

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.

Über Oxidhydroxide des Mn(IV) mit Schichtengitter. 5. Mitteilung: Stöchiometrie, Austauschverhalten und die Rolle bei der Bildung von Tiefsee-Mangankonkretionen *

Rudolf Giovanoli ** und Rudolf Brütsch

Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bern,
Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9

Abstract

The synthesis, chemical analysis and reactions in hot diluted acid as well as ion exchange with Cu, Co, Ni, Zn, Ca and Mg of Na-10 Å-Manganate (\triangleq synth. Buserite) and of Na-7 Å-Manganate (\triangleq synth. Birnessite) confirm that both groups of compounds consist of 2-dimensional anionic manganate main layers with vacancies. For compensation there are cation positions in the intermediate layers which are exchangeable. The marked preference for transition metal ions like Cu, Co, Ni, Zn leads to stabler varieties within both groups compared with the Ca-, Mg-, and Na-varieties. Parallel experiments with synthetic psilomelane show a qualitative similarity between the two groups investigated and so-called "todorokite" of natural origin while synthetic psilomelane does not react with HNO₃. The proposed tunnel

structure similar to the psilomelane lattice can therefore be discarded for the buserite group and we conclude that "todorokite" is the misnomer for a mineral association of the buserite group with other Mn minerals and admixtures. The results explain the existence and the formation of two types of deep-sea nodules and nodule forming material.

1. Einleitung

Die Verbindungsgruppe der 10 Å-Manganate ist seit 1945 bekannt und weist ausgesprochene Ionenaustauscher-Eigenschaften auf [1-3]. Wir haben über die Bevorzugung der Übergangsmetall-Kationen beim Austausch früher hingewiesen und die dabei eintretende Stabilisierung des Gitterbaus hervorgehoben [4]. Wir gehen – wie unsere Vorgänger [1-3] – davon aus, dass 2dimensional ausgedehnte Manganat-Anionschichten

* Eingegangen am 7. September 1979

** Korrespondenz-Adresse: Prof. Dr. R. Giovanoli, Anorg.-chem. Institut der Universität Bern, Postfach 140, CH-3000 Bern 9

zwecks Ladungskompensation Zwischenschichten einschliessen, deren Kationen austauschfähig sind. Da das Gitter wesentlich von H-Brückenbindungen zusammengehalten wird, fällt es beim Suspendieren in wässrigem saurem Milieu auseinander.

Inzwischen ist vorgeschlagen worden, das früher beschriebene Mineral «Todorokit» [5] sei mit der Gruppe der 10 Å-Manganate identisch, und es sei nebst « δ -MnO₂» Hauptbestandteil von Manganknollen der Tiefsee. Es müsse eine Tunnelstruktur ähnlich derjenigen der Kristallart Psilomelan aufweisen [6]. Die Psilomelan-Struktur wurde durch Einkristall-Röntgenmethoden vollständig aufgeklärt [7].

Wir bezeichnen, dem Beschluss der Nomenklaturkommission der IMA folgend, die 10 Å-Manganate als Buserit-Gruppe. Ihre Entwässerungsprodukte, die 7 Å-Manganate, nennen wir Birnessit-Gruppe. Damit finden wir Anschluss an die von uns 1969 vorgeschlagene einfache Klassifikation dieser Verbindungen [8].

Es gibt eine Varietät beim synthetischen wie beim natürlichen Birnessit, die in der Stapelfolge der Anionenschichten gestört ist, was sich im systematischen Fehlen der Basis- und der Pyramidenreflexe im Röntgendiagramm äussert. Diese Varietät nennen wir turbostratisch (englisch «random stacked»); Arrhenius [9] zieht den Namen «Z Disordered» vor. Daneben findet leider die ganz unsinnige Bezeichnung « δ -MnO₂» wieder Verwendung. Turbostratischer Birnessit ist jedoch keine Modifikation der [MnO₂] und besitzt auch gar nicht diese Stöchiometrie. Schliesslich gibt es auch noch den überflüssigen Mineralnamen «Vernadit» [10] dafür.

