

ÖSSZEFÜGGÉS AZ ÜLEDÉKES OXIDOS MANGÁNÉRCEK
TERMIKUS SAJÁTSÁGAI, ÁSVÁNYOS ÖSSZETÉTELE
ÉS OXIDÁCIÓS FOKA KÖZÖTT

Doktori értekezés

Irta

és a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Karához benyújtja

Dr Klivényi Ferencné

Rózsa Éva

Készült a Szegedi Tudományegyetem Ásvány- Kőzettani Intézetében

1958.



Diss.

B 281



Bevezetés

H. Leitmeier írja "Die Lagerstätten oxydischer Manganerze und ihre Entstehung" c. munkájában, hogy egyetlen fém ércének keletkezésénél sincs, - talán az egy aranyat kivéve - olyan nagy gazdasági jelentősége az oxidációs övnek, az üledékes ciklusnak a primér zónával szemben, mint éppen a mangán esetében. /2/

Ennek megfelelően állandó törekvés irányul az üledékes mangánérctelepek keletkezési körülményeinek tisztázására, illetve több szempontból való megvilágítására.

Az üledékes, valamint a metamorfózis során létrejött mangánérctelepek keletkezésének behatóbb értelmezésénél feltétlenül szükség van a heterogén ércegyüttes ásványos összetételének pontos ismeretére. Az egyes komponensek ércegyüttesbeli arányának meghatározása, valamint az oxidációs fok ismerete részben alapját képezhetné további geokémiai megfontolásoknak, részben lehetővé tenné, hogy a sokszor általánostíva "piroluzitnak" vagy "pszilomelánnak" tartott ércmintákat pontosan definiáljuk és ezzel egyben az üledékes oxidos mangánérctelepeken belül finomabban elhatárolt típusokat különböztessünk meg.

Első feladatként tehát az ásványos összetétel meghatározásának kidolgozása állt szem előtt. Azonban, mint a későbbiekben kiderül, a probléma nem volt egyszerűen, egy lépésben megoldható és a vizsgálatok során nemcsak az üledékes oxidos mangánérctelepek ásványos összetételének meghatározására sikerült módot találni, hanem az egyes oxidos mangán ásványok termikus sajátosságairól is

képet kaptunk, ennek megfelelően megállapíthattuk a kölcsönös összefüggéseket a termikus sajátságok, ásványos összetétel és oxidációs fok között.

A cél elérésére mutatózkodó munkamódszerek lehetőségei.

a./ Az ásványos összetétel meghatározását a kémiai elemzés egy-
magában nem teszi lehetségessé. Heterogén mangánérckomplexum ese-
tében ugyanis kémiai elemzéssel megkapjuk ugyan az összes MnO
és aktív O tartalmat, de ez a két adat még nem nyújt felvilágo-
sítást az MnO és aktív O tartalomnak a mintát felépítő egyes ásvá-
nyos komponensek közötti megoszlásáról. A kémiai elemzés még ak-
kor sem vezet célhoz, ha valamely módon lehetővé teszi a mangán
különböző vegyérékek szereplő ionjainak egymásmelletti mennyisé-
gi meghatározását.

Classen módszere lehetővé teszi a Mn^{IV} és Mn^{III} egymásmelletti
meghatározását. A meghatározás lényege abban áll, hogy az ércmin-
tát, valamint az ércminta egy újabb részletét, melyben előzőleg
a mangánoxidos komponenseket hevítéssel Mn_3O_4 -dá alakítja, HCl -
ban oldja és az eltávozó Cl_2 gáz mennyiségét jodometriásan megha-
tározza. Minthogy a Cl_2 mennyisége arányos a különböző oxidos kom-
ponensek aktív O tartalmával, többszörös aránypárba állítással
megadja a MnO_2 és Mn_2O_3 egymásmelletti mennyiségét. A módszer azon-
ban nem alkalmazható üledékes oxidos mangánérckomplexumok esetében,
mert egyrészt csak tiszta MnO_2 és Mn_2O_3 jelenlétével számol, te-
hát minden egyéb mangánoxid jelenlétét figyelmen kívül hagyja, ame-
lyekkel pedig az említett körülmények között számolni lehet. / Mn_3O_4
pszilomelán, stb./ Ugyancsak nem tételmez fel semmi olyan kísérő
"szennyezést" melynek HCl -ben való oldása Cl_2 gáz fejlődéssel jár-

hat és ily módon a meghatározásnak helytelen eredményt adhat. Lehetővé teszi ugyan három és négy értékű mangán egymásmelletti mennyiségi meghatározását, de csak akkor alkalmazható, ha valóban csupán MnO_2 és Mn_2O_3 szerepel egymás mellett. Amennyiben a két említett oxid mellett másik ásvány is /pl. pszilomelán v. Mn_3O_4 / szerepel, az módszer már nem alkalmazható. /2/

b./ További lehetőségnek mutatkozik az oxidációs foknak, mint a heterogén érckomplexumra jellemző, az összetételt meghatározó értékek a bevezetése. Szádeczky könyvében hangsúlyozza az oxidációs fok geokémiai jelentőségét és ugyanott felveti, hogy az oxidációs fok elvben nemcsak a ferro-ferri aránylattal, hanem más változó vegyértékű elem megfelelő aránylatával is kifejezhető, jellemezhető lenne. Pl. MnO_2/MnO azaz O_{Mn} értékkel. Üledékes eredetű mangánoxid vizsgálatánál igen kézenfekvő ennek a felvetésnek az alkalmazása. Azonban egyrészt nem elegendő csupán a heterogén érckomplexum oxidációs fokának meghatározása, az MnO_2/MnO vagy az összes MnO tartalom és aktív O tartalom arányának megadásával, mert az oxidációs fok magában még nem nyújt felvilágosítást az ércgyüttest felépítő oxidos mangánásványok mennyiségi arányáról illetve megoszlásáról, másrészt heterogén ércgyüttes esetében az oxidációs fok nem jellemzi egyértelműen az ásványos összetételt, mert ugyanazon oxidációs fok több, különböző összetételű rendszernek is megfelelhet. Az oxidációs fok meghatározó jellegére a későbbiekben, az ásványos összetételt meghatározó módszer birtokában még vissza fogunk térni.

c./ Ércmikroszkópiai vizsgálatok sem vezetnek mindig célhoz, mert az üledékes mangánérctelepekben egymás mellett előfordulható ás-

ványok /piroluzit, manganit, pszilomelán, esetleg hausmannit/ érc-mikroszkópi képe gyakran nehezen különböztethető meg egymástól. Azonban ha még éles határvonallal elválasztva egymástól minden kétséget kizáróan meg is tudjuk különböztetni az egyes ásványokat, ezzel csak egy felületét láttuk egy kis ércdarabnak. Ha a minőségi megkülönböztetésből mennyiségi következtetéseket is akarunk levonni, akkor az integrációs módszerhez folyamodhatunk, amellyel azonban heterogén érckomplexum esetében még ha három egymásra merőleges irányban készült csiszolaton végezzük is el az integrációs méréseket, az összetétel kvantitatív becalése nemcsak hogy nagyon hosszadalmas, hanem mindenképpen csak hozzávetőleges lenne, nem beszélve arról az esetről, midőn a különböző komponensek finom szövédéket alkotnak.

d./ A differenciális termikus analízis vizsgálatai során nyert görbék kiértékelése sem szolgáltatja a várt eredményt az ércegyüttes ásványos összetételének meghatározását illetően. Ugyanis a különböző mangánoxidok mellett, agyagos-vasas szennyezéseket is jelentős mértékben tartalmazó minták DTA görbéi az esetek többségében nem értelmezhetőek egyértelműen. Még a kvalitatív értelmezés is gyakran kétséges egy ismeretlen összetételű ércminta esetében, a kvantitatív illetve semikvantitatív jellegű kiértékelés további problémákat jelent.

