

Chimia 43 (1989) 54–56

© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Herstellung und Reaktion von Gliedern der Hollandit-Gruppe $M_xMn_8O_{16}$ ($M = K, Rb, Cs, Ca, Sr, Pb; x = 1$ und $M = Na; x = 1.9$) **

Rudolf Giovanoli* und Markus Faller

Abstract: Hollandite, cryptomelane, manjiroite, and coronadite were synthesized by hydrothermal methods at 500 °C and 2 kbar in order to determine their unit cell dimensions and analytical composition from fully crystalline samples. Analyses, X-ray diffraction, and electron microscopy have shown that the tunnel structure accommodates 1 K, Rb, Cs, Ca, Sr, or Pb but ca. 2 Na per unit Mn_8O_{16} . Crystalline samples show no conceivable ion exchange nor are they attacked by concentrated nitric acid at room temperature. Finely divided cryptomelane, however, is attacked by conc. HNO_3 . The unit cell dimensions as well as the relations between ionic radius of the tunnel ion, symmetry, and composition are discussed.

Ein weitverbreitetes kaliumhaltiges Manganmineral wurde 1942 von *Richmond* und *Fleischer*^[1] «Cryptomelane» be-

nannt. Es gehört zur Hollandit-Gruppe mit der allgemeinen Formel $M_{1-2}Mn_8O_{16}$, zu der neben dem Mineral Hollandit ($M = Ba$) auch Manjiroite ($M = Na$) und Coronadit ($M = Pb^{II}$) gehören. Neben der tetragonalen Modifikation, die in der Raumgruppe $I 4/m$ mit $a_0 = 9.82 \text{ \AA}$ und $c_0 = 2.86 \text{ \AA}$ kristallisiert, soll es auch eine monokline Form geben^[2]. Letztere enthält jedoch neben Kalium noch Barium eingebaut. Die Hollandit-Struktur wurde von *Byström* und *Byström*^[3] mit Einkristall-Röntgenmethoden aufgeklärt. Es handelt

sich dabei um eine Tunnelstruktur, deren Wände aus kantenverknüpften MnO_6 -Oktaeder-Doppelketten aufgebaut sind, die über Ecken mit den anderen Doppelsträngen verknüpft werden, so dass Tunnel entstehen, in denen grosse Kationen sitzen können.

Immer wieder wurde über Ionenaustauschigenschaften des Kryptomelans berichtet^[4,5]. Die untersuchten Proben waren jedoch immer feinteilig und schlecht charakterisiert.

Die Synthese kristalliner Produkte sollte diese Probleme klären.

Experimentelles

In Goldröhrchen von 5 cm Länge und 5 mm Durchmesser wurden Gemische aus 35 mg γ - $MnOOH$, 250 mg Kaliumchlorat, 400 μ L Wasser und 0.7 μ L 0.5 M Kaliumchlorid-Lösung eingeschweisst. Für die Versuche mit Na, Rb, Cs, Ca, Sr und Mg wurden die Perchlorate und die entsprechenden Chloride verwendet. Der Versuch mit Pb wurde chloridfrei mit γ - $MnOOH$ und Bleinitrat ausgeführt. Die Reaktion wurde eine Woche bei 500 °C und 2 kbar in einem Autoklaven durchgeführt. – Ein feinteiliger Kryptomelan wurde nach dem Verfahren von *Guyard*^[6], modifiziert von *Tsuji* und *Abe*^[5], hergestellt.

Alle Präparate wurden mit üblichen Pulver-Röntgen- und elektronenmikroskopischen Verfahren untersucht, mit einer Guinier-ENRAF-Kamera Typ IV und einem Elektronenmikroskop Hitachi H-600-2 mit Mikroröntgenspektrometer Tracor-Northern TN-5402. Für Präzisionsbestimmungen der Gitterkonstanten wurde Tief-Quarz (α - SiO_2) verwendet. Die Zusammensetzung der Produkte wurde nach Auflösung in HCl/H_2O_2 (2:1) durch Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt.

* 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

** Für die Erlaubnis zur Benützung der Autoklaven des Mineralogisch-Petrographischen Instituts danken wir Prof. Dr. T. Peters.

