

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 10. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Homogene Keimbildung und Keimwachstum von γ -MnO₂

R. Giovanoli **, W. Feitknecht † und P. Georges

Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bern

Summary

Fast oxidation of Mn²⁺ in an acid solution by S₂O₈²⁻ leads to spheres of agglomerated, very small crystallites of γ -MnO₂. When the supersaturation in manganese begins to drop, needles grow out of the initial spheres and the familiar hedgehog-like particles form. Crystallite growth can be further enhanced by heating the γ -MnO₂ in suspension with 2N HNO₃ under reflux. Extended recrystallization, however, leads to nucleation of β -MnO₂ and the sample eventually transforms entirely into this phase.

* Eingegangen am 1. April 1976

** PD Dr. R. Giovanoli, Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Freiestrasse 3, Postfach 140, CH-3000 Bern 9

1. Einleitung

Vor 37 Jahren beschrieb Glemser [1] die Darstellung einer von β -MnO₂ verschiedenen, neuen MnO₂-Modifikation durch Oxydation einer heissen, sauren Mn²⁺-Lösung mit festem (NH₄)₂S₂O₈. Glemser ordnete der neuen Kristallart die Bezeichnung γ -MnO₂ zu. Später erwies sich dieses als eine ausserordentlich weit variierbare Kristallart, die auch als Mineral in Nsuta (Ghana) und anderswo gefunden wurde und technologisch durch Elektrolyse hergestellt werden kann [2]. – Über das

Keimbildungsstadium und die frühen Stadien der γ - MnO_2 -Entstehung bei der Präparation nach Glemser scheint noch nichts bekannt zu sein. Wir berichten daher über Versuche zur Charakterisierung der frühesten, fassbaren kristallinen Teilchen dieses γ - MnO_2 .

2. Experimentelles

Als Standard-Präparation diente folgendes Verfahren: 100 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, in 4 l H_2O gelöst und mit 0,2 l 2 N HNO_3 angesäuert, wurden nach Erhitzen auf 85°C mit insgesamt 225 g festem $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ in kleinen Portionen versetzt. Das Produkt wurde nach beendeter Reaktion abgenutscht oder abzentrifugiert und mindestens 7 mal mit H_2O ausgewaschen. Die Trocknung erfolgte bei 60°C .

Zum Erfassen der Frühstadien haben wir bei 85°C , 60°C und 55°C gefällt und die Reaktion sofort nach der etwa 10 Minuten dauernden Zugabe des Peroxodisulfats durch Einstellen des Reaktionsgefäßes in Eiswasser abgestoppt.

Zur Beförderung des Kristallwachstums wurde dagegen das wie oben erhaltene γ - MnO_2 in 1 l 2 N HNO_3 4 Stunden lang am Rückfluss gekocht.

Röntgendiagramme nahmen wir mit der Guinier-de Wolff-Kamera I mittels 3stündiger Belichtung (FeK_α -Strahlung) auf. Für die Beobachtung im Elektronenmikroskop (Siemens Elmiskop I und Hitachi HU-12A) erfolgte die Präparation entweder direkt aus einer wässrigen Suspension auf Kohlefolie, oder es wurde ein chrombeschatteter Kohlehüllabdruck hergestellt.

3. Ergebnisse

Die ersten fassbaren Partikel erwiesen sich als kugelige Aggregationen, bestehend aus ungeformten, sehr kleinen Kristalliten (Abb. 1a). Aus diesen Kugeln wachsen im Verlaufe der Fällungsreaktion dünne, lange Nadeln heraus, sodass das Endprodukt aus Nadeldrusen besteht (Abb. 1b und 1c). In diesem Stadium beträgt die spezifische Oberfläche (BET) 100 – $190 \text{ m}^2/\text{g}$.

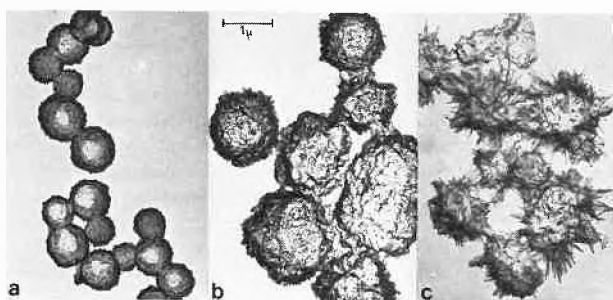


Abb. 1: Kohlehüllabdrücke von drei Stadien des Keimwachstums von γ - MnO_2

a) Bei 55°C , b) bei 60°C , c) bei 85°C ausgefällt.
a und b nach 10 Minuten isoliert; c = Endprodukt

Die Pulver-Röntgendiagramme (Abb. 2) belegen, dass schon die ersten fassbaren Produkte kristallin sind. Sie weisen die intensivsten Reflexe des Diasportyps auf; doch ist das Gitter anfänglich aufgeweitet. Demnach enthält das Produkt noch Mn^{3+} -Ionen an Stelle von Mn^{4+} -Ionen sowie OH^- an Stelle von O^{2-} zum Ladungsausgleich. Nach beendeter Reaktion treten ein paar weitere Reflexe auf, sodass schliesslich das bekannte γ - MnO_2 -Diagramm vorliegt.

