

## ÜBER DIE ZWISCHENPHASEN BEI DER THERMOANALYSE VON MANGAN(II)-CARBONATEN

A. J. HEGEDÜS, GY. GYARMATHY UND GISELA BEREND

*Tungram Forschungsinstitut, 1340 Budapest (Ungarn)*

F. PAULIK

*Institut für Allgemeine und Analytische Chemie, Technische Universität, 1502 Budapest (Ungarn)*

### ABSTRACT

X-ray analysis of numerous intermediate phases which are formed temporarily during thermal analyses of the different manganese(II) carbonates in powder form at  $150\text{--}720^\circ\text{C h}^{-1}$  resulted in the following: (a) In hydrogen and inert gases MnO is formed immediately without generating any intermediate phases; (b) in air MnO<sub>2</sub> and/or MnO<sub>1.6</sub> is formed as a consequence of the reoxidation while  $\alpha\text{-MnO}_{1.5}$  and  $\alpha\text{-MnO}_{1.33}$  are formed by decomposition, independent of whether or not their generation is indicated by TG steps or inflexions. We identified the phases which originated at the changing places of the TG curves (steps, inflexions) after quenching them to room temperature. In particular, it is remarkable on one hand that the inflexions and steps indicate the content of the intermediate oxides rather accurately, on the other hand if there are some crystal phases in the sample, partly only  $\alpha\text{-MnO}_{1.5}$  can be detected although the oxygen index is 1.63.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Röntgenanalyse zahlreicher Intermediärphasen, die während  $150\text{--}720^\circ\text{C/h}$ -Thermoanalysen verschiedener pulvriger Mn(II)-carbonate vorübergehend entstehen und bei wechsellenden Stellen der TG-Kurven (Stufen, Inflexionen) auf Raumtemperatur abgeschreckt und danach identifiziert wurden, ergab folgendes: (a) In Wasserstoff und in inerten Gasen entsteht ohne Zustandekommen von Zwischenphasen sofort MnO; (b) in Luft bilden sich infolge Reoxidation MnO<sub>2</sub> und/oder MnO<sub>1.6</sub>, durch Zersetzung  $\alpha\text{-MnO}_{1.5}$  und  $\alpha\text{-MnO}_{1.33}$ , u.zw. unabhängig davon ob ihre Entstehung durch TG-Stufen oder -Inflexionen angedeutet wird oder nicht. Merkwürdigerweise wird einerseits die Zusammensetzung der Intermediäroxiden auch dann ziemlich genau angedeutet, wenn in der Probe mehrere Kristallphasen vorliegen; andererseits auch dann allein das  $\alpha\text{-MnO}_{1.5}$  nachgewiesen, wenn der Sauerstoffindex 1,63 ist.

## EINLEITUNG

Vor 10 Jahren berichteten wir über eine TG-Stufe, die während der TA des Mn(II)-carbonates, bei der Zusammensetzung  $MnO_{\sim 1,63}$  zustandekam<sup>1</sup>. Dieser Zusammensetzung konnte zu jener Zeit noch keine röntgenanalytisch bestätigte Oxidphase zugeordnet werden, so dass ein hypothetisches  $Mn_3O_5$ -Oxid vermutet wurde. Damalige Guinier-Pulveraufnahmen bei Raumtemperatur, führten zu den Ergebnissen<sup>2</sup> in Tabelle I und damit zu dem Widerspruch, dass der thermogravimetrisch ermittelte Sauerstoffindex (1,63) wesentlich grösser ist, als der röntgenanalytisch nachgewiesene (1,50). Nachdem die Arbeiten von Oswald et al.<sup>3</sup> erschienen sind, versuchten wir aufgrund unserer linienarmen Aufnahmen in Tabelle I das Feitknechtsche  $Mn_3O_8$ -Oxid<sup>4</sup> zu identifizieren, aber ohne Erfolg. Zur Durchführung neuerer RA Untersuchungen bot sich dann bis jetzt keine Gelegenheit.

