

# Über die Natur der Manganknollen

Autor(en): **Buser, W. / Grütter, A.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen  
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **36 (1956)**

Heft 1

PDF erstellt am: **21.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-28495>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Über die Natur der Manganknollen

Von *W. Buser* und *A. Grütter* (Bern)

## 1. Einleitendes

Zu den merkwürdigsten Funden der Tiefsee-Expeditionen gehören die sog. Manganknollen (manganese nodules) (MURRAY u. RENARD, 1891; CORRENS, 1941; PETTERSSON, 1943). Sie werden an den verschiedensten Stellen am Meeresboden gefunden. Es sind kartoffelähnliche Gebilde, von Millimeter bis Dezimeter Durchmesser, gelegentlich auch bis zu einem Meter und mehr, wie z. B. beim Horizon nodule. Die Knollen besitzen meist ausgesprochene Schalenstruktur, die beim Aufbrechen zutage tritt, indem konzentrische Schichten hellerer und dunklerer Farbe abwechseln. Nach allgemeiner Ansicht handelt es sich um Wachstumsprodukte, die bevorzugt auf submarinen Hügelkuppen entstehen. Neben einem hohen Prozentsatz an Mangan(IV)- und Eisen(III)-oxydhydraten enthalten die Knollen auch andere Sedimentbestandteile und eine Reihe von Spurenelementen, wie z. B. Ni, Co, Cu, Ti, Zr, Ra, Th, Io, die gegenüber ihrem Vorkommen in den benachbarten Sedimentschichten stark angereichert sind (GOLDBERG, 1954). Das Vorkommen radioaktiver Isotopen wie Ra, Th und Io in den Sedimenten ermöglicht die Aufstellung einer Chronologie des Ozeanbodens (PETTERSSON, 1943; PIGGOT u. URRY, 1941; PICCIOTTO u. WILGAIN, 1954); ihre Verteilung im Knollenmaterial gestattet Rückschlüsse auf die Wachstumsgeschwindigkeit der Knollen (PETTERSSON, 1943; BUTTLAR u. HOUTERMANS, 1950; GOLDBERG u. PICCIOTTO, 1955), die in der Grössenordnung 1 mm in 1000 Jahren, gelegentlich aber auch höher liegt (KRÖLL, 1955).

Über die Struktur des Knollenmaterials ist wenig bekannt. GOLDBERG (1954) stellte fest, dass seine Gitterstruktur mit keinem der bekannten Eisen- oder Manganmineralien übereinstimmt. Es sind im

Röntgendiagramm nur diffuse Reflexe vorhanden, die Oxydhydraten zuzuschreiben sind. Als einzige scharfe Linie tritt eine Quarzlinie auf.

Da wir in einem andern Zusammenhange Untersuchungen an Mangan-dioxyden und Manganiten ausgeführt hatten (BUSER, GRAF u. FEITKNECHT, 1954), sind wir sehr gerne der Anregung nachgekommen, das Material von Manganknollen einer näheren Prüfung zu unterwerfen. Es standen uns zu diesem Zwecke Proben von 4 verschiedenen Knollen zur Verfügung, die in Tabelle 1 aufgeführt sind. Das stark heterogene Material des Henderson nodule wurde in 3 Teile sortiert.

## 2. Löslichkeitsversuche

Durch Behandeln des gepulverten Knollenmaterials mit verd. HCl und Hydroxylamin gelang es  $MnO_2$  und Manganite wegzulösen. Kristallisiertes  $FeOOH$  und übriges Material blieb dabei grossenteils unverändert. Die Rückstände zeigten orange bis braune Farbe. Mit konz. HCl wurde auch  $FeOOH$  praktisch völlig gelöst; die Rückstände sind weiss. Beim Ho-Knollen wurden nach Behandlung mit konz. HCl 26% unlösliches Material festgestellt. Ebenfalls beträchtliche Rückstände gaben die Knollen G, He<sub>2</sub> und He<sub>3</sub>. Beim G-Knollen fiel auf, dass ein grosser Teil des Rückstandes überaus feinteilig war und im Gegensatz zu den Rückständen der übrigen Knollen nur langsam sedimentierte. Einen geringen Rückstand hinterliess der Knollen S, und abgesehen von einigen weissen Körnchen löste sich He<sub>1</sub> vollständig. Die ungealterten Mischfällungen, über die weiter unten näheres mitgeteilt wird, lösten sich vollständig.

Bei den Knollen He<sub>3</sub> und Ho<sup>1)</sup>, wo genügend Material zur Verfügung stand, wurden auch an kompakten Knollenstückchen Löslichkeitsversuche angestellt. Dabei zeigte sich, dass die Form des Ho-Knollens und auch die Schichtung beim Behandeln mit konz. HCl völlig erhalten bleibt. Die löslichen Bestandteile, vor allem Mn- und Fe-Oxydhydrate, sind in ein schwammartiges Gerüst aus säurebeständigem Material eingebettet. Der He<sub>3</sub>-Knollen fällt bei der gleichen Behandlung auseinander.

## 3. Analysendaten

Da im Rahmen der vorliegenden Untersuchung der Anteil interessierte, der aus Mn und Fe bestand, wurde die Analyse auf diese beiden

<sup>1)</sup> Es handelt sich in diesem Falle um ein Stück eines kleinen Sekundärknollens, der aber im wesentlichen gleiche Zusammensetzung aufweist wie der grosse Knollen.