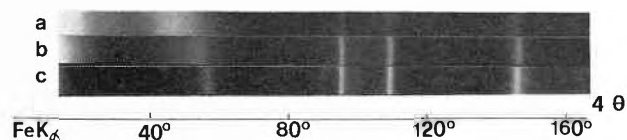


Abb. 2: Guinier-Röntgendiagramme verschiedener Wachstumsstadien von γ - MnO_2 :

a) entspricht Abb. 1a (55°C , nach 10 Min.)
b) 85°C , nach 10 Minuten isoliert
c) 85°C , Endprodukt

Die Behandlung in Säure am Rückfluss führt zu einer Ausbildung der Nadeln in Richtung einer Gleichgewichtsform; es entstehen flache, lange Prismen. Die Drusenform bleibt erhalten (Abb. 3).

Auf dem Röntgendiagramm treten vereinzelte weitere Reflexe des Diasportyps auf; aber auch nach sehr langem Kochen am Rückfluss können keine vollkristallinen γ - MnO_2 -Präparate erhalten werden. Die spezifische Oberfläche beträgt noch etwa $35 \text{ m}^2/\text{g}$.

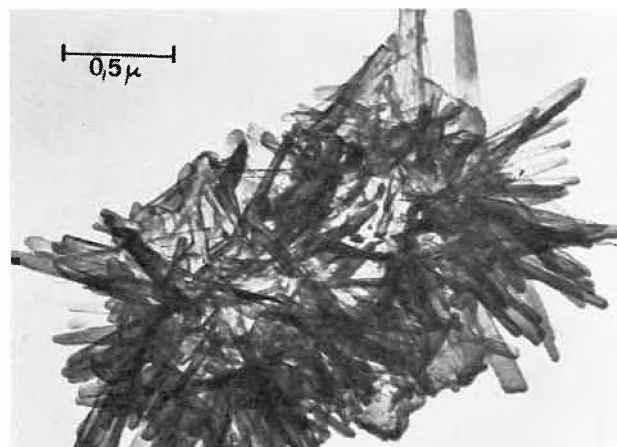


Abb. 3: γ - MnO_2 nach Kochen am Rückfluss (4 Stunden, 2 N HNO_3). Aufnahme: Diss. R. Maurer

Vielmehr tritt früher oder später Keimbildung des β - MnO_2 auf, und schliesslich wandelt sich – wenn auch langsam – alles γ - MnO_2 via Lösung in diese thermodynamisch unter den vorliegenden Bedingungen stabile Phase um.

4. Diskussion

Anscheinend verhindert die anfänglich hohe Übersättigung an Mangan die Ausbildung der sonst üblichen γ - MnO_2 -Nadeln. Schon verhältnismässig bald ist indessen die Manganübersättigung hinreichend abgesunken, um die Gleichgewichtsform zu begünstigen. Vollends bevorzugt wird die Gleichgewichtsform in der Säure am Rückfluss, d. h. bei sehr tiefem pH und geringer Mangankonzentration.

Diese Erscheinungen spiegeln die Verhältnisse wieder, die bei der elektrolytischen Abscheidung des technischen MnO_2 auftreten. Auch hier kann durch geeignete Wahl der Bedingungen für die Zudiffusion des Mangans die Ausbildung lockerer, ungeformter und keine

Vorzugsorientierung aufweisender Produkte, oder aber von gut orientiertem, wenn auch noch immer sehr feinteiligem, kompaktem MnO_2 erzielt werden.

Verdankungen

Dieser Arbeit liegt die Lizentiatsarbeit von Herrn P. Georges zugrunde. Die Autoren sind Herrn Dr. P. Rüetschi (Leclanché S. A.) für wertvolle Anregungen und Diskussionen verbunden. Fräu-

lein Ch. Coullery sei für die Präparationen gedankt, Fräulein E. Ettinger für elektronenmikroskopische und andere Arbeiten, und dem Schweizerischen Nationalfonds für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 *O. Glemser*: Ber. deutsche Chem. Ges. 72 (1939) 1879.
- 2 *P. Rüetschi, R. Giovanoli* und *P. Bürki*: in: Symposium on Manganese Dioxide, The Electrochemical Society, Cleveland Section, Cleveland, Ohio 1975.