dafür eignen sich präzise Polarisations-Raman-Messungen, weil beide Spezies aufgrund ihrer Symmetriedifferenz unterschiedliche Aktivitäten im Raman-Experiment aufweisen. Ersatz von H durch D bei den Synthesen wird sehr hilfreich bei der Interpretation sein.

Wie schon in der Diskussion erwähnt wurde, ist die Intensität und der Halbwertsbreite der O-H-Librationen bei ca. 447 und 573 cm⁻¹ (IR) und 352 und 299 cm⁻¹ (Raman) geeignet um H₃O- von K-Jarositen zu unterscheiden. Keine Intensität spricht für Besetzung der A-Position in der Jarosit-Struktur überwiegend mit H₃O-Ionen. Sind dagegen diese Banden gut beobachtbar, bedeutet das einen geringen Anteil oder keine H₃O-Ionen auf der A-Position. Das ist darauf zurückzuführen, dass Anwesenheit von H₃O-Ionen auf der A-Position zu einer dynamischen Unordnung der H-Atome führt und die Geschwindigkeit des Protonenaustausches zwischen ν_1 (ca. 400 cm⁻¹) und ν_2 (ca. 1000 cm⁻¹) liegen muss ($\frac{1}{\nu_1} > \tau(\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}) > \frac{1}{\nu_2}$). Wünschenswert wäre eine genauere Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Intensität der O-H-Librationsbanden bei ca. 447 und 573 cm⁻¹ (IR) und 352 und 299 cm⁻¹ (Raman) und dem H₃O-Gehalt im Jarosit. Synchrotronstrahlung wäre wegen der viel höheren Intensität im Vergleich zu einer konventionellen IR-Quelle vorteilhaft. Entsprechende Versuche sind geplant.

5.3 Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy (AFM))

Messung und Berechnung von kinetischen Daten

Durch die optimierte Präparation der Proben direkt auf Quarz- oder Glasplättchen und dem Nachweis, dass mit Hilfe des Rasterelktronenmikroskops inerte Referenzpunkte auf Jarositektallflächen aufgebracht werden können, sind wich-

tige Voraussetzungen für eine erfolgreiche Anwendung der im Kapitel Diskussion beschriebenen Methode zur Ermittlung flächenbezogener Auflösungsdaten erfüllt. Ausreichend Erfahrung konnte ebenfalls in der Durchführung der Messprozedur zur Höhenänderung der Oberfläche über die z-Piezospaltung gesammelt werden. Was jetzt noch fehlt, ist die rechnerische Korrektur der vertikalen und lateralen Drift anhand der inerten Referenzpunkte mit nachfolgender Auswertung.

Wenn die geplante Abscheidung von „Tagebau-Jarositen“ auf Trägermaterialien direkt in Braunkohlentagebaurestseen erfolgreich wird, könnten mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie auch flächenbezogene Auflösungsdaten dieser Jarosite messbar werden. Insbesondere die gute Erfahrung mit dem „vertical engage“ Scanner sollen eine genaue Auswahl und Positionierung auch auf die erheblich kleineren Tagebau-Jarositkristalle ermöglichen.

5.4 Modellierung der Oberflächenterminierung

Voraussetzung zur Durchführung der Berechnungen sind exakte Strukturdaten, wie sie im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurden und speziell für Oxonium in der Struktur noch ermittelt werden müssen (mit Synchrotronstrahlung).

Die Modellierung der Oberflächenstruktur eines K-Jarosits und die Feststellung von stabilen Stufenrichtungen kann in einem späteren Schritt erweitert werden in dem die günstigen Stellen und die Mechanismen für den Einbau von „Fremdionen“ in die Jarositstruktur während des Wachstums ermittelt werden können. Diese Berechnungen sind dann auch auf andere Vertreter der Jarositfamilie übertragbar.

Anhang A

Probenverzeichnis

Tabelle A.1: Probenverzeichnis

Probenname	Idealisierte chemische Formel	Textbezeichnung
J1	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	K-Jarosit
JA150_K2 [‡]	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	K-Jarosit
JA150_K14	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	K-Jarosit
JA150_K16	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	K-Jarosit
JA150_K17	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	K-Jarosit
JA150_K18	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	K-Jarosit
JA90_K20	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	K-Jarosit
JA120_K21	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	K-Jarosit
JA180_K22	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	K-Jarosit
JA200_K23	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	K-Jarosit
JA150_K24	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	K-Jarosit
JA150_J1	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	K-Jarosit
JA150_H ₃ O1	$\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	H ₃ O-Jarosit
JA150_Na1	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Na-Jarosit
JA150_Na2	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Na-Jarosit
JA150_Cr ³⁺ 1	$\text{K}(\text{Fe}_3, \text{Cr}_3)(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	K(Fe,Cr)-Jarosit
JA150_Zn1	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6^{\ddagger}$	
JA150_Ba1	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6^{\ddagger}$	
JA150_Mn ²⁺ 1	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6^{\ddagger}$	
JA150_Cr ⁶⁺ 1	$\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$	Chromat-Analogon des K-Jarosites
GV5*	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	
ZnJt-AST*		
Jarosa*	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Jarosit aus Jarosa
AgJtHD*	$\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	
COS14d*	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	
Zwe33*	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	
RL111250898*	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	
RL111-290499*	$(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	NH ₄ -haltiger Jarosit

[‡] JA150_K2 steht z.B. für Jarosit, Synthesetemperatur=150°, K=Kalium, 2=laufende Probennummer

[‡] Zn-, Ba- bzw. Mn-Sulfat zusätzlich in einer Syntheselösung für K-Jarosit erhalten

* GV5 = Gelversuch Nr.5; ZnJt-AST = Jarosit aus der Zinkindustrie;

Jarosa = Jarosit aus der Typlokalität Jarosa;

AgJtHD = Argentojarosit aus dem mineralogischen Museum der Universität Heidelberg;

COS14d, Zwe33 = Jarosit aus dem Braunkohlentagebau Cospuden bzw. Zwenkau

(Mittel-Deutschland), Proben von Frau Renata Cesnovar;

RL111... = Jarosit aus dem Braunkohlentagebau Plessa (Lausitz), Probe von Hr. Jörg Göttlicher

Anhang B

Synthesen

Tabelle B.1: Synthesebedingungen

Probe-name	Ansatz	Versuchs-beding.	Dauer [h]	Reaktions-produkte
Synthese im Autoklaven				
JA150_K2	2.3g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 0.17g K_2SO_4 , 20ml 1N H_2SO_4	150°C 5 bar pH \approx 0	48	Jarositkruste an der Teflonwand. Kristalle bis 150 μm
JA150_K4	“	“	18	“
JA150_K5	0.57g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 0.051g K_2SO_4 , 5ml 1N H_2SO_4 , Quarzplättchen	“	23	Jarositkruste an der Teflonwand und auf der Quarzoberfläche gewachsen
JA150_K6	1.9g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 0.17g K_2SO_4 , 20ml 1N H_2SO_4 , Quarzplättchen	“	23	“
JA150_K7	0.39g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 0.034g K_2SO_4 , 12ml 1N H_2SO_4 , Glasplättchen, Pyritkriställchen	“	96	Feine Jarositkruste sowohl an der Teflonwand als auch auf dem Pyrit. Auf der Glasplatte sind keine Einkristalle zu sehen.
JA150_K8	0.077g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 0.006g K_2SO_4 , 20ml 1N H_2SO_4 , Glasplättchen	“	100	Kein Jarosit: Zu niedrige Konzentration der Ausgangsstoffe.

Tabelle B.1: Fortsetzung

Probe-name	Ansatz	Versuchs- beding.	Dauer [h]	Reaktions- produkte
JA150_K9	0.05g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 0.004g K_2SO_4 , 20ml 1N H_2SO_4 , Jarosit-Keimkristalle	“	“	“
JA150_K10	1g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 0.08g K_2SO_4 , 10ml 1N H_2SO_4 , Jarosit-Keimkristalle auf 2/3 der Höhe des Autoklavs.	“	48	Jarositkruste an der Teflonwand. Auf den Keim- kristallen ist keine Kristallisation zu beobachten.
JA150_K11	2.3g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 0.17g K_2SO_4 , 20ml 1N H_2SO_4 , Glasplättchen	“	5	Jarositkruste an der Teflonwand. Auf dem Glas- plättchen sind Jarosit- Einkristalle zu beobachten. Ca. 20 μm groß.
JA150_K14	1.7g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 0.21g K_2SO_4 , 20ml 1N H_2SO_4	“	48	Jarositkruste an der Teflonwand. Ca. 50 μm groß.
JA150_K16	1.85g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 0.09g K_2SO_4 , 20ml 1N H_2SO_4	“	48	“
JA150_K17	1.54g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 0.34g K_2SO_4 , 20ml 1N H_2SO_4	“	48	“ ca. 0.8g Ausbeute
JA150_K18	3.06g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 0.09g K_2SO_4 , 20ml 1N H_2SO_4	“	48	“ ca. 0.4g Ausbeute
JA60_K19	1.55g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 0.17g K_2SO_4 , 20ml 1N H_2SO_4	60°C	408 (17d)	Keine Produkte: Zu niedrige Temperatur für diese Versuchsdauer.
JA90_K20	1.55g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 0.17g K_2SO_4 , 20ml 1N H_2SO_4	90°C	144	Feinkristalline Jarosite (ca. 5 μm Kantenlänge), ca. 0.023g Ausbeute
JA120_K21	1.55g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 0.17g K_2SO_4 , 20ml 1N H_2SO_4	120°C	48	Jarositkruste an der Teflonwand, ca. 0.24g Ausbeute
JA180_K22	1.55g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 0.17g K_2SO_4 , 20ml 1N H_2SO_4	180°C	48	Jarositkruste an der Teflonwand. Im Durchschnitt größere Kristalle als bei 150°C, ca. 1g Ausbeute
JA200_K23	1.55g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 0.17g K_2SO_4 , 20ml 1N H_2SO_4	200°C	24	“ ca. 0.85g Ausbeute

Tabelle B.1: Fortsetzung

Probe-name	Ansatz	Versuchs- beding.	Dauer [h]	Reaktions- produkte
JA150_K24	3.6g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 1.14g KOH, 20ml deion. H_2O	150°C 5bar	48	Im Gegenteil zu den Jarositen, die unter ähnlichen Bedingungen, aber mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ synthetisiert wurden, ist trigonaler Jarosit entstanden, d.h. im Pulverdiagramm wird keine Reflexaufspaltung beobachtet
JA150_J1	0.78g J1 (Jarositpulver), 20ml 1N H_2SO_4	“	“	Im Vergleich zum angesetzten Ausgangs-Jarositpulver, haben sich die Reflexlagen im Pulverdiagramm geändert, die Probe ist aber nach wie vor trigonal.
JA200_K25	7.75g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 0.86g K_2SO_4 , 20ml 1N H_2SO_4	200°C	48	Jarositkruste an der Teflonwand und viel feines, helleres Material (Fe-Sulfat). Ausbeute insg. ca. 4g.
JA200_K26	15.51g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 1.53g K_2SO_4 , 20ml 1N H_2SO_4	“	“	“ Ausbeute insg. ca. 7.5g.
Gelmethode				
GV1	<i>Silica Gel:</i> 34g TEOS, 24g Ethanol, 38g deion. H_2O , 4 Tropfen conc. HCl $\text{pH} \approx 3$	Raum	<i>Präp.</i> <i>d. Gels:</i> 1.5 h bei 60°C	Nach einem Monat sind die Lösungen in der Regel durchgelaufen. Im Gel hat es keine Kristallisation gegeben.
	<i>Lösungen:</i> 11.4g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ + 300ml deion. H_2O $\text{pH} \approx 1.5-2$		<i>Synthese:</i> 1 Monat bis 1 Jahr	Nach weiteren Monaten haben sich überall auf den Glaswänden feine
	0.85g K_2SO_4 + 250ml deion. H_2O + 8 Tropfen conc. H_2SO_4 $\text{pH} \approx 1.5-2$			Jarositkrusten gebildet, die in Kontakt mit der Lösung (Eh = 580 mV) sind.
GV2	<i>Silica Gel (s.o.)</i> 11.4g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ + 300ml deion. H_2O $\text{pH} \approx 1.5-2$	“	“	“
	1.02g K_2SO_4 + 300ml deion. H_2O + 12 Tropfen conc. H_2SO_4 $\text{pH} \approx 1.5$			