Inzwischen bemerkten wir aber, dass Sulfatverunreinigung Inflexionen und/oder Stufen in der TG-Kurve der  $MnCO_3$ -Thermolyse bzw. der Wasserstoffreduktion

TABELLE I

RA DER THERMISCHEN ZWISCHENPRODUKTE DES REANAL-puriss.-Mn(II)-CARBONATES<sup>1</sup> NACH ERHITZUNG

300°C 6h		400°C 6h		500°C 6h		600°C 3h		700°C 3h	
d	I/I <sub>1</sub>	d	I/I <sub>1</sub>	d	I/I <sub>1</sub>	d	I/I <sub>1</sub>	d	I/I <sub>1</sub>
2,84	diffus	3,84	20	4,92	10	3,85	20		
		2,72	100	3,84	20	2,75	10		
		2,35	30	3,08	30	2,70	100		
		2,00	20	2,76	100	2,49	5		
		1,84	20	2,72	100	2,47	10		
		1,66	70	2,48	100	2,34	30		
		1,525	10	2,35	30	2,00	30		
		1,45	20	2,03	20	1,84	30		
		1,43	30	2,00	20	1,71	40		
				1,84	20	1,66	80		
				1,79	20	1,54	} 20		
				1,66	70	1,52			
				1,525	10	1,45	20		
				1,45	20	1,42	30		
				1,43	60				
amorph + MnCO <sub>3</sub>		amorph		amorph + α-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		α-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + γ-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		α-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + α-Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Zusammensetzung in MnO <sub>x</sub> : x = 2,51		2,30		1,63		1,52		1,54	

*Bemerkung:* Die Identifizierung geschah auf Grund der zur Verfügung stehenden ASTM Kartei Nr. 1-0981 MnCO<sub>3</sub>, 2-0896 α-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6-540 γ-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 1-1127 α-Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Der Umtausch auf die neuere Nr.-n 7-268 MnCO<sub>3</sub>, 10-69 α-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 18-803 γ-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 16-154 α-Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> erfolgte erst später.

des Mn(III)-oxids verursachen und dadurch die Bildung intermediärer Oxide vor-tauschen kann<sup>5</sup>. Beim Auftreten solcher Effekte ist es also angeraten den eventuellen Sulfateinfluss nachzuprüfen. Paulik-Paulik untersuchten hierauf ihr Präparat<sup>6</sup>, mit welchem sie zwei TG-Stufen bei  $Mn_2O_3 = MnO_{1,641}$  bzw.  $Mn_2O_3 = MnO_{1,553}$  erhalten haben, konnten jedoch keine Sulfatverunreinigung nachweisen<sup>7</sup>. Hegedüs-Berend bekräftigten mit einer von ihnen verlangten  $MnCO_3$ -Probe sowohl diesen Befund, als auch ihre derivatographische Aufnahme (Tabelle 2, Nr. 9), entdeckten aber statt der Sulfatverunreinigung eine mengenverwandte Chloridverunreinigung in dem Präparat<sup>8</sup>. Die erwähnten TG-Inflexionen und/oder TG-Stufen, bei der  $MnCO_3$ -Thermolyse und  $Mn_2O_3$ -Reduktion mit Wasserstoff, können demnach auch durch Chloridverunreinigung hervorgerufen werden.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die TA-Messungen wurden in Normalatmosphäre mit einem MOM G-425 Derivatograph<sup>9</sup>, in wasserdampfhaltigen Gasen mit einer Zusatzeinrichtung<sup>10</sup> ergänzten Adamel Chevenard-Thermowaage<sup>11, 12</sup> und die diffraktometrischen Röntgenanalysen (DRA) mit einem Philips PW 1010 Müller 111 Röntgenapparat durchgeführt.