Zur Prüfung des Verhaltens beim Ionenaustausch wurden die Proben 20 h mit 0.1 M Lösungen von K-, Rb-, Cs- oder Ba-Nitrat gerührt und mehrmals ausgewaschen. Zur Behandlung der Proben mit Säure wurde 1 g in konzentrierter Salpetersäure ($\rho = 1.4 \text{ g cm}^{-3}$) aufgeschlämmt und mit dieser Aufschlämmung eine Extraktionssäule gefüllt. Es wurde mehrere Tage mit konzentrierter Salpetersäure (1 mL/h) eluiert^[5].

Durch hydrothermale Umsetzungen konnten für M = Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr und Pb kristalline und ausser für Ca (das Produkt enthielt $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$) auch reine Hollandit-Phasen synthetisiert werden. Für M = Mg entstand die Ilmenit-ähnliche Phase MgMnO_3 . Während die meisten Glieder eine Zusammensetzung etwa gemäss der Formel $\text{M}_{1-1.3}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ aufwiesen, lag für M = Na die Zusammensetzung $\text{Na}_{1.9}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ vor (siehe Tabelle 1). Die Verbindungen enthielten kein Kristallwasser. Die Produkte waren vollkristalline Nadeln von 1 bis 10 μm Länge und 0.1 bis 1 μm Breite (vgl. Fig. 2). Hingegen bildete der

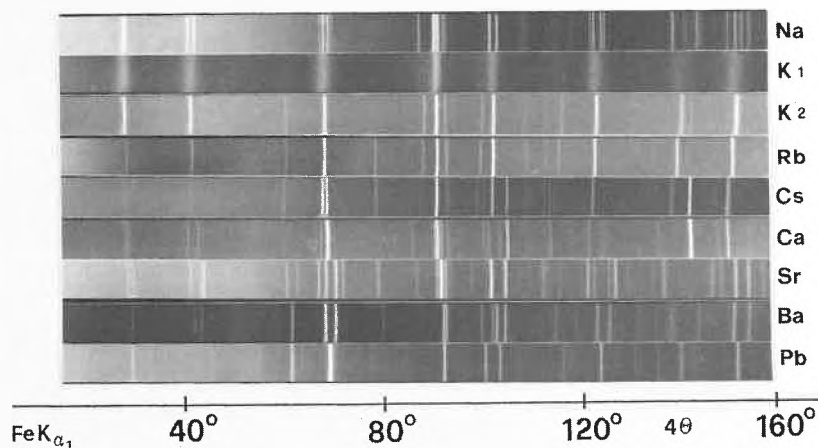


Fig. 3. Guinier-Röntgendiagramme der Syntheseprodukte. K1 = feinteiliger Kryptomelan (Fig. 1), K2 = vollkristalliner Kryptomelan (Fig. 2).

Kryptomelan, der durch Zusammenschütten schwefelsaurer Lösungen von Mangansulfat und Kaliumpermanganat bei 60 °C erhalten wurde, feine Nadelchen von 0.1 μm Länge und 0.01 μm Breite (Fig. 1). Die Röntgendiffraktogramme konnten je nach eingebautem Ion mit einer tetragonalen oder monoklinen Elementarzelle indiziert werden (Tabelle 1).

Während an feinteiligen Kryptomelanen (z. B. dem nach dem Verfahren von Guyard^[6] gefällten) die Aufnahme von Ionen beobachtet wurde^[5], zeigten die kristallinen, durch Hydrothermalsynthese hergestellten Hollandit-Phasen keine Ionenaufnahme und auch keinen Ionenaustausch. Durch 200stündiges Einwirken von konzentrierter Salpetersäure in einer Extraktionssäule wurden die kristallinen Pro-

dukte nur an den Nadelenden angegriffen, wo dann auch Ionen, z. B. Rb^+ , aufgenommen werden konnten. Die feinteiligen Kryptomelane hingegen verloren den grössten Teil ihres K-Gehaltes.

Stabilität: Um Voraussagen über die Existenz einer Verbindung mit Hollandit-Struktur machen zu können, leiteten Kesson und White^[8] einen Toleranzfaktor t_H (in Analogie zu t_p für die Perowskit-Struktur) aus geometrischen Überlegungen her. Unter der Voraussetzung, dass das Tunnel-Ion die Position 2(b) 0,1/2,0 besetzt, wo es von acht O^{2-} verzerrt kubisch koordiniert wird, gilt mit den Ionenradien $r(\text{M})$, $r(\text{Mn})$ und $r(\text{O})$:

$$t_H = \frac{\{[r(\text{M}) + r(\text{O})]^2 - (1/2)[r(\text{Mn}) + r(\text{O})]^2\}^{1/2}}{(3/2)^{1/2} [r(\text{Mn}) + r(\text{O})]}$$

Tabelle 1. Zusammensetzung und Kristallgitterdaten der synthetischen Hollandit-Phasen $\text{M}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$.