Tabelle B.1: Fortsetzung

Probe-name	Ansatz	Versuchs- beding.	Dauer [h]	Reaktions- produkte
GV3	“	“	“	“ $E_{h_{\text{Lösung}}} = 590\text{mV}$
GV4	<i>Silica Gel (s.o.)</i> <hr/> 9.2g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ + 300ml deion. H_2O <hr/> $\text{pH} = 1.75$ <hr/> 0.85g K_2SO_4 + 300ml deion. H_2O + 12 Tropfen conc. H_2SO_4 <hr/> $\text{pH} \approx 1.5$	“	“	“ $E_{h_{\text{Lösung}}} = 580\text{mV}$
GV5	<i>Silica Gel (s.o.)</i> <hr/> 7.2g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ + 300ml deion. H_2O <hr/> $\text{pH} = 1.84$ <hr/> 1.19g K_2SO_4 + 300ml deion. H_2O + 8 Tropfen conc. H_2SO_4 <hr/> $\text{pH} \approx 2$	“	“	“ $E_{h_{\text{Lösung}}} = 570\text{mV}$
GV6	<i>Silica Gel (s.o.)</i> <hr/> 9.2g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ + 300ml deion. H_2O <hr/> $\text{pH} = 1.75$ <hr/> 0.68g K_2SO_4 + 300ml deion. H_2O + 4 Tropfen conc. H_2SO_4 <hr/> $\text{pH} \approx 2.8$	“	“	“ $E_{h_{\text{Lösung}}} = 560\text{mV}$
GVQ1 bis GVQ12	Silica Gel (s.o.), Quarzkristalle <hr/> <i>0.1 M Lösungen:</i> 51.7g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ + 1l deion. H_2O <hr/> $\text{pH} \approx 1.5-2$ <hr/> 17.43g K_2SO_4 + 1l deion. H_2O + 8 Tropfen conc. H_2SO_4 <hr/> $\text{pH} \approx 1.5-2$	“	<i>Synthese:</i> 1 Monat bis 1 Jahr	“ Auf den Quarz- kristallen ist keine Kristallisation zu beobachten
Ausfällung aus heißer Lösung				
J1	17.2g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 5.6g KOH, 100ml deion. H_2O	$\approx 96^\circ\text{C}$ 1atm $\text{pH} \approx 1$	4	Feinkristallines Pulver aus Jarosit- partikeln $< 5\mu\text{m}$
Kristallzüchtung in fester Phase im Autoklaven				
JA150_K12	0.19g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 0.017g K_2SO_4 , Quarzstück	150°C, 5 bar		Ausgangsstoffe weiß geworden (Alaune)

Tabelle B.2: Synthesebedingungen: K,Fe-Molverhältnisse und absolute Mengen der Ausgangsstoffe K und Fe. Zusätzlich angegeben: Kristallographischer Winkel β als Maß für die Abweichung von der trigonalen Symmetrie.

Probe	K/Fe	K [mol/l]	Fe [mol/l]	β°
Synthese im Autoklaven				
JA150_K2	0.22	0.098	0.445	90.241
JA150_K4	“	“	“	*
JA150_K5	0.265	0.117	0.44	*
JA150_K6	0.265	0.098	0.368	*
JA150_K7	0.259	0.0163	0.629	*
JA150_K8	0.231	0.00172	0.0074	**
JA150_K9	0.2373	0.0023	0.0097	**
JA150_K10	0.2374	0.0918	0.387	*
JA150_K11	0.22	0.098	0.445	*
JA150_K14	0.366	0.121	0.3288	90.271
JA150_K16	0.144	0.0516	0.358	90.136
JA150_K17	0.655	0.195	0.298	90.281
JA150_K18	0.0873	0.05164	0.592	90.158
JA60_K19	0.325	0.0976	0.3	**
JA90_K20	“	“	“	90.356
JA120_K21	“	“	“	90.356
JA180_K22	“	“	“	90.119
JA200_K23	“	“	“	90.042
JA150_K24	0.94	0.654	0.696	90
JA200_K25	0.33	0.5	1.5	*
JA200_K26	0.33	1	3	*
Ausfällung aus heißer Lösung				
J1	1 (0.998)	0.67	1.49	90
Kristallzüchtung in fester Phase im Autoklaven				
JA150_K12	0.265	0.0098	0.0368	**
* Jarosit entstanden, Gitterkonstanten nicht bestimmt				
** Kein Jarosit entstanden				

Anhang C

Charakterisierung der Jarosite

C.1 Zusammensetzung

Tabelle C.1: Zusammensetzung unterschiedlicher synthetischer Jarosite. Die Werte sind als Atom pro Jarosit-Formeleinheit $((\text{K, Na, H}_3\text{O, Ba})(\text{Fe, Cr, Mn})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$ angegeben und nach verschiedenen Analysenmethoden aufgelistet.

Synthetische Jarositproben	Analysen-Methoden	Na _[A]	K _[A]	H ₃ O _[A]	Ba _[A]	Fe _[M]	Cr _[M]	Mn _[M]	S _[T] *
KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ (JA150_K2)	ICP-AES		0.76			2.74			2.00
	WDS		0.81			2.87			2.00
	XRD**		0.82	0.18		2.8			2.00
NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ (JA150_Na1)	WDS	0.86	0.02	–		2.96			2.00
	XRD***	0.76	–	0.11		3			2.00
H ₃ OFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ (JA150_H3O1)	ICP-AES			–		2.94			2.00
	WDS			–		3.06			2.00
	XRD***			0.79		2.95			2.00
K(Fe, Cr) ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ (JA150_Cr ³⁺ 1)	ICP-AES		0.84			2.53	0.43		2.00
	WDS		0.89			2.53	0.41		2.00
(K, Ba)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ (JA150_Ba1)	WDS		0.83		0.02	2.85			2.00
K(Fe, Mn) ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ (JA150_Mn ²⁺ 1)	WDS		0.96			2.95		0.04	2.00

* normiert auf S = 2.00 Atome pro Formeleinheit; A, M, T = Strukturplätze.

A = Alkaliionen u.a.; M = Oktaederplatz; T = Tetraederplatz.

** Einkristallstrukturverfeinerung

*** Strukturverfeinerung mit der Rietveld Methode

C.2 Röntgendiffraktometrie

C.2.1 Gitterparameter

Tabelle C.2: Vergleich der hkl -Werte und der entsprechenden Intensitäten I [%] ($I_{\max} = 100$), 2θ - [°] und d -Werte [Å] von trigonalem, natürlichen Jarosit aus Jarosa (Probe: Jarosa) mit monoklinem, synthetischen Jarosit (Probe: JA90_K20). Zum Vergleich der Gitterkonstanten siehe auch Tabelle C.3 auf S. 124. Die Daten sind mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung gemessen worden.

K-Jarosit, trigonal ($R\bar{3}m$) Probe: Jarosa				K-Jarosit, monoklin ($C\frac{2}{m}$: Gorceixit-Zelle) Probe: JA90_K20			
hkl	I	2θ	d	hkl	I	2θ	d
101	11.71	14.899	5.9412	110, $20\bar{1}$	41.5	14.874	5.9509
003	100	15.415	5.7433	001	63.27	15.435	5.7362
012	22.03	17.377	5.0991	200	98.08	17.304	5.1205
110	4.19	24.344	3.6533	$11\bar{1}$	97.32	17.382	5.0976
104	1.46	25.007	3.5579	$31\bar{1}$	26.02	24.288	3.6616
021	27.23	28.672	3.1109	111	3.59	24.954	3.5654
113	32.73	28.951	3.0815	$20\bar{2}$	4.63	25.054	3.5513
202	4.48	30.082	2.9682	$40\bar{1}$	57.36	28.578	3.1209
006	86.9	31.122	2.8713	$22\bar{1}$	74.81	28.623	3.1161
024	6.78	35.185	2.5485	310	71.88	28.850	3.0921
211	1.22	37.970	2.3677	021	88.3	28.920	3.0848
107	22.48	39.248	2.2936	$31\bar{2}$	67.93	28.979	3.0786
033	11.8	45.817	1.9788	$11\bar{2}$	5.72	29.555	3.0199
027	1.91	46.724	1.9425	220	9.86	29.988	2.9773
009	21.05	47.457	1.9142	$40\bar{2}$	5.9	30.068	2.9696
220	16.6	49.908	1.8258	002	51.63	31.168	2.8673
208	2.06	51.290	1.7798	400	16.72	35.021	2.5601
223	1.2	52.553	1.7399	$22\bar{2}$	23.3	35.192	2.548
$312 + \text{Gt}^*$	1.83	53.258	1.7186	$42\bar{1}, 51\bar{2}, 130$	4.11	37.859	2.3745
119	1.21	54.047	1.6953	$42\bar{2}, 13\bar{1}$	4.73	39.028	2.306
134	1.17	56.616	1.6243	112	42.85	39.248	2.2936
128	1.02	57.565	1.5998	$20\bar{3}$	24.51	39.367	2.2869
401	1.15	58.578	1.5745	$60\bar{1}$	18.25	45.611	1.9873
$315 + \text{Gt}$	1.02	59.045	1.5632	$33\bar{2}$	26.44	45.775	1.9806
042	1.97	59.381	1.5551	401	5.4	46.567	1.9487
226	2.63	60.002	1.5405	$22\bar{3}$	9.3	46.812	1.9391

