



Synthese, Kristallchemie und Anwendung von Verbindungen mit Copiapit- und Voltaitstruktur



B. Brömme & H. Pöllmann

beatrice.broemme@geo.uni-halle.de herbert.poellmann@geo.uni-halle.de

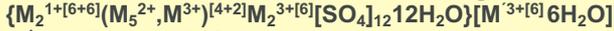
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Geologische Wissenschaften, Arbeitsgruppe Mineralogie / Geochemie
Von-Seckendorff-Platz 3, 06120 Halle / Saale

Einleitung:

Die Minerale Voltait und Copiapit gehören zu den wasserhaltigen, leicht löslichen Eisensulfat-Hydraten. Voltait nimmt eine Sonderstellung ein, da Kalium und Aluminium Bestandteile der Gitterstruktur sind [1]. Copiapit ist ein Hydroxo-Eisensulfat-Hydrat. Ziel der Arbeit ist die Optimierung der Synthesebedingungen sowie Untersuchungen zum Reaktionsvermögen basierend auf Stabilitäts- und Löslichkeitsbedingungen. Zusätzlich werden Vorkommen in der Natur und Sekundärbildungen von Deponien analysiert.

Voltait:

Minerale mit Voltaitstruktur können mit folgender Formel zusammengefasst werden [2]:



M¹⁺: K, Rb, NH₄, Tl, Li

M²⁺: Mg, Mn, Fe, Co, Zn, Cd

M³⁺: Fe

M³⁺: Al, Fe

Das kubische Kristallgitter besteht aus [Me³⁺O₆]-Oktaedern, [Me_{5/6}²⁺, Me_{1/6}³⁺O₄(H₂O)₂]-Oktaedern und [K⁺O₁₂]-Polyedern, die durch SO₄-Tetraeder verknüpft werden. Hohlräume des Gerüsts werden von ungeordnet orientierten [Al(H₂O)₆]-Oktaedern eingenommen [2].

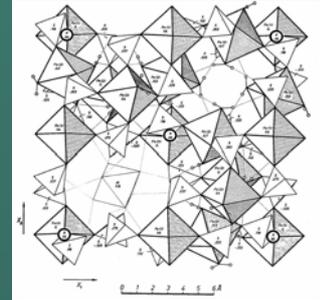


Abb. 1 Voltait - Struktur [2]

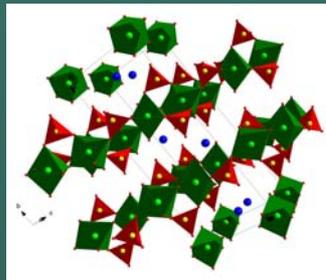
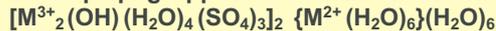


Abb. 2 Ferricopiapit - Struktur nach Fanfani [3]

Copiapit:

Die Copiapitgruppe lässt sich mit der nachstehenden allgemeinen Formel eingrenzen [3]:



M²⁺ (ergibt insgesamt 2⁺): Na, K, Cu, Fe²⁺, Mn, Mg, Zn, Al, Fe³⁺

M³⁺: Fe³⁺, selten Al³⁺

Die Hauptbestandteile der Copiapitstruktur sind in Richtung [101] verlaufende Komplexe aus Metall-Koordinationsoktaedern und SO₄-Tetraedern. Dazwischen befinden sich isolierte Fe²⁺-Koordinationsoktaeder und 6 nicht an Kationen gebundene Wassermoleküle. Bindeglieder zwischen den Strukturelementen sind Wasserstoffbrücken-Bindungen [3].

Ziel:

Ziel dieser Arbeit ist einerseits die Optimierung der Synthesebedingungen beider Minerale sowie der Einbau verschiedener (Alkali-) Metallkationen in die Gitterstrukturen. Untersucht wird diesbezüglich die Nutzung von Abfallmaterialien (z.B. Metallschlacken) als Ausgangsstoff. Mögliche Anwendung dieser Strukturen sind aufgrund der großen Kationenaustauschmöglichkeiten (Kurzzeit-) Speicherminerale in der Abwasserwirtschaft. Auch eine landwirtschaftliche Verwendung bzw. die Nutzung zur Wasserbindung sind zu überprüfen. Im Bezug auf eine spätere Anwendung sind Untersuchungen zum Reaktionsvermögen basierend auf Stabilitäts- und Löslichkeitsbedingungen unerlässlich. Zusätzlich werden Vorkommen in der Natur und Sekundärbildungen von Deponien analysiert.