Tabelle 1

| Symbol          | Bezeichnung                  | Literatur      | Rückstand<br>in konz.<br>HCl | Zusammensetzung bezüglich<br>Mn und Fe |           |                     | Oberfläche<br>m <sup>2</sup> /g |
|-----------------|------------------------------|----------------|------------------------------|--|-----------|---------------------|---------------------------------|
|                 |                              |                |                              | % Mn                                   | % Fe      | Verhältnis<br>Mn:Fe |                                 |
| G               | Göteborg No. 4               | <sup>2)</sup>  | ++                           | 44,4                                   | ca. 0,8   | ca. 55              | 6                               |
| He <sub>1</sub> | Henderson 1                  | GOLDBERG, 1954 | (+)                          | 21,9—23,7                              | 12,6—13,1 | 1,74—1,83           | 190                             |
| He <sub>2</sub> | Henderson 2                  | GOLDBERG, 1954 | ++                           | 17,3                                   | 12,6      | 1,37                | —                               |
| He <sub>3</sub> | Henderson 3                  | GOLDBERG, 1954 | ++                           | 33,4                                   | 7,24      | 4,61                | 54                              |
| Ho              | Horizon                      | GOLDBERG, 1954 | ++                           | 15,5—16,0                              | 9,8—10,2  | 1,56—1,60           | 191                             |
| S               | Sylvania                     | GOLDBERG, 1954 | (+)                          | 23,2                                   | 10,95     | 2,12                | 126                             |
| M(2:1)          | Mischfällung<br>(2 Mn: 1 Fe) |                | —                            | 37,2                                   | 17,2      | 2,16                | 225                             |
| M(3:1)          | Mischfällung<br>(3 Mn: 1 Fe) |                | —                            | 42,6                                   | 13,2      | 3,29                | 184                             |

(+) geringfügig    ++ beträchtlich

<sup>2)</sup> Nach einer Mitteilung von F. Kocz, Ozeanografiska Institutet Göteborg, handelt es sich um einen Knollen der Albatross-Expedition: Albatross-Station No. 373, Pos. N 28° 25' W 61° 05' resp. N 28° 05' W 60° 49', Tiefe 5500—5645 m.

Bestandteile beschränkt. Wegen der z. T. geringen zur Verfügung stehenden Materialmenge wurden die beiden Metalle nach einem kolorimetrischen Verfahren bestimmt. Vollständigere Analysendaten einer Reihe von Knollen hat GOLDBERG (1954) veröffentlicht. Die kleinen Einwaagen und die Heterogenität des Knollenmaterials bedingten eine verhältnismässig grosse Streuung der Werte.

Die Einwaage wurde so gewählt, dass sie ungefähr 5 mg Eisen enthielt. Die Substanz wurde mit etwa 4 ml HCl (1:1) unter Erwärmen in Lösung gebracht und die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft. Zum Austreiben des HCl wurde mit konz.  $H_2SO_4$  bis zum Auftreten von  $SO_3$ -Nebeln erhitzt und die Lösung nach dem Abkühlen auf 1:1 aufgefüllt.

*Eisenbestimmung* (nach CHARLOT und BÉZIER, 1949). 10 ml Lösung wurden in einen 25 ml Messkolben abpipettiert und mit 1 ml Hydrochinonlösung (1% in 65 ml 0,1-m HAc + 35 ml 0,1-m NaAc), 1 ml o-Phenanthrolinlösung (0,5% in  $H_2O$ ) und 1-m NaAc-Lösung versetzt. Die erforderliche Menge NaAc-Lösung wurde in einem Vorversuch ermittelt, indem 10 ml Analysenlösung bis zum Umschlag von Methylorange mit NaAc versetzt wurden. Anschliessend wurde auf 25 ml aufgefüllt und mindestens 1 Stunde stehen gelassen. Die Absorption wurde in einem Beckmann-Photometer bei 490  $m\mu$  gemessen.

*Manganbestimmung* (nach CHARLOT u. BÉZIER, 1949, und KOLTHOFF u. SANDELL, 1946). Es wurde soviel Lösung in ein Becherglas abpipettiert, dass der Mn-Gehalt zwischen 300 und 700  $\gamma$  Mn lag, jedoch nicht mehr als 75 ml. Dann wurde 10 ml konz.  $H_2SO_4$  und 1—2 ml konz.  $H_3PO_4$  sowie ungefähr 0,3 g  $KJO_4$  zugesetzt und zum Sieden erhitzt. 5 Minuten nach dem Auftreten der ersten Rosafärbung wurde das Glas beiseite gestellt. Nach dem Erkalten wurde auf 100 ml aufgefüllt und bei 530  $m\mu$  kolorimetriert.

Eichkurven wurden mit  $MnSO_4$ - und  $FeCl_3$ -Lösungen bekannten Gehaltes aufgenommen. Der Fehler lag innerhalb 2%, wobei Mittelwerte aus 2 Bestimmungen beim Eisen und 3 Bestimmungen beim Mangan genommen wurden.

Die Resultate sind in Tabelle 1 enthalten.

#### 4. Oberflächenmessung

Bei Manganit- und  $\delta$ - $MnO_2$ -Präparaten ist gezeigt worden, dass die Bestimmung der spezifischen Oberfläche ( $m^2/g$ ) nach der Gasadsorptionsmethode von BRUNAUER, EMMET und TELLER (1938) ein sehr emp-

findliches Kriterium für die Untersuchung dieser beiden Grenzformen (BUSER, GRAF und FEITKNECHT, 1954) derselben Kristallart darstellt (BUSER und GRAF, 1955 b). Obschon bei der heterogenen Natur des Knollenmaterials keine so einfachen Zusammenhänge zu erwarten sind, wurden auch hier die spezifischen Oberflächen bestimmt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt.

### 5. Röntgenaufnahmen

Alle Röntgendiagramme wurden mit einer Guinier-Kamera und  $\text{Fe}_{K\alpha}$ -Strahlung aufgenommen. 4 mm auf dem Film entsprechen einem Bragg'schen Winkelgrad.