Az üledékes oxidos mangánérccek ásványos összetételének meghatározása érdekében tehát olyan fizikai illetve kémiai sajátosságokat kellett keresni, amelyek a mintát felépítő, lehetséges ásványos komponensekre jellemzőek olyannyira, hogy ezen sajátosságok kvantitatív kiértékelése egyben a különböző mangánoxidok kvantitatív meghatározását is lehetővé teszi.

A három magasabb értékű mangánoxid MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 / stabilitásának hőfoktól való függése az irodalmi adatok alapján ismert. Feltételezhető volt, hogy a hőmérséklet hatására beállott változás kvalitatíve és esetleg bizonyos meghatározott körülmények között kvantitatíve jellemző lehet a mangánoxidot tartalmazó minta összetételére. Heterogén ércegyütessel számolva azonban, ahol egyidejűleg több oxidos ásvány jelenlétével kell számolnunk, mindenképpen ismerni kell az egyes mangánoxidoknak egymásra gyakorolt hatását a hőmérséklet függvényében.

Üledékes oxidos mangánérccek esetében piroluzit MnO_2 / manganit Mn_2O_3 / esetleg hauszmannit Mn_3O_4 / pszilomelán jelenlétével számolhatunk. Az első három ásvány összetétele lényegesen egyszerűbb és egyértelműbb, mint a pszilomeláné, termikus sajátosságai vizsgálata laboratóriumi körülmények között exaktabban keresztülvihető és ellenőrizhető volt ezért először ezen három mangánoxid termikus sajátosságait vizsgáltuk részletesebben.

A három magasabb értékű mangánoxid MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 / stabilitásának a hőfoktól függő változását illetően -figyelman kívül hagyva az egyes oxidok különböző módosulatait- az irodalmi adatok alapján azt mondhatjuk, hogy szabad levegőn hevítve a MnO_2 csak 500°C alatt stabilis, $550-600^\circ\text{C}$ hőmérsékleten oxigénvesztéssel Mn_2O_3 -dá alakul, majd ez az oxid 940°C feletti hőmérsékleten további oxigénvesztéssel Mn_3O_4 -dá alakul át. Azaz a Mn_2O_3 $530-940^\circ\text{C}$ hőmérsékleti határok között stabilis, míg ennél magasabb hőmérsékleten valamennyi mangánoxid Mn_3O_4 -dá alakul át.

Míg az egyes mangánoxidok valamint a különböző vasoxid-mangánoxid rendszerek sajátosságaira vonatkozóan az irodalomban meglehetősen részletes vizsgálatok találhatók, addig nem találunk utalást

A különböző oxidációsfokú mangánoxidok egymásmelletti viselkedésére, a termikus kezelés során egymásra gyakorolt hatására vonatkozólag.

Célszerűnek látszott először a vizsgálatokat mesterséges, jól definiált anyagokkal, illetve ezek ismert arányú keverékeivel elvégezni. Ilyen körülmények között biztosítottak tűnt a természetes anyagok használata esetében mindenképpen várható, de nem minden esetben ellenőrizhető és szabályozható zavaró körülmények minimumra való csökkentése. Tiszta, mesterséges, képletüknek megfelelő összetételű mangánoxidokat használva biztosak lehetünk abban, hogy az összetételben, az aktív oxigén százalékos mennyiségében észlelt változás csakis az általunk irányított és megszabott hőkezelés eredménye és csakis a kiindulási rendszer oxidációs fokában beállott változás függvénye.

Tiszta alapanyagok: MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4

A tiszta komponensek viselkedése a különböző hőfokon történt kezelés során megfelelt annak, ami az irodalomból ismert adatok alapján várható volt.

A MnO_2 már 460°C hőmérsékleten jelentős mennyiségben veszít oxigént, majd $670-880^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten mint ideális Mn_2O_3 van jelen. E hőmérséklet felett további oxigén veszítéssel megindul Mn_3O_4 -dá való átalakulása, mely 1050°C felett befejezettnek tekinthető. A kiindulási MnO_2 összetétele $\text{MnO}_{1,983}$ az 1050°C -on izzított mintáé $\text{MnO}_{1,346}$ azaz $\text{Mn}_3\text{O}_{4,038}$.

A Mn_2O_3 kiindulási összetétele $\text{MnO}_{1,502}$ azaz $\text{Mn}_2\text{O}_{3,004}$. A hőmérséklet növelésével a hőkezelt minták összetételében 880°C -ig válto-

zás nem észlelhető. E hőmérsékleten már megindul az oxigénvesztéssel járó átalakulás Mn_3O_4 -dá, mely átalakulás $1050^\circ C$ -on már teljesnek tekinthető. Ez utóbbi hőmérsékleten izsított minta összetétele $MnO_{1,335}$ azaz $Mn_3O_{4,005}$.

A Mn_3O_4 a várakozásnak megfelelően, különböző hőfokon történő kezelés során legfeljebb a mérési hibák határán belül mozgó, de semmi esetre sem az anyag oxidációs fokában végbemenő változásokkal azonosítható összetételbeli ingadozásokat mutatott.

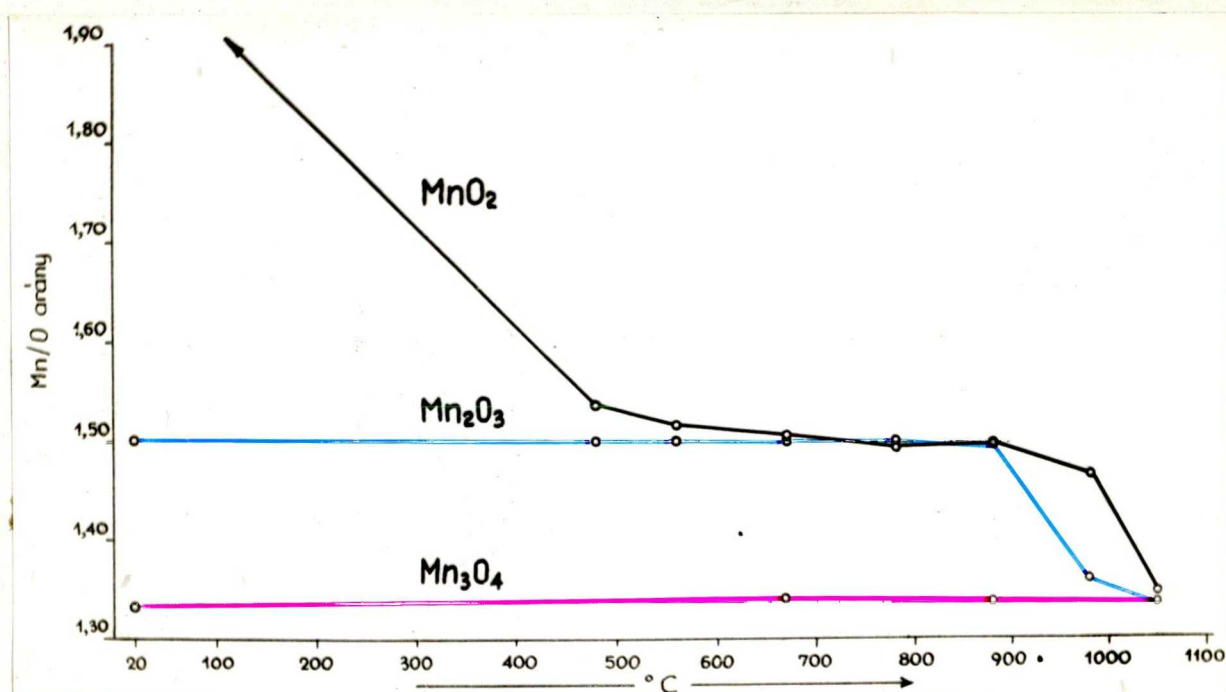
Összetétele a $20-1050^\circ C$ hőmérsékleti határok között állandónak mutatkozott, $MnO_{1,335}$ azaz $Mn_3O_{4,005}$.