Als Untersuchungsmaterialien dienten drei  $MnCO_3$ -Präparate mit minimalster Sulfat- und Chloridverunreinigung (Probe 1-4), zwei weitere mit  $MnCl_2$ - bzw.  $MnSO_4$ -Zusatz (Probe 5-6), dann natürlich diejenigen Carbonate die die fraglichen TG-Stufen<sup>1, 5, 6</sup>, die regelwidrigen Reduktionshemmungen<sup>5</sup>, bzw. die alten Röntgenaufnahmen (Probe 7-9) lieferten und schliesslich ein "schwarzes" Mangancarbonat (Probe 10). Sie können in folgender Weise charakterisiert werden:

(1) Tungsram  $MnCO_3$ , leuchtstoffrein, Sulfat  $\ll 0,01\%$ , Chlorid  $< 0,01\%$ , durch uns als  $BaSO_4$  bzw.  $AgCl$  nicht nachweisbar, hergestellt von Endrői<sup>13</sup>.

(2) Merck  $MnCO_3$ , Sulfat sehr wenig, Chlorid durch uns nicht nachweisbar, Emissionsspektralanalyse (ESA) in <sup>1</sup>, Probe j.

(3) Riedel-de Haën  $MnCO_3$  chem. rein, Sulfat 0,02% und Chlorid 0,02%, durch uns nicht nachweisbar, ESA in <sup>1</sup>, Probe h.

(4) Riedel-de Haën wie 3., aber andere Charge, in <sup>1</sup> Probe i.

(5) Riedel-de Haën wie 3., aber mit 10 Gewicht%, aus demselben  $MnCO_3$  und aus Carlo Erba HCl p.a. hergestelltem  $MnCl_2 \cdot 0,51H_2O$  verunreinigt.

(6) Riedel-de Haën wie 3., aber mit 1 Gewicht%, aus demselben  $MnCO_3$  und aus Merck  $H_2SO_4$  p.a. hergestelltem  $MnSO_4 \cdot 1,22H_2O$  verunreinigt.

(7) Reanal  $MnCO_3$  puriss., Sulfat anwesend, Chlorid durch uns nicht nachweisbar<sup>5</sup>, ESA in <sup>1</sup>, Probe c.

(8) Durch Schulek-Pungor<sup>14</sup> mit  $NaHCO_3$ -Überschuss hergestelltes  $MnCO_3$ , Sulfat anwesend, Chlorid durch uns nicht nachweisbar, ESA in <sup>1</sup>, Probe e.

(9) Von Paulik-Paulik benütztes<sup>6</sup>  $MnCO_3$ -Präparat, Sulfat durch uns nicht nachweisbar, Chlorid anwesend, ESA: Al Spuren, Ca 1, Co Spuren, Cu 1, Fe 1, Mg 1,5, Na 3, Pb Spuren, Si Spuren<sup>15</sup>.

TABELLE 2

AUSWERTUNG DER DERIVATOGRAMME EINIGER TYPISCHEN MII-CARBONATE VON DER ZUSAMMENSETZUNG  $Mn_{b^{2+}} \cdot Mn_{b^{3+}}[(CO_3)_c(OH)_d(H_2O)_e(Cl, SO_4 \text{ und/oder andere Verunreinigungen})_f]$ , AUFGENOMMEN IN NORMALATMOSPHERE BIS 1100°C

Carbonatprobe	Ein- waage (mg)	Hei- zung (°C h <sup>-1</sup> )	DTG-Peaks (die grössten unterstrichen)					
			°C					
1. Tungsram	431	720	395	—	<u>525</u>	575	—	985
2. Merck	400	720	—	<u>435</u>	<u>520</u>	—	—	975
3a. Riedel-de Haën	434	150	365	<u>430</u>	<u>530</u>	—	—	960
3b. Riedel-de Haën	401	720	—	440	<u>545</u>	—	—	980
4. Riedel-de Haën andere Charge	402	720	—	420	<u>550</u>	—	—	975
5. Riedel-de Haën + MnCl <sub>2</sub>	401	720	<u>390</u>	—	<u>520</u>	—	700	1005
6. Riedel-de Haën + MnSO <sub>4</sub>	401	720	—	—	—	—	—	—
7a. Reanal	420	720	—	<u>455</u>	—	625	—	995
7b. Reanal alte Aufnahme <sup>1</sup>	405	150	<u>320</u>	<u>470</u>	—	570	—	—
8. Schulek-Pungor <sup>1</sup>	329	150	—	—	—	—	—	—
9a. Paulik-Paulik <sup>6</sup>	434	150	<u>320</u>	450	530	—	640	855
9b. Paulik-Paulik <sup>6</sup>	402	660	<u>385</u>	460	—	570	680	955
10. Merck (schwarz)	401	720	—	<u>410</u>	510	585	—	985

(10) Merck Mangancarbonat "schwarz", Sulfat und Chlorid durch uns nicht nachweisbar.