*Knollen.* Die Strichdiagramme sind in Fig. 1 dargestellt. Eine erste Aufnahme am Material des Ho-Knollens überraschte uns durch ihren Linienreichtum. Allerdings zeigen die meisten Linien nur kleine Intensitäten. Neben vielen relativ scharfen Reflexen sind auch einige diffuse Reflexe vorhanden.

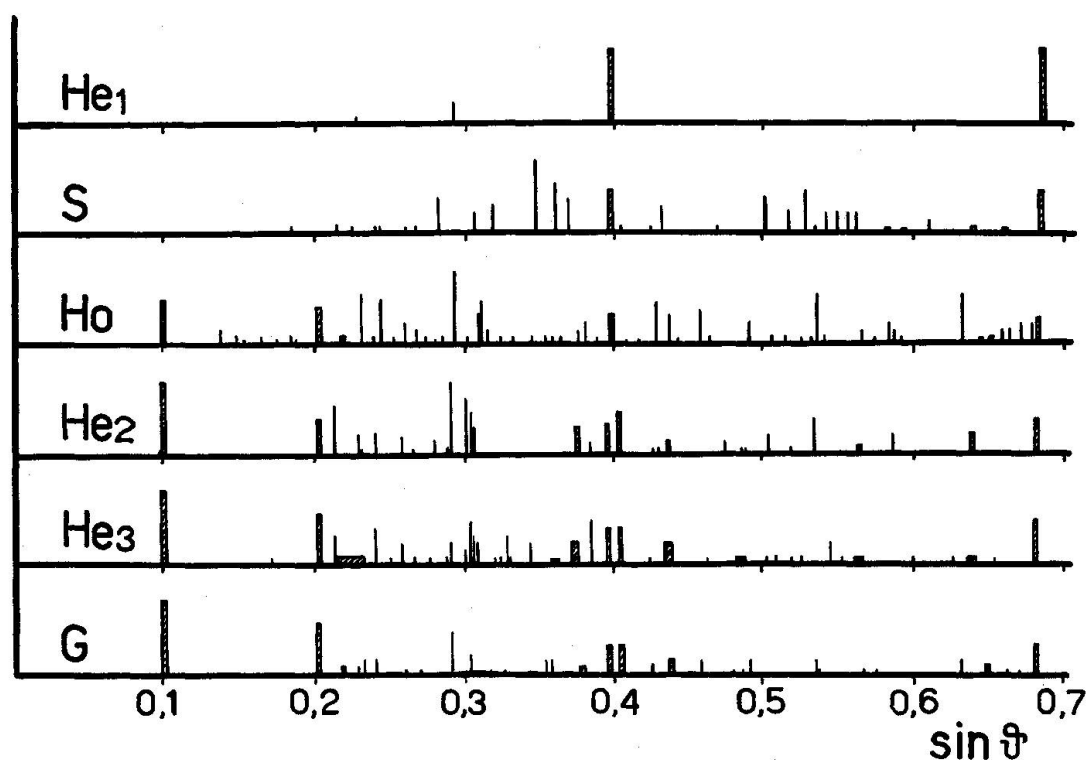


Fig. 1.

Strichdiagramme von Manganknollen. Guinier-Aufnahmen mit  $\text{Fe}_{K\alpha}$ -Strahlung. Bestrahlungsdauer 10—12 Stunden.

G = Göteborg No. 4. He = Henderson. Ho = Horizon. S = Sylvania.

*Rückstände.* Da sich bei den Löslichkeitsversuchen mit verd. HCl und Hydroxylamin alles Mangan und z. T. auch das Eisen aus dem Knollenmaterial in Lösung bringen liess, wurden von den auf diese Weise gewonnenen Rückständen ebenfalls Röntgenaufnahmen gemacht, um festzustellen, welche Linien den Manganverbindungen zuzuordnen sind. Die Strichdiagramme sind in Fig. 2 dargestellt. Gegenüber den Knollendiagrammen zeigen sich z. T. beträchtliche Verschiebungen.

