

315. Oskar Glemser: Über eine neue Modifikation des Mangandioxyds.

[Aus d. Laborat. für anorgan. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 18. September 1939.)

Die Einführung des Debye-Scherrer-Verfahrens zur Charakterisierung pulverförmiger Stoffe durch Röntgenaufnahmen brachte der Erforschung der allotropen Modifikationen einen ungeahnten Aufschwung. Durch Variation und Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen konnte eine große Anzahl allotroper Krystallarten, besonders auch bei Oxyden, sichergestellt werden.

Beim Mangandioxyd brachten die Röntgenuntersuchungen zunächst den Erfolg, daß man nur noch ein krystallisiertes MnO_2 annehmen konnte, da die vorher als verschieden krystallisiert beschriebenen Mineralien Pyrolusit und Polianit sich nur in der Korngröße voneinander unterschieden. (Das MnO_2 krystallisiert im Rutiltypus, also tetragonal.) Die wasserhaltigen Braunsteinvorkommen wie Psilomelan, Wad und Leptonematit waren röntgenographisch amorph.

Vor einiger Zeit beschrieb nun L. S. Ramsdell¹⁾ in einer röntgenographischen Studie über Psilomelan und Wad ein Produkt, dessen Gitter mit dem des Pyrolusits und Polianits nicht übereinstimmte. Er gibt in dieser Arbeit photographisch die Röntgenaufnahmen wieder, auch fehlt nicht eine eingehende Beschreibung der Mineralien. Später gelang es P. Dubois²⁾ durch kalte Zersetzung von Permangansäure, die er aus Bariumpermanganat und Fällungen des Bariums mit Schwefelsäure gewonnen hatte, ein Mangandioxyd zu erhalten, dessen Linien ebenfalls nicht mit denen des Pyrolusits übereinstimmten. Dubois gibt in einer Zeichnung nur die Linienlage im Vergleich zu Pyrolusit wieder; weitere Angaben fehlen.

Anlässlich einer Untersuchung zur Bestimmung der Wasserbindung in Mangandioxydhydraten³⁾ wurden Präparate in größerem Maßstab hergestellt und, parallel zu den physikalischen Untersuchungen, Analysen und Debye-Scherrer-Aufnahmen gemacht. Dabei wurden im Röntgenbild Abweichungen von den Linien des Pyrolusits beobachtet.

Darstellung der Präparate.

Drei verschiedene Wege wurden benutzt:

I. Aus Mangansulfat und Ammoniumpersulfat.

100 g kryst. Mangansulfat werden in 4 l Wasser gelöst, dazu gibt man 200 ccm 2-n. Salpetersäure, erhitzt zum Sieden und fügt dann portionsweise 225 g Ammoniumpersulfat zu. Danach dekantiert man mit heißem Wasser (70—80°) bis das Waschwasser kein Sulfat mehr enthält, filtriert noch heiß ab und wäscht mit heißem Wasser nach. Das schwarze Produkt wird 2 Tage bei 60° getrocknet.

II. Nach W. Biltz und O. Rahlfs⁴⁾ aus Mangansulfat und Kaliumpermanganat.

36 g kryst. Mangansulfat werden mit 24 g Kaliumnitrat in 2½ l Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt; dann läßt man unter lebhaftem Rühren eine

1) L. S. Ramsdell, Amer. Mineralogist **17**, 143 [1932].

2) P. Dubois, Ann. Chim. **5**, 411 [1936].

3) Wird in Kürze in der Ztschr. Elektrochem. veröffentlicht.

4) Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (Mathem.-Phys. Kl.) **1930**, 189.

2-proz. Kaliumpermanganatlösung zutropfen, bis eben schwache Rotfärbung auftritt. Man dekantiert 4-mal mit je 3 l Wasser und wäscht noch etwa 15-mal mit heißem Wasser auf dem Glasfilter bis zum Ausbleiben der Sulfatreaktion nach. Auch dieses Präparat ist danach sulfatfrei. Trocknen des dunkelbraunen Produkts 2 Tage bei 60°.

III. Durch Zersetzung von Permangansäure nach Dubois²⁾.

Zu 181 g Bariumpermanganat in 500 ccm Wasser fügt man tropfenweise soviel 24.5-proz. Schwefelsäure, daß ein ganz geringer Überschuß an freier Schwefelsäure entsteht.

Nach 3-stdg. Stehenlassen wird das gebildete Bariumsulfat durch Zentrifugieren entfernt und die Lösung im Trockenschrank bei 45° bis auf etwa 450 ccm eingedampft. Der ausgefallene Niederschlag wird hierauf solange dekantiert, bis die überstehende Lösung nicht mehr violettrot aussieht, abfiltriert, nochmals nachgewaschen und dann 2 Tage bei 60° getrocknet. Braunes Pulver mit violetttem Stich.

In Tafel 1 sind die Analysendaten der beschriebenen Mangandioxyd-Präparate aufgeführt. Die Röntgenaufnahmen ergaben durchweg stark verbreiterte Linien, was sich auch beim Erhitzen der Präparate auf höhere Temperatur, z. B. 200° und 400°, nicht änderte. Nur das aus I bei 400° hergestellte Produkt stimmte mit Pyrolusit überein; alle anderen Präparate zeigten besonders eine Linie bei niederm Ablenkungswinkel, die dem Pyrolusit nicht eigentümlich ist.

Tafel 1.

