

## Vom Hexaquo-Mangan zum Mangan-Sediment\* Reaktionssequenzen feinteiliger fester Manganoxidhydroxide

R. Giovanoli\*\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern

### Summary

The  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ion reacts upon oxidation to finely divided solids. Various possible reaction sequences occur, depending on the particular conditions and presence or absence of other ions. These reactions are often directed by the lattice of the initial solid phase, which can be understood in terms of crystal chemistry. The texture and structure, and the morphology, of a given Mn compound may thus help to reconstruct its history.

### 1. Einleitung

Das Element Mangan liegt im Primärgestein meist als  $\text{Mn}^{2+}$ -Ion vor. In den Verwitterungsprozessen wird es gelöst und je nach Redoxpotential in Lösung weitertransportiert oder zu einem unlöslichen Produkt oxydiert. Dieses kann feinteilig ausfallen oder aber kolloidal gelöst bleiben. Die Verbindungen des Mangans aus solchen Prozessen werden daher erst wieder augenfällig, wenn sie z. B. als schwarze Überzüge auf Gestein, oder als schwarze Grenzlinie eines ehemaligen Grundwasserspiegels in Schottergruben, oder als grössere Anhäufung in Manganknollen in Seen oder im Meer, sowie als Manganerzlager in Erscheinung treten.

### 2. Oxydation von $\text{Mn}^{2+}$ mit $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ in heissem, stark saurem Milieu

Diese Reaktion wurde zuerst von Glemser untersucht [1] und führt zu  $\gamma\text{-MnO}_2$  (Mineral: Nsutit) mit fehlgeordneter Diasporyt-Struktur. Die allerersten, noch kolloidal gelösten, durch Ultrazentrifuge isolierbaren Partikel haben die in Abb. 1 gezeigte charakteristische Form und wachsen zu Kristalldrüsen aus [2].

### 3. Oxydation mit $\text{O}_2$ in stark alkalischem Milieu bei ZT

führt dagegen zu einer gänzlich anderen Kristallart. Das zunächst ausfallende, hexagonale Plättchen des C6-Typs aufweisende  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  (Mineral: Pyrochroit) wird unter Schwarzfärbung zu einer plättchenförmigen Verbindung oxydiert [3], die wir Buserit<sup>1</sup> nennen [4]. Beim Isolieren entstehen hieraus – wenn nicht besondere Vorsichtsmassnahmen getroffen werden – unter Wasserabgabe die Kristallart Birnessit. Diese, ebenfalls plättchenförmig, gleicht im Röntgendiagramm und der Plättchenzone der Elektronenbeugung so sehr einem

<sup>1</sup> Im Gedenken an Prof. W. Buser (1917–1959), der diese Verbindung als erster in Meeres-Manganknollen identifiziert hat [5].

\* Eingegangen am 26. November 1976

\*\* Dr. R. Giovanoli, Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern, CH-3012 Bern

Tonmineral, dass wir sowohl für den Birnessit als auch den wasserreicheren, aber sonst nahe verwandten Buserit eine pseudo-hexagonale Schichtstruktur der Beschreibung zugrunde legen können (Abb. 2).

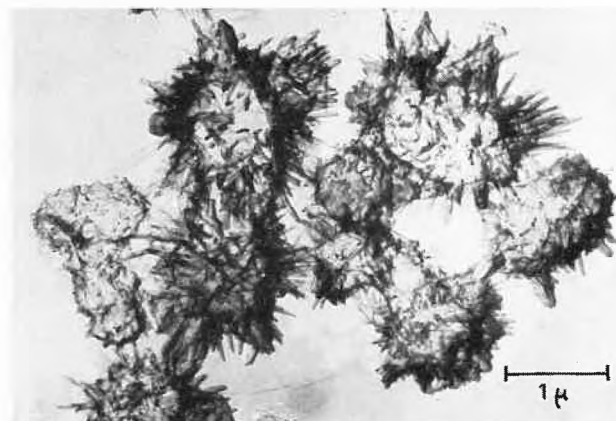


Abb. 1: Erstes fassbares Produkt bei der Oxydation von  $\text{Mn}^{2+}$  in heisser, saurer Lösung mit  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ :  $\gamma\text{-MnO}_2$ -Keime. Kohlehillabdruck, chrombeschattet, 20000fach. Aufnahme: Lizentiatsarbeit P. Georges