Die Auswertung der erhaltenen Derivatogramme ist in Tabelle 2 zusammengefasst. Sie stützt sich einerseits auf unsere DRA-Ergebnisse wonach das Endprodukt (letzte Spalte) stets röntgenreiner Hausmannit (ASTM 16-154) war, andererseits auf die Annahme, dass die Zusammensetzung des Endproduktes immer genau der Formel  $Mn_3O_4$  entspricht. Bei der Probe 7b. sind vergleichsweise die Daten des alten Derivatogramms (in <sup>1</sup> *Magy. Kem. Foly.*, Abb. 5) und bei Probe 8. die Mittelwerte der Auswertung der mit der Chevenardschen Thermowaage früher aufgenommenen TG-Kurven (in <sup>1</sup> Tabelle 3) angegeben.

In Kenntnis der Thermokurven konnten die günstigsten Herstellungstemperaturen bzw. Zusammensetzungen ausgewählt und mit Hilfe des Derivatographs bzw. der Chevenardschen Thermowaage die zur DRA geeigneten, in Betreff der Zusammensetzung und der thermischen Behandlung genau definierten Präparate hergestellt werden. Die Ergebnisse, der nach schnellem Abkühlen der Proben bei Raumtemperatur durchgeführten Röntgenanalysen, liegen in der Tabelle 3 vor.

Bei der Zersetzung von grob- und feinkörnigen röntgenreinen Mn(IV)-oxiden (ASTM 12-716), die nach Hegedüs-Schlosser<sup>5</sup> aus Reanal  $MnCO_3$  hergestellt und bis zu der kritischen Zusammensetzung  $MnO_{-1,63}$  thermisch behandelt wurden (in <sup>16</sup> Abb. 2, 540°C, 100 min), liess sich kein  $Mn_3O_8$ , nur die Ausgangsphase  $\beta$ - $MnO_2$

<i>TG-Inflexionen</i>				<i>TG-Stufen</i>							
<i>Temperatur und Sauerstoffindex</i>				<i>Temperaturbereich und Sauerstoffindex</i>							
<i>°C</i>	<i>MnO<sub>x</sub></i>	<i>°C</i>	<i>MnO<sub>x</sub></i>	<i>°C</i>	<i>MnO<sub>x</sub></i>	<i>°C</i>	<i>MnO<sub>x</sub></i>	<i>°C</i>	<i>MnO<sub>x</sub></i>	<i>°C</i>	<i>MnO<sub>x</sub></i>
465	2,18	535	1,56	—	—	—	—	605–930	1,51	990–	1,33
—	—	480	1,50	—	—	—	—	560–935	1,45	990–	1,33
495	1,96	550	1,56	—	—	—	—	735–935	1,44	970–	1,33
—	—	—	—	—	—	—	—	570–930	1,50	990–	1,33
—	—	570	1,54	—	—	—	—	710–925	1,50	995–	1,33
—	—	450	1,67	550–610	1,55	—	—	720–955	1,50	1030–	1,33
—	—	570	1,61	—	—	—	—	710–945	1,51	1030–	1,33
—	—	495	1,57	—	—	640–850	1,55	905–950	1,50	1010–	1,33
370	1,93	—	—	500–550	1,60	—	—	610–700	1,50	Aufnahme bis 700°C	
361	1,94	—	—	536–643	1,63	—	—	711–933	1,52	965–	1,33
350	2,02	465	1,63	550–615	1,55	—	—	655–835	1,49	870–	1,33
—	—	410	1,65	470–540	1,55	600–665	1,52	690–850	1,50	910–	1,33
460	1,85	585	1,54	—	—	—	—	665–945	1,51	995–	1,33

und das Endprodukt  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nachweisen. Demnach dürfte das Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> bei der Thermolyse des MnCO<sub>3</sub> schwerlich durch die Zersetzung des MnO<sub>2</sub>, sondern vielmehr durch die Reoxidation von MnO zustandekommen, in guter Übereinstimmung mit der Herstellungsart a bei Oswald-Wampetich<sup>3</sup>.