Formel	Raumgruppe	a_0 [Å]	b_0 [Å]	c_0 [Å]	β [°]	V [Å ³]	Z	ρ_x [g cm ⁻³]
$\text{Na}_{1.9}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	I 2/m	9.902	2.860	9.537	90.93	270.08	1	4.56
$\text{K}_{1.0}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	I 4/m	9.768		2.843		271.29	1	4.50
$\text{Rb}_{1.05}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	I 4/m	9.841		2.848		275.80	1	4.70
$\text{Cs}_{0.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	I 4/m	9.930		2.850		281.04	1	4.89
$\text{Ca}_{0.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	I 2/m	10.104	2.846	9.665	91.47	277.82	1	4.40
$\text{Sr}_{0.72}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	I 2/m	10.117	2.854	9.529	91.97	274.97	1	4.73
$\text{Ba}_{1.0}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ ^{a)}		9.75	10.05	2.85		279.26	1	4.94
$\text{Pb}_{1.32}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	I 4/m	9.883		2.846		277.97	1	5.39

a) Werte eines Hollandits von Giovanoli und Balmer^[7].

Tabelle 2. Ionenradien, Toleranzfaktoren t_H und Radienverhältnisse verschiedener Kationen.

Kation	Ionenradien ^[12] [Å]		Toleranzfaktor t_H ^{a)} für KZ = 8	Radienverhältnisse ^{b)} $r(\text{Mn})/r(\text{O})$ für KZ = 6
	KZ = 6	KZ = 8		
Na	1.02	1.18	0.91	0.53
K	1.38	1.51	1.07	0.39
Rb	1.52	1.61	1.12	0.36
Cs	1.67	1.74	1.18	0.33
Ag ^I	1.15	1.28	0.96	0.47
Mg	0.72	0.89	0.76	0.78
Ca	1.00	1.12	0.87	0.56
Sr	1.18	1.26	0.95	0.47
Ba	1.35	1.42	1.02	0.41
Pb ^{II}	1.19	1.29	0.95	0.47

a) $t_H = \frac{\{[r(\text{M}) + r(\text{O})]^2 - (1/2)[r(\text{Mn}) + r(\text{O})]^2\}^{1/2}}{(3/2)^{1/2} [r(\text{Mn}) + r(\text{O})]}$; $r(\text{O}) = 1.40 \text{ Å}$

b) Mit $r(\text{Mn})$ Mittelwert aus $r(\text{Mn}^{\text{III}}) = 0.645 \text{ Å}$ und $r(\text{Mn}^{\text{IV}}) = 0.530 \text{ Å}$

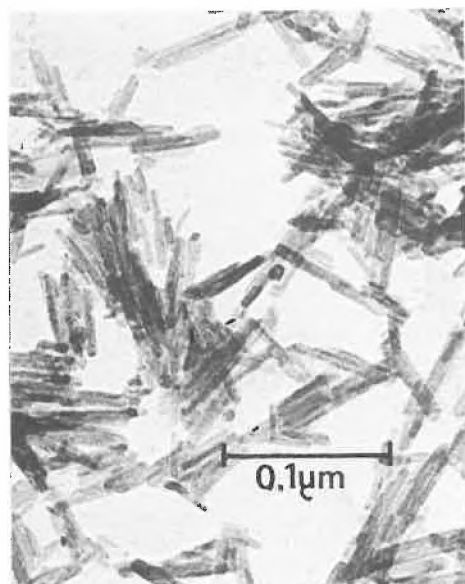


Fig. 1. Feinteiliger synthetischer Kryptomelan.

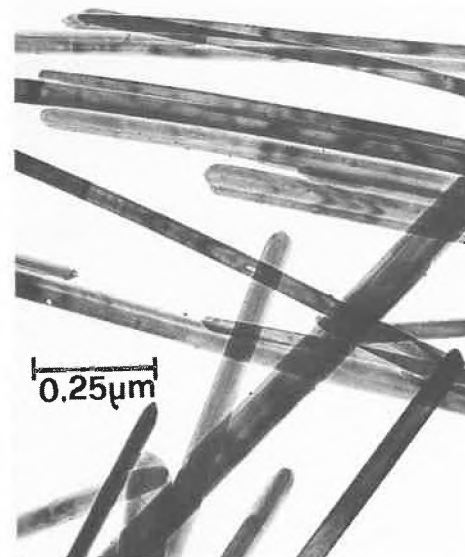


Fig. 2. Synthetischer Kryptomelan (vollkristallin).