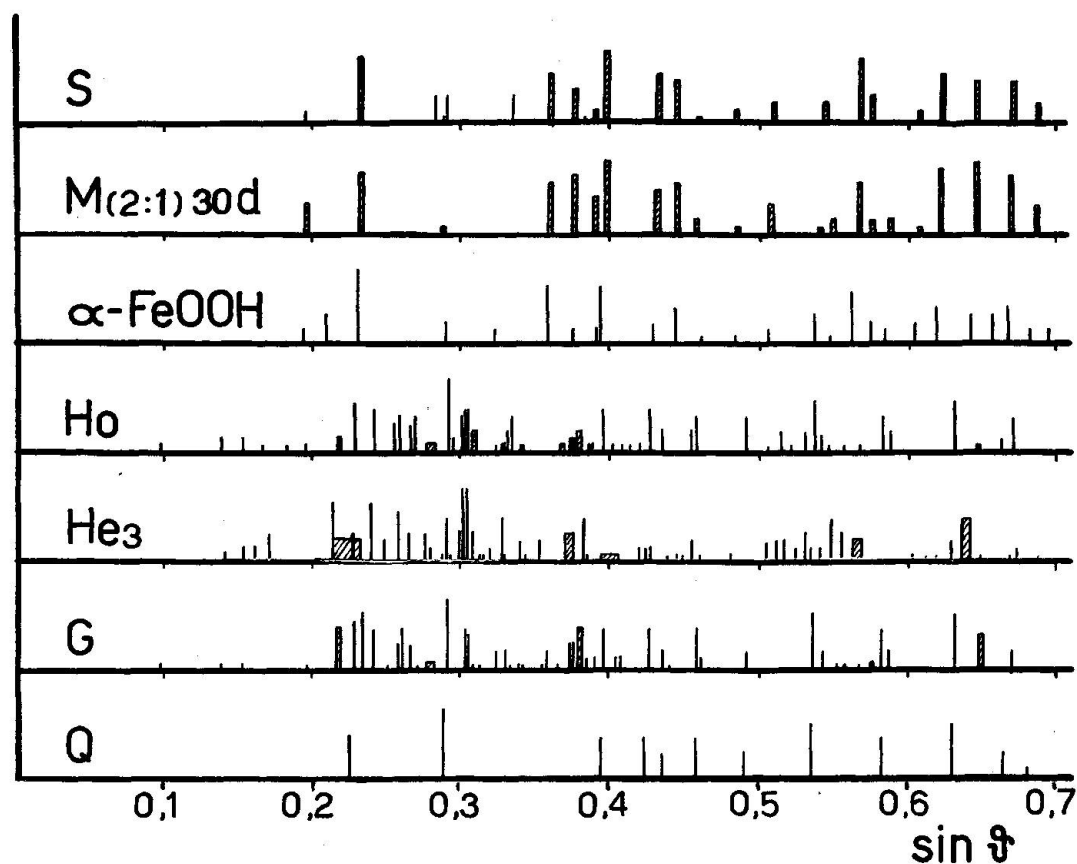


Fig. 2.

Strichdiagramme der in verd. HCl und Hydroxylamin unlöslichen Rückstände. Guinier-Aufnahmen mit  $\text{Fe}_{K\alpha}$ -Strahlung. Bestrahlungsdauer 12 Stunden.

G = Göteborg No. 4. He = Henderson. Ho = Horizon. S = Sylvania.

M(2:1) 30 d = Eisen(III)-manganit, Mn:Fe-Verhältnis 2:1, 30 Tage gealtert.  
 $\alpha$ -FeOOH = Goethitdiagramm (ASTM-Index). Q = Quarzdiagramm (ASTM-Index).

Beim S-Knollen verschwinden die meisten der scharfen Linien, dafür treten zahlreiche diffuse Reflexe neu auf, die mit dem Diagramm von Goethit ( $\alpha$ -FeOOH) übereinstimmen. Das Goethitdiagramm ist ebenfalls dargestellt. Im Knollenmaterial ist der Goethitanteil zu klein, um in

Erscheinung zu treten. Wegen dem Überdecken von Goethitreflexen mit den beiden diffusen Reflexen im Knollenmaterial, lässt sich das Verschwinden der beiden diffusen Knollenreflexe im Diagramm nicht eindeutig zeigen; aber aus Analogie zum He<sub>1</sub>-Knollen, der sich praktisch