Az eredményeket és az azokat ábrázoló diagrammokat nézve úgy tűnik, hogy a MnO_2 átalakulása az adott hőfokon Mn_3O_4 -dá lassabb és kevésbé tökéletes, mint a Mn_2O_3 -dé. Ezt a tényt egyszerűen szemcsenagyságbeli különbségekkel is jól tudjuk értelmezni. A MnO_2 előállítási körülményei között durván kristályos, míg a Mn_2O_3 az előbbihez viszonyítva sokkal finomabb kristályos halmazállapotú.

°C		20°	460°	560°	670°	780°	880°	980°	1050°
Minták	Mn	63,39	69,05	69,34	69,47	69,64	69,57	70,02	71,81
	O	36,61	30,95	30,66	30,53	30,36	30,43	29,98	28,19
	Mn/O	$MnO_{1,980}$	$MnO_{1,537}$	$MnO_{1,517}$	$MnO_{1,508}$	$MnO_{1,496}$	$MnO_{1,500}$	$MnO_{1,468}$	$MnO_{1,346}$
Mn_2O_3	Mn	69,54	69,54	69,54	69,54	69,54	69,60	71,60	71,99
	O	30,46	30,46	30,46	30,46	30,46	30,40	28,40	28,01
	Mn/O	$MnO_{1,502}$	$MnO_{1,502}$	$MnO_{1,502}$	$MnO_{1,502}$	$MnO_{1,502}$	$MnO_{1,499}$	$MnO_{1,361}$	$MnO_{1,335}$
Mn_3O_4	Mn	71,97			71,91		71,99		71,97
	O	28,03			28,09		28,01		28,03
	Mn/O	$MnO_{1,335}$			$MnO_{1,339}$		$MnO_{1,335}$		$MnO_{1,335}$

1.sz. táblázat

A tiszta komponensek összetételének változása a hőmérséklettel.



1.sz. ábra

Az egyes oxidok Mn/O arányának változása a hőmérséklettel.

A két komponensű rendszernél az irodalmi adatok alapján az volt várható, hogy 880-900°C hőmérsékletig csupán azoknál a rendszerek-nél fog változás bekövetkezni, amelyek MnO₂-ot is tartalmaznak, miután eddig a hőfokig mind mások megállapításai, mind a fenti diagramm tanúságai szerint mind a Mn₂O₃, mind a Mn₃O₄ stabilis. Az is várható volt, hogy az oxidációs fokban beállott változás mértéke arányos a rendszerben feltételezetten egyedül változó MnO₂ mennyiségével. Ugyanez a megállapítás állana fenn az eddigi-ek alapján mind a három magasabb értékű oxidot egyaránt tartal-mazó rendszereknél is.

Mn₃O₄-ot nem tartalmazó rendszerek

MnO₂ - Mn₂O₃ rendszerek

A különböző keverékektől a fentiek alapján az volt várható, hogy bármely hőfokon, egészen a kritikus hőmérsékletig -800-900°C-ig-

a rendszer Mn_2O_3 komponense változatlan marad, míg a MnO_2 komponens oxigénvesztése már 460°C -on megindul, majd $560\text{--}600^\circ\text{C}$ felett teljesen ugyancsak Mn_2O_3 -dá alakul át, azaz a két fázis helyett a rendszer már csak egy fázisu lesz, majd ez fog magasabb hőmérsékleten Mn_3O_4 -dá alakulni.

A 2. sz. táblázat mutatja az egyes keverékek összetételének a hőkezelés eredményezte változását. A "talált összetétel" /T/ rovatban a ténylegesen mért és 100%-ra átszámított értékek szerepelnek, míg a "számított összetétel" rovatban /Sz/ a fentabbi megfontolás alapján 880°C -ig egyedül a MnO_2 -ot, majd e hőfoktól a Mn_2O_3 -ot is változónak fogva fel, a számított összetétel.

A számításnál alapul részben az adott keverék összetétele /azaz, hogy a változó komponenst 25, 50, 75%-ban tartalmazta-e/ valamint az egyes hőmérsékleti értékek mellett az egyes tiszta komponensek összetételében észlelt változás mértéke /1.sz.táblázat/ szolgált. A számított összetételek megállapításánál egyedül a Mn_3O_4 -ot lehet valamennyi hőmérsékleten változatlannak venni.

/ 2.sz. táblázat lásd 10. oldal/

A 2.sz. táblázatban I alatt feltüntetett keverékek összetételének változását figyelemmel kísérve, a ténylegesen talált oxigén értékeket összevetve az előbbieken körvonalazott megfontolás alapján számított értékekkel, megállapíthatjuk, hogy a két érték bármely hőfokon, valamennyi keveréknél a hibahatáron belül jól egyezik.

/A hibahatárra vonatkozó megjegyzést lásd a kísérleti rész leírásánál./ Az átalakulás ezen keverékeknél is már 460°C -on megindul a Mn_2O_3 összetétel felé, majd 600°C felett egészen 880°C -ig a keverékaránytól függetlenül jó megközelítéssel homogén Mn_2O_3 van je-