Für t_H -Werte zwischen 0.93 und 1.16 sollte die Hollandit-Struktur stabil sein. Theoretisch könnten daher die K-, Rb-, Ag-, Sr-, Ba- und Pb-Verbindung existieren, was durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt wird. Die t_H -Werte für die Na- und Ca-Verbindung liegen etwas unter dem Grenzwert, während der Wert für die Cs-Verbindung etwas darüber liegt (Tabelle 2). Die Grenzformel gilt allerdings nur für den Fall, dass das Tunnel-Ion acht O^{2-} als nächste Nachbarn hat. Post et al.^[9] fanden, dass die kleinen Na^+ -Ionen in einem Kryptomelan der Zusammensetzung $(Na_{0.25}K_{0.94}Sr_{0.13}Ba_{0.1})(MnFeAl)_8(OOH)_{16}$ die Lage 2(a) 0,0,0 besetzen, auf der sie quadratisch-planar von vier O^{2-} umgeben sind. In dem von Chang und Jansen^[10] synthetisierten Ag-Hollandit besetzen die kleinen Ag^+ -Ionen ebenfalls die Viererposition. LAZY PULVERIX-Berechnungen ergaben, dass die ionischen Na^+ in der synthetischen Na-Hollandit-Phase von acht O^{2-} umgeben werden^[11]. Der t_H -Wert für einen theoretischen Mg-Hollandit liegt deutlich unterhalb des Grenzwertes und erklärt, warum diese Phase nicht gebildet wird.

Zusammensetzung: Um eine Vollbesetzung der Tunnel durch die M-Ionen zu erreichen, muss der Durchmesser des Tunnel-Ions kleiner oder gleich der Länge des c -Achsenabschnitts (bzw. b -Achsenabschnitts im monoklinen Fall) sein. Mit einem mittleren c -Achsenabschnitt von 2.86 Å ist dies nach Tabelle 2 bei einer Koordinationszahl von 8 für K, Rb und Cs nicht mehr möglich. Bei diesen Ionen träte bei einer Besetzung entsprechend der Formel $M_2Mn_8O_{16}$ eine starke Kation-Kation-Abstossung auf. Diese Tatsache erklärt die gefundene Halbbesetzung (MMn_8O_{16}) für diese Ionen. Allerdings scheint auch eine $\frac{1}{2}$ -Besetzung möglich zu sein, wie die Strukturaufklärung von Vicat et al.^[13] an $K_{1.33}Mn_8O_{16}$ zeigte. Die K^+ sind innerhalb eines Tunnels in der Sequenz K-K-□ angeordnet. Dabei rücken die beiden benachbarten K-Ionen von ihrer Mittelposition in entgegengesetzte Richtungen voneinander weg, so dass die Repulsionskräfte ein Minimum erreichen. Die Na- und Ag^+ -Ionen dagegen sind klein genug, um alle Tunnelpositionen ohne grössere gegenseitige Behinderung zu besetzen. In der Tat stimmen

die gefundenen Zusammensetzungen der synthetischen Verbindungen mit den Formeln $Na_{1.9}Mn_8O_{16}$ und $Ag_{1.8}Mn_8O_{16}$ ^[10] gut mit diesen Überlegungen überein. Alle zweiwertigen Kationen könnten aus Raumerfüllungsgründen – vielleicht mit Ausnahme von Ba^{2+} – eine Vollbesetzung der Elementarzelle erreichen, was jedoch bisher in keinem Fall beobachtet wurde. Dafür kann man wohl die höhere Ladung und damit die erhöhte gegenseitige Abstossung der zweiwertigen Ionen verantwortlich machen.

Monokline Verzerrung: Die ideale Hollandit-Struktur sollte eine tetragonale Symmetrie zeigen. In vielen Fällen tritt jedoch eine monokline Verzerrung auf, die nach Post et al.^[9] eintreten soll, wenn das Radienverhältnis $r(Mn)/r(M) \geq 0.48$ (r für KZ = 6) wird. Nach Tabelle 2 sollten die Na- und Ca-Verbindung die monokline Verzerrung der tetragonalen Struktur aufweisen. Tatsächlich konnte bei diesen Verbindungen eine Symmetrierniedrigung gefunden werden. Die Sr-Verbindung war trotz des Wertes von 0.47 monoklin verzerrt.