In der ältesten wie in der gegenwärtigen mineralogischen Literatur existiert ein Mineral namens «Rancié» nach der Mine von Rancié in den Pyrenäen. Dies ist wiederum ein Gemenge wechselnder Anteile von Buserit und Birnessit.

Aus diesen knappen Ausführungen erhellt bereits, dass die ungeheure Konfusion auf dem Gebiet dieser zwei Verbindungsgruppen semantischer, nicht sachlicher Herkunft ist. Nachstehend teilen wir neue Analysen- und Versuchsergebnisse mit, welche die Strukturvorstellungen von 1945 [1–3] vollumfänglich bestätigen. Schliesslich stellen wir strukturtreue Idealformeln für die Buserit- und die Birnessitgruppe auf.

2. Experimentelles

Präparate

Na-Buserit Na₄Mn₁₄O₂₇·21H₂O wurde nach [4] hergestellt. Durch Trocknen über P₂O₅ im Vakuum von einigen Torr erhielten wir Na-Birnessit Na₄Mn₁₄O₂₅·9H₂O. Durch Suspendieren von Na-Buserit bzw. Na-Birnessit in Cu-, Zn-, Cd-, Pb-, Ca-, Ag- und Mg-Nitrat-Lösung (1 g feuchte Substanz in 1 l 0,01-M Lösung) während 7 Tagen unter Umrühren bei ZT versuchten wir den Buserit bzw. Birnessit am jeweiligen Me zu sättigen. Andere Versuchsreihen mit Stehenlassen der Suspension über 24 Std. bei ZT und ohne Rühren, mit 0,1-M Lösung, dienen zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit. Die zu analysierende Substanz wurde jeweils abzentrifugiert und 6mal mit Wasser ausgewaschen.

Eine weitere Versuchsreihe wurde mit 1 g feuchtem Na-Buserit in 1 l Lösung ausgeführt, die jeweils 0,01-M an folgenden Kationen war: Mg + Ca; Mg + Ca + Co; Mg + Ca + Co + Ni; Mg + Ca + Co + Ni + Zn; Mg + Ca + Co + Ni + Zn + Cu.

Zum Vergleich mit den Syntheseprodukten diene ein Mineral der Bezeichnung «Todorokit (Ambollas)». Um schliesslich eine Verbindung mit der vorgeschlagenen Tunnelstruktur in reiner Form zum Gegenvergleich verwenden zu können, synthetisierten wir gemäss Angaben von Wadsley Psilomelan im Bombenrohr (200 mg Barium-Birnessit + 40 mg BaCl₂·2H₂O + 5 ml H₂O; 7 Tage, 200°C).

Röntgen- und Elektronenmikroskopische Verfahren: Siehe [4]. Zusätzlich verwendeten wir ein Röntgenspektrometer KEVEX 5100 sowie einen Raster-Zusatz Hitachi 5010T zwecks Prüfung der einzelnen Kristalle direkt im Elektronenmikroskop auf eingebaute bzw. herausgelöste Kationen. Durch Eichen war eine halbquantitative Arbeit möglich.

Analysenmethoden und Thermogravimetrie: Siehe [4].

Titration mit Säure

Feuchter Me-Buserit von ca. 14 mMol [Mn]_{total} wurden in 50 ml 0,05-M HNO₃, welche 0,1-M an NaNO₃ war, suspendiert. Der pH-Verlauf wurde unter dauerndem Rühren gemessen. Zum Vergleich wurden 1,4 g «Todorokit (Ambollas)» zwecks Beseitigen des CaCO₃ mit 170 ml 0,1-M HAc während 10 Min. durch Ultraschall behandelt. Nach Auswaschen wurden 1,1 g Trockensubstanz von 10 mMol [Mn]_{total} in 36 ml obgenannter Säure suspendiert.