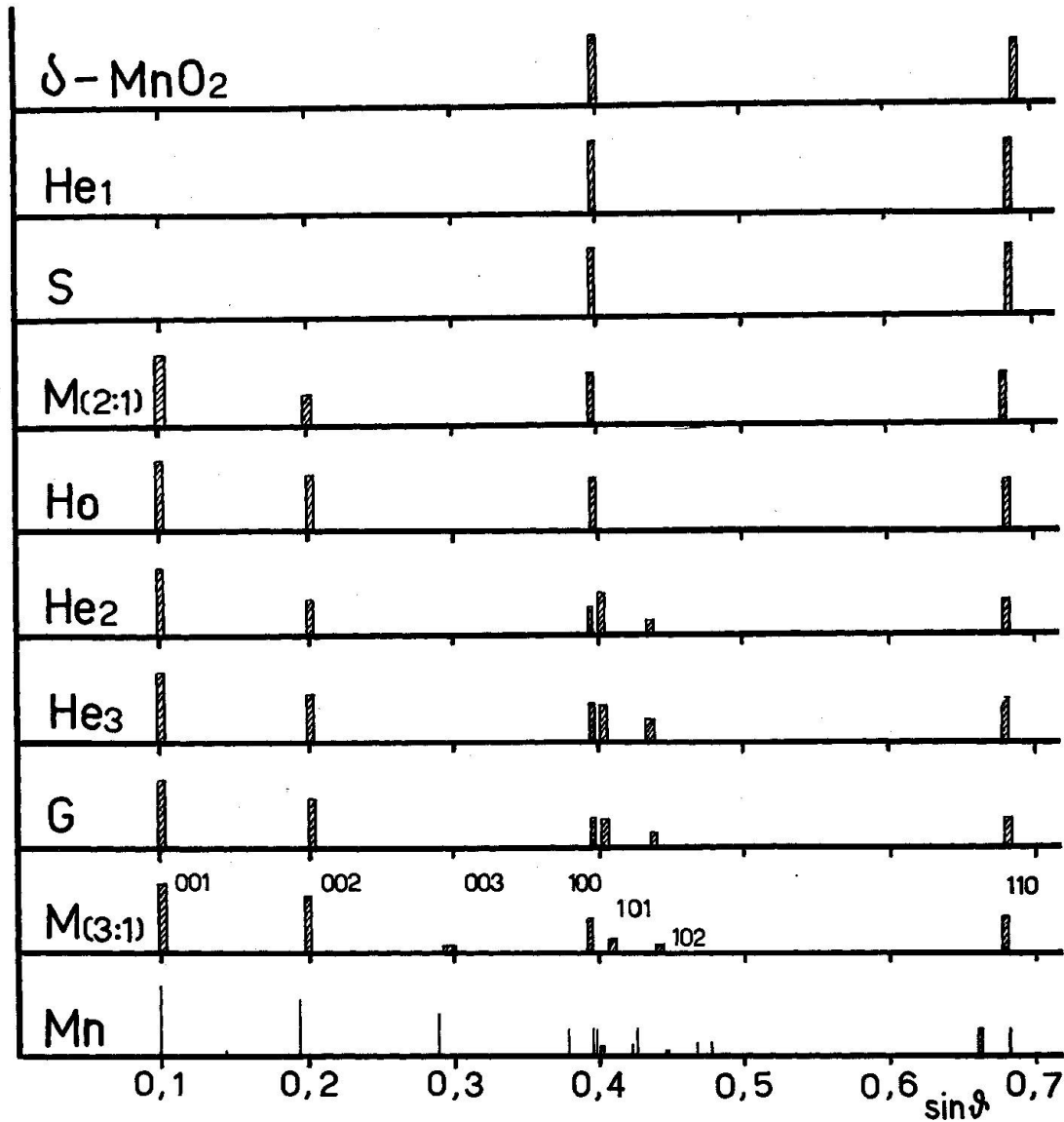


Fig. 3.

Strichdiagramme von Manganverbindungen in Knollenmaterial sowie von  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> und Manganiten.

M(2:1) = Eisen(III)-manganit; Mn:Fe-Verhältnis 2:1, 1 Tag gealtert.

M(3:1) = Eisen(III)-manganit; Mn:Fe-Verhältnis 3:1, 1 Tag gealtert.

Mn = Mangan(II)-manganit Mn<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·aq.

G = Göteborg No. 4. He = Henderson. Ho = Horizon. S = Sylvania



völlig löst, dürfte die Zuordnung der zwei diffusen Knollenreflexe<sup>1</sup> in Fig. 1 zur Manganverbindung doch eindeutig sein.

Bei den Knollen Ho, He<sub>3</sub> und G bleiben die meisten scharfen Linien erhalten und sind z. T. verstärkt, weil sich die Beimengungen im Rückstand anreichern. Auch hier treten z. T. neue Reflexe auf. Augenfällig ist das Vorhandensein zahlreicher Quarzlinien. Das Vorkommen feiner Quarzpartikel in den Sedimenten ist von REVELLE (1944) nachgewiesen worden. In unserem Zusammenhange ist das Verschwinden diffuser Reflexe bemerkenswert.

*Manganit- und MnO<sub>2</sub>-Diagramme.* Wenn man die diffusen Reflexe, die bei der HCl-Hydroxylamin-Behandlung des Knollenmaterials verschwinden, für sich allein betrachtet, erhält man die Strichdiagramme He<sub>1</sub>, S, Ho, He<sub>2</sub>, He<sub>3</sub> und G in Fig. 3.

Zum Vergleich sind hier auch die Strichdiagramme vom  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, den Eisen(III)-manganiten M (2:1) und M (3:1) und dem Mangan(II)-manganit Mn<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·aq eingezeichnet.

## 6. Eisen(III)-manganite

Der bei der Mehrzahl der Knollen auftretende innerste Reflex bei einem  $\sin \vartheta$ -Wert von ca. 0,1, der ziemlich übereinstimmt mit dem eines Manganits der Formel  $3\text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (BUSER, GRAF u. FEITKNECHT, 1954; WADSLEY, 1950), liess uns vermuten, Mangan und Eisen könnten im Knollenmaterial z. T. in Form von Eisen(III)-manganiten vorliegen. Da solche Verbindungen, soviel uns bekannt ist, bis jetzt nicht beschrieben sind, wurden Versuche mit Mischfällungen angestellt. Mn<sup>II</sup> und Fe<sup>III</sup> enthaltende Lösungen wurden mit NaOH gefällt und anschliessend im aufgeschlammten Hydroxydgemisch das Mn(OH)<sub>2</sub> durch Durchleiten von Sauerstoff oxydiert<sup>3</sup>). Die Strichdiagramme zweier auf diese Weise erhaltener Produkte M(2:1) und M(3:1) sind in Fig. 3 eingezeichnet. M(2:1) bedeutet Mischfällung, präpariert aus einer Lösung, die ein Verhältnis Mn<sup>II</sup>:Fe<sup>III</sup> von 2:1 aufwies. Bei M(3:1) war das Verhältnis 3:1. Diese Verhältnisse wurden gewählt, um Produkte ähnlicher Zusammensetzung, wie beim Knollenmaterial zu erhalten. Die Ähnlichkeit der Diagramme Ho und M(2:1) sowie He<sub>2</sub>, He<sub>3</sub>, G und M(3:1) spricht für sich selbst.

In Tabelle 2 sind die d-Werte für die in Fig. 3 enthaltenen Produkte zusammengestellt.

<sup>3</sup>) Näheres über Eisen(III)-manganite soll demnächst an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Tabelle 2. *d*-Abstände der Manganverbindungen

| Indices | He <sub>1</sub> | S    | Ho   | He <sub>2</sub> | He <sub>3</sub> | G    | δ-MnO <sub>2</sub> | M(2:1) | M(3:1) |
|---------|-----------------|------|------|-----------------|-----------------|------|--------------------|--------|--------|
| 001     |                 |      | 9,7  | 9,7             | 9,7             | 9,7  |                    | 9,7    | 9,7    |
| 002     |                 |      | 4,8  | 4,8             | 4,8             | 4,8  |                    | 4,8    | 4,8    |
| 003     |                 |      |      |                 |                 |      |                    |        | 3,25   |
| 100     | 2,43            | 2,43 | 2,43 | 2,44            | 2,45            | 2,43 | 2,43               | 2,44   | 2,46   |
| 101     |                 |      |      | 2,39            | 2,40            | 2,39 |                    |        | 2,36   |
| 102     |                 |      |      | 2,21            | 2,21            | 2,20 |                    |        | 2,18   |
| 110     | 1,41            | 1,41 | 1,42 | 1,42            | 1,42            | 1,42 | 1,41               | 1,42   | 1,42   |