Präparat	I	II	III
Wassergehalt %	5.68; 5.95	7.78; 7.71	12.84; 13.12
% MnO ₂ { a) akt. Sauerstoff ..	91.7	84.56; 84.67	78.94; 79.12
{ b) Gesamtangan ..	95.12; 95.31	91.65; 91.85	89.62; 89.98
Zusammensetzung (Mittelwerte)	MnO _{1.93}	MnO _{1.84}	MnO _{1.76}

Ausführung der Analysen.

Das Wasser wird durch Erhitzen der Produkte in einem Quarzrohr auf 800° ausgetrieben und in Blaugel (Kieselgel + Kobaltchlorür) und Chlorcalcium aufgefangen. Um saure Bestandteile zurückzuhalten, wird in das Ende des Quarzrohres ein etwa 30 mm langer Glaswollepfropfen gebracht, der mit PbO und PbO₂ beschickt ist.

Tafel 2.

(Präparate I, II, III nach Kochen mit 2-n.HNO₃)

Präparat	I	II	III
% MnO ₂ { a) aktiver Sauerstoff	95.18; 95.26	94.94; 95.15	95.84; 96.16
{ b) Gesamtangan ..	96.58; 96.61	96.26; 96.56	96.93; 97.30
Zusammensetzung (Mittelwerte)	MnO _{1.97}	MnO _{1.97}	MnO _{1.97}

Zur Ermittlung der Zusammensetzung des MnO₂ wird einmal der aktive Sauerstoff mit Oxalsäure, das anderemal der Gesamtmengegehalt als Mn₂P₂O₇ bestimmt. Man versetzt die Einwaage mit konz. Salzsäure, dampft auf dem Wasserbad ein, nimmt mit Wasser auf und fällt das entstandene zweiwertige Mangan als NH₄MnPO₄, glüht und wiegt als Mn₂P₂O₇.

Um die nach Tafel 1 noch teilweise vorhandene starke Abweichung von der theoretischen Zusammensetzung des MnO_2 aufzuheben, wurden die Präparate mit 2-n. HNO_3 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Danach wurde abfiltriert, tadellos ausgewaschen und 3 Stdn. bei 150° getrocknet. Nach dieser Behandlung errechnete sich die Zusammensetzung für I, II und III zu $\text{MnO}_{1.97}$ (Tafel 2).

Röntgenographischer Teil⁵⁾.

Die Präparate wurden mit Fe-Strahlung unter Verwendung eines MnO_2 -Filters untersucht. Die Linien einer Drehaufnahme des Pyrolusitminerals stimmten vollkommen mit denen überein, die das, durch thermische Zersetzung von Manganonitrat bei 190° im Luftstrom und nachträgliches Kochen des Reaktionsprodukts mit 2-n. Salpetersäure erhaltene Mangandioxyd gab⁶⁾. Nach den Röntgenbefunden waren die mit Salpetersäure ausgekochten Produkte von I, II und III wesentlich besser durchkristallisiert als ihr Ausgangsmaterial.

Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte unter Verwendung von Nickel als Eichsubstanz. Trotzdem alle Mühe aufgewandt wurde, um die Krystallart sicherzustellen, mußten doch die Versuche aufgegeben werden, da die Möglichkeit bestand, daß weitere, nicht sichtbare Linien noch vorhanden waren. Dies konnte gut möglich sein, weil die Linien an sich verbreitert waren und, gegen hohe Ablenkungswinkel zu, im Untergrund verschwanden. In Tafel 3 sind deshalb nur die Linienlagen nebst Intensität verzeichnet.

Wie die eingehende Untersuchung weiter ergab, war Präparat III mit Pyrolusit verunreinigt.

Die Angaben von Ramsdell¹⁾ sowie Dubois²⁾ konnten mit den obigen Ergebnissen nicht in Übereinstimmung gebracht werden. Es liegt also hier ein noch nicht erhaltenes, neues Gitter vor.

Tafel 3.

Intensität	$\sin \vartheta$	ϑ°	Intensität	$\sin \vartheta$	ϑ°
m	0.249	14.4	m	0.598	36.8
m	0.399	23.6	s. s.	0.683	43.1
m	0.458	27.3	s. s.	0.717	45.8
?	0.537	32.4	s. s.	0.741	47.8

Wird das von I stammende, durch Auskochen mit Salpetersäure erhaltene Präparat 2 Stdn. auf 420° erhitzt, dann macht sich im Röntgenbild eine beginnende Umwandlung in Pyrolusit bemerkbar.

Aus dem analytischen Befund, wonach die Mangandioxyde die Formel MnO_2 nahezu erfüllen, und der röntgenographischen Übereinstimmung der Linienlagen von drei auf solch verschiedene Weise hergestellten Präparaten, muß auf eine neue allotrope Krystallart des Mangandioxydes geschlossen werden. Da Dubois²⁾ dem Pyrolusit die Bezeichnung $\beta\text{-MnO}_2$ gab, zum Unterschied von seiner neuen Modifikation, die er $\alpha\text{-MnO}_2$ nannte, schlage ich vor, das oben beschriebene Mangandioxyd $\gamma\text{-MnO}_2$ zu benennen.

⁵⁾ Hrn. Dr. E. Gwinner danke ich bestens für seine Unterstützung.

⁶⁾ Nach einem Vorschlag von C. Drucker u. R. Hüttner, Ztschr. physik. Chem. **131**, 237 [1928], ist ein so hergestelltes MnO_2 für Testaufnahmen geeignet.