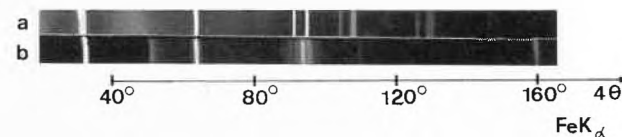


Abb. 2: Guinier-Röntgendiagramm von  $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Natrium-Birnessit) (oben) und Serpentin  $\text{Mg}_6(\text{OH})_3/\text{Si}_4\text{O}_{10}$  von Portsoy, Banffshire (Schottland). De Wolff-Nonius-Kamera Typ I,  $\text{FeK}_\alpha$  Strahlung, 3 Stunden. Beide Gitter stimmen im Hinblick auf die Schichtabstände und die durch das  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedernetz bzw. die C6-Typ-artige Anordnung der  $[\text{Me}(\text{O}, \text{OH})_6]$ -Oktaederschicht dem Gittertyp aufgezogene Metrik überein

### 4. Milde Reduktion der Schichtstruktur-Manganate

führt in einer strukturgelenkten Reaktion zu  $\gamma\text{-MnOOH}$  (Manganit), oder, bei etwas höherer Temperatur, zu  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Hausmannit), oder zu einem Gemenge der beiden [6]. Es existieren in der Tat Erzvorkommen, die zu einem erheblichen Anteil aus solchem, höchst feinteiligem  $\gamma\text{-MnOOH}$  bestehen. Hier entzieht sich das  $\gamma\text{-MnOOH}$  einer röntgenographischen Routineuntersuchung sehr leicht [7].

Bei nachträglicher Oxydation wandeln sich diese perfekt orientierten  $\gamma\text{-MnOOH}$ -Nadeln zu ebenfalls hochorientierten  $\beta\text{-MnO}_2$ -Aggregationen um (Mineralname: Pyrolusit) [8]. Der Manganit-Typ kann als deformierte, durch H-Brücken stabilisierte Abart des Rutil-Typs des  $\beta\text{-MnO}_2$  betrachtet werden.

## 5. Langsame Oxydation von $Mn^{2+}$ in neutralem Medium

Isoliert man  $Mn(OH)_2$  unter Luftausschluss und lässt es bei etwa 85% relativer Feuchte an Luft stehen, so läuft in der Wasserhaut der Kristalle eine Reaktion ab, die zunächst zu einem Gemenge des noch mit dem C6-Typ nahe verwandten  $\beta$ - $MnOOH$  (Feitknechtit) und  $Mn_3O_4$  (Hausmannit) führt; sowohl  $\beta$ - $MnOOH$  als auch  $Mn_3O_4$  gehen schliesslich in  $\gamma$ - $MnOOH$  über [9], welches dann viele Jahre unverändert bleibt. Da wir in systematischen Reihenversuchen mit simulierten Seewässern als erstes fassbares Produkt stets  $\gamma$ - $MnOOH$  (zum Teil mit  $Mn_3O_4$ -Resten) auffanden [10], haben wir Grund zur Vermutung, dass unter den Bedingungen unserer Gewässer ebenfalls diese Sequenz durchlaufen wird. Die Oxydation des  $Mn_3O_4$  ist nicht mehr strukturgelenkt.

## 6. Reaktionen mit $Me^{2+}$ -Ionen

Übergangsmetall-Kationen stabilisieren die Schichtgitter-Manganate erheblich [4]. Umgekehrt sind diese zwei Verbindungsgruppen (Buserit und Birnessit) im Gegensatz zu den oben erwähnten  $\gamma$ - $MnO_2$  und  $\beta$ - $MnO_2$  sowie  $\gamma$ - $MnOOH$  und  $Mn_3O_4$  (die ersten drei mit vergleichsweise dicht gepackten Kettengittern, das letzte mit einer dichtgepackten Abart des Spinelltyps) in der Lage, aus der Lösungsphase in selektiver Weise  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  u. a. m. anzureichern und in ihr Gitter einzubauen.

Die Anwesenheit von  $K^+$ ,  $NH_4^+$  oder  $Ba^{2+}$  in einer Lösung führt dagegen zur bevorzugten Keimbildung eines sonst nur noch beim  $\beta$ - $FeOOH$  (Akaganëit) angebotenen Strukturtyps, der die genannten Kationen ebenfalls selektiv ins Gitter einbaut.

## 7. Reaktionen von Buserit und Birnessit mit $H^+$

Schichtgitter-Manganate bleiben in wässriger Suspension bei  $pH$  7 viele Jahre unverändert. Schon wenig unter  $pH$  7 werden jedoch die eingebauten  $Me^+$  bzw.  $Me^{2+}$  mit einer für das jeweilige Ion charakteristischen Geschwindigkeitsrate und Gleichgewichtskonstanten gegen  $H^+$  ausgetauscht. Im Falle von Ca-Buserit tritt Keimbildung einer Hausmannit-Typ-Phase auf; in den meisten andern Fällen ändert der Schichtabstand von 10 auf 7 Å, und im Grenzfall (nach Herauslösen aller Me-Ionen) bleibt die Verbindung  $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$  (Mangan-Birnessit) übrig. Bei genügend tiefem  $pH$  setzt Keimbildung von  $\gamma$ - $MnO_2$  ein.