## 7. Elektronenmikroskopische Untersuchung

In Fig. 4 sind drei Ausschnitte von elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Knollenmaterial zusammengestellt. Die Bilder zeigen wenig charakteristische Agglomerate. Am meisten Einzelheiten zeigt das Bild des Knollens G (Fig. 4 c). Beim Knollen He<sub>2</sub> wurden ähnliche Agglomerate wie in Fig. 4 gefunden. Daneben konnten aber nadelige Bestandteile festgestellt werden (Fig. 5 a). Gleiche Nadeln liessen sich auch in Mischfällungen mit kleinem Mn:Fe-Verhältnis, die während 30 Tagen unter der Mutterlauge gealtert waren [M(2:1)30d], feststellen (Fig. 5 b). Die Röntgendiagramme dieser nadeligen Produkte entsprechen dem Goethitdiagramm ( $\alpha$ -FeOOH in Fig. 2).

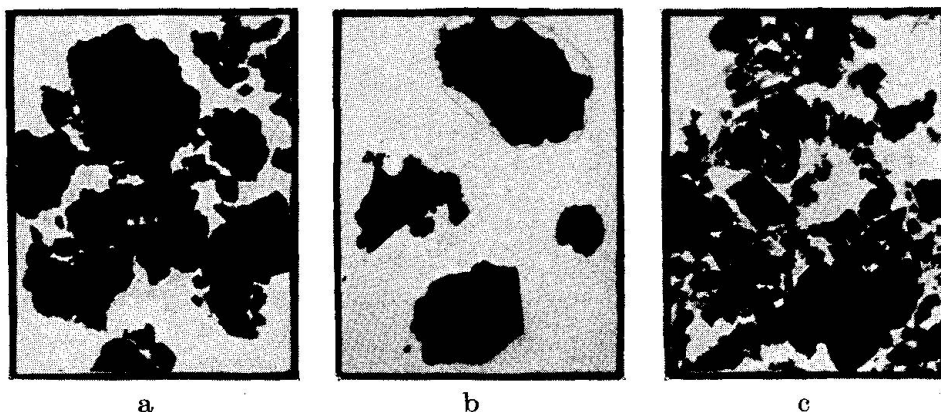


Fig. 4.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Knollenmaterial.

- a Henderson 1, 4000 ×
- b Horizon, 3000 ×
- c Göteborg, 6000 ×

Beim S-Knollen, der nach dem Röntgendiagramm des Rückstandes ebenfalls Goethit enthält, sind die Nadeln erst im säureunlöslichen Rückstand sichtbar (Fig. 5 c). Dass der Goethit bei der HCl-Hydroxylamin-Behandlung grösstenteils im Rückstand bleibt, zeigt Fig. 5 d. Es handelt sich hier um das gleiche Produkt wie in Fig. 5 b, das allerdings nach der Behandlung abgefressene Nadelspitzen zeigt.

## 8. Diskussion der Ergebnisse

Aus Analysendaten, Löslichkeitsversuchen und den Röntgendiagrammen in Fig. 1 ist zu entnehmen, dass die Manganknollen recht va-

riable Zusammensetzung aufweisen. Die Zusammensetzung variiert von Fundort zu Fundort, aber auch Material vom gleichen Ort und sogar vom gleichen Knollen zeigt grosse Unterschiede. So waren z. B. bei der uns zur Verfügung stehenden Probe des Henderson-Knollens stark voneinander verschiedene Fraktionen vorhanden.

Wie die Analysen von 11 Knollen zeigen, die GOLDBERG (1954) angibt, ist allen Knollen der hohe Mangan Gehalt gemeinsam. Normalerweise enthalten sie ebenfalls viel Eisen. Es gibt aber auch sehr eisenarme Knollen, was aus der Analyse des Göteborgknollens (Tabelle 1) hervorgeht.

*Struktur des Knollenmaterials.* Das Strukturelement, das allen vier hier untersuchten Manganknollen gemeinsam ist, besteht aus Schichten