Reaktion im Säureüberschuss

Feuchter Me-Buserit wurde in 25 ml 2-M HNO₃ bei 72–82°C unter Rückfluss gehalten. Das Verhältnis [H⁺]:[Mn]_{total} betrug ca. 20. Parallele Versuche erfolgten mit «Todorokit (Ambollas)» sowie mit synthetischem Psilomelan.

3. Ergebnisse

Tabelle 1: Analysenbefunde

	Atom- verhältnis Me/Mn	Oxydations- grad	Glühverlust in % des entsprechen- den Birnessits (24 h/600°C)
Na-Buserit	0,305	1,803	7,85
Cu-Buserit	0,252	1,876	16,0
Zn-Buserit	0,163	1,843	21,0
Co-Buserit	0,179	1,815	nicht bestimmt
Ni-Buserit	0,182	1,871	18,9
Ca-Buserit	0,143	1,740	13,8
Mg-Buserit	0,129	1,684	nicht bestimmt

Aus der Tabelle 1 der Analysenbefunde geht hervor, dass zwar je nach eingebautem Ion die Einbaurate schwanken kann; die Einzelmessungen der drei letzten Jahre ergaben zudem eine gewisse Schwankung auch für jeden einzelnen Ansatz. Trotzdem fällt ein Sättigungswert auf, der nicht überschritten wird.

Die thermoanalytischen Ergebnisse sollen aus Raumgründen nur am Zink-7 Å-Manganat (Zn-Birnessit) erläutert werden (Abb. 1).

Zwischen 100 und 200°C zeigt das Massenspektrometer H₂O an, welches demnach eher schwach gebunden ist. Weiteres Wasser, welches wohl koordinativ gebunden oder OH⁻-Wasser ist, geht bis ca. 600°C weg. Zwischen 400 und 500°C zerfällt der Gitterbau unter

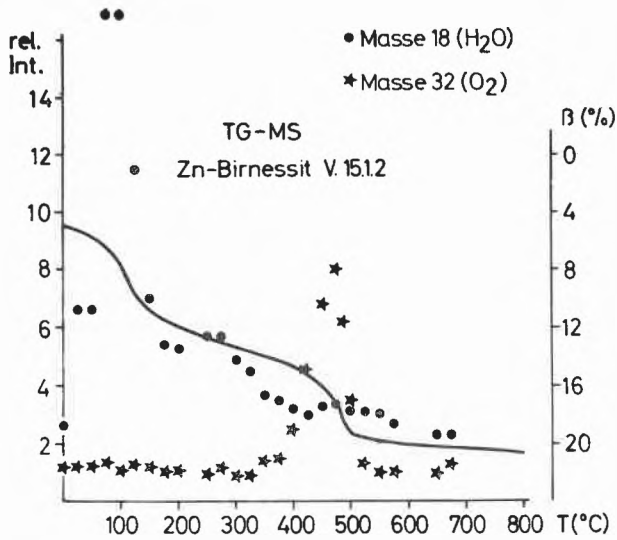


Abb. 1: TG-MS-Diagramm für synthetischen Zink-Birnessit.

Abgabe von O₂. Entsprechende Thermo-Röntgenbeugungsdiagramme bei gleichen Bedingungen zeigen als Produkt bei ca. 600 °C eine Hausmannit-Typ-Phase an, zweifellos eine feste Lösung von Mn₃O₄ mit ZnMn₂O₄. Die Gesamtreaktion ist demnach unter Bezug der Analysenergebnisse für Zink-Birnessit folgendermassen zu formulieren:

