

Chimia 43 (1989) 11-12
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Oxidhydroxide von Mangan(IV) mit Schichtengitter**: Einbau von Co, Ni, Cu in Lithiophorit

Rudolf Giovanoli* und Markus Faller

Abstract: Lithiophorite was synthesized by hydrothermal methods at 200–400 °C and 90–130 bar in order to determine the limit for insertion of Co, Ni, and Cu into the lattice. Analyses, X-ray diffraction, and electron microscopy have shown that 0.6 Co (per unit $\text{LiAl}_2\text{Mn}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) may be inserted into the $\text{Mn}_4\text{O}_6^{\ominus}$ layers while 0.5 Ni and Cu, respectively, could be inserted into the Li,Al layers. Authors assume the formation of clusters of Co-O octahedra whereas Ni sits in Li positions. The ion exchange properties of lithiophorite are poor and in acid suspensions the hydrogen bonds are attacked which leads to the disruption of the lattice and the nucleation of $\gamma\text{-MnO}_2$.

Lithiophorit ist ein Lithiumaluminiummanganat(IV) der Idealzusammensetzung $\text{LiAl}_2\text{Mn}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und wurde von Frenzel erstmals beschrieben^[1,2]. Fleischer und Richmond^[3] ordneten das Mineral in die Manganoxide ein, und Wadsley^[3] bestimmte die Struktur mit Einkristall-Röntgenmethoden, nachdem er bereits über die Synthese berichtet hatte^[4]. Natürliche wie synthetische Lithiophoritproben erweisen sich als nicht-stöchiometrisch, indem die Li^{\ominus} -Positionen unterbesetzt sein können. Lithiophoritvorkommen in Neukaledonien enthalten Nickel, das von der Verwitterung Ni-haltiger Granate stammt, und

auch Cobalt tritt in Lithiophorit auf^[6]. Syntheseveruche unter Hydrothermalbedingungen sollten diese Verhältnisse klären.

Experimentelles

Lithiophorit wurde aus 250 mg eines Gemenges von $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ (Gibbsit) und $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (im Molverhältnis $\text{Mn}:\text{Al}:\text{Li} = 3:2:2$) mit 300 mL H_2O bei 200–400 °C und 90–130 bar innert 48 h in einem Autoklaven hergestellt^[7]. Die festen Ausgangsstoffe wurden in ein Goldblech eingeschlossen, welches zum Wasserzutritt und Druckausgleich nur zugewickelt (nicht verschweisst) war. Für den Einbau von Cobalt wurde $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Molverhältnis $\text{Mn}:\text{Co} = (30-x):x$ ($x \approx 0.05 \dots 7$) den Ausgangsstoffen zugesetzt. Für den Einbau von Nickel wurde gleich viel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zugesetzt und für den von Kupfer gleich viel $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Das Reaktionsprodukt wurde selektiv aufgelöst mit $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ 2:1, so dass nur Lithiophorit in die Analysenlösung für die AAS gelangte und schwerlösliche Produkte zurückblieben.

Die festen Substanzen wurden mit einer Guinier-de Wolff-NONIUS-Kamera Typ IV mit $\text{FeK}_{\alpha 1}$ -Strahlung röntgendiffraktographisch untersucht. Zur elektronen-

mikroskopischen Untersuchung wurden die Substanzen mit bidest. H_2O aufgeschlämmt, mittels Ultraschall dispergiert, und von der Suspension ein Tropfen auf einen Kohlefilm (auf einem Bronzenetz) präpariert. Für die Aufnahme von Mikro-Röntgenfluoreszenzspektren wurden statt Bronzenetzen solche aus graphitiertem Nylon verwendet. Die Objektträger wurden in einem Elektronenmikroskop Hitachi H-600-2 mit 100 kV Beschleunigungsspannung untersucht. Durch Feinbereichselektronenbeugung waren durchstrahlbare Kristalle identifizierbar. An solchen Kristallen wurde mit einem Röntgenspektrometer Tracor TN-5402 das Impulszahlverhältnis der K_{α} -Linien von Co:Mn bzw. Ni:Mn gemessen. Durch Eichen mit analytisch überprüften Substanzen konnten Co und Ni quantitativ neben Al und Mn bestimmt werden.

Zur Prüfung des Verhaltens beim Ionenaustausch wurden Lithiophorit-Proben in 0.001 M NaNO_3 -Lösung bei konstantem pH (< 7) und konstanter $\text{Cu}^{2\oplus}$ -Konzentration ($3 \cdot 10^{-5}$ M) 20 Stunden gerührt. Ein Metrohm-Titrator E526 lieferte das $\text{Cu}^{2\oplus}$ nach, dessen Konzentration mit einer ionenselektiven Elektrode direkt gemessen wurde^[9].



Fig. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Lithiophorit.