* Gt = Goethit

Tabelle C.2: Fortsetzung

<i>hkl</i>	<i>I</i>	2θ	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	2θ	<i>d</i>
02,10	4.8	61.23	1.5125	003	12.87	47.527	1.9115
404	1.4	62.536	1.484	62 $\bar{2}$, 040	32.22	49.782	1.8301
045	1.17	64.888	1.4358	222	5.79	51.216	1.7822
232	0.95	65.133	1.431	40 $\bar{4}$	3.69	51.457	1.7744
137	0.86	65.286	1.428	62 $\bar{1}$	3.43	52.340	1.7465
039	1.04	65.838	1.4174	041	3.2	52.438	1.7435
20,11	0.97	66.571	1.4035	62 $\bar{3}$	4	52.515	1.7411
413	2.24	70.068	1.3418	240	3.71	53.115	1.7228
10,13	1.73	72.867	1.297	421	3.52	53.244	1.719
327	1.26	76.093	1.2499	51 $\bar{4}$	2.25	53.534	1.7104
330	1.18	78.536	1.217	023	2.98	54.075	1.6945
21,13	0.69	83.332	1.1587	113	2.01	55.258	1.661
244	1.08	83.967	1.1515	71 $\bar{1}$	2.7	56.330	1.6319
22,12	0.68	86.082	1.1286	53 $\bar{3}$	3.48	56.592	1.625
				511	2.3	57.360	1.605
				13 $\bar{3}$	2.89	57.586	1.5993
				42 $\bar{4}$	3.49	57.688	1.5967
				44 $\bar{1}$	4.25	58.421	1.5784
				530, 241	2.99	58.874	1.5673
				71 $\bar{4}$, 80 $\bar{2}$	3.18	59.108	1.5617
				44 $\bar{2}$	4.87	59.283	1.5575
				620	5.21	59.750	1.5464
				042	6.63	59.925	1.5423
				62 $\bar{4}$	5.69	60.061	1.5391
				402	9.16	61.077	1.516
				22 $\bar{4}$	16.2	61.349	1.5099
				440	3.75	62.323	1.4886
				80 $\bar{4}$	2.83	62.497	1.4849
				44 $\bar{3}$	3.28	64.798	1.4376
				15 $\bar{1}$	3.8	64.997	1.4337
				24 $\bar{3}$	2.97	65.244	1.4288
				601	2.57	65.597	1.422
				33 $\bar{4}$	2.9	65.946	1.4153
				40 $\bar{5}$	2.51	66.839	1.3986
				64 $\bar{1}$	3.99	69.827	1.3458
				35 $\bar{2}$, 64 $\bar{3}$, 91 $\bar{4}$	3.97	69.953	1.3437
				621	3.24	71.070	1.3253
				043	2.63	71.321	1.3213

Tabelle C.2: Fortsetzung

hkl	I	2θ	d	hkl	I	2θ	d
				114	3.41	72.916	1.2963
				152	3.38	75.932	1.2521
				82 $\bar{5}$	3.12	76.211	1.2482
				711	2.72	77.272	1.2337
				24 $\bar{4}$	3.03	77.621	1.229
				53 $\bar{5}$	3.07	77.775	1.227
				060	3.2	78.337	1.2196
				102 $\bar{3}$	3.4	80.155	1.1964
				26 $\bar{1}$, 93 $\bar{2}$, 84 $\bar{3}$	3.86	80.295	1.1947
				061, 93 $\bar{4}$	2.95	80.462	1.1926
				442	2.67	82.595	1.1671
				44 $\bar{5}$	2.62	87.750	1.1114

Tabelle C.3: Gitterparameter von synthetischen und natürlichen Jarositen. Wenn nicht explizit erwähnt, sind die Daten mit CuK_α -Strahlung gemessen worden.

Probe [♣]	Raum- gruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°C]	V [Å ³]	n*
J1	$R\bar{3}m$	7.3124(6)	7.3124(6)	17.085(3)	90	791.2(.2)	30
JA150_K2	$C\frac{2}{m}$ [‡]	12.6761(11)	7.3150(6)	7.1076(5)	126.2346(54)	531.59(.09)	59
-“-	$C\frac{2}{m}$ [‡]	12.6761(11)	7.3150(6)	17.199(1)	90.241(5)	1594.7(.3)	-“- §
JA150_K14	$C\frac{2}{m}$ [‡]	12.6863(9)	7.3165(6)	17.2009(12)	90.2707(74)	1596.56(.16)	43
JA150_K16	$C\frac{2}{m}$ [‡]	12.6835(9)	7.3184(6)	17.1995(10)	90.1358(50)	1596.49(.12)	82
JA150_K17	$C\frac{2}{m}$ [‡]	12.6805(11)	7.3161(7)	17.2041(12)	90.2812(68)	1596.03(.16)	64
JA150_K18	$C\frac{2}{m}$ [‡]	12.6763(12)	7.3119(9)	17.1881(14)	90.1583(75)	1593.03(.13)	48
JA90_K20	$C\frac{2}{m}$ [‡]	12.6862(8)	7.3176(5)	17.1983(11)	90.3560(57)	1596.53(.12)	64
JA120_K21	$C\frac{2}{m}$ [‡]	12.6853(9)	7.3178(6)	17.1929(9)	90.3555(49)	1595.97(.14)	66
JA180_K22	$C\frac{2}{m}$ [‡]	12.6760(17)	7.3064(11)	17.2112(18)	90.1189(100)	1594.03(.25)	39
JA200_K23	$C\frac{2}{m}$ [‡]	12.6504(9)	7.3137(5)	17.2139(14)	90.0421(74)	1592.65(.15)	32
JA150_K24	$R\bar{3}m$	7.3064(4)	7.3064(4)	17.2187(13)	90	796.05(.08)	39
JA150_J1	$R\bar{3}m$	7.3029(2)	7.3029(2)	17.2243(10)	90	795.54(.05)	53
JA150_H ₃ O1	$R\bar{3}m$	7.3522(3)	7.3522(3)	17.0160(11)	90	796.57(.06)	36
JA150_Na1	$R\bar{3}m$	7.3238(4)	7.3238(4)	16.6613(12)	90	773.94(.07)	49
JA150_Na2	$R\bar{3}m$	7.3212(11)	7.3212(11)	16.6561(29)	90	773.16(.19)	27
JA150-Cr ³⁺ 1 ^b	$R\bar{3}m$	7.3026(7)	7.3026(7)	17.2118(24)	90	794.90(.14)	33
JA150_Zn1	$C\frac{2}{m}$ [‡]	12.6802(8)	7.3161(5)	17.2010(9)	90.3094(47)	1595.72(.11)	51
JA150_Ba1	$R\bar{3}m$ [‡]	7.3150(11)	7.3150(11)	17.2072(40)	90	797.39(.22)	49
JA150_Mn ²⁺ 1	$R\bar{3}m$ [‡]	7.3096(10)	7.3096(10)	17.2030(36)	90	796.02(.20)	32
JA150-Cr ⁶⁺ 1	$R\bar{3}m$	7.4342(3)	7.4342(3)	17.416(1)	90	833.58(.11)	∇
GV5	$R\bar{3}m$	7.3163(6)	7.3163(6)	17.053(3)	90	790.5(.2)	34
ZnJt-AST	$R\bar{3}m$	7.3165(7)	7.3165(7)	17.494(3)	90	811.0(.2)	24
Jarosa	$R\bar{3}m$	7.3011(5)	7.3011(5)	17.2239(19)	90	795.13(.10)	33
AgJtHD	$R\bar{3}m$	7.3348(5)	7.3348(5)	16.5413(8)	90	770.68(.08)	29
COS14d	$R\bar{3}m$	7.326(4)	7.326(4)	17.176(19)	90	798(.1)	8 [◇]
Zwe33	$R\bar{3}m$	7.3224(8)	7.3224(8)	16.781(9)	90	779.2(.4)	14
RL111250898	$R\bar{3}m$	7.3114(4)	7.3114(4)	17.1977(17)	90	796.16(.09)	32

♣ Zuordnung Probenbezeichnung, Zusammensetzung: Siehe A.1 auf S. 114

* n, Anzahl der zur Verfeinerung der Gitterparameter verwendeten Röntgenreflexe

‡ monokline orthohexagonale Zelle

‡ auf der Basis der Elementarzelle von Gorceixit

§ berechnet nach Transformation der Zelle

‡ Aufspaltung der Peaks nicht berücksichtigt, Schwerpunkt der Reflexe genommen

^b mit MoK_α -Strahlung gemessen

◇ ohne internen Si-Standard gemessen

∇ aus der Einkristallmessung

C.2.2 Einkristallstrukturverfeinerung

Tabelle C.4: Daten zu den Einkristallstrukturverfeinerungen von K-, Na-reichem Jarosit und $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$.

Zusammensetzung Probe	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ JA150_K2	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ JA150_K2
Temperatur	200K	200K
Raumgruppe	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	$\text{C}\frac{2}{\text{m}}$
Kristallabmessungen/ mm^3	0.08 x 0.08 x 0.04	0.08 x 0.08 x 0.04
$2\theta_{\text{max}} \text{ MoK}\alpha$	57°	57°
Reflexe: gemessen / symmetrisch unabhängig / mit $I > 4\sigma$	2224 / 275 / 243	2224 / 698 / 571
Extinktionsparameter	0.003(1)	0.006(1)
R-Wert für $I > 4\sigma$ (I)	0.025	0.028
Zusammensetzung Probe	$(\text{Na}, \text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ JA180_Na5	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ JA150_Cr ⁶⁺ 1
Temperatur	230K	230K
Raumgruppe	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	$\text{R}\bar{3}\text{m}$
Kristallabmessungen/ mm^3	0.05 x 0.05 x 0.02	0.15 x 0.15 x 0.1
$2\theta_{\text{max}} \text{ MoK}\alpha$	57°	57°
Reflexe: gemessen / symmetrisch unabhängig mit $I > 4\sigma$	2826 / 268 / 217	2915 / 287 / 283
Extinktionsparameter	0.0014(5)	0.028(1)
R-Wert für $I > 4\sigma$ (I)	0.024	0.016

Tabelle C.5: Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und Temperaturfaktoren nach der Verfeinerung von K-, Na-Jarosit und $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ in $\text{R}\bar{3}\text{m}$ mit anisotropen thermischen Parametern. Die Standardabweichung der letzten Dezimale ist in Klammern angegeben.

$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$		x/a	y/b	z/c	$B_{\text{äq}} [\text{Å}^2]$	Besetzungsparameter
JA150_K2	Punktlage					
K	3a	0	0	0	1.00(5)	0.068(1) ($\approx 82\%$)
H_3O	3a	0	0	0	1.00(5)	0.015(1) ($\approx 18\%$)
S	6c	0	0	0.30860(7)	0.62(3)	0.1667 (= 100%)
Fe	9d	0	0.5	0.5	0.44(2)	0.233(1) ($\approx 93.2\%$)
$\text{O}_{(1)}$	6c	0	0	0.3939(2)	0.98(7)	0.1667 (= 100%)
$\text{O}_{(2)}$	18h	0.2231(2)	0.7769(2)	0.9461(1)	0.89(4)	0.5 (= 100%)
$\text{O}_{(\text{OH})}$	18h	0.1272(2)	0.8728(2)	0.1351(1)	0.83(4)	0.5
$\text{H}_{(\text{OH})}$	18h	0.173(3)	0.827(3)	0.117(2)	0.0(8)	0.5
<hr/>						
$(\text{Na}, \text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$						
JA180_Na5						
Na	18f	0.035(1)	0	0	1.6(2)	0.077(1) ($\approx 92.4\%$)
S	6c	0	0	0.31195(9)	0.69(3)	0.1667
Fe	9d	0	0.5	0.5	0.59(2)	0.241(1) ($\approx 96.4\%$)
$\text{O}_{(1)}$	6c	0	0	0.4006(2)	0.85(8)	0.1667
$\text{O}_{(2)}$	18h	0.2232(2)	0.7768(2)	0.9490(1)	0.99(5)	0.5
$\text{O}_{(\text{OH})}$	18h	0.1254(2)	0.8746(2)	0.1334(2)	0.98(5)	0.5
$\text{H}_{(\text{OH})}$	18h	0.178(3)	0.822(3)	0.117(3)	1.0(9)	0.5
<hr/>						
$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$						
JA150-Cr ⁶⁺ 1						
K	3a	0	0	0	1.04(2)	0.0833 (= 100%)
Cr	6c	0	0	0.31315(3)	0.59(2)	0.1667
Fe	9d	0	0.5	0.5	0.60(2)	0.2492(9)
$\text{O}_{(1)}$	6c	0	0	0.4069(2)	0.98(5)	0.1667
$\text{O}_{(2)}$	18h	0.2127(1)	0.7873(1)	0.9457(1)	0.96(3)	0.5
$\text{O}_{(\text{OH})}$	18h	0.1257(1)	0.8743(1)	0.1404(1)	0.78(3)	0.5
$\text{H}_{(\text{OH})}$	18h	0.177(2)	0.823(2)	0.121(2)	0.9(6)	0.5

Tabelle C.6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von K-Jarosit (JA150_K2), Na-Jarosit (JA180_Na5) und $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ (JA150_Cr⁶⁺1), Tieftemperatur-Einkristallröntgenmessungen. T = S bzw. Cr; A = Na bzw. K.