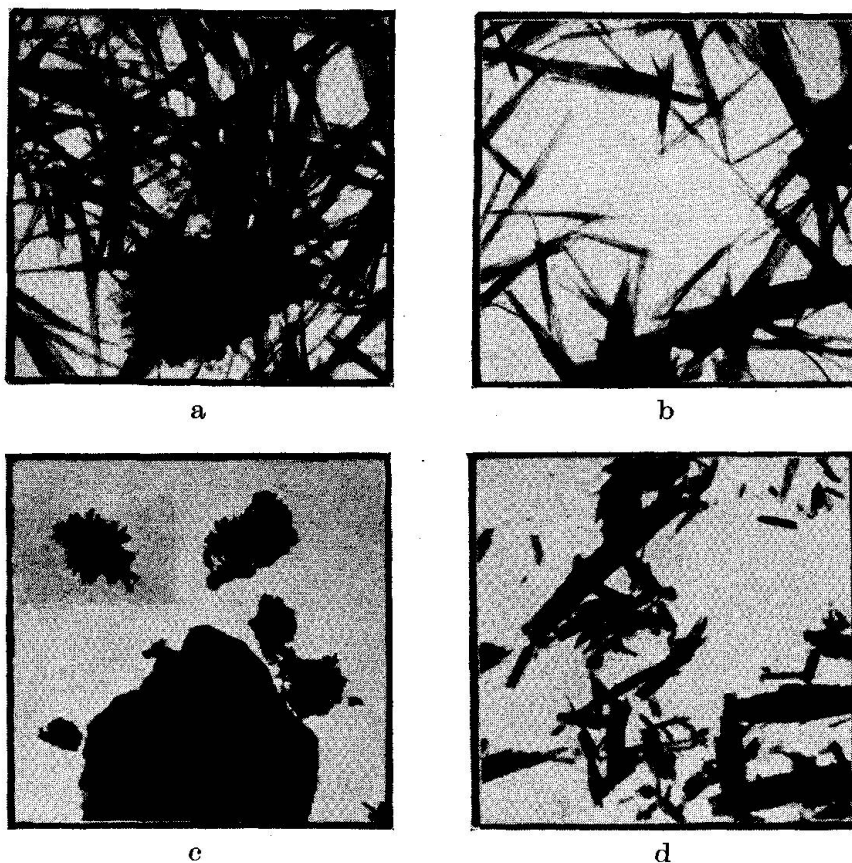


Fig. 5.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Goethitnadeln aus Knollen und Mischfällungen.

a Henderson 2, 6000  $\times$

b Mischfällung M(2:1) 30 d, 6000  $\times$

c Sylvania nach HCl-Hydroxylamin-Behandlung, 8000  $\times$

d Mischfällung M(2:1) 30 d, nach HCl-Hydroxylamin-Behandlung, 10 000  $\times$

von  $\text{MnO}_2$ . Für diese Schichten sind die Prismenreflexe 100 und 110 charakteristisch (Fig. 3). Wie früher gezeigt wurde, besteht das  $\delta\text{-MnO}_2$  aus einer regellosen Anhäufung derartiger quasi 2-dimensionaler Schichtkristalle, woraus sich die besondere Reaktionsfähigkeit und die grosse Oberflächenentwicklung dieses Stoffes erklärt (BUSER, GRAF u. FEITKNECHT, 1954; BUSER u. GRAF, 1955 a, 1955 b). Aus der grossen Ähnlichkeit der Röntgenaufnahmen von  $\delta\text{-MnO}_2$ ,  $\text{He}_1$  und S in Fig. 3 ist zu schliessen, dass auch hier  $\text{MnO}_2$  in Schichten von ganz wenig Atomlagen vorliegt, die regellos angeordnet sind.

Bei den Mischfällungen und bei den übrigen Knollen treten im Röntgendiagramm auch Basisreflexe auf: 001, 002 und bei M(3:1) auch 003. Diese Diagramme sind charakteristisch für Stoffe mit Doppelschichtstruktur mit ungeordneter Zwischenschicht. Das ist ein Strukturtyp, der von FEITKNECHT und LOTMAR (1935) aufgefunden wurde und der bei zahlreichen Hydroxyverbindungen auftritt (FEITKNECHT, 1953), so auch bei Mangan(II)-manganiten (BUSER, GRAF u. FEITKNECHT, 1954; FEITKNECHT u. MARTI, 1945). Hier interessiert vor allem der Manganit der Formel  $\text{Mn}_4\text{O}_7 \cdot aq$  bzw.



der strukturell mit dem Mineral Lithiophorit verwandt ist. Durch Fourier-Synthese hat WADSLEY (1952) eine Strukturanalyse dieses Minerals ausgeführt. Aus Analogiegründen ist daraus zu entnehmen, dass beim  $\text{Mn}_4\text{O}_7$  sechsfach von  $\text{O}^{2-}$  koordiniertes  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  die Hauptschichten bildet, während  $\text{Mn}^{\text{II}}$  als Hydroxyd sich in der Zwischenschicht befindet, die hier, im Gegensatz zum Lithiophorit, ungeordnet ist. Die  $\text{MnO}_2$ -schichten im  $\text{Mn}_4\text{O}_7$  besitzen einen Abstand von 10,0 Å, was bedeutet, dass zwischen je zwei  $\text{MnO}_2$ -schichten eine Zwischenschicht, bestehend aus zwei Sauerstofflagen ( $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), eingebaut ist. Wie die Übereinstimmung der Basisreflexe der Verbindung  $\text{Mn}_4\text{O}_7$  mit denjenigen des Knollenmaterials und der Mischfällungen zeigt, trifft dieses Strukturbild auch auf diese Verbindungen zu. Der Abstand der  $\text{MnO}_2$ -schichten beträgt hier 9,7 Å (Tabelle 2). Damit ist die Struktur dieses Materials, was das Mangan anbetrifft, klargestellt. Bemerkenswert ist das Auftreten von Pyramidenreflexen (101, 102). Offenbar sind hier die  $\text{MnO}_2$ -schichten wie beim  $\text{C}_6$ -Typ angeordnet, während sonst bei derartigen Verbindungen oft der  $\text{C}_{19}$ -Typ auftritt (FEITKNECHT, 1953).

Die Frage nach der Natur der ungeordneten Zwischenschicht bei den Knollen  $\text{He}_2$ ,  $\text{He}_3$ ,  $\text{Ho}$  und  $\text{G}$  wird durch den Vergleich mit den

Strichdiagrammen der Mischfällungen beantwortet (Fig. 3). Bei den Mischfällungen kommen als Zwischenschichtkationen neben  $\text{Mn}^{2+}$  vor allem  $\text{Fe}^{3+}$  und evtl.  $\text{Na}^+$  in Betracht. Es ist durchaus naheliegend, anzunehmen, dass auch beim Knollenmaterial Eisenhydroxyd in der Zwischenschicht sitzt. Anstelle von  $\text{Fe}^{3+}$  können auch andere Kationen eingebaut sein. Die Knollen enthalten ja eine ganze Reihe von Metallen (GOLDBERG, 1954), allerdings in verhältnismässig kleinen Mengen.