MINTÁK				°C	20°			460°			560°			670°			780°			880°			980°			1050°		
				Sz	Sz	T	Δ	Sz	T	Δ	Sz	T	Δ	Sz	T	Δ	Sz	T	Δ	Sz	T	Δ	Sz	T	Δ	Sz	T	Δ
I.	MnO ₂ + Mn ₂ O ₃	1	25% + 75%	Mn O Mn/O	69,78 32,02 MnO 1,616	69,42 30,58 MnO 1,514	69,37 30,63 +0,05	69,49 30,51 MnO 1,517	69,33 30,67 +0,16	69,53 30,47 MnO 1,508	69,47 30,53 +0,06	69,57 30,43 MnO 1,497	69,62 30,38 -0,05	69,59 30,41 MnO 1,498	69,61 30,39 -0,02	71,21 28,79 MnO 1,381	71,29 28,71 -0,08	71,94 28,06 MnO 1,329	72,08 27,92 -0,14									
			2	50% + 50%	Mn O Mn/O	66,56 33,44 MnO 1,724	69,30 30,70 MnO 1,510	69,44 30,56 -0,14	69,44 30,56 MnO 1,516	69,36 30,64 +0,08	69,51 30,49 MnO 1,495	69,68 30,32 -0,17	69,59 30,41 MnO 1,497	69,63 30,37 -0,04	69,59 30,41 MnO 1,500	69,59 30,41 ±0,00	70,81 29,19 MnO 1,402	70,98 29,02 -0,17	71,91 28,09 MnO 1,340	71,91 28,09 ±0,00								
				3	75% + 25%	Mn O Mn/O	64,85 35,15 MnO 1,859	69,18 30,82 MnO 1,525	69,21 30,79 -0,03	69,40 30,60 MnO 1,517	69,33 30,67 +0,07	69,49 30,51 MnO 1,508	69,45 30,55 +0,04	69,62 30,38 MnO 1,503	69,58 30,42 +0,04	69,58 30,50 MnO 1,506	69,50 30,50 +0,08	70,42 29,58 MnO 1,449	70,30 29,70 +0,12	71,86 28,14 MnO 1,345	71,84 28,16 +0,02							
II.	MnO ₂ + Mn ₃ O ₄	1	25% + 75%	Mn O Mn/O	69,67 30,33 MnO 1,494	71,24 28,76 MnO 1,462	70,12 29,88 +1,12	71,26 28,74 MnO 1,489	69,73 30,27 +1,53	71,30 28,70 MnO 1,505	69,40 30,49 +1,79	71,34 28,66 MnO 1,513	69,40 30,60 +1,96	71,39 28,61 MnO 1,492	69,70 30,30 +1,69	71,49 28,51 MnO 1,377	71,36 28,64 +0,13	71,93 28,07 MnO 1,355	72,00 28,00 +0,07									
			2	50% + 50%	Mn O Mn/O	67,62 32,38 MnO 1,643	70,52 29,48 MnO 1,480	69,85 30,15 +0,67	70,63 29,37 MnO 1,497	69,61 30,39 +1,02	70,70 29,30 MnO 1,499	69,59 30,41 +1,11	70,78 29,22 MnO 1,499	69,60 30,40 +1,18	70,70 29,21 MnO 1,500	69,59 30,41 +1,20	71,00 29,00 MnO 1,376	71,38 28,72 -0,38	71,90 28,10 MnO 1,355	72,01 27,99 -0,11								
				3	75% + 25%	Mn O Mn/O	65,40 34,60 MnO 1,816	69,78 30,22 MnO 1,520	69,29 30,71 +0,49	69,99 30,01 MnO 1,508	69,47 30,53 +0,53	70,08 29,92 MnO 1,499	69,59 30,41 +0,49	70,21 29,79 MnO 1,498	69,61 30,39 +0,60	70,18 29,82 MnO 1,506	69,51 30,49 +0,67	70,51 29,49 MnO 1,348	71,80 28,20 -1,29	71,85 28,15 MnO 1,348	71,94 28,06 -0,09							
III.	Mn ₂ O ₃ + Mn ₃ O ₄	1	25% + 75%	Mn O Mn/O	71,27 28,73 MnO 1,383	71,37 28,63 MnO 1,427	70,64 29,36 +0,73	71,32 28,68 MnO 1,499	69,60 30,40 +1,72	71,32 28,68 MnO 1,519	69,30 30,70 +2,32	71,32 28,68 MnO 1,503	69,58 30,42 +1,74	71,40 28,60 MnO 1,491	69,72 30,28 +1,68	71,88 28,12 MnO 1,343	71,87 28,13 +0,01	71,98 28,02 MnO 1,343	71,88 28,12 +0,10									
			2	50% + 50%	Mn O Mn/O	70,69 29,31 MnO 1,423	70,76 29,24 MnO 1,469	70,01 29,99 +0,75	70,73 29,27 MnO 1,502	69,58 30,44 +1,17	70,73 29,27 MnO 1,511	69,43 30,57 +1,30	70,73 29,27 MnO 1,501	69,55 30,45 +1,18	70,80 29,20 MnO 1,495	69,68 30,32 +1,12	71,79 28,21 MnO 1,346	71,81 28,19 -0,02	71,99 28,01 MnO 1,329	72,08 27,92 -0,09								
				3	75% + 25%	Mn O Mn/O	70,04 29,96 MnO 1,468	70,15 29,85 MnO 1,514	69,39 30,61 +0,76	70,14 29,86 MnO 1,505	69,50 30,50 +0,64	70,14 29,86 MnO 1,514	69,37 30,63 +0,77	70,14 29,86 MnO 1,505	69,58 30,42 +0,56	70,20 29,80 MnO 1,515	69,40 30,60 +0,80	71,69 28,31 MnO 1,362	71,57 28,43 +0,12	71,98 28,02 MnO 1,367	71,96 28,04 +0,02							
IV.	MnO ₂ + Mn ₂ O ₃ + Mn ₃ O ₄	1	20% 30% 50%	Mn O Mn/O	69,40 30,60 MnO 1,513	70,66 29,34 MnO 1,491	69,70 30,30 +0,96	70,68 29,32 MnO 1,497	69,61 30,39 +1,07	70,71 29,29 MnO 1,495	69,80 30,20 +0,91	70,75 29,25 MnO 1,497	69,62 30,38 +1,13	70,79 29,21 MnO 1,490	69,73 30,27 +1,06	71,47 28,53 MnO 1,345	71,84 28,16 -0,37	71,95 28,05 MnO 1,355	72,00 28,00 -0,05									
			2	50% 30% 20%	Mn O Mn/O	66,84 33,16 MnO 1,703	69,78 30,22 MnO 1,533	69,12 30,88 +0,66	69,91 30,09 MnO 1,502	69,55 30,45 +0,36	69,98 30,02 MnO 1,495	69,68 30,32 +0,30	70,06 29,94 MnO 1,500	69,57 30,43 +0,40	70,07 29,93 MnO 1,497	69,63 30,37 +0,44	70,88 29,12 MnO 1,348	71,80 28,20 -0,92	71,90 28,10 MnO 1,355	71,98 28,02 -0,08								
				3	40% 20% 40%	Mn O Mn/O	67,94 32,06 MnO 1,619	70,32 29,68 MnO 1,511	69,43 30,57 +0,89	70,41 29,59 MnO 1,497	69,61 30,39 +0,80	70,46 29,54 MnO 1,498	69,61 30,30 +0,85	70,53 29,47 MnO 1,497	69,62 30,38 +0,91	70,55 29,45 MnO 1,500	69,57 30,43 +0,98	71,11 28,89 MnO 1,369	71,72 28,28 -0,61	71,91 28,09 MnO 1,356	71,98 28,02 -0,07							
Átlagos Mn/O arány																												
Átlagos összetétel																												

Sz = számított összetétel T = talált összetétel Δ = a számított és talált értékek különbsége

2. sz. táblázat.

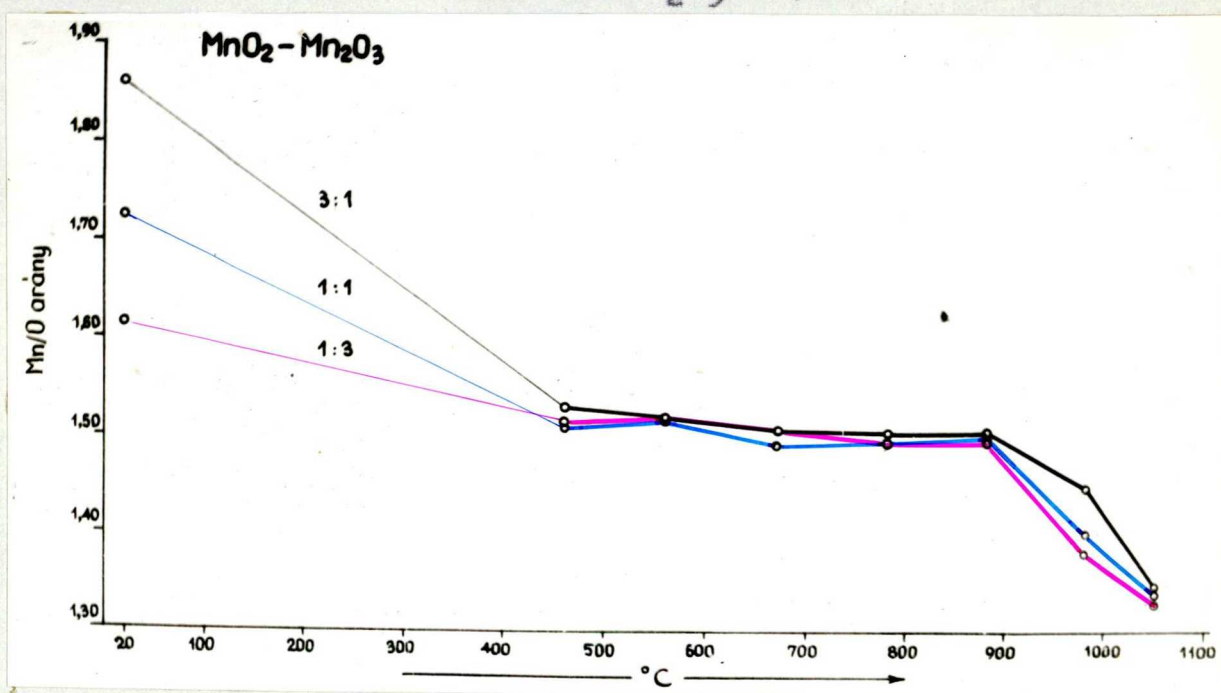
len, amint ezt a röntgenvizsgálatok is megerősítették. Az egyes keverékeknél a Mn:O arányok 670-780-880°C-on megállapított középértékei:

25% MnO ₂ - 75% Mn ₂ O ₃	MnO _{1,501}
50% " - 50% "	MnO _{1,496}
75% " - 25% "	MnO _{1,505}

Mindezen keverékek Mn:O arányainak középértéke a fenti hőmérsékleteken kapott értékek alapján a MnO_{1,500} azaz a fenti hőmérsékleti határok között a keverék az eredeti összetételtől függetlenül egységesen Mn₂O₃-dá alakult át. A fenti keverékek közül a 75% MnO₂-25% Mn₂O₃ kiindulási összetételű, 780°C-on izzított minta röntgenfelvétel alapján azonosnak mutatkozott a kiindulási tiszta Mn₂O₃-dal.

Mind a kémiai elemzés, mind a röntgenográfiai vizsgálat is egyhangzóan tanúsítja, hogy az eredeti keverékek 670-880°C-on történő izzítás után homogén Mn₂O₃-nak tekinthetők. Ennek ellenére ennek, a már egyalkotós rendszernek 980°C-on meginduló Mn₃O₄-dá történő átalakulásánál a kiindulási keverék eredeti MnO₂ tartalma érezteti hatását. Így a 25% MnO₂ - 75% Mn₂O₃-at tartalmazó keverék összetétele 980°C-on történt izzítás után MnO_{1,381}, az 50-50%-os keveréké MnO_{1,402}, végül a 75% MnO₂ -ot tartalmazó keveréké MnO_{1,449} holott az előbbiek szerint 670-880°C-on izzítva már mindegyik keverék összetétele a hibahatáron belül történő ingadozással egyaránt MnO_{1,500}-nak adódott. A 980°C-on izzított mintáknál viszont annál inkább eltolódik a Mn:O arány az oxigén javára, minél több volt a MnO₂ a kiindulási anyagban. Oka ennek abban kereshető, amint erre az előbbiekben a tiszta anyagoknál már

történt utalás, hogy nemcsak a kiindulási MnO_2 durvábban kristályos a kiindulási Mn_2O_3 -hoz képest, hanem a MnO_2 -ből keletkezett Mn_2O_3 is. Tehát annak ellenére, hogy kémiai és röntgenográfiai vizsgálattal is megállapítható, hogy 880°C -on már csak Mn_2O_3 van jelen, magasabb hőmérsékleten, amikor már megindul a Mn_2O_3 átalakulása, szemcsenagyságbeli különbségek azt eredményezik, hogy az eredeti finomszemcsés Mn_2O_3 a keverékben is gyorsabban adja le az oxigént és alakul át Mn_3O_4 -dá, mint a MnO_2 -ből keletkezett nagyobb szemcséjű Mn_2O_3 .



2.sz. ábra

MnO_2 - Mn_2O_3 rendszerek Mn:O arányának változása a hőmérséklettel

Mn_3O_4 -ot tartalmazó rendszerek

MnO_2 - Mn_3O_4 rendszerek

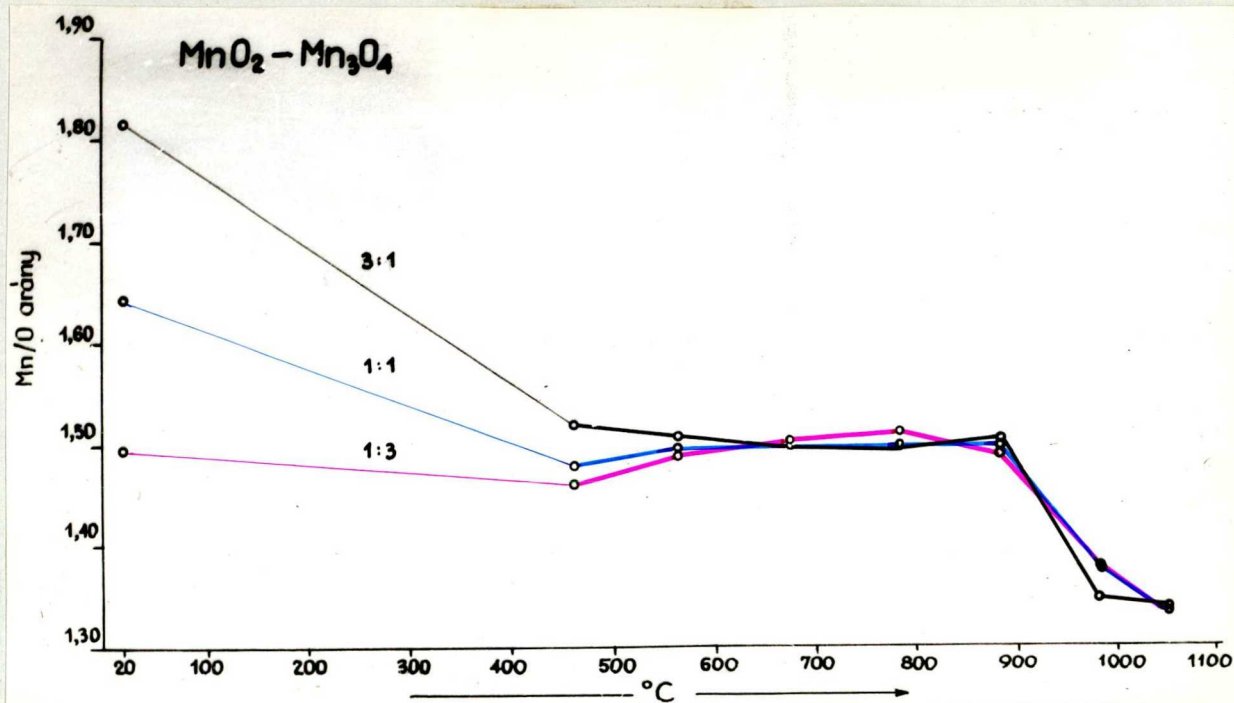
A tiszta anyagok vizsgálata azt mutatta, hogy a Mn_3O_4 a hevítés során változatlan marad, az irodalom is arra utal, hogy ez az oxid a mangán magas hőmérsékleten is stabilis oxidja. Így várható volt, hogy mint az előző keverékeknél, itt is csak a keverék MnO_2 kompo-

nense fog változást szenvedni és a Mn:O arányban beállott változás arányos lesz a keverék MnO_2 tartalmával. Ezen megfontolás alapján a 2.sz. táblázat II foglalja magában a tiszta komponenseknek az adott hőmérsékleten megállapított összetételéből kiindulva az egyes hőfokokon várható Mn ill. O tartalmat. A mérés alapján megállapítható volt, hogy itt is 460°C -on megindul az átalakulás a $\text{MnO}_{1,500}$ ideális összetétel felé. A kiindulási keverékek $/20^\circ\text{C}/$ összetételében még lényeges különbségek vannak, az előbb említett hőfokon ezek a különbségek lényegesen kisebbek és valamennyi keverék összetétele egyaránt a $\text{MnO}_{1,500}$ felé tart és $560-880^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten a hőkezelt keverékek összetétele már a Mn_2O_3 összetételnek felel meg.