	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ a=7.2975(3),c=17.1064(5) $\bar{R}\bar{3}m$	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ a=7.326(1),c=16.616(3) $\bar{R}\bar{3}m$	$\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ a=7.4342(3),c=17.416(1) $\bar{R}\bar{3}m$
T – O ₍₁₎	1.459(4)	1.473(4)	1.633(3)
T – O ₍₂₎	1.481(2) x 3	1.482(2) x 3	1.663(2) x 3
O ₍₁₎ – O ₍₂₎	2.404(4) x 3	2.412(4) x 3	2.716(3) x 3
O ₍₂₎ – O ₍₂₎	2.414(4) x 3	2.421(4) x 3	2.690(3) x 3
O ₍₁₎ – T – O ₍₂₎	109.7(1) x 3	109.4(1) x 3	110.95(6) x 3
O ₍₂₎ – T – O ₍₂₎	109.2(1) x 3	109.5(1) x 3	107.95(6) x 3
Fe – O _(OH)	1.982(1) x 4	1.986(1) x 4	1.990(1) x 4
Fe – O ₍₂₎	2.056(2) x 2	2.051(2) x 2	2.044(2) x 2
O _(OH) – O ₍₂₎	2.816(2) x 4	2.814(3) x 4	2.817(2) x 4
O _(OH) – O ₍₂₎	2.894(3) x 4	2.896(3) x 4	2.888(2) x 4
O _(OH) – O _(OH)	2.784(5) x 2	2.757(5) x 2	2.803(3) x 2
O _(OH) – O _(OH)	2.821(3) x 2	2.861(3) x 2	2.826(2) x 2
O _(OH) – Fe – O _(OH)	90.8(2) x 2	92.1(2) x 2	90.5(1) x 2
O _(OH) – Fe – O _(OH)	89.3(2) x 2	87.9(2) x 2	89.5(1) x 2
O _(OH) – Fe – O ₍₂₎	91.6(1) x 4	91.6(1) x 4	91.4(1) x 4
O _(OH) – Fe – O ₍₂₎	88.4(1) x 4	88.4(1) x 4	88.6(1) x 4
A – O _(OH)	2.815(2) x 6	2.609(5) x 2	2.933(2) x 6
A – O ₍₂₎	2.967(2) x 6	2.747(9) x 2	2.898(2) x 6
A – O _(OH)		2.741(3) x 2	
A – O _(OH)		2.867(7) x 2	
O _(OH) – H _(OH)	0.66(4)	0.71(4)	0.74(3)
Winkel der Oktaederverkippung			
Fe – O _(OH) – Fe	134.1(1)°	134.5(2)°	138.1(1)°
O ₍₂₎ – O _(OH) – O ₍₂₎	120.3(1)°	121.3(1)°	114.7(1)°
O ₍₂₎ – O _(OH) – O ₍₂₎	49.3(1)°	49.4(1)°	55.5(1)°
Besetzungsfaktoren			
A	0.068(1) 82 %	0.077(1) 92 %	0.08333 100 %
H ₃ O	0.015(1) 18 %		
Fe	0.233(1) 93 %	0.241(1) 96 %	0.2492(9) 100 %
Abstände zum Zentrum des Hohlraums zwischen den Tetraederspitzen			
0,0,0.5 – O ₍₁₎	1.815(4) x 2	1.651(4)	1.621(3)
0,0,0.5 – O _(OH)	2.661(3) x 6	2.696(3)	2.713(2)

Tabelle C.7: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] von K-Jarosit $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (JA150_K2), Tieftemperatur-Einkristallröntgenmessungen in trigonaler bzw. monokliner Aufstellung.

R $\bar{3}$ m		C $\frac{2}{m}$			
$a=7.2975(3), c=17.1064(5)$		$a=12.640, b=7.2975, c=7.089, \beta=126.46$			
S – O ₁	1.459(4)	S – O ₁	1.460(3)		
S – O ₂	1.481(2) x 3	S – O ₂₁	1.479(2) x 2		
		S – O ₂₂	1.479(3)		
O ₁ – O ₂	2.404(4) x 3	O ₁ – O ₂₁	2.404(3) x 2		
O ₂ – O ₂	2.414(4) x 3	O ₁ – O ₂₂	2.403(3)		
		O ₂₁ – O ₂₁	2.411(4)		
		O ₂₁ – O ₂₂	2.412(3) x 2		
O ₁ – S – O ₂	109.7(1) x 3	O ₁ – S – O ₂₁	109.8(1) x 2		
O ₂ – S – O ₂	109.2(1) x 3	O ₁ – S – O ₂₂	109.7(2)		
		O ₂₁ – S – O ₂₁	109.2(2)		
		O ₂₁ – S – O ₂₂	109.2(1) x 2		
Fe – O _{OH}	1.982(1) x 4	Fe ₁ – O _{OH1}	1.981(1) x 2	Fe ₂ – O _{OH2}	1.980(2) x 4
Fe – O ₂	2.056(2) x 2	Fe ₁ – O _{OH2}	1.982(2) x 2	Fe ₂ – O _{OH22}	2.058(2) x 2
		Fe ₁ – O _{O21}	2.057(2) x 2		
O _{OH} – O ₂	2.816(2) x 4	O _{OH1} – O ₂₁	2.818(2) x 2	O _{OH2} – O ₂₂	2.817(3) x 4
O _{OH} – O ₂	2.894(3) x 4	O _{OH1} – O ₂₁	2.893(3) x 2	O _{OH2} – O ₂₂	2.893(3) x 4
O _{OH} – O _{OH}	2.784(5) x 2	O _{OH1} – O _{OH2}	2.784(3) x 2	O _{OH2} – O _{OH2}	2.782(4) x 2
O _{OH} – O _{OH}	2.821(3) x 2	O _{OH1} – O _{OH2}	2.820(3) x 2	O _{OH2} – O _{OH2}	2.818(4) x 2
		O _{OH2} – O ₂₁	2.819(3) x 2		
		O _{OH2} – O ₂₁	2.893(3) x 2		
O _{OH} – Fe – O _{OH}	90.8(2) x 2	O _{OH1} – Fe ₁ – O _{OH2}	90.7(1) x 2	O _{OH2} – Fe ₂ – O _{OH2}	90.7(1) x 2
O _{OH} – Fe – O _{OH}	89.3(2) x 2	O _{OH1} – Fe ₁ – O _{OH2}	89.3(1) x 2	O _{OH2} – Fe ₂ – O _{OH2}	89.3(1) x 2
O _{OH} – Fe – O ₂	91.6(1) x 4	O _{OH1} – Fe ₁ – O _{O21}	91.5(1) X 2	O _{OH2} – Fe ₂ – O _{O22}	91.5(1) x 4
O _{OH} – Fe – O ₂	88.4(1) x 4	O _{OH1} – Fe ₁ – O _{O21}	88.5(1) X 2	O _{OH2} – Fe ₂ – O _{O22}	88.5(1) x 4
		O _{OH2} – Fe ₁ – O _{O21}	91.5(1) X 2		
		O _{OH2} – Fe ₁ – O _{O21}	88.5(1) X 2		
K – O _{OH}	2.815(2) x 6	K – O _{OH1}	2.816(3) x 2		
K – O ₂	2.967(2) x 6	K – O _{OH2}	2.816(2) x 4		
		K – O ₂₁	2.968(2) x 4		
		K – O ₂₂	2.966(3) x 2		
O _{OH} – H _{OH}	0.66(3)	O _{OH1} – H _{OH1}	0.59(4)		
		O _{OH2} – H _{OH2}	0.65(3)		
Fe – O _{OH} – Fe	134.1(1) $^\circ$	Fe ₁ – O ₁ – Fe ₁	134.1(1) $^\circ$		
		Fe ₁ – O _{OH2} – Fe ₂	134.1(1) $^\circ$		

C.2.3 Rietveld-Methode

Tabelle C.8: Daten der Rietveld Strukturverfeinerungen für Na- und H₃O-Jarosit.

	(Na, H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ JA150_Na1	(H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ JA150_H3O1
Messbereich (° 2θ)	10 - 150	10 - 150
Schrittweite (° 2θ)	0.02	0.02
Messzeit / Schritt (s)	20	20
P*	23	19
N-P**	6978	6982
R _p [‡] (%)	15.89	14.66
R _{wp} [‡] (%)	21.02	19.24
R _{exp} [§] (%)	17.17	15.26
R _{Bragg} [‡] (%)	5.92	4.74
GOF [†]	1.50	1.59
Texturparameter [‡] (entlang [001])	0.722(3)	0.640(4)

* P = Anzahl der variierten Parameter.

** N = Anzahl der Messpunkte,

N - P = Anzahl der Parameter in der „least-squares“ Verfeinerung.

‡ R_p (R_{pattern}) = $\frac{\sum(Y_o - Y_c)}{\sum Y_o}$, Y = Intensität, o = beobachtet, c = berechnet

‡ R_{wp} (R_{weightedpattern}) = $\sqrt{\frac{\sum \frac{(Y_o - Y_c)^2}{Y_o}}{\sum Y_o}}$

§ R_{exp} (R_{expected}) = $\sqrt{\frac{N-P}{\sum Y_o}}$

‡ R_{Bragg} = $\sqrt{\frac{\sum(Y_o - Y_c)^2}{\sum Y_o^2}}$

† GOF (goodness of fit) = $\frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum \frac{(Y_o - Y_c)^2}{Y_o}}{N-P}}$, GOF im Idealfall = 1

‡ Texturparameter: Im Idealfall = 1.

Tabelle C.9: Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und Temperaturfaktoren nach der Verfeinerung mit isotropen thermischen Parametern für Na- und H₃O-Jarosit.

Na-Jarosit (Na, H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ (JA150_Na1)							
Atom	Position		x/a	y/b	z/c	Besetzung	U _{äq} [Å ²] x 10 ²
	Multiplizität und Wickoff- Notation	Symmetrie der Lage					
Na _A	3a	3m	0	0	0	0.76(2)	2.86(99)
O _A	6c	3m	0	0	-0.0091(8)	0.11(1)	2.51(67)
H _A	18h	m	-0.07*	0.07*	-0.036*	0.11*	11.27*
S	6c	3m	0	0	0.3085(5)	1	1.56*
Fe	9d	2/m	0	0.5	0.5	1	2.55(15)
O ₍₁₎	6c	3m	0	0	0.3922(8)	1	5.97(57)
O ₍₂₎	18h	m	0.2217(6)	-0.2217(6)	-0.0552(4)	1	5.27(41)
O _(OH)	18h	m	0.1229(4)	-0.1229(4)	0.1366(4)	1	1.60(37)
H _(OH)	18h	m	0.177*	-0.177*	0.116*	1	11.27*
H ₃ O-Jarosit (H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ (JA150_H3O1)							
O _A	6c	3m	0	0	-0.0082(7)	0.79(1)	2.24(67)
H _A	18h	m	-0.06*	0.06*	-0.02*	0.79*	11.27*
S	6c	3m	0	0	0.3068(4)	1	0.77(23)
Fe	9d	2/m	0	0.5	0.5	0.98(1)	1.03(10)
O ₍₁₎	6c	3m	0	0	0.3921(7)	1	3.95(47)
O ₍₂₎	18h	m	0.2222(5)	-0.2222(5)	-0.0559(3)	1	3.76(29)
O _(OH)	18h	m	0.1252(4)	-0.1252(4)	0.1360(3)	1	1.47(25)
H _(OH)	18h	m	0.177*	-0.177*	0.116*	1	11.27*

* Werte sind ohne Fehler angegeben, da sie als feste Größen in den Datensatz zur Verfeinerung eingegeben und nicht zur Variation freigegeben wurden.