#### DISKUSSION

Es ist bekannt, dass die thermische Zersetzung des Mn(II)-carbonates—abgesehen von den (OH)<sub>d</sub>, (H<sub>2</sub>O)<sub>e</sub>, (SO<sub>4</sub>, Cl, usw.)<sub>f</sub> Gliedern der allgemeinen Formel in der Aufschrift der Tabelle 2— in inerten Gasen, CO<sub>2</sub> oder Wasserstoff nur einen einzigen DTG-Peak ergibt, d.h. ohne intermediären TG-Inflexionen und TG-Stufen bis MnO läuft. Bei Gegenwart von Sauerstoff wird aber die Thermolyse durch Reoxidationsprozesse überlappt, die DTG-Peaks, DTG- und TG-Inflexionen, bzw. TG-Stufen hervorrufen können. Es ist leicht einzusehen, dass die Kinetik dieser Ab- und Aufbaureaktionen von den Indizes der Formel in der Aufschrift der Tabelle 2, sowie von der spezifischen Oberfläche, der Makro- und Mikromorphologie der Probe sehr empfindlich beeinflusst wird.

Aus der Tabelle 2 kann man feststellen, dass der eine Teil der TG-Inflexionen in die Nähe des MnO<sub>2</sub> (Mittelwert: MnO<sub>1,98</sub>), der andere Teil (1,56 1,56 1,54 1,67 1,61 1,57 1,63 1,65) in die Nähe des Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub><sup>3, 17</sup> (Mittelwert: MnO<sub>1,60</sub>) fällt. Bei den

TABELLE 3

DIA ERGEBNISSE

Carbonatpräparat	Thermische Behandlung	Zusammensetzung in $MnO_2$	Verhältnis der nachgewiesenen Kristallphasen in Skalenteilen der Penkhöhe:		$Mn_2O_3$ , ASTM 20-718 10-69 6-540 16-154	$d(\lambda)$ 2,797, 2,720 2,480 2,764	$I/I_1$ , $I/I_1$ 222 203 013	70 100 100 90
			$\alpha$ - $Mn_2O_3$	$\gamma$ - $Mn_2O_3$				
3a. Riedel-de Haën	150°C h <sup>-1</sup> bis 540°C	1,56	3	21	—	—	—	
3b. Riedel-de Haën	720°C h <sup>-1</sup> bis 540	1,75	19	85	—	43	—	
Riedel-de Haën	720°C h <sup>-1</sup> bis 560	1,63	17	92	—	43	—	
5. Riedel-de Haën + MnCl <sub>2</sub>	720°C h <sup>-1</sup> bis 560	1,55	—	14	—	115	+	
7a. Reanal	150°C h <sup>-1</sup> bis 540	~ 1,63	14	25	—	—	—	
7b. Reanal alte Guinier-	6h bei 500	1,63	—	100%	—	—	—	
Reanal -Aufnahmen!	3h bei 600	1,52	—	75%	25%	—	—	
Reanal	3h bei 700	1,54	—	90%	—	10%	—	
7c. Reanal neue DRA	6h bei 500	1,62	—	110	—	—	—	
Reanal Aufnahmen	3h bei 600	1,55	—	120	—	—	—	
Reanal	3h bei 700	1,53	—	120	—	—	—	
8. Schulek-Pungor	150°C h <sup>-1</sup> bis 600	~ 1,63	52	13	—	2	—	
8b. Schulek-Pungor Admet-Wange	150°C h <sup>-1</sup> bis 600	~ 1,63	52	32	—	—	—	
8c. Schulek-Pungor Admet-Wange in O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	150°C h <sup>-1</sup> bis 600	~ 1,63	36	54	—	—	—	
8d. Schulek-Pungor Admet-Wange in Luft + H <sub>2</sub> O	150°C h <sup>-1</sup> bis 600	~ 1,63	80	28	—	—	—	
Schulek-Pungor Admet-Wange in Luft + H <sub>2</sub> O	150°C h <sup>-1</sup> bis 500	~ 1,63	64	16	—	—	—	
9a. Paulik-Paulik	150°C h <sup>-1</sup> bis 470	1,63	9	23	—	—	—	
9b. Paulik-Paulik	660°C h <sup>-1</sup> bis 540	1,55	32	130	—	34	—	
Paulik-Paulik	660°C h <sup>-1</sup> bis 620	1,52	—	200	—	59	—	
10. Merck (schwarz)	Unbehandelt, 54,7% Mn und 4% H <sub>2</sub> O, ~ 50% MnCO <sub>3</sub> und ~ 50% $\alpha$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							