* Korrespondenz: Prof. Dr. R. Giovanoli
Laboratorium für Elektronenmikroskopie
Institut für Anorganische, Analytische und
Physikalische Chemie
Universität Bern
Freiestrasse 3, Postfach 140, CH-3000 Bern 9

** 7. Mitteilung dieser Reihe. – 6. Mitteilung: R. Giovanoli, *Chimia* 34 (1980) 308.

Es gelang ein Einbau von bis zu ≈ 8 Gew.-% Co, Ni und Cu (Tabelle 1). Bei höherem Co-Angebot entstand oft ein Gemenge von Lithiophorit mit dem Spinell CoAl_2O_4 . Die Produkte bestanden aus Plättchen (vgl. Fig. 1) von ca. 1 μm Durchmesser und ca. 500–1000 \AA Dicke. Typische BET-Oberflächen waren 31.6 m^2/g (bei 200°C hergestellt) und 7.4 m^2/g (bei 400°C).

Tabelle 1. Analysenergebnisse für Lithiophorit mit maximalem M-Gehalt.

Lithiophorit (ideal)	$\text{LiAl}_2\text{Mn}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
mit Co	$\text{Co}_{0.6}\text{Li}_{0.4}\text{Al}_2\text{Mn}_{2.4}\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
mit Ni	$\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Al}_2\text{Mn}_{2.7}\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
mit Cu	$\text{Cu}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Al}_2\text{Mn}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Im Falle des Ni-Einbaus zeigte eine bei 7.70 \AA auftretende Röntgenlinie einen Nebenbestandteil an. Bei Synthese-Temperaturen um 250–300°C konnte diese Linie unterdrückt werden, doch trat dann γ - AlOOH (Böhmit) in Erscheinung; die Morphologie war dieselbe. Bei Cu-Einbau trat als Nebenprodukt CuO auf, welches mit konz. NH_4Cl -Lösung ausgewaschen wurde. Die Plättchen des Cu-Lithiophorits waren signifikant kleiner als im Cu-freien Produkt.

Co-Lithiophorite verschiedener Synthese-Temperaturen waren unterschiedlich kristallin. Aus dem Gang der Röntgenreflexbreiten der zwei bei 200°C bzw. 400°C hergestellten Varietäten (Fig. 2) geht hervor, dass mit der höheren spezifischen Oberfläche auch noch eine Gitterfehlordnung einherging. Das weniger kristalline der beiden Produkte nahm beim Ionenaustausch 2.5%, das kristallinere Produkt gar kein Cu^{2+} auf.

Das Gitter des Lithiophorits besteht aus $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}_2^{\text{IV}}\text{O}_6]^-$ -Schichten, die mit $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]^\oplus$ -Schichten alternieren und durch H-Brücken zusammengehalten werden. In die Mn_3O_6^- -Schichten wird das Co eingebaut und in die Li, Al-Schichten das Ni oder Cu. Der Lithiumgehalt nahm mit steigender Co- bzw. Ni-Vorgabe im Ausgangsgemisch ab. Der Oxidationsgrad des Mangans war unabhängig vom Cobaltgehalt, nahm aber mit steigendem Nickelgehalt zu. Bei den untersuchten einzelnen Plättchen schwankte das Co:Mn- bzw. Ni:Mn-Verhältnis. Der Einbau von Co, Ni blieb ohne Einfluss auf das Pulver-Röntgendiagramm, wie auch der schwankende Lithiumgehalt ohne Einfluss ist.

Die absolute Menge des eingebauten Co, Ni, Cu folgte bis zum Maximalgehalt etwa proportional der vorgegebenen Einwaage, ausser in Bezug auf Li^\oplus . Ni und Cu ersetzen höchstwahrscheinlich das gleich grosse Li^\oplus , während das Co als Co^{3+} ein Mn^{4+} substituieren könnte (vgl. Tabelle 2). Dabei nähme aber die negative Ladung der Mn,Co-Schicht zu, was jedoch nicht mit allen Befunden übereinstimmt. Durch Annahme einer Inselbildung von Co-O-Oktavern im Sinne von

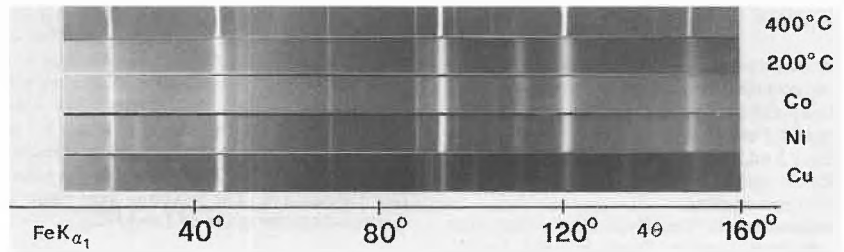


Fig. 2. Pulver-Röntgendiagramme (Guinier-de Wolf-Kamera MK.IV, FeK_{α_1} -Strahlung) verschiedener synthetischer Lithiophorite. Von oben: Bei 400°C synthetisiert; bei 200°C synthetisiert; Co-Lithiophorit; Ni-Lithiophorit; Cu-Lithiophorit.