Auch suspendiertes  $Mn_3O_4$  geht bei tiefem  $pH$  via Lösung vollständig in  $\gamma$ - $MnO_2$  über. Hinreichend langes Stehen von  $\gamma$ - $MnO_2$ -Suspensionen in Säure führt aber nach Monaten stets zur Keimbildung von  $\beta$ - $MnO_2$  und zum Wachstum flacher Prismen dieser Kristallart.

## 8. Zusammenfassung

Die geschilderten Reaktionsabläufe können in Abb. 3 schematisch zusammengefasst werden.

Sie lassen sich, soweit sie strukturtreu verlaufen, aus den beteiligten Gittertypen verstehen. Aus ihnen geht hervor, dass ein und dieselbe Kristallart (Phase im thermodynamischen Sinn) auf verschiedenen Wegen gebildet werden kann und dass unter solchen Umständen die Textur, Struktur und Morphologie ein Hilfsmittel ist, um die Entstehungsgeschichte rekonstruieren zu können. Besonders instruktiv ist hierzu die Verbindung  $\gamma$ - $MnOOH$ .

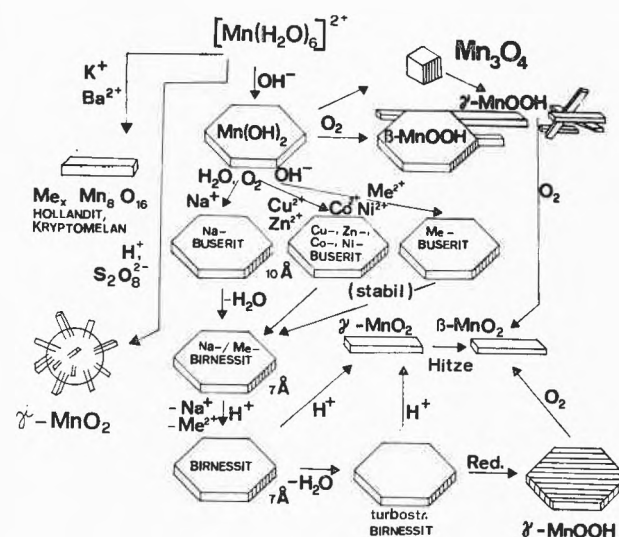


Abb. 3: Schematische Darstellung der Reaktionswege vom Hexaquo-Mangan-Ion zum Mangediment

Abschliessend sei vermerkt, dass aus Raumgründen nur ein Teil aller Reaktionen fester Manganverbindungen und nur eine Auswahl der bekannten Phasen berücksichtigt werden konnten.

## Verdankung

Der Autor ist Herrn *H.J. Fletcher*, Robert Gordon's College of Technology, Aberdeen, für die Überlassung des Serpentin von Portsoy (Abb. 2b), sowie Fräulein *E. Ettinger* für photographische und elektronenmikroskopische Arbeiten zu Dank verpflichtet.

## Literaturverzeichnis

- 1 *O. Glemser*: Ber. dtsch. Chem. Ges. 72 (1939) 1879.
- 2 *R. Giovanoli, R. Maurer und W. Feitknecht*: Helv. Chim. Acta 50 (1967) 1072.
- 3 *W. Feitknecht und W. Marti*: Helv. Chim. Acta 28 (1945) 129 und 149.
- 4 *R. Giovanoli, P. Bürki, M. Giuffredi und W. Stumm*: Chimia 29 (1975) 517.
- 5 *W. Buser und A. Grütter*: Schweiz. Mineralog. Petrogr. Mitt. 36 (1956), 49; *A. Grütter und W. Buser*: Chimia 11 (1952) 32.
- 6 *R. Giovanoli, W. Feitknecht und F. Fischer*: Helv. Chim. Acta 54 (1971) 1112.
- 7 *R. Giovanoli und P. Bürki*: Chimia 29 (1975) 266.
- 8 *R. Giovanoli und U. Leuenberger*: Helv. Chim. Acta 52 (1969) 2333.
- 9 *W. Feitknecht, P. Brunner und H. R. Oswald*: Z. anorg. allg. Chem. 316 (1962) 154.
- 10 *R. Giovanoli und W. Stumm*: unveröffentlichte Resultate (in Vorbereitung).