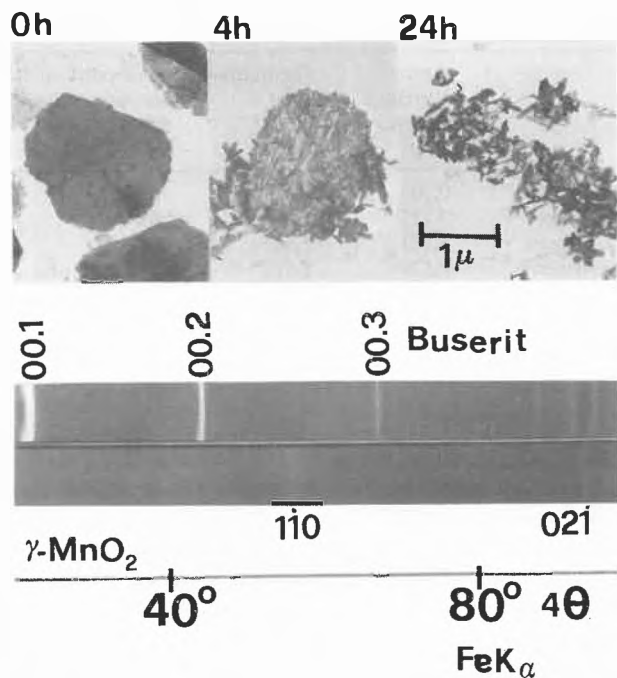
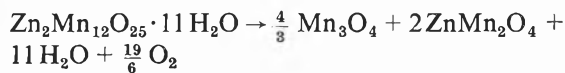


Abb. 2: Morphologie und Röntgendiagramm zum Verhalten von synth. Ca-Buserit beim Kochen in 2 N HNO₃. a) Ausgangsprodukt, b) nach 4 Std., c) nach 1 Tag. Darunter Röntgendiagramm des Ausgangsprodukts und des Produkts nach 1 Tag. Der 021- und, schwächer, der 110-Reflex von γ-MnO₂ werden bemerkbar.

Gewichtsverlust ber. 21,6%, gemess. 20,0%
Mn ber. 47,5%, gef. 51,0%; Zn ber. 9,5%, gef. 9,4%
Oxydationsgrad O : Mn = 1,82 (ber.) bzw. 1,92 (gemess.)

Verhalten in Säure

Abb. 2 zeigt den vollständigen Zerfall des Gitterverbands von Ca-Buserit in heisser 2N Säure innert Stunden, und den Beginn der Keimbildung von γ-MnO₂ nach etwa einem Tag. Abb. 3 dagegen illustriert, dass synthetischer Psilomelan auch nach tagelangem Kochen am Rückfluss weder morphologisch noch im Röntgendiagramm Veränderungen aufweist. Abb. 4 schliesslich belegt, dass das Verhalten des sog. «Todorokits» aus Ambollas zwar zeitlich langsamer, aber sonst identisch mit dem des Ca-Buserits ist. In der Anfangsphase zeigt die Elektronenbeugung verstärkte reziproke Gitterstreifen («Streaks»), vgl. Abb. 3c. Dass die Keimbildung des γ-MnO₂ erst so spät einsetzt, hat mit dem beträchtlichen Gehalt dieses Materials an