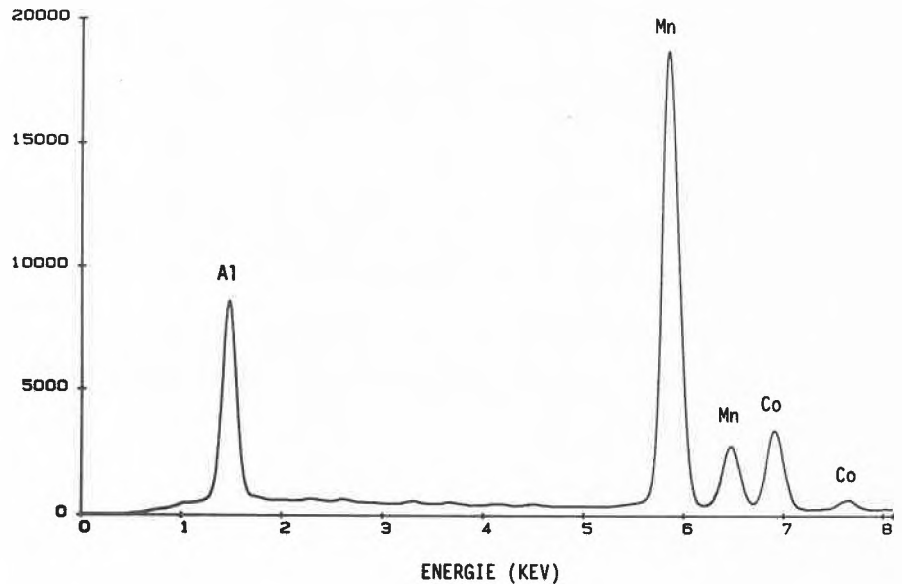
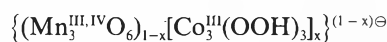
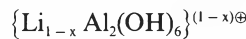


Fig. 3. Mikro-Röntgenfluoreszenz-Spektrum eines Plättchens von Co-Lithiophorit.



mit der positiven Teilschicht



kann man die Befunde formal deuten.

Eine Wechselstruktur hat auch Ostwald^[10] vorgeschlagen, um die Variationen der natürlich vorkommenden Lithiophorite zu deuten. XANES-Untersuchungen von Manceau et al.^[11] ergaben die Gegenwart von oktaedrisch koordiniertem Co^{3+} in natürlichem Co-Lithiophorit. Aus EXAFS-Messungen schlossen Manceau et al., dass dieses Co^{3+} nicht Mn, sondern weiteres Co in der 2. Koordinationssphäre hat, was auf die Inselbildung (wie in obiger Formel) passen würde. Die Verbindung CoOOH (Heterogenit) besteht aus einer Struktur mit Schichten, welche eine ähnliche Metrik wie die Mn_3O_6^- -Schichten des Lithiophorits aufweisen. Auch dies wäre mit obiger Formel vereinbar. – Den Einbau von Ni in Lithiophorit auf Li-Positionen schlagen auch Manceau et al. vor, die mit EXAFS-Messungen das Al^{3+} als übernächsten Ni-Nachbarn finden.

Das Austauschverhalten deuten wir mit den ziemlich starken H-Brücken zwischen

Tabelle 2. Ionenradien [\AA] nach Shannon^[9].

Mn^{4+}	0.530	Cu^{2+}	0.73
Mn^{3+} HS	0.645	Li^\oplus	0.76
Co^{3+} HS	0.61		
Ni^{2+}	0.690		

den Schichten, die im Gegensatz zum 10 \AA -Phyllo-manganat Buserit nur einen geringfügigen Ionenaustausch gestatten. Sobald diese H-Brücken angegriffen werden, zerfällt das Lithiophoritgitter, und seine Bestandteile gehen in Lösung oder fallen als γ - MnO_2 aus^[8].

Eingegangen am 1. Dezember 1988 [FC 156]

[1] A. Frenzel, *J. Prakt. Chem.* 110 (1870) 203.
 [2] A. Frenzel, *J. Prakt. Chem.* 112 (1871) 353.
 [3] M. Fleischer, W.E. Richmond, *Econ. Geol.* 38 (1943) 269.
 [4] A. D. Wadsley, *Am. Mineral.* 35 (1950) 485.
 [5] A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr.* 5 (1952) 676.
 [6] E. A. Perseil, R. Giovanoli, *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 65 (1985) 9.
 [7] R. Giovanoli, H. Bühler, K. Sokolowska, *J. Microsc.* 18 (1973) 271.
 [8] R. Giovanoli, R. Brüttsch in C. Lalou (Ed.): *La genèse des nodules de manganèse*, Colloq. Int. CNRS No. 289 (1979), p. 305–315.
 [9] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* A32 (1976) 751.
 [10] J. Ostwald, *Mineral. Mag.* 48 (1984) 383.
 [11] A. Manceau, S. Llorca, G. Callas, *Geochim. Cosmochim. Acta* 51 (1987) 105.