Die meisten Knollen enthalten mehr Eisen, als zwischen den  $\text{MnO}_2$ -schichten Platz hat. Aus Analogie zu Doppelhydroxyden (FEITKNECHT, 1942) und Hydroxysalzen (FEITKNECHT, 1953) wäre für die Bildung von Eisenmanganiten ein Mn:Fe-Verhältnis von 3:1 oder 4:1 zu erwarten. Es scheint jedoch meist weniger Eisen darin enthalten zu sein. Das überschüssige Eisen ist als amorphes Hydroxyd im Knollenmaterial enthalten. Zum Teil wird es auch in kristallinen Formen angetroffen, wie das Vorkommen von Goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) im Sylvania- und im Henderson-2-Knollen wie auch in gealterten Mischfällungen zeigt (Fig. 3 und 5). Ein Teil des Eisens kann auch in die  $\text{MnO}_2$ -schichten eingebaut sein. Durch isomorphen Ersatz von  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  durch  $\text{Fe}^{\text{III}}$  müssten die  $\text{MnO}_2$ -schichten negative Überschussladungen erhalten. Tatsächlich sind  $\text{MnO}_2$ -Sole elektronegativer (RANKAMA u. SAHAMA, 1950).

Einen Sonderfall in der Serie der untersuchten Knollen stellt der Göteborgknollen dar, der fast kein Eisen enthält und trotzdem mit den Eisen(III)-manganiten strukturell übereinstimmt. Das ist ein Beweis dafür, dass  $\text{Fe}^{3+}$  durch andere Metalle ersetzt sein kann. Leider gestattete die sehr kleine, uns zur Verfügung gestellte Probe keine ausführliche Analyse. Auch die Frage nach evtl. in der Zwischenschicht eingebauten Anionen ist vorderhand nicht untersucht.

Die Anregung zu der vorliegenden Arbeit sowie die Probe des Göteborgknollens verdanken wir Herrn Prof. Dr. F. G. Houtermans, Physikalisches Institut der Universität Bern. Proben der Henderson, Horizon und Sylvania nodules verdanken wir Herrn Dr. E. D. Goldberg, Scripps Institution of Oceanography, La Jolla California. Weitere Proben des Horizon' nodule verdanken wir Herrn Dr. E. Picciotto, Laboratoire de physique nucleaire, Université Libre de Bruxelles. Für finanzielle Unterstützung danken wir der Schweiz. Studienkommission für Atomenergie. Den Herren Prof. Dr. W. Feitknecht, Institut für anorg. Chemie der Universität Bern, Prof. Houtermans und Dr. Picciotto danken wir für anregende Diskussionen und Herrn Dr. P. Graf für die Aufnahme der ersten Knollendiagramme.

**Literaturverzeichnis**

- BRUNAUER, ST., EMMET, P. H. und TELLER, E. (1938): J. Amer. chem. Soc., *60*, 309.  
BRUNAUER, ST. (1945): The Adsorption of Gases and Vapors, Vol. I.  
BUSER, W., GRAF, P. und FEITKNECHT, W. (1954): Helv. chim. Acta, *37*, 2322.  
BUSER, W. und GRAF, P. (1955 a): Helv. chim. Acta, *38*, 810.  
— (1955 b): Helv. chim. Acta, *38*, 830.  
BUTTLAR, H. VON und HOUTERMANS, F. G. (1950): Naturwissenschaften, *37*, 400.  
CHARLOT, G. und BÉZIER, D. (1949): Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale, 2<sup>e</sup> éd., Masson, Paris.  
CORRENS, C. W. (1941): Nachr. Akad. d. Wissenschaften Göttingen, Math.-Physikal. Klasse, Heft 5, 219.  
FEITKNECHT, W. und LOTMAR, W. (1935): Z. Krist., Mineralog., Petrogr., (A) *91*, 136.  
FEITKNECHT, W. (1942): Helv. chim. Acta, *25*, 555.  
FEITKNECHT, W. und MARTI, W. (1945): Helv. chim. Acta, *28*, 149.  
FEITKNECHT, W. (1953): Fortschr. chem. Forschung, *2*, 670.  
GOLDBERG, E. D. (1954): J. Geol. *62*, 249.  
GOLDBERG, E. D. und PICCIOTTO, E. (1955): Science *121*, 613.  
KOLTHOFF, I. M. und SANDELL, E. B. (1946): Textbook of quantitative inorganic analysis. The MacMillan Co., New York.  
KRÖLL, V. ST., (1955): Göteborgs Kungl. Vetenskaps-och Vitterhets-Samhälles Handlingar; Sjätte Földien Ser. B, Bd. 6, No. 13.  
MURRAY, J. und RENARD, A. F. (1891): Report on deep-sea deposits based on the specimens collected during the voyage of H. M. S. "Challenger" 1872—1876, London.  
PETTERSSON, H. (1943): Göteborgs Kungl. Vetenskaps-och Vitterhets-Samhälles Handlingar; Sjätte Földien Ser. B, Bd. 2, No. 8.  
PICCIOTTO, E. und WILGAIN, S. (1954): Nature, *173*, 632.  
PIGGOT, C. S. und URRY, W. D. (1941): Amer. J. Sci., *38*, 81.  
RANKAMA, K. und SAHAMA, T. G. (1950): Geochemistry, Chicago University Press.  
REVELLE, R. (1944): Carnegie Inst. Publ. No. 556.  
WADSLEY, A. D. (1950): J. Amer. chem. Soc., *72*, 1781.  
— (1952): Acta Cryst., *5*, 676.

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern.

Eingegangen: 31. März 1956.