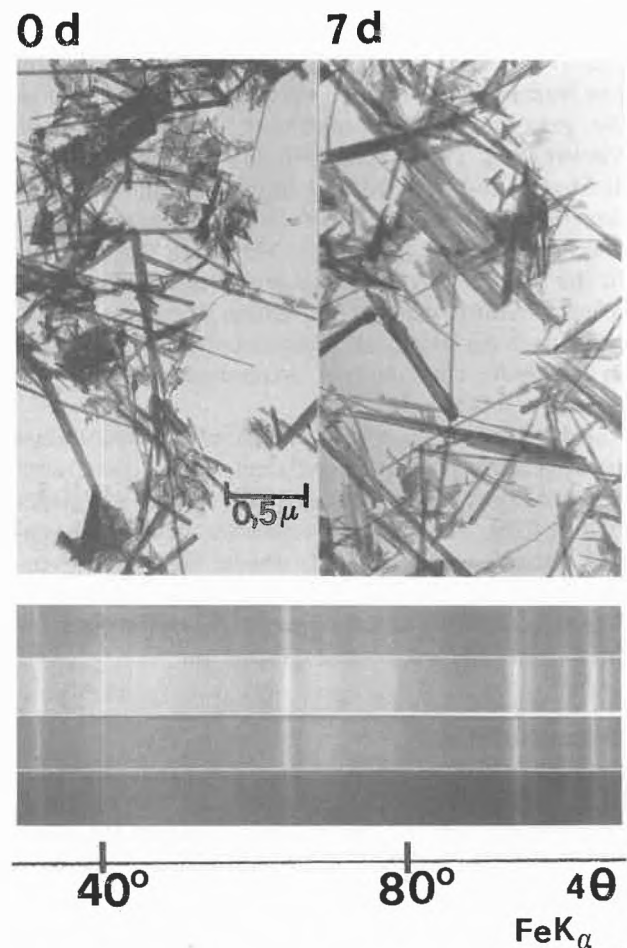
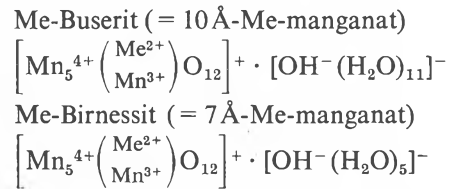


Abb. 3: Analoger Befund an synthetischem Psilomelan, zum Vergleich mit Abb. 2. Links Ausgangsprodukt, rechts nach 7 Tagen. Darunter Röntgendiagramme nach 0, 1, 3 und 7 Tagen. Die intensivsten Reflexe sind 200 bei 4θ = 32,2°, 400 bei 65,1°, 112 bei 95,4° und 312 bei 105,7°.

Quarz und Tonmineralen zu tun; wir haben mehrmals die Keim-blockierende Wirkung durch diese Verbindungen beobachtet. Im Ausgangsprodukt und der Anfangsphase des «Todorokit»-Versuchs in Säure (Abb. 3f) kann man ausser dem Quarz auch Calcit bemerken.

Schlussfolgerungen

Die Analysenergebnisse für Buserit und Birnessit lassen sich durch die folgende, ursprünglich von Allmann [11] für die Hydroxidsalze eingeführte, strukturtreue Formel deuten:



Dabei gibt die vordere Klammer den Inhalt der prinzipiell unendlichen Anionschichten wieder; ihre positive Überschussladung stammt vom Inhalt der runden Klammer. Dies bedeutet, dass jede 6. Mn-Position vakant ist, und dass sich dafür darüber und darunter je eine Mn- bzw. Me-Position befindet. Die hintere eckige Klammer gibt den Inhalt der Zwischenschichten wieder. Die beiden Manganate unterscheiden sich durch eine zusätzliche Lage von schwach gebundenem Hydratwasser. Eine schematische Darstellung der Verwandtschaft von Mn(OH)₂ mit Brucit-Typ und 10 Å- bzw. 7 Å-Manganat ist in Abb. 5 wiedergegeben.

Dies alles unterstellt Sättigung des Schichtgittermanganats; diese braucht nicht immer erreicht zu sein: die zwei Verbindungsgruppen sind notwendigerweise nichtstöchiometrisch, und unsere Formeln sind Idealformeln.

Bei mehreren angebotenen Kationen zeigt das 10 Å-Manganat eine klare Bevorzugung in der Reihenfolge: Cu, Co, Zn, Ni, Na, Ca, Mg. Nicht alle untersuchten Kationen stabilisieren die 10 Å-Manganat-Struktur; so war mit Ag⁺ nur das 7 Å-Manganat herstellbar. Die Austauschreaktionen und die Rückflussversuche mit Säureüberschuss ergeben, dass 1. der Austausch beim 10 Å-Manganat bedeutend rascher als beim kompakteren 7 Å-Manganat verläuft; 2. dass das als «Todorokit» bezeichnete Mineral sich nicht so total inert verhält wie der synthetisierte Psilomelan, sondern wie ein Schichtgitter-Manganat; 3. dass daher das Postulat einer Tunnelstruktur [6] sehr fraglich ist.