Bemerkung: Amorphe Phase war in jeder untersuchten Probe anwesend u.zw. umso mehr, je niedriger die Herstellungstemperatur bzw. je weniger die Dauer der thermischen Behandlung war. Bei den Präparaten 7b geschah die Abschlitzung nicht mit Hilfe der Penkhöhen, sondern aufgrund der Schwärzungsintensitäten.

angegebenen Aufheizgeschwindigkeiten sind vor der TG-Stufe des  $\alpha$ - $\text{MnO}_{1,5}$  nur dann TG-Stufen zustande gekommen, wenn Verunreinigungen vorhanden waren. Die angegebenen DTG-Peaks richten sich auf der Originalaufnahme nach den TG-Inflexionen und -Stufen, bzw. nach den abwechselnd erscheinenden exothermen DTA-Peaks (Reoxidation und/oder amorph  $\rightarrow$  kristalline Umwandlung) der DTA-Kurven, die bis zur Ausbildung der  $\alpha$ - $\text{MnO}_{1,5}$ -Kristallphase, von Aufnahme zu Aufnahme sehr verschiedenartig ablaufen.

Die DRA-Befunde der Tabelle 3 bestätigen die vorübergehende Bildung des  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  während der TA, u.zw. unabhängig davon, ob eine TG-Inflexion oder -Stufe zwischen  $\text{MnCO}_3$  und  $\text{MnO}_{1,5}$  zustandekommt oder nicht (z.B. Probe 3b). Langsamere Aufheizung, schonungsvollere Reoxidation und Wasserdampf begünstigen die bessere Auskristallisierung dieses Oxids. Es muss ausdrücklich betont werden, dass zwischen  $\text{MnCO}_3$  und  $\text{MnO}_{1,5}$ , ja öfters sogar auch zwischen  $\text{MnCO}_3$  und  $\text{MnO}_{1,333}$ , bei den angegebenen Aufheizgeschwindigkeiten, stets Phasengemische und nie eine einzige Phase nachgewiesen wurde, und dass die TG-Inflexionen und TG-Stufen trotzdem ziemlich genau nur die Zusammensetzung der beiden existierenden Zwischenphasen  $\text{MnO}_2$  und  $\text{MnO}_{1,6}$  avisierten. In der Stufe des  $\text{Mn}_x\text{O}_y$ -Oxids von Paulik-Paulik<sup>6</sup> liess sich  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  und  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , in der Stufe ihres  $\text{Mn}_x\text{O}_y$ -Oxids  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\alpha$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nachweisen (Probe 9b). Für die erste Stufe kann also das  $\text{MnO}_{1,6}$ , für die zweite jedoch vorläufig nur die Chloridverunreinigung verantwortlich gemacht werden. Die Entdeckung eines neuen unbekanntes Oxids (etwa von der Zusammensetzung  $\text{MnO}_{1,55}$  und/oder  $\text{MnO}_{1,53}$ ) ist uns leider nicht gelungen.