Tabelle C.10: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] von Na- und H_3O -Jarosit nach der Rietveld Strukturverfeinerung.

	(Na, H_3O) $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ JA150_Na1	(H_3O) $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ JA150_H3O1
A – O ₍₂₎ x 6	2.959 (2)	2.942 (1), 3.031 (2)
A – O _(OH) x 6	2.758 (5)	2.696 (4), 2.926 (5)
S – O ₍₁₎	1.396 (14)	1.452 (10)
S – O ₍₂₎ x 3	1.503 (3)	1.503 (2)
O(1) – O ₍₂₎ x 3	2.370 (10)	2.413 (8)
O ₍₂₎ – O ₍₂₎ x 3	2.452 (7)	2.455 (6)
O(1) – S – O ₍₂₎ x 3	109.7 (3)	109.5 (3)
O ₍₂₎ – S – O ₍₂₎ x 3	109.2 (2)	108.4 (1)
Fe – O ₍₂₎ x 2	1.984 (6)	2.011 (4)
Fe – O _(OH) x 4	1.964 (3)	1.984 (3)
O _(OH) – O ₍₂₎ x 4	2.792 (6)	2.842 (6)
O _(OH) – O ₍₂₎ x 4	2.791 (7)	2.808 (4)
O _(OH) – O _(OH) x 2	2.699 (5)	2.762 (4)
O _(OH) – O _(OH) x 2	2.852 (4)	2.849 (4)
O _(OH) – Fe – O ₍₂₎	90.0(2)	89.3(2)
O _(OH) – Fe – O' ₍₂₎	90.0(2)	90.7(2)
O _(OH) – Fe – O' _(OH)	86.9(1)	88.2(1)
O _(OH) – Fe – O'' _(OH)	93.2(1)	91.8(1)
O _(OH) – O _(OH) – O _(OH)	108.4(2)	107.4(1)

Anhang D

Schwingungsspektroskopie

Tabelle D.1: Werte der Kraftkonstanten, die für die Berechnung der Schwingungsmoden verwendet wurden.

Art der Schwingung	Wechselwirkung	Kraftkonstante [N/m]
S-O ₍₁₎	Streckschwingung	710
S-O ₍₂₎	Streckschwingung	650
Fe-O _(OH)	Streckschwingung	140
Fe-O ₍₂₎	Streckschwingung	130
O _(OH) -H _(OH)	Streckschwingung	635
O-S-O	Deformationsschwingung (O: O ₍₁₎ , O ₍₂₎)	90
O-Fe-O	Deformationsschwingung (O: O _(OH) , O ₍₂₎)	16
Fe-O _(OH) -H _(OH)	Deformationsschwingung	9.5
S-O ₍₂₎ -Fe	Deformationsschwingung	9
Fe-O _(OH) -Fe	Deformationsschwingung	9
K...O langreichweitige Wechselwirkung	(O: O ₍₂₎ , O _(OH))	6
O ₍₁₎ ...H langreichweitige Wechselwirkung		6.3

Tabelle D.2: Gesamtheit der Normalschwingungen im Jarosit nach der Faktorgruppenanalyse.

Atom	Zähligkeit	Wyckoff- Notation	Punkt- symmetrie	Grundschiwungen
K	3	a	$D_{3d} (\bar{3}m)$	$A_{2u} + E_u$
S	6	c	$C_{3v} (3m)$	$A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$
Fe	9	d	$C_{2h} (2/m)$	$A_{1u} + 2 A_{2u} + 3E_u$
O ₍₁₎	6	c	$C_{3v} (3m)$	$A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$
O ₍₂₎	18	h	$C_s (m)$	$2 A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + 2 A_{2u} + 3 E_g + 3 E_u$
O _(OH)	18	h	$C_s (m)$	$2 A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + 2 A_{2u} + 3 E_g + 3 E_u$
H _(OH)	18	h	$C_s (m)$	$2 A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + 2 A_{2u} + 3 E_g + 3 E_u$

Zahl der Grundschiwungen: $8 A_{1g} + 4 A_{1u} + 3 A_{2g} + 11 A_{2u} + 11 E_g + 15 E_u$;
Akustische Schwingungen: $A_{2u} + E_u$;
Stille Moden (silent mode): $A_{1u} + A_{2g}$;
Zahl der optischen Schwingungen: $8 A_{1g} + 10 A_{2u} + 11 E_g + 14 E_u$ von den:
Raman aktiv sind $8 A_{1g} + 11 E_g$ und
IR aktiv: $10 A_{2u} + 14 E_u$;
Librationsschwingungen für Fe: $A_{1g} + 3 E_g$;
Librationsschwingungen für S: $E_g + E_u$;
Optische Moden von Translationscharakter für K, Fe und S: $A_{1g} + 3 A_{2u} + E_g + 4 E_u$;
Gesamtzahl der äußeren Schwingungen für $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$: $2 A_{1g} + 3 A_{2u} + 5 E_g + 5 E_u$;
Innere Schwingungen für Fe und S: $6 A_{1g} + 7 A_{2u} + 6 E_g + 9 E_u$.

Tabelle D.3: Vergleich gemessener und berechneter Frequenzen [cm⁻¹] und Zuordnung der Schwingungsmoden am Beispiel eines K-Jarosites, (KFe₃(SO₄)₂(OH)₆), (Probe JA150_K2).

Nr.	ω_{exp}		ω_{calc}	Schwingungsmoden
	IR	Raman		
P ₁	3387		3387 (3387) [◇]	E _u O _(OH) -H _(OH) -Streckschwingung A _{2u}
P ₂		3385 sh	3387 3386	A _{1g} O _(OH) -H _(OH) -Streckschwingung E _g
P ₃	1185		1182	A _{2u} S-O ₍₁₎ -Streckschwingung (von ν_3 (SO ₄): {u(S),u(O ₁)} c,S-Atome in Phase)
P ₄		1157	1181	A _{1g} S-O ₍₁₎ -Streckschwingung (von ν_3 (SO ₄): {u(S),u(O ₁)} c,S-Atome in Gegephase)
P ₅		1102	1152	E _g S-O ₍₂₎ -Streckschwingung (von ν_3 (SO ₄): {u(S),u(O ₂)} ⊥ c,S-Atome in Gegephase)
P ₆	1088		1153	E _u S-O ₍₂₎ -Streckschwingung (von ν_3 (SO ₄): {u(S),u(O ₂)} ⊥ c,S-Atome in Phase)
P ₇	1015		883*	A _{2u} von ν_1 (SO ₄) : O ₍₁₎ -Atome in Phase
P ₈	1005		1002 (997)	E _u O _(OH) -H _(OH) - Rotation: u(H),u(O) ⊥ c A _{1g}
P ₉		1005	880* 997 997	A _{1g} von ν_1 (SO ₄) : O ₍₁₎ -Atome in Gegephase E _g O _(OH) -H _(OH) - Rotation: u(H), u(O) ⊥ c A _{1g}
P ₁₀	661		639	E _u von ν_2 (SO ₄), O-S-O-Deformationsschwingung, u(O ₂) c, {u(S),u(O ₁)} ⊥ c, S-Atome in Phase
P ₁₁	629		635	A _{2u} von ν_4 (SO ₄), O-S-O-Deformationsschwingung u(S) c, S-Atome in Phase
P ₁₂		622	628 (619)	A _{1g} von ν_4 (SO ₄), O-S-O-Deformationsschwingung u(S) c, S-Atome in Gegephase E _g von ν_2 (SO ₄), O-S-O-Deformationsschwingung u(S) ⊥ c, S-Atome in Phase
P ₁₃	573		579	E _u O _(OH) -H _(OH) -Librationen, Fe- & O ₂ -Schw. ⊥ c Fe und O ₂ in Gegephase; schwache O ₍₂₎ - S - O ₍₂₎ -Deformationsschw., S in Phase
P ₁₄		572	582	E _g von ν_4 (SO ₄), O ₍₂₎ - S - O ₍₂₎ -Deformationsschw., {u(S), u(O ₂)} ⊥ c, S in Gegephase; schwache O _(OH) -Schw. c
P ₁₅		555sh	568	A _{1g} Fe-, O _(OH) -, H _(OH) -Schwingungen ⊥ c
P ₁₆	511		575	E _u O _(OH) -H _(OH) -Librationen, Fe- & O ₂ -Schw. ⊥ c Fe und O ₂ in Phase
P ₁₇	475		488 (484)	E _u O _(OH) -H _(OH) -Librationen ⊥ c A _{2u}
P ₁₈		454	459	E _g Fe-O-Streckschw. & O-Fe-O-Deformationsschw.; schwache ν_2 (SO ₄); schwache O _(OH) -H _(OH) -Librationen
P ₁₉	447		461	A _{2u} O _(OH) -H _(OH) -Librationen c; Fe-Schw. c sehr schwache S und O ₍₁₎ -Schw. c; S in Phase
P ₂₀		434	411	A _{1g} „breathing“ der O _(OH) ; sehr schwache S- & O _(OH) -Schw. c; S in Gegephase

Tabelle D.3: Fortsetzung

Nr.	ω_{exp}		ω_{calc}	Schwingungsmoden
	IR	Raman		
P ₂₁	377sh		378	A _{2u} „breathing“ der Fe-; schwache O _(OH) -Schw. c, sehr schwache SO ₄ -Translationen c; S in Phase
			365	E _u Fe- & O _(OH) -Schw. c; O ₂ -Schw. \perp c schwache SO ₄ -Rotation
P ₂₂		352	356	E _g O _(OH) -H _(OH) -Librationen, c
P ₂₃	335		326	A _{2u} O _(OH) -Schw. c, schwache O ₍₁₎ - & S-Schw. c
P ₂₄	313		283	E _u O _(OH) -, O ₍₂₎ -Schw. \perp c; schwache Fe-Schw.
P ₂₅		299	319	A _{1g} O _(OH) -H _(OH) -Librationen („breathing“); schwache Fe-Schw. \perp c; schwache SO ₄ -Translationen \perp c
P ₂₆	237sh		257	E _u Fe und O _(OH) -Schw. \perp c
P ₂₇		224	246	A _{1g} „breathing“ der Fe; O _(OH) -Schw. c; SO ₄ -Translationen c
P ₂₈	208sh		200	E _u Fe-, S-, O ₍₂₎ - und O _(OH) -Schw.
P ₂₉		138	128	E _g „rocking“ der FeO ₍₆₎ -Oktaeder

ω_{exp} , ω_{calc} = gemessene, berechnete Frequenzen
IR = Infrarot, R = Raman
 \diamond (xxx): Sehr schwache Intensität des Modus bei xxx cm⁻¹
u(X): Vektor der Verschiebung des X-Atoms
* Werden bei der Berechnung die Wechselwirkungen zwischen O₍₁₎ und O₍₂₎ im Potentialset mitberücksichtigt (Kraftkonstante F = 100 N/m), dann steigt die Schwingungsfrequenz dieser Moden um 120 cm⁻¹ an.