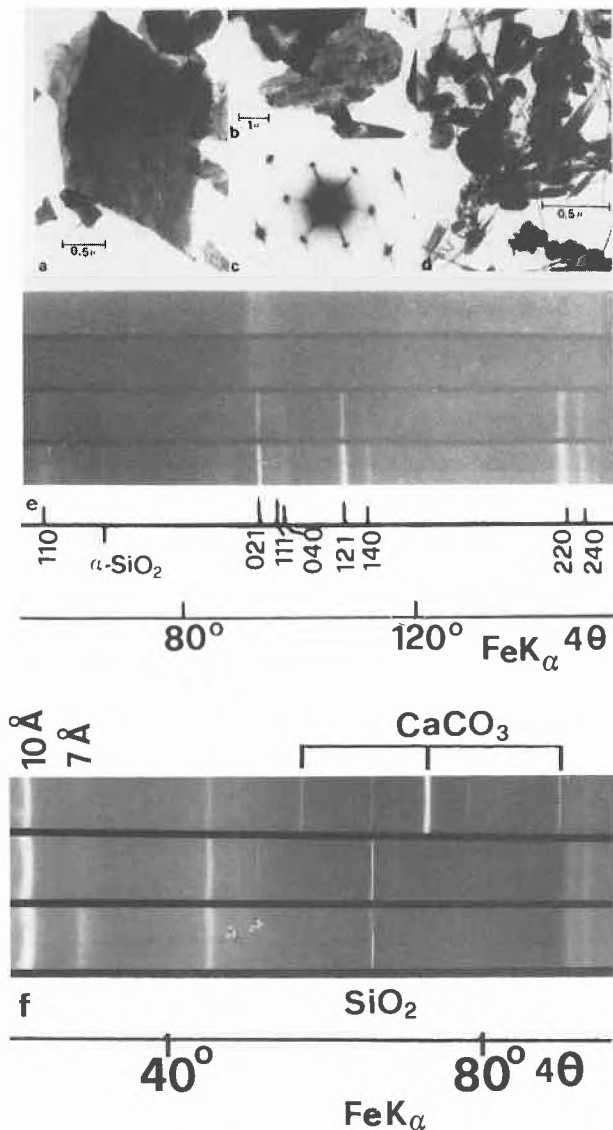


Abb. 4: Verhalten von «Todorokit» aus Ambollas in 2N HNO₃. a) Ausgangsprodukt; b) beginnender Zerfall der Plättchen; c) Reziproke Gitterstreifen in der Feinbereichselektronenbeugung (zu b); d) Keimbildung von γ-MnO₂ in Form gedrungener Prismen; e) Röntgendiagramme (hinterer Teil mit den γ-MnO₂-Reflexen); f) Anfangsphase des Zerfalls im Röntgendiagramm (vorderer Teil mit dem 10 Å-Reflex und seiner 2. und 3. Ordnung sowie dem im Laufe der Reaktion auftretenden und zuletzt wieder verschwindenden 7 Å-Reflex).