Az egyes keverékeknél a $670-780-880^\circ\text{C}$ -on izzított anyagnál megállapított Mn:O arányok közéértéke:

25% MnO_2 - 75% Mn_3O_4	$\text{MnO}_{1,503}$
50% " - 50% "	$\text{MnO}_{1,499}$
75% " - 25% "	$\text{MnO}_{1,500}$

Mindezen keverékek Mn:O arányainak a fenti hőmérsékleten nyert értékeiből adódó átlaga: $\text{MnO}_{1,500}$ azaz a fenti hőmérsékleti határok között a keverékek függetlenül az eredeti összetételtől, egységesen Mn_2O_3 -dá alakultak át. A fenti keverékek közül az 50% MnO_2 - 50% Mn_3O_4 kiindulási összetételű, 780°C -on izzított minta röntgenfelvétel alapján azonosnak mutatkozott a tiszta Mn_2O_3 -dal.



3.sz. ábra

$MnO_2-Mn_3O_4$ rendszerek Mn:O arányának változása a hőmérséklettel

$Mn_2O_3-Mn_3O_4$ rendszerek

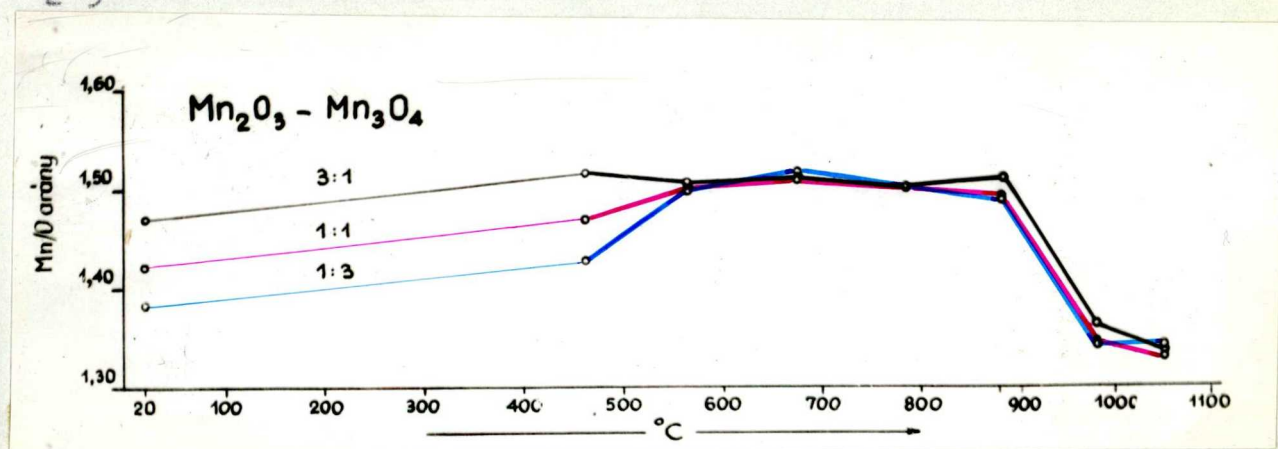
Az alapfeltevés szerint, valamint az egyes tiszta komponensek viselkedése alapján az adott rendszerek hőkezelése során $880^\circ C$ hőmérsékletig az oxidációs fokban semminemű változás nem volna várható, minthogy a Mn_3O_4 komponens $20-1050^\circ C$ -ig, a Mn_2O_3 komponens pedig $880^\circ C$ -ig változatlan. Az így számított és kísérletileg meghatározott értékek között mutatkozott eltérések, valamint a hőkezelt keverékek összetétele viszont arról tanuskodik, mint ahogyan az eddigiek során is tapasztaltuk, hogy bármilyen is volt az eredeti keverék összetétele, Mn:O aránya, $460^\circ C$ -on már megindul és $560^\circ C$ felett már kb. befejezettnek tekinthető a keverék átalakulása Mn_2O_3 -dá, amely összetétel $880^\circ C$ -ig változatlan marad.

/2.sz. táblázat III./

Az egyes keverékek 670-780-880°C-on mért Mn:O arányainak középértéke:

25% Mn_2O_3 - 75% Mn_3O_4	$MnO_{1,504}$
50% " - 50% "	$MnO_{1,501}$
75% " - 25% "	$MnO_{1,510}$

A keverékek Mn:O arányainak a fenti hőmérsékleteken nyert értékekből adódó átlaga: $MnO_{1,505}$ azaz a fenti hőmérsékleti határok között az összetételtől függetlenül ezek a keverékek is egyaránt Mn_2O_3 -dá alakulnak át. A keverékek közül a 25% Mn_2O_3 -75% Mn_3O_4 kiindulási összetételű 780°C-on izzított minta röntgenfelvétel alapján azonosnak mutatkozott a tiszta kiindulási Mn_2O_3 -dal.



4.sz. ábra

Mn_2O_3 - Mn_3O_4 rendszerek Mn:O arányának változása a hőmérséklettel

MnO_2 - Mn_2O_3 - Mn_3O_4 rendszerek

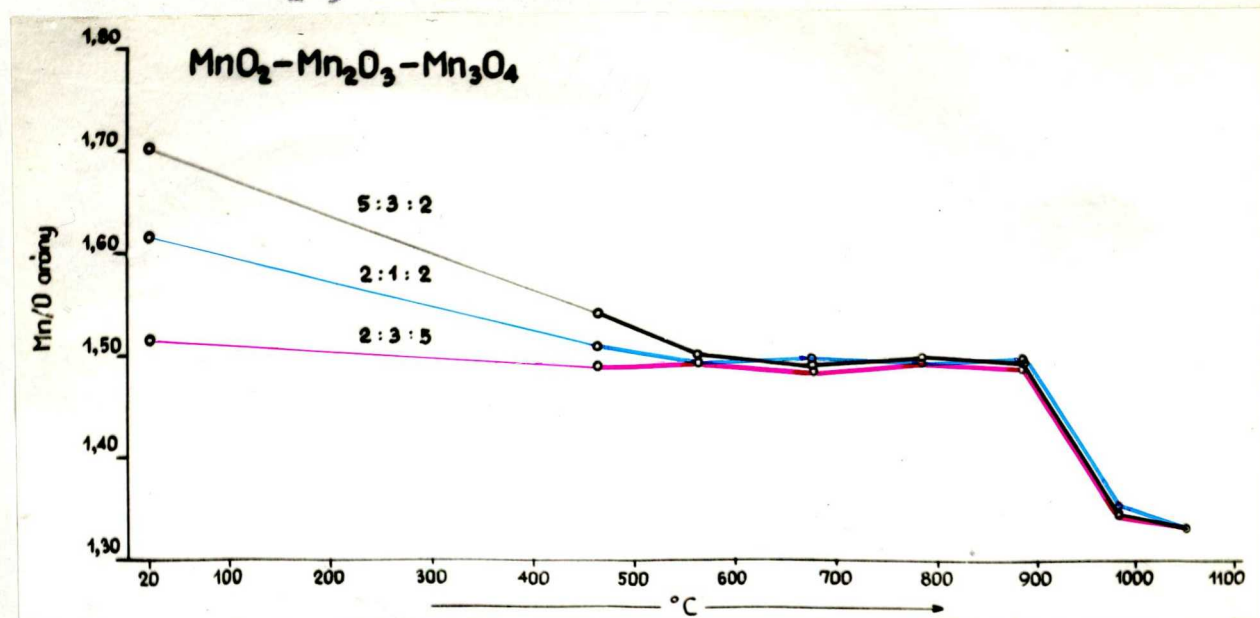
Az eddigiekben a két komponensű rendszerekről mondtak érvényesek a három komponensű rendszerekre is. Növekvő hőmérséklettel 880°C-ig nemcsak a MnO_2 alakul át oxigénvesztéssel Mn_2O_3 -dá,

hanem oxigénfelvétellel a Mn_3O_4 is. A kémiai elemzések alapján a különböző összetételű keverékek már $560^\circ C$ felett homogén Mn_2O_3 -nak tekinthetők és ezt megerősíti egy $780^\circ C$ -on izsitott, 50% MnO_2 -30% Mn_2O_3 -20% Mn_3O_4 kiindulási összetételű keverék röntgenfelvétele is. A 670 - 780 - $880^\circ C$ -on izsitott keverékeknél megállapított Mn:O arányok középértéke is arra utal, hogy e hőfokon a keverékek kiindulási összetételüktől függetlenül Mn_2O_3 -dá alakultak át, vagyis nemcsak a MnO_2 redukálódott az alacsonyabb oxidációsfoku Mn_2O_3 -dá, hanem ezzel oxidálódott a Mn_3O_4 is.