Tabelle D.4: Gemessene Frequenzen [cm^{-1}] der IR-Schwingungen (4000-400 cm^{-1}) für die synthetischen H_3O -, Na-, K-, NH_4 -, $\text{K}(\text{Fe}, \text{Cr})$ -Jarosite.

Nr.	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ JA150_H3O1	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ JA150_Na1	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ JA150_K2	$(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ RL111-290499	$\text{K}(\text{Fe}, \text{Cr})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ JA150_Cr ³⁺ 1
P ₁				3697w	
P ₁				3647vw	
P ₁				3622w	
P ₁		3585w	3585w	3568sh	3583w
P ₁				3420sh	3420sh
P ₁	3410			3410s	
P ₁			3405sh		
P ₁	3374s	3360s	3387s		3386s
P ₁				3324sh	
P ₁				3211sh	
P _{ob} *				2164vw	2177vw
P _{ob} *			2076vw	2071vw	2076vw
P _{ob} *	2037‡	2042w	2018w	2000w	2018w
P _{ob} *		1986w	1961w	1946w	1966w
P _{hoh} **	1647	1635	1635	1635	1628
P _{hoh} **	1575w	1594sh	1597sh		1597sh
P _{nh} ***				1425m	
		1244sh	1244sh		1244sh
P ₃	1199s	1182s	1185s	1195s	1185s‡
P ₆	1091s	1097s	1088s	1081s, 1092sh	1099sh, 1088s‡
P ₇	1015	1024	1015sh	1016sh	1040sh, 1017‡
P ₈	1009	1010	1005	1004s	1005‡
P ₁₀	636sh	671m	661m	650m	661m
P ₁₁	624	629	629	631	637sh, 630s‡
P ₁₃	überlappt	566sh	573sh	572sh	571sh
P ₁₆	513	512	511	509	518s, 511‡
P ₁₇	472	479	475	473s	480s, 473‡
P ₁₉	überlappt	446	447	452sh	450

s=„strong“, m=„middle“, w=„weak“, v=„very“, sh=„shoulder“

* P_{ob}=Oberschwingungen** P_{hoh}=H-O-H-Deformationsschwingungen*** P_{nh}= $\nu_4(F_2)$ -Schwingung des NH_4 -Ions

‡Breite Banden, bei den die einzelnen Linien nicht eindeutig voneinander aufgelöst werden können

Tabelle D.5: Gemessene Frequenzen [cm^{-1}] der Raman-Schwingungen für die synthetischen Jarosite: H_3O -Jarosit (JA150_H3O1), Na-Jarosit (JA150_Na1), K-Jarosit (JA150_K2) und $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$.

Nr.	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ JA150_H3O1	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ JA150_Na1	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ JA150_K2	$\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ JA150_Cr ⁶⁺ 1
P ₂	3420	3390	3410	3381
P ₂		3360sh	3385sh	
P _{ob} *				1713 (von P ₅)
P ₄	1168	1155	1157	915‡
P ₅	1104	1111	1102	860vs‡
P ₉	1012	1010	1005	1020
P ₁₂	620	621	622	382sh‡
P ₁₄	577	566	572	562
P ₁₅	550sh	555sh	überlappt	562
P ₁₈	451	450sh	454	400sh
P ₂₀	424	440	434	370
P ₂₂	– (370†)	360	352	318
P ₂₅	– (277†)	295	299	265‡
P ₂₇	227	225	224	205,195‡
P ₂₉	133	138	138	122

vs = „very strong“, sh = „shoulder“

* P_{ob}=Oberschwingungen

‡ In diesem Fall ist Cr⁶⁺ anstatt S⁶⁺ an den Schwingungen beteiligt.

† Bande breit und niedrig intensiv.

Anhang E

Modellierung der Oberflächenterminierung

Tabelle E.1: Parameter der Potentiale und Ladungen für die Wechselwirkungen in K-Jarosit.

Zwischenatomare Potentiale				
Wechselwirkung	Typ	A	B	C
$O_{(1)}-O_{(2)}^1$	Buckingham	103585.02	0.2000	25.98
$K-O_{(2)}^2$	Buckingham	2034.59	0.2907 ⁶	0
$K-O_{(OH)}^3$	Buckingham	1241.77	0.2907 ⁶	0
$Fe-O_{(2)}$	Buckingham	1257.55	0.2907	0
$Fe-O_{(OH)}$	Buckingham	1909.18	0.2907	0
$S-O^4$	Morse	5.00 ⁶	1.505 ⁶	1.200 ⁶
$H_{(OH)}-O_{(OH)}^5$	Morse	2.462	2.735	0.9467
$O-S-O^4$	Dreikörper	15.00 ⁶	109.4712 ⁶	-

Buckingham: $A \cdot \exp(-r/B) - C/r^6$

A in eV, B in Å, C in eV·Å⁶

Morse: $A((1 - \exp(-C(r - B)))^2 - 1)$

A in eV, B in Å, C in Å⁻¹

Dreikörper: $\frac{1}{2}A(\theta - B)^2$

A in eV, B in Grad

¹ Abstoßendes Potential, das nur zwischen O-Atomen wirkt, die nicht zu demselben Molekül gehören.

² $O_{(2)}$ als Vertreter der $[SO_4]^{2-}$ zugehörigen O-Atome.

³ $O_{(OH)}$ definiert als O-Atom in einer OH-Gruppe.

⁴ Die Wirkung von diesen Potentialen ist nur innerhalb der SO_4 -Gruppe beschränkt. Die Coulomb-Energie wird innerhalb der SO_4 -Gruppe nicht berücksichtigt.

⁵ Die Wirkung von diesen Potentialen ist nur innerhalb der OH-Gruppe beschränkt. Die Coulomb-Energie wird innerhalb der OH-Gruppe berücksichtigt.

⁶ Diese Parameter wurden konstant gehalten, wie im Potentialsatz von Allan et al. (1993).

Ladungen für die Coulomb-Potentiale	
Atom Typ	Ladung
Fe	3.00
K	1.00
H	1.00
S	1.36
$O_{(1)}, O_{(2)}$	-0.84
$O_{(OH)}$	-2.00

Tabelle E.2: Elastische Konstanten und „bulk modulus“ für K-Jarosit, aus dem Potentialsatz in der Tabelle E.1 berechnet.

Elastische Konstanten	[GPa]
c_{11}	173.9
c_{12}	50.8
c_{13}	16.7
c_{33}	45.4
c_{44}	18.6
c_{66}	61.5
„bulk mod.“	38.77

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der für diese Arbeit ausgewählten Vorgehensweise.	3
2.1	Versuchsanordnung zur Synthese von Jarositen im Autoklav.	9
2.2	Versuchsanordnung zur Synthese von Jarositen nach der Gelmethode. Zur heterogenen Keimbildung wurden in das Gel Quarz-Kristalle implantiert.	10
2.3	Versuchsanordnung zur Synthese von Jarositen im Temperaturgradienten ($T_1 > T_2$).	11
2.4	Strukturbild des Clusters zur Modellierung der Schwingungsmoden. . .	22
2.5	Aufbau eines Rasterkraftmikroskops.	26
2.6	Schematische Darstellung des Aufbaus eines Rasterkraftmikroskops. . .	27
2.7	Schematische Darstellung einer Kristalloberfläche.	28
3.1	Rasterelektronenmikroskopisches-Bild eines synthetischen K-Jarosites. . .	35
3.2	Rasterelektronenmikroskopisches-Bild eines synthetischen Na-Jarosites. . .	36
3.3	Rasterelektronenmikroskopisches-Bild eines synthetischen K-(Fe,Cr)-Jarosites. . .	37
3.4	Vergleich der Röntgenpulverdiagramme von trigonalem mit monoklinem Jarosit.	40
3.5	Röntgenpulverdiagramm von H ₃ O- und Na-Jarosit nach der Rietveld-Verfeinerung.	42
3.6	Normalschwingungen eines SO ₄ -Tetraeders.	44
3.7	Grafische Darstellung der Normalschwingungen eines Tetraeders. . . .	45
3.8	Ergebnisse einer 7-tägigen Schüttelbehandlung von unterschiedlichen synthetischen Jarositen bei freier pH-Entwicklung.	47
3.9	Topographie von Jarosit (001)-Flächen nach der Synthese. Aufnahmen an Luft im Kontakt-Modus.	48

3.10	Reaktionen von Jarosit in wässriger Lösung ohne Komplexbildungsmittel.	49
3.11	Reaktionen auf einer (012)-Rhomboederfläche in wässrigen Lösungen.	50
3.12	Seitliche Darstellung der zwei Teilschichten eines ausgewählten Pakets („slab“) (001) der Zusammensetzung $(\text{Fe}_3(\text{OH})_6)^{3+}$ bzw. $(\text{K}(\text{SO}_4)_2)^{3-}$.	52
3.13	Seitliche Darstellung der vier Teilschichten (2x2) des für die Berechnungen gewählten Pakets („slab“) (012) der Zusammensetzung von $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2)^0$ bzw. $(\text{KFe}(\text{OH})_4)^0$.	53
4.1	Polyeder-Modell der Jarosit-Struktur.	56
4.2	Polyeder-Modell der Jarosit-Struktur.	57
4.3	Polyeder-Modell der Jarosit-Struktur.	58
4.4	Gitterparameter von Jarositen mit unterschiedlichen A-Kationen; Achsenverhältnis c/a gegen das Volumen der Elementarzelle.	67
4.5	Unterscheidung von Jarositen mit verschiedenen A-Kationen in der Kristallstruktur in einem a,c -Diagramm.	68
4.6	IR-Spektren von den synthetischen Jarositen.	75
4.7	Unpolarisierte Raman-Spektren.	76
4.8	Flächenkeime von Jarositen und ihr weiteres Spiralwachstum.	79
4.9	Jarositkristalle mit isometrischem Habitus und Anfangsstadium einer Krustenbildung.	80
4.10	Schematische Darstellung der Jarosit-Kristallform in verschiedenen Wachstumsstadien.	81
4.11	Topographie von Jarosit (012)-Flächen nach der Synthese. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen an Luft im Kontakt-Modus.	82
4.12	Überlagerung mehrerer Wachstumsspiralen.	83
4.13	Überlagerung mehrerer Wachstumsspiralen.	83
4.14	Schematische Darstellung einer Jarosit-(012)-Rhomboederfläche.	84
4.15	Topographie von Jarosit (012)-Flächen die nach der Synthese erneut mit einer K-,Fe- und sulfathaltigen Lösung behandelt wurden.	85
4.16	K-Jarosit (012)-Rhomboederfläche, Stufenrichtung $[12\bar{1}]$.	88
4.17	K-Jarosit (012) Rhomboederfläche, Stufenrichtung $[100]$.	88
4.18	K-Jarosit (012) Rhomboederfläche, Stufenrichtung $[42\bar{1}]$.	89
4.19	Stufenmodell für die $[42\bar{1}]$ Stufe auf der (012) Jarositfläche.	90
4.20	Parabelkonstruktion einer Spirale in einem vorgegebenen Dreieck.	91