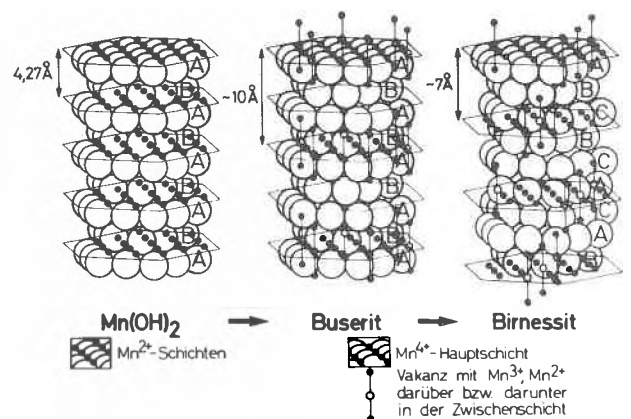


Abb. 5: Schematische Darstellung der Gitterverwandtschaft von Mn(OH)₂ [links], aus dem durch Oxydation in alkalischer Suspension das 10 Å-Manganat-Gitter und beim Entfernen einer Schicht Wasser schliesslich das 7 Å-Manganat-Gitter entsteht. Das 10 Å-Manganat [Mitte] weist als einziges dieser Gitter die hervorragende Austauschfähigkeit für Übergangsmetall-Kationen, besonders Cu, Ni, Co, Zn auf.

Für die Chemie der Böden folgt aus den Ergebnissen, dass die Schichtgitter-Manganate den Haushalt der Übergangsmetall-Kationen ebenso regulieren können wie die im Bau verwandten Tonminerale den Na- und K-Haushalt steuern.

Schliesslich ergibt sich unter Anwendung der Ergebnisse von *V. Marchig* [12], *P. Halbach* [13] und *D. Heye* [14], dass nur das 10 Å-Manganat befähigt ist, an technisch wichtigen Metallen reiche Konkretionen zu bilden, im Gegensatz zum turbostratischen Birnessit. Daraus erklären sich zwanglos die bisherigen Daten über Topographie der Fundorte, Wachstumsunterlage der Konkretionen, Zusammensetzung und Kristallographie der Konkretionen, wie sie unabhängig von uns [15] *A. Usui* kürzlich zusammengefasst hat [16]: Aus den Interstitial-Lösungen der obersten 10 cm des Meeres-Sedimentes können infolge des tiefen Redox-potentials mobilisierte Übergangsmetalle – mit Ausnahme des Eisens – zudiffundieren und die 10 Å-Manganate entweder stabilisieren, oder überhaupt erst bilden. Auf vulkanischer Unterlage bilden sich andere Konkretionen, welche weder 10 Å-Me-manganate noch die strategisch interessanten Metalle Cu, Co, Ni, Zn enthalten (Abb. 6).

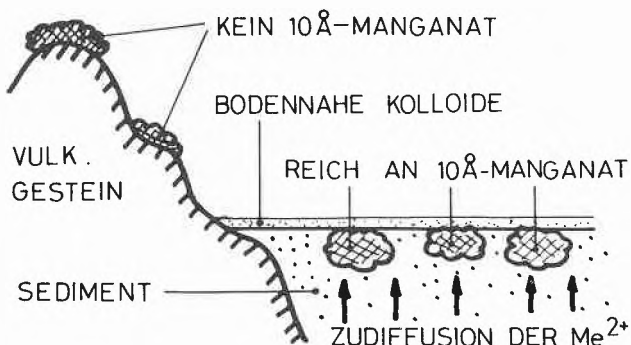


Abb. 6: Schematische Darstellung zur Manganknollenbildung (Nach Heye, Marchig und Halbach). Aus bodennahen, kolloidreichen Suspensionen können Krusten auf vulkanischem Gestein aufwachsen; diese enthalten turbostratischen Birnessit, aber weder das austauschfreudige 10 Å-Manganat noch die ökonomisch interessanten Metalle Cu, Co, Ni, Zn. In Sedimenten liegende Knollen können dagegen je nach Strömungsverhältnissen und Zudiffundieren der Me^{2+} einerseits Schichten aus turbostratischem Birnessit und andererseits Schichten aus Me-10 Å-Manganat bilden. Nur diese Knollen sind reich an interessanten Me-Kationen. Diese Befunde stehen mit unseren synthetischen Produkten und deren Verhalten in vollständiger Übereinstimmung.