/2.sz. táblázat IV/

20% MnO_2 - 30% Mn_2O_3 - 50% Mn_3O_4	$MnO_{1,490}$
50% " - 30% " - 20% "	$MnO_{1,496}$
40% " - 20% " - 40% "	$MnO_{1,498}$

A fenti hőmérsékleten történő hevítés után a keveréknél kapott Mn:O arányok középértéke: $MnO_{1,494}$ azaz a hibahatáron belül valamennyi Mn_2O_3 összetételnek felel meg.



5.sz. ábra

MnO_2 - Mn_2O_3 - Mn_3O_4 rendszerek Mn:O arányának változása a hőmérséklettel

Ha most végül a 2. sz. táblázatban szereplő keverék 670-780-880°C-on izzított mintában talált Mn:O arányok középértékeit vesszük, $\text{MnO}_{1,500}$ értéket kapunk, ami pontosan megfelel az Mn_2O_3 összetételnek.

Mindezen fenti kísérleti tények azt igazolják, hogy a Mn_3O_4 önmagában valóban stabilis, azonban más mangánoxidok jelenlétében - legyen az MnO_2 vagy Mn_2O_3 vagy mindkettő együttesen, - már 460°C-on, mint jelen vizsgálatok legalacsonyabb hőmérsékletén oxidálódni kezd, majd 560°C felett Mn_2O_3 -dá oxidálódik és végül 950°C felett ismét Mn_3O_4 dá alakul át. A Mn_3O_4 -et is tartalmazó rendszereknek 670-880°C között valóban egyfázisú, lényegében Mn_2O_3 -at tartalmazó rendszerre történő alakulását a kémiai elemzés adatain kívül a röntgenográfiai vizsgálatok adatai is igazolják.

Az eddigiekben felsorolt tapasztalati tényekből levont következtetéssel szemben természetes ellenvetésként felhozható volna az az állítás, hogy a különböző hőkezelt keverékek összetételének megegyezése a Mn_2O_3 összetételével a kémiai elemzés alapján nem jelenti szükségszerűen egyben azt is, hogy a legkülönbözőbb összetételű keverékek 560-880°C között hőfokon izzítva egysége, jó megközelítéssel homogénnek mondható egyfázisú rendszerre, Mn_2O_3 -dá alakulnak át.

Ez álláspont szerint legfeljebb azt mondhatnánk biztosan, hogy a hőkezelés során az eredeti keverékek illetve annak egyes komponensei olyan mérvű oxidációs fokbeli változást szenvedtek, hogy a hőkezelt keverék elemzésénél a Mn:O arány éppen a $\text{MnO}_{1,500}$ értéket

közelíti meg anélkül, hogy a több komponensű rendszer egykomponensűvé válnék. Valóban igaz, hogy a fenti oxidokat tartalmazó, három komponensű rendszerekből elvileg számos olyan összetétel képzelhető el, amelyeknél tekintet nélkül a komponensek részarányára, az egész keveréket nézve a $Mn:O$ arány éppen $MnO_{1,500}$. Tekintettel azonban arra, hogy bármilyen összetételű két- vagy három-komponensű keverékből indultunk is ki, $560-880^{\circ}C$ közötti hőmérsékleten izzítva kivétel nélkül mindegyiknél a hibatáron belül igen jó megközelítéssel egyaránt a $MnO_{1,500}$ összetételt nyertük, arra kellett következtetnünk, hogy a legkülönbözőbb keverékek összetételének $670-880^{\circ}C$ közötti hőkezelés utáni egyezése csakis oly módon magyarázható, hogy minden keverék a megadott hőmérsékleti határok között Mn_2O_3 -dá alakul át. Ezt az eleinte, csak néhány minta viselkedése alapján még csak esetlegesnek látszó feltevést, valamennyi minta kémiai vizsgálatának egybehangzó eredménye csak megerősítette, és végső fokon igazolták a röntgenográfiai vizsgálatok eredményei is, amelyek szerint a $780^{\circ}C$ -on izzított minták, tekintet nélkül arra, hogy eredetileg két- vagy három-komponensűek voltak-e és milyen volt a kiindulási összetétel, az izzítás után lényegileg homogén Mn_2O_3 -nak mondhatók.

Összegezve az eddigieket: a kritikus hőmérsékleti tartományban $670-880^{\circ}C$ között a Mn_3O_4 -et is tartalmazó rendszerek is Mn_2O_3 -dá alakulnak át, amikor is a MnO_2 oxigénleadással, a Mn_3O_4 pedig oxigénfelvétellel alakul át Mn_2O_3 -dá, az eredeti Mn_2O_3 tartalom pedig változatlan marad.

A kérdés tisztázására a következő megfontolások szolgálhatnak: Tiszta MnO_2 -ből indulunk ki, mely a hőkezelés során pl. $880^{\circ}C$ -on

teljes egészében Mn_2O_3 -dá alakul át. Saját kiindulási alapanyagainkat véve:

MnO ₂ összetétele 20°C-on		Az izzítás során keletkezett Mn ₂ O ₃ összetétele	
Mn	63,39%	Mn	69,57%
O	36,61%	O	30,43%

azaz az oxigén tartalomban az izzítás során beállott változás -6,18%. Ha tehát egy keverék, mely MnO_2 és Mn_3O_4 komponenseket tartalmaz, 25% MnO_2 tartalmu, ugy ennél -1,54%, 50% MnO_2 tartalom mellett -3,09% és végül 75% MnO_2 tartalom esetében -4,63% oxigén változással kell számolnunk a MnO_2 komponens részéről, illetve ilyen mértékű változással kellene számolnunk az egész komponens részéről, ha a MnO_2 mellett a másik komponens az adott hőmérsékleti tartományban nem változik. Ez utóbbi meggondolás valóban helytálló a MnO_2 - Mn_2O_3 keverékeknél, amelyeknél az elméleti megfontolás alapján számított és a kísérletileg meghatározott értékek igen jó egyezést mutatnak.

Ezzel szemben, MnO_2 - Mn_3O_4 vagy Mn_2O_3 - Mn_3O_4 rendszereknél a számított és talált értékek között a különbségek jóval nagyobbak, semminthogy egyszerűen mérésihibáknak volnának tekinthetők, továbbá, ami igen lényeges, a különbségekben bizonyos rendszeresség mutatkozik meg. Arra a következtetésre kell jutnunk, hogy ezen különbségekért olyan komponens a felelős, amelynek változásával eddig nem számoltunk.