Elementarzellvolumen: Ein Vergleich der Elementarzellvolumina zeigt, dass diese mit der Grösse der Ionenradien zu nehmen. Auffällig ist besonders, dass die Verbindungen mit zweiwertigen Kationen im allgemeinen ein grösseres Zellvolumen als die K-Verbindung haben, obwohl sie alle einen kleineren Ionenradius besitzen. Nach Cheary^[14] ist die Grösse der Tunnel nicht allein von den Tunnel-Ionen abhängig, sondern wird vielmehr vom Oktaeder-Ion bestimmt. Und zwar nimmt das Zellvolumen mit der Grösse des Abstands Oktaederion-O zu. Die Verbindungen mit zweiwertigen Tunnelionen wie z. B. $CaMn_2^{III}Mn_6^{IV}O_{16}$ enthalten pro Elementarzelle ein Mn^{III} -Ion mehr als Kryptomelan $KMn^{III}Mn_7^{IV}O_{16}$. Nun ist das Mn^{III} -Ion grösser als das Mn^{IV} -Ion. Dadurch werden auch die Tunnel grösser, was das grössere Zellvolumen bei Einbau zweiwertiger Ionen gegenüber dem der grösseren einwertigen Ionen plausibel macht.

Ionenaustausch: Nur feinteilige Hollandit-Phasen zeigten Ionenaustauschverhalten. Die kristallinen Hollandite verloren ihre Tunnel-Ionen durch extreme Säurebe-

handlung nur an den Nadelspitzen der einzelnen Kristallite. Die Entleerung der Tunnel war weder durch Protonen noch durch andere Ionen zu erreichen. Dies würde ja auch einen Mechanismus voraussetzen, bei dem durch Ionenleitung z. B. die K^+ des Kryptomelans langsam aus den Tunnel diffundieren, während die H_3O^+ oder andere Kationen von der anderen Seite eindringen. Theoretische Berechnungen^[10] zur Klärung des Potentialverlaufs entlang der Tunnel ergaben, dass zum Durchtreten der Fläche des Sauerstoffkubus eine erhebliche Aktivierungsenergie aufgebracht werden müsste. Tatsächlich fanden Strobel et al.^[15] an einem kristallinen Kryptomelan keine Ionenleitfähigkeit.

Über natürlich vorkommende Glieder dieser Verbindungsreihe und ihre Mischkristalle wird an anderer Stelle berichtet^[16].

Eingegangen am 9. Dezember 1988 [FC 159]

- [1] W. E. Richmond, M. Fleischer, *Am. Mineral.* 27 (1942) 607.
- [2] A. McL. Mathieson, A. D. Wadsley, *Am. Mineral.* 35 (1950) 99.
- [3] A. M. Byström, A. Byström, *Acta Crystallogr.* 3 (1950) 146.
- [4] B. L. Sreenivas, R. Roy, *Econ. Geol.* 56 (1961) 198.
- [5] M. Tsuji, M. Abe, *Solvent Extr. Ion. Exch.* 2 (1984) 253.
- [6] A. Guyard, *Bull. Soc. Chim. Fr. (S. 2)* 1 (1864) 89.
- [7] R. Giovanoli, B. Balmer, *Chimia* 35 (1981) 53.
- [8] S. E. Kesson, T. J. White, *J. Solid State Chem.* 63 (1986) 122.
- [9] J. E. Post, R. B. von Dreele, P. R. Buseck, *Acta Crystallogr. B* 38 (1982) 1056.
- [10] F. M. Chang, M. Jansen, *Rev. Chim. Minér.* 23 (1986) 48.
- [11] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* 10 (1977) 73.
- [12] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751.
- [13] J. Vicat, E. Fanchon, P. Strobel, D. Tran Qui, *Acta Crystallogr. B* 42 (1986) 162.
- [14] R. W. Cheary, *Acta Crystallogr. B* 42 (1986) 229.
- [15] P. Strobel, J. Vicat, D. Tran Qui, *J. Solid State Chem.* 55 (1984) 67.
- [16] E.-A. Perseil, R. Giovanoli, *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 68 (1988) 113.