Verdankungen

Eie Autoren sind Frau Dr. *E. A. Perseil* (Paris) für wertvolle Anregungen und für die Beschaffung des «Todorokits» verbunden. Den Professores *W. Stumm* (Dübendorf), *P. Halbach* (Clausthal-Zellerfeld), *G. Arrhenius* (La Jolla, Cal.) und *R. G. Burns* (Cambridge, Mass.) danken wir für hilfreiche Diskussionen. Ferner danken wir *Frl. E. Ettinger*, *Frl. Ch. Coullery*, Frau *Ch. Zahnd*, Herrn *D. Diem* und Herrn *B. Trusch* für technische Unterstützung, und Herrn *B. Balmer* für die Synthese des Psilomelans. Dem Schweizerischen Nationalfonds danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 *W. Marti*: Doktordissertation, Bern 1944
- 2 *W. Feitknecht* und *W. Marti*: *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 129, 149.
- 3 *W. F. Cole*, *A. D. Wadsley* und *A. Walkley*: *Trans. Farad. Soc.* 92 (1947) 133 (zur Verbindungsgruppe selber), und *A. D. Wadsley*: *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 1782 (über das Ionenaustauschvermögen).
- 4 *R. Giovanoli*, *P. Bürki*, *M. Giuffredi* und *W. Stumm*: *Chimia* 29 (1975) 517.
- 5 *T. Yoshimura*: *Japan. J. Fac. Sci. Hokkaido Univ.*, Sapporo, Ser. 4 (1934) 289.
- 6 *R. G. Burns* und *V. M. Burns*: *Phil. Trans. R. Soc. London A.* 286 (1977) 283. – Vorgetragen: 10th Int. Geol. Congress, Sydney 1976; vgl. auch *I. M. Varentsov* (Editor-in-Chief): *Manganese Monograph*, Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest 1979, im Druck.
- 7 *A. D. Wadsley*: *Acta Cryst.* 6 (1953) 433.
- 8 *R. Giovanoli*: *Chimia* 23 (1969) 470.
- 9 *G. Arrhenius*, *K. Cheung*, *S. Crane*, *M. Fisk*, *J. Frazer*, *J. Kor-disch*, *T. Mellin*, *S. Nakao*, *A. Tsai* und *G. Wolf*: *Colloque du CNRS sur la genèse des nodules de manganèse*, Gif-sur-Yvette, Sept. 1978, Editions du CNRS, Paris 1979, im Druck.
- 10 *F. V. Chukhrov*, *A. I. Gorshkov*, *E. S. Rudinzkaya*, *V. V. Berezovskaya* und *A. V. Sivtsov*: *Izvestia Akad. Nauk SSSR*, Ser. Geol. 1978, 5.
- 11 *R. Allmann*: *Chimia* 24 (1970) 99.
- 12 *V. Marchig* und *H. Gundlach*: *Modifications diagénétiques dans les boues à radiolaires de l'océan pacifique central et leur influence sur la formation de nodules de manganèse*, in: *Colloque du CNRS sur la genèse des nodules de manganèse*, Gif-sur-Yvette, Sept. 1978, Editions du CNRS, Paris 1979, im Druck.
- 13 *P. Halbach* und *M. Özkara*: *Morphological and geochemical classification of deep-sea ferromanganese nodules and its genetical interpretation*, loc. cit. [siehe 12].
- 14 *D. Heye*: *Relationship between the size of manganese nodules in the central pacific, their chemical constitution and other parameters*, loc. cit. [siehe 12].
- 15 *R. Giovanoli*, *Cristaloquímica dos minerais de manganês supérgenos*, Vorlesungsskriptum, São Paulo 1978, bes. pp. 87–96.
- 16 *A. Usui*: *Mineralogical Study of Marine Manganese Nodules, Synthesis of Hydrated Manganese Oxides, and their Implications to Genesis and Geochemistry*. PhD Thesis, University of Tokyo, Tokyo 1979 und *A. Usui*: *Nature* 279 (1979) 411.