Az előzőekben már említés történt arról, hogy a 2.sz. táblázatban a számított összetételek az adott keverék tartalmazta MnO_2 ill. magasabb hőmérsékleten a Mn_2O_3 tiszta alapanyagoknál észlelt vál-

tozás, valamint az adott keverékekbeli %-os mennyiség alapján lett megadva. Ezeknél a számításoknál a Mn_3O_4 végig, mint változatlan komponens szerepel. Ha tehát mindenütt azoknál a keverékeknel mutatkozik lényeges, és a ami még fontosabb, rendszeres különbség a számított és mért értékek között, amelyek Mn_3O_4 -et is tartalmaznak, érvényes az a megállapítás, hogy MnO_2 és/vagy Mn_2O_3 jelenlétében a Mn_3O_4 is oxidálódik.

Tételezzük fel, hogy kiindulási Mn_3O_4 -unk $880^{\circ}C$ -on teljes egészében átalakul Mn_2O_3 -dá, /amit önmagában sohasem tesz meg/:

Mn_3O_4 összetétele
20°C-on

Az izzítás során feltételez-
etten keletkezett Mn_2O_3
összetétele

Mn	71,97%
O	28,03%

Mn	69,54%
O	30,46%

azaz a tiszta Mn_3O_4 teljes egészének feltételezett átalakulása Mn_2O_3 -dá +2,43% oxigénváltozással járna. Ez tehát 25% Mn_3O_4 -et tartalmazó keveréknél +0,60%, 50%-ot tartalmazó keveréknél +1,21% és 75%-ot tartalmazó keveréknél +1,82% változást jelentene az oxigén tartalomban az Mn_3O_4 részéről. Miután a 2.sz. táblázatban a számított értékeknel az adott hőmérsékleteken a MnO_2 ill. magasabb hőmérsékleten a Mn_2O_3 -tól is származó oxigénváltozások már figyelembe lettek véve, a számított és talált értékek közötti különbség csak a Mn_3O_4 komponens terhére írható. Ezt a tényt bizonyítja az is, hogy a különbségek éppen a Mn_3O_4 %-os mennyiségével arányosnak adódtak. Ha megnézzük a MnO_2 - Mn_3O_4 ill. Mn_2O_3 - Mn_3O_4 kiindulási keverékek összetételét, valamint a $670 - 780 - 880^{\circ}C$ -on talált diferenciákat a számított

és talált oxigén értékek között és ezeket a különbségeket, ill. középértéküket összehasonlítjuk a Mn_3O_4 feltételezett oxidációjából adódó oxigénváltozások értékeivel, a következő képet nyerjük:

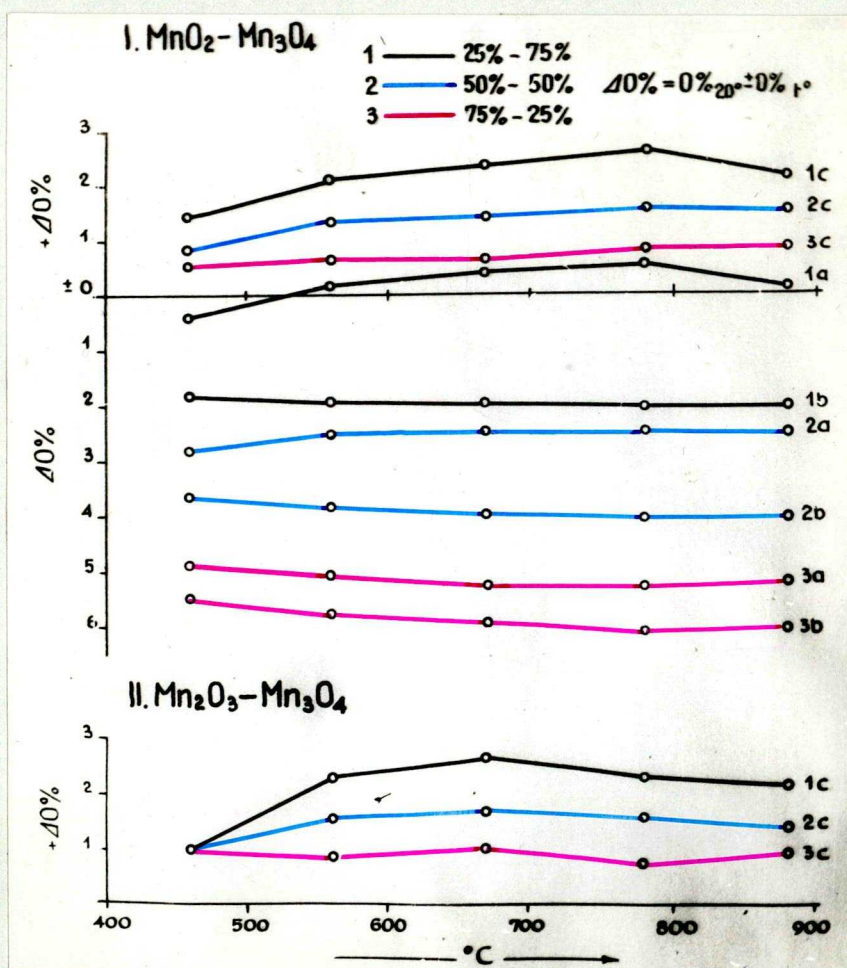
K e v e r é k e k	Sz és T oxigéntartalom közötti különbségek a különbségek középértéke			A Mn_3O_4 komponensből származó Sz értéke	
	670°	780°	880°	K	
25% MnO_2 - 75% Mn_3O_4	+1,79	+1,96	+1,69	+1,81	+1,82
50% " - 50% "	+1,11	+1,18	+1,20	+1,16	+1,21
75% " - 25% "	+0,49	+0,60	+0,67	+0,58	+0,60
25% Mn_2O_3 - 75% Mn_3O_4	+2,02	+1,74	+1,68	+1,81	+1,82
50% " - 50% "	+1,30	+1,18	+1,12	+1,20	+1,21
75% " - 25% "	+0,77	+0,56	+0,80	+0,71	+0,60

Az észlelt különbségek középértékének a számított értékekkel való igen jó egyezése arra utal, hogy az adott hőmérsékleteken a keverékben jelenlevő Mn_3O_4 teljes mértékben oxidálódik.

Ugyancsak jó egyezést mutatnak a számított és mért különbségek a három komponensű rendszereknél is. Na 780°C és 880°C-on izzított mintákat nézzük, a 40% Mn_3O_4 -et keverékeknél a számított +0,97% különbség helyett a talált érték +0,91% ill. +0,98%; A 20% Mn_3O_4 tartalmu keveréknél a számított +0,48% különbség helyett +0,49% ill. +0,44% a talált különbség, végül az 50% Mn_3O_4 tartalmu keveréknél a számított +1,21% különbség helyett +1,13% ill. +1,06% a talált differencia a számított és mért oxigéntartalom között.

Az eddigi vizsgálatok alapján tehát tényként megállapíthatjuk, hogy a Mn_3O_4 önmagában $1050^\circ C$ -ig - a kísérletek során alkalmazott legmagasabb hőfokig - minden hőfokon stabilis, azonban MnO_2 és/vagy Mn_2O_3 jelenlétében Mn_2O_3 -dá oxidálódik, majd $940^\circ C$ feletti hőmérsékleten oxigénleadással ismét Mn_3O_4 -dá alakul.

A továbbiakban kérdés, hogy a MnO_2 ill. Mn_2O_3 által a Mn_3O_4 -re gyakorolt hatásban van-e valamilyen különbség, hogy az utóbbi oxigénfelvételének mértéke és sebessége valamint a két említett oxid és a Mn_3O_4 mennyiségi aránya között van-e és milyen összefüggés.



6.sz. ábra

$MnO_2 - Mn_3O_4$ /I/ ill. $Mn_2O_3 - Mn_3O_4$ /II/ rendszerek aktiv Oxigén tartalmának ill. annak az egyes komponensekre eső változása /O%/

A 6/I ábrán az 1,2,3