Im bisherigen Verlauf der Arbeit konnten unter anderen manganhaltige Verbindungen mit Voltaitstruktur synthetisiert werden. Durch den Austausch von Kationen kommt es zu Veränderungen der kubischen Elementarzelle (Raumgruppe Fd-3c). Insbesondere der Einbau von Rubidium und Ammonium anstelle von Kalium bewirkt Volumenvergrößerung.



Abb. 3 K-Mn-Fe-Al-Voltait

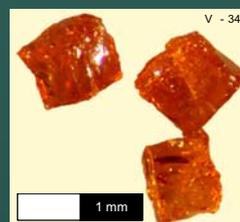


Abb. 4 NH₄-Mn-Fe-Al-Voltait



Abb. 5 Rb-Mn-Fe-Al-Voltait



Abb. 6 K-Mn-Fe-Fe-Voltait

Tabelle 1: synthetisierte Voltaite

Art	Theoretische Formel	a ₀ in Å	V in Å ³
K-Mn-Fe-Fe	K ₂ Mn ₅ Fe ₃ Fe(SO ₄) ₁₂ •18H ₂ O	27,342	20439,45
K-Mn-Fe-Al	K ₂ Mn ₅ Fe ₃ Al(SO ₄) ₁₂ •18H ₂ O	27,335	20424,45
K-Mn-Fe-Al	K ₂ Mn ₅ Fe ₃ Al(SO ₄) ₁₂ •19H ₂ O	27,335	20425,39
Rb-Mn-Fe-Al	Rb ₂ Mn ₅ Fe ₃ Al(SO ₄) ₁₂ •19H ₂ O	27,449	20681,58
Rb-Mn-Fe-Al	Rb ₂ Mn ₅ Fe ₃ Al(SO ₄) ₁₂ •17H ₂ O	27,451	20685,01
NH ₄ -Mn-Fe-Al	(NH ₄) ₂ Mn ₅ Fe ₃ Al(SO ₄) ₁₂ •20H ₂ O	27,462	20709,96
NH ₄ -Mn-Fe-Al	(NH ₄) ₂ Mn ₅ Fe ₃ Al(SO ₄) ₁₂ •20H ₂ O	27,471	20731,18

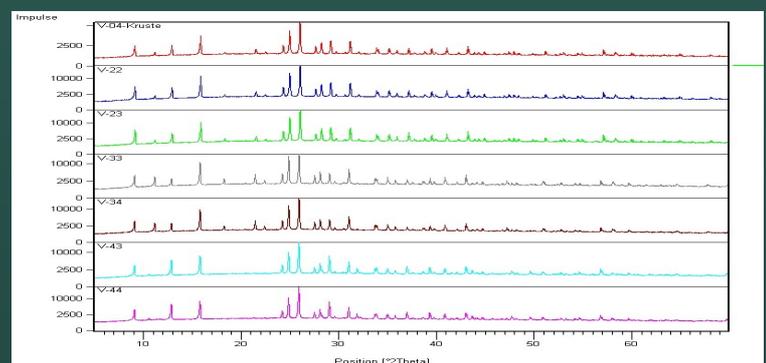


Abb. 7 Röntgendiagramme der Mn-Voltaite

Literatur:

- [1] ALPERS, CH. N., JAMBOR, J. L., NORDSTORM D. K. (eds.) (2000): Sulfate minerals: crystallography, geochemistry, and environmental significance, Reviews in mineralogy and geochemistry, 40, Mineralogical Society of America, Washington, DC, 608 p.
- [2] MERETTER, K. (1972): Die Kristallstruktur des Voltaits, K₂Fe₅₂+Fe₃₃+Al[SO₄]₁₂•18 H₂O Tschermak's Mineralogische und Petrologische Mitteilungen, 18, Springer Verlag, Berlin, p. 185-202.
- [3] FANFANI, L., NUNZI, A., ZANAZZI, P. F., ZANZARI, A. R. (1973): The Copiapite Problem: The Crystal Structure of a Ferric Copiapite, American Geologist, 58, p. 314-322.