In der früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde statt dem ursprünglich identifizierten  $\gamma$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  deshalb das  $\alpha$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  angegeben, weil diese beiden Phasen isomorph sind und die Temperatur der vermutlichen polymorphen  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung des  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  über dem thermochemischen Existenzgebiet des  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , d.h. im Existenzgebiet des  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  liegt<sup>18</sup>; und wahrscheinlich auch noch deshalb, weil die  $\gamma$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Phase im Laufe unserer Untersuchungen sonst nie vorgekommen ist. Auch die genau wiederholte Herstellung der früheren Proben (Tabelle 3, Präparate 7b) und ihre DRA Untersuchung (Tabelle 3, Präparate 7c) erbrachte nicht den erhofften nochmaligen Nachweis dieser  $\gamma$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Phase. Aus der Tatsache, dass bei den Sauerstoffindizes  $x = 1,63$ – $1,53$  allein die Gegenwart der  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Phase bestätigt werden kann, ziehen wir die Folgerung, dass entweder eine amorphe Phase den Sauerstoffindex erhöht, oder das Gitter des  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  in Spezialfällen einen solchen Sauerstoffüberschuss trägt.

#### LITERATUR

- 1 A. J. Hegedüs und K. Martin, *Mikrochim. Acta*, (1966) 833; bzw. *Magy. Kem. Foly.*, 72 (1966) 404.
- 2 V. Stefányai, RA Untersuchung der thermischen Zwischenprodukte des Reanal-p.a.-Mangan (II)-carbonates, Arbeitstagebuch, TUNGSRAM Forschungsinstitut, Budapest, 8.-11.12.1964.
- 3 H. R. Oswald, W. Feitknecht und M. J. Wampetich, *Nature*, 207 (1965) 72; bzw. H. R. Oswald und M. J. Wampetich, *Helv. Chim. Acta*, 50 (1967) 2023.
- 4 W. Feitknecht, *Pure Appl. Chem.*, 9 (1964) 434.

- 5 A. J. Hegedüs und G. Berend, *Mikrochim. Acta*, 1972 512; bzw. A. J. Hegedüs und Gy. Schlosser, *Magy. Kem. Foly.*, 74 (1968) 267.
- 6 F. Paulik und J. Paulik, *Thermochim. Acta*, 3 (1971) 17.
- 7 F. Paulik, Opponentenmeinung über die Dissertation "Ergebnisse kombinierter thermoanalytischer Untersuchungen in der TUNGSRAM-Forschung" von A. J. Hegedüs, Ungarische Akademie der Wissenschaften, Budapest, 1974.
- 8 A. J. Hegedüs, Antwort auf die Opponentenmeinung von F. Paulik, *Ung. Akad. Wiss.*, Budapest, 1974.
- 9 L. Erdey, F. Paulik und J. Paulik, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 10 (1956) 61; und J. Paulik, *Hung. Sci. Instrum.*, (1973) 45.
- 10 O. C. Saizew und T. U. Bulgakowa, *Zh. Fiz. Khim.*, 39 (1965) 3115.
- 11 C. Duval, *Mikrochem.*, 35 (1950) 242.
- 12 A. J. Hegedüs, *Magy. Kem. Lapja*, 8 (1953) 146.
- 13 P. Endrői, TUNGSRAM Forschungsinstitut, 1340 Budapest, 1975.
- 14 E. Schulek und E. Pungor, *Magy. Kem. Foly.*, 56 (1950) 213.
- 15 Angegeben durch Klara Horkay, vergleichbar mit den spektralanalytischen Daten der 1. Literaturstelle, Tungsram Forschungsinstitut, Budapest, 1974.
- 16 A. J. Hegedüs, *Magy. Kem. Foly.*, 72 (1966) 79; *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 46 (1965) 311; bzw. *Mikrochim. Acta* (1966) 853.
- 17 N. Yamamoto, M. Kiyama und T. Takada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 12 (1973) 1827.
- 18 N. G. Schmahl et al., *Arch. Eisenhüttenwesen*, 34 (1964) 511; *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 365; *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 63 (1969) 111; F. Shenouda und S. Aziz, *J. Appl. Chem.*, 17 (1967) 258; A. Z. Hed und D. S. Tannhauser, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1967) 314; M. LeBlanc und G. Wehner, *Z. Phys. Chem.*, A168 (1933) 59.