4.21	Planimetrische Simulation der Form einer Jarosit-Wachstumsspirale auf der (012)-Fläche.	93
4.22	Rasterkraftmikroskopische-Abbildung der Topographie einer (012)-Jarositoberfläche.	93
4.23	Blick auf die (012)-Jarositfläche (Schematische Darstellung).	94
4.24	Vergleich der Farben von H ₃ O-, Na-, K- und K(Fe,Cr)-Jarositen vor und nach der 7-tägigen Schüttelbehandlung mit deionisiertem Wasser.	96
4.25	Auflösungssequenz einer (012)-Jarositfläche.	101
4.26	(012)-Fläche eines K-Jarosites mit Höhenprofil.	102
4.27	Ätzgrube an der Stelle des ehemaligen Spiralhügels mit Höhenprofil.	102
4.28	Beispiel für C-H-Referenztürmchen auf einer (012)-Jarositoberfläche.	106

Tabellenverzeichnis

3.1	Vergleich zwischen erwarteten und tatsächlich beobachteten SO_4 -Schwingungen.	45
3.2	Schüttelbehandlung von Jarositen mit $\text{A}=\text{H}_3\text{O,Na,K}$; $\text{M}=\text{Fe}$ und $\text{A}=\text{K}$; $\text{M}=\text{Fe}$, Cr in 2-fach deion. Wasser.	46
4.1	Energien der $[12\bar{1}]$, $[100]$, und $[42\bar{1}]$ ($[\bar{2}2\bar{1}]$) Stufenrichtungen auf (012) Oberfläche von K-Jarosit.	87
4.2	Vergleich zwischen den Ionenpotentialen als $\frac{Z}{r}$ von Na und K.	97
4.3	(012)-Rhomboiderfläche: Aquatische Reaktionen und Auflösungsmecha- nismen.	100
A.1	Probenverzeichnis	114
B.1	Synthesebedingungen	115
B.1	Fortsetzung	116
B.1	Fortsetzung	117
B.1	Fortsetzung	118
B.2	Synthesebedingungen: K,Fe-Molverhältnisse und absolute Mengen der Ausgangsstoffe.	119
C.1	Zusammensetzung unterschiedlicher synthetischer Jarosite.	120
C.2	Vergleich von hkl , I , 2θ und d von trigonalem und monoklinem Jarosit.	121
C.2	Fortsetzung	122
C.2	Fortsetzung	123
C.3	Gitterparameter von synthetischen und natürlichen Jarositen.	124
C.4	Daten zu den Einkristallstrukturverfeinerungen von K-, Na-reichem Ja- rosit und $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$	125
C.5	Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und Temperaturfaktoren nach der Einkristallstruktur-Verfeinerung von K-, Na-Jarosit und $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$.	126

C.6	Bindungslängen und Bindungswinkel von K-, Na-Jarosit und $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$	127
C.7	Bindungslängen und Bindungswinkel von K-Jarosit in trigonaler bzw. monokliner Aufstellung.	128
C.8	Daten der Rietveld Strukturverfeinerungen für Na- und H_3O -Jarosit.	129
C.9	Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und Temperaturfaktoren nach der Rietveld Verfeinerung für Na- und H_3O -Jarosit.	130
C.10	Bindungslängen und Bindungswinkel von Na- und H_3O -Jarosit nach der Rietveld Strukturverfeinerung.	131
D.1	Werte der Kraftkonstanten, die für die Berechnung der Schwingungsmoden verwendet wurden.	132
D.2	Gesamtheit der Normalschwingungen im Jarosit nach der Faktorgruppenanalyse.	133
D.3	Vergleich gemessener und berechneter Frequenzen und Zuordnung der Schwingungsmoden am Beispiel eines K-Jarosites.	134
D.3	Fortsetzung	135
D.4	Frequenzen der IR-Schwingungen für H_3O -, Na-, K-, NH_4 -, K(Fe,Cr)-Jarosite.	136
D.5	Frequenzen der Raman-Schwingungen für H_3O -, Na-, K-Jarosit und $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$	137
E.1	Parameter der Potentiale und Ladungen für die Wechselwirkungen in K-Jarosit.	139
E.2	Elastische Konstanten und „bulk modulus“ für K-Jarosit.	140

Literaturverzeichnis

Allan N.L., Rohl A.L., Gay D.H., Catlow R.A., Davey R.J., and Mackrodt W.C. (1993) Calculated bulk and surface properties of sulfates. *Faraday Discuss.*¹ 95, 1-7.

Alpers, C.N., Nordstrom, D.K., and Ball, J.W. (1989) Solubility of jarosite solid solutions precipitated from acid mine waters, iron mountain, California, U.S.A. *Sci. Geol. Bull.*, 42, 4, 281-298.

Arana R. et al. (1985) *Bol. Soc. Espanola de Mineral.*, 117. (JCPDS card No. 41-1398, Ag-jarosite).

Archipenko D.K. and Bokii G.B. (1979) Utochnenie prostranstvennoi gruppai alunita-jarosita metodom kolebatel'noi spectroscopii. *Kristallografiya*, 24, 1, 100-106. (auf Russisch).

Balic Zunic, T., Moelo, Y., Loncar, Z., and Micheelsen, H. (1994) Dorallcharite, $\text{Tl}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, a new member of the jarosite-alunite family. *Eur. J. Mineral.*, 6, 255-263.

Baron D. and Palmer C.D. (1996a) Solubility of jarosite at 4-35°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 2, 185-195.

Baron D. and Palmer C.D. (1996b) Solubility of $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ at 4-35°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 20, 3815-3824.

¹Die meisten Abkürzungen von den Zeitschriften im Literaturverzeichnis sind nach einer Liste der Royal Society of Chemistry (<http://www.rsc.org/is/journals/authrefs/jabbr.htm>) angegeben.

- Becker U., Fernandez A., Prieto M., Harrison R., Putnis A. (2000) Direct calculation of thermodynamic properties of the barite/celestite system from molecular principles. *Phys. Chem. Mineral.*, im Druck.
- Berry L.G., Mason B., Dietrich R.V. (1987) *Mineralogy: Concepts, Descriptions, Determinations*. Moskva, „Mir“ (auf Russisch).
- Binnig G., Quate, C.F., Gerber C. (1986) Atomic Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* 56 , 930.
- Blanchard, F.N. (1989) New x-ray powder data for gorceixite, $(\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O})$, an evaluation of d-spacing and intensities, pseudosymmetry and its influence on the figure of merit. *Powder Diffr.*, 4, 227.
- Bosbach D, Junta-Rosso JL, Becker U, Hochella M.F. Jr. (1996) Gypsum growth in the presence of background electrolytes studied by Scanning Force Microscopy, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60/17, 3295-3304.
- Brandt P., Härtig C. und Bohmhammel K. (1985) Untersuchungen zur Bildung von Phasen des Jarosit-Alunit-Typs. *Freiberger Forschungshefte A* 725, 71-87.
- Buckley A.M. and Greenblatt M. (1994) The sol-gel preparation of silica gels. *J. Chem. Educ.*, 71, No. 7, 599-602.
- Burton W.K., Cabrera N. and Frank F.C. (1951) The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 243, A. 866, 299-358.
- Cerius², Molecular Simulations Inc., <http://www.msi.com/materials,cerius2>.
- Clauss E. (2000) Persönliche Mitteilung.
- Deviatkina, E.T., und Paljchik, H.A. (1985) Rentgenograficheskie karakteristiki sinteticheskikh Na-, K-, NH_4 -alunitov i jarositov. In „Rentgenografija i molekularnaja spektroskopija mineralov“, D.K. Archipenko (Ed.), Novosibirsk, izdatelstwo „Nauka“, sibirskoe otdelenie, 59-63. (auf Russisch).
- Dutrizac J.E. and Kaiman S. (1976) Synthesis and properties of jarosite-type compounds. *Can. Mineral.*, 14, 151-158. (JCPDS card 30-1203, 1975)

- Fairchild J.G. (1933) Artificial jarosites - The separation of potassium from cesium. *Am. Mineral.*, 18, 543-547.
- Gale J. (1998) GULP (General Utility Lattice Program), Imperial College/Royal Institution of Great Britain.
- Farmer V.C. (Ed.) (1974) *The infrared spectra of minerals*. Adlard & Son Ltd, 539S.
- Gasharova B., Göttlicher J., Pentinghaus H. (1999) Growth and dissolution on jarosite surfaces: an AFM study. *Beih. z. Eur. J. Mineral.*, 11, 1, 77.
- Gasharova B., Göttlicher J., Mihailova B., and Pentinghaus H. (2000a) Effect of the A-cations (K^+ , Na^+ , H_3O^+) on the structure of jarosite. Part I. X-ray diffraction study. *Eur. J. Mineral.*, in Vorbereitung.
- Gasharova B., Göttlicher J., Mihailova B., and Pentinghaus H. (2000b) Effect of the A-cations (K^+ , Na^+ , H_3O^+) on the structure of jarosite. Part II. Vibrational spectroscopy study. *Eur. J. Mineral.*, in Vorbereitung.
- Gasharova B., Göttlicher J., Becker U. (2000c) AFM investigation of reactions on jarosite growth surfaces at aerobic conditions. In Proc. EURESCO conference „Mineral Surface Reactivity“, San Feliu de Guixols, Spain, 27 May - 1 June 2000, 113-114.
- Goldschmidt V. (1918) *Atlas der Krystallformen, Tafelband*. Heidelberg: Carl Winters Universitätsbuchhandlung, Band 4, Tafel 111 und Band 4, Text, S. 186.
- Göttlicher J. und Gasharova B. (2000) Pseudotrigonale Jarosite $(K, H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$. *Z. Krist.*, Supplement Issue No. 17, 145.
- Hansma P.K., Cleveland J.P., Radmacher M., Walters D.A., Hillner P.E., Bezannilla M., Fritz M., Vie D., Hansma H.G., Prater C.B., Massie J., Fukunaga L., Gurley J. and Elings V. (1994) Tapping mode atomic force microscopy in liquids. *Appl. Phys. Lett.*, 64, 1738.
- Hartman P. (1987) Modern PBC Theory. In: *Morphology of Crystals*, Ed. I. Sunagawa. Terra Scientific Publishing Company (TERRAPUB), Tokyo, 269-319.

- Hovestreydt E.R. (1983) FINAX: A computer program for correcting diffraction angles, refining cell parameters and calculating powder patterns. *J. Appl. Crystallogr.*, 16, 651.
- Hunter, B.A., and Howard, C.J. (1998) Rietica 1.37: a computer program for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns. *IUCR Commission on Powder Diffraction Newsletter*, 20, 21.
- Ivarson, K.C., Ross, G.J., and Miles, N.M. (1981) Formation of rubidium jarosite during the microbiological oxidation of ferrous iron at room temperature. *Can. Mineral.*, 19, 429-434. (JCPDS card No. 36-46, Rb-Jarosit).
- Jambor J.L. (1999) Nomenclature of the alunite supergroup. *Can. Mineral.*, 37, 1323-1341.
- Jarosewich. In: *Geostand. Newsl.*, 4, No. 1, 43-47.
- Jordan G., Rammensee W. (1996) Dissolution rates and activation energy for dissolution of brucite (001): a new method based on the microtopography of crystal surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, No. 24, 5055-5062.
- Keller, L., and McCarthy, G. (1985) North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (JCPDS card No. 36-425, Na-jarosite, and JCPDS card No. 36-427, (K,H₃O-jarosite).
- Kleinmann R.L.P., Crerar D., Pacelli R.R. (1981) Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. *Mining Eng.*, 33, 300-306.
- Kossel W. (1927) Zur Theorie des Kristallwachstums. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl.*, 135.
- Kostov I. (1973) Mineralogie. Sofia, Izdatelstwo „Nauka i izkustwo“ (auf Bulgarisch).
- Kubisz, J. (1971) Studies on synthetic alkali-hydronium jarosites II: Thermal investigations. *Mineralogia Polonica*, 2, 51-60.
- Kubisz, J. (1972) Studies on synthetic alkali-hydronium jarosites III: Infrared absorption study. *Mineralogia Polonica*, 3, 23-37.

- Langenhorst F. (1999) Persönliche Mitteilung.
- Lengauer C.L., Giester G. and Irran E. (1994) $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$: Synthesis, characterization, powder diffraction data, and structure refinement by the Rietveld technique and a compilation of alunite type compounds. *Powder Diffr.*, 9(4), 265-271.
- Liebau F. (1985) *Structural chemistry of silicates*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.
- Menchetti S. and Sabelli C. (1976) Crystal chemistry of the alunite series: crystal structure refinement of alunite and synthetic jarosite. *N. Jb. Min. Mh.*, H.9, 406-417.
- Mihailova B., Marinov M., and Konstantinov L. (1994) Infrared absorption spectra of rings of SiO_4 tetrahedra with imposed boundary conditions. *J. Non-Cryst. Solids* 176, 127-132.
- Mihailova B., Gasharova B., and Konstantinov L. (1996) Influence of non-tetrahedral cations on Si-O vibrations in complex silicates. *J. Raman Spectrosc.*, 27, 829-833.
- Mihailova B., Nihtianova D., and Konstantinov L. (1998) Raman spectroscopy study of Pb_5MoO_8 crystals. *J. Raman Spectrosc.*, 29, 405-410.
- Nakamoto (1969) *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*. John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, Second Edition, 338 S.
- Nordman, C.E. (1962) The crystal structure of hydronium perchlorate at -80°C . *Acta Crystallogr.*, 15, 18-23.
- Pentinghaus, H. (1980) *Habilitationsarbeit*, Universität Münster.
- Pentinghaus, H. und Cesnovar, R. (1998) Persönliche Mitteilung.
- Pouchou and Pichoir (1984). In: *La Recherche Aérospatiale*, 3, 167-192.
- Prieto M., Fernández-González A., Becker U., and Putnis A. (2000) Computing Lippmann diagrams from direct calculation of mixing properties of solid solutions: application to the barite-celestite system. *Aquatic Geochem.*, im Druck.

- Powers D.A., Rossman G.R., Schugar H.J., and Gray H.B. (1975) Magnetic behavior and infrared spectra of jarosite, basic iron sulfate, and their chromate analogs. *J. Solid State Chem.*, 13, 1-13.
- Radoslovich, E.W. (1982) Refinement of gorceixite structure in Cm. *N. Jb. Min. Mh.*, H.10, 446-464.
- Radoslovich, E.W., and Slade P.G. (1980) Pseudo-trigonal symmetry and the structure of gorceixite. *N. Jb. Min. Mh.*, H.4, 157-170.
- Reimer L. und Pfefferkorn G. (1977) Rasterelektronenmikroskopie. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, S. 77. Magnetic behavior and infrared spectra of jarosite, basic iron sulfate, and their chromate analogs. *J. Solid State Chem.*, 13, 1-13.
- Ripmeester, J.A., Ratcliffe, C.I., Dutrizac, J.E., Jambor, J.L. (1986) Hydronium ion in the alunite-jarosite group. *Can. Mineral.*, 24, 435-447.
- Rohl A.L. and Gay D.H. (1995) Modelling the morphology of minerals by computer. *Mineral. Mag.* 59, 397, 607-615.
- Rossman G.R. (1976) Spectroscopic and magnetic studies of ferric iron hydroxy sulfates: the series $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and the jarosites. *Am. Mineral.*, 61, 398-404.
- Rousseau D.L., Bauman R.P., and Porto S.P.S. (1981) Normal mode determination in crystals. *J. Raman Spectrosc.* 10, 253-262.
- Sasaki K., Tanaike O., and Konno H. (1998) Distinction of jarosite-group compounds by Raman spectroscopy. *Can. Mineral.*, 36, 1225-1235.
- Schaller, W.T. (1916) New occurrences of some rare mineral. *U. S. Geological Survey Bulletin*, 610, 137.
- Schröcke H. und Weiner K.-L. (1981) *Mineralogie*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, S. 584.
- Sheldrick, G.M. (1997a) SHELXS-97, a program for the solution of crystal structures. University of Göttingen, Germany.

- Siebert, H. (1966) Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie. Springer Verlag.
- Smith, Plessey Company, Limited (keine Jahresangabe) Caswell, Towcaster, Northants, UK, Private Communication (JCPDS card No. 22-827 K-Jarosit).
- Smith, and Lampert (1973) *J. Appl. Crystallogr.*, 6, 490 (JCPDS card No. 26-1014, NH₄-Jarosit).
- Stranski I.N. (1928) Zur Theorie des Kristallwachstums. *Z. Phys. Chem.*, 146, 420.
- Tasker P.W., *J. Phys. C*, 1979, 12, 4977.
- Technisch Physische Dienst Delft, The Netherlands (1968) ICDD Grant-in-Aid (JCPDS card No. 31-650, H₃O-Jarosit).
- Vogelgsang A. (1999) Persönliche Mitteilung.
- Wilkins R.W.T., Mateen A., West G.W. (1974) The spectroscopic study of oxonium ions in minerals. *Am. Mineral.*, 59, 811-819.
- Wills, A. and Harrison, A. (1996) Structure and magnetism of hydronium jarosite, a model Kagom antiferromagnet. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92(12), 2161-2166.
- Wills, A., Harrison, A., Ritter C., R.I. Smith (1998) Magnetic properties of pure and diamagnetically doped jarosites, model Kagom antiferromagnets with variable coverage of the magnetic lattice. *Phys. Rev. Sect. B*, eingereicht.
- Yamamoto S., Sigiya S., Matsuoka O., Kohmura K., Honda T., Banno Y., Nozoye H. (1996) Dissolution of zeolite in acidic and alkaline aqueous solutions as revealed by AFM imaging. *J. Phys. Chem.*, 100, 18474-18482.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Horst Pentinghaus für die Möglichkeit, diese Arbeit im Forschungszentrum Karlsruhe zu beginnen, für das interessante und aktuelle Thema, für die Freiheit, die er mir bei der Bearbeitung ließ, für die Diskussionen, für die sehr hilfreichen Anregungen und Ideen, und nicht zuletzt für seine Unterstützung auch im Umfeld der Arbeit meinen herzlichen Dank zum Ausdruck bringen.

Meinem Vater, Herrn Nikola Gasharov, schulde ich grossen Dank dafür, dass er mein Interesse an den „Geheimnissen“ der Natur geweckt und immer gefördert hat. Das hat auch meine berufliche Orientierung mitbestimmt. Für die intensiven, unkonventionellen Diskussionen und seine professionelle Programierhilfe trotz der großen Entfernung von der Heimat während der Promotionszeit möchte ich mich von ganzem Herzen bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Jörg Göttlicher für seine ständige Diskussionsbereitschaft und fruchtbare Zusammenarbeit. Seine vielseitige Unterstützung hat entscheidend zur Anfertigung der Arbeit beigetragen.

Frau Dr. Boriana Mihailova, Zentrales Labor für Kristallographie und Mineralogie der bulgarischen Akademie der Wissenschaften, und Herrn Dr. Udo Becker, Mineralogisches Institut der Universität Münster, seien für die intensive und erfolgreiche Zusammenarbeit auf das Herzlichste gedankt. Im Rahmen dieser Zusammenarbeit wurde die Modellierung der Jarosit-Vibrationsmoden bzw. der Jarositerflächen durchgeführt.

Herrn Krassimir Garbev danke ich für die Diskussionen und seine wertvolle Hilfe

bei der Strukturverfeinerung mit der Rietveld Methode und für seine tatkräftige Unterstützung meiner Arbeit und meiner Person.

Frau Dr. Hannelore Wulf-Bernotat danke ich für die Durchführung der Einkristallstrukturverfeinerungen, für die vielseitige Hilfe und interessanten Diskussionen.

Frau Ellen Clauß danke ich für die FE-REM Aufnahmen und für die angenehme Nachbarschaft am Arbeitsplatz. Weiterhin sei alle Kolleginnen und Kollegen aus der Abteilung Technische Mineralogie, namentlich Frau Renata Cesnovar, Herrn Dr. Peter Stemmermann, Herrn Dr. Günter Beuchle, Herrn Dr. Stefan Ebener, Herrn Dr. Markus Pohlman, Herrn Ulrich Precht und Herrn Dr. Peter Weidler für das angenehme und freundschaftliche Arbeitsklima und vielseitige Hilfe ganz herzlich bedankt.

Herrn Dr. Guntram Jordan, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Köln, danke ich für die Einführung in die Rasterkraftmikroskopie und seine Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. Burkhard Renker, Institut für Nukleare Festkörperphysik des Forschungszentrums Karlsruhe, danke ich für die Möglichkeit ramanspektroskopische Messungen durchzuführen.

Herrn Dr. Joachim Binder, Institut für Materialforschung III des Forschungszentrums Karlsruhe, danke ich für die Möglichkeit zur Messung am FTIR Spektrometer.

Herrn Dr. Löns, Mineralogisches Institut der Universität Münster danke ich für die Möglichkeit zur Indizierung der Jarositflächen am Einkristallröntgendiffraktometer.

Herrn Jürgen Hiller, ITC-WGT, danke ich für die Durchführung der ICP-AAS Analysen, Herrn Hans-Peter Meyer, Mineralogisches Institut der Universität Heidelberg, für die Durchführung der WDS-SEM Analysen, Herrn Dr. Falko Langenhorst, Bayerisches Geoinstitut, für die TEM-Aufnahmen.

Mein ganz besonderer Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, ohne deren finanzielle Unterstützung diese Arbeit nicht möglich geworden wäre.

Lebenslauf

Name Biliana Gasharova-Garbeva
Anschrift Albert-Einstein-Straße 2
76344 Leopoldshafen
Geburtsdatum 09. Mai 1967
Geburtsort Sofia, Bulgarien
Nationalität bulgarisch
Familienstand verheiratet

Schulbildung:

1974 – 1981 Grundschule No. 40, Sofia
1981 – 1986 Zentrale Sportschule „Olympische Hoffnungen“, Sofia

Studium:

1986 – 1992 Studium an der „St. Kl. Ohridski“ Universität Sofia
Hauptstudienfächer: Mineralogie und Kristallographie
Januar-Juli 1992 Anfertigung der Diplomarbeit:
„Vergleichende Ramanspektroskopische Untersuchungen
an Turmalinen“
1992 – 1993 Postgraduale Fachausbildung an der Universität Sofia
Thema der Arbeit: „Polarisierte Ramanspektroskopische
Untersuchungen an verschiedenen Turmalin-Typen“

Beruflicher Werdegang:

1993 – 1995 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Sofia
1995 – 1996 Forschungsaufenthalt an der Universität Karlsruhe,
Institut für Kristallographie
seit Dec. 1996 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Forschungszentrum
Karlsruhe - Institut für Technische Chemie, Wasser
und Geotechnologie, Abteilung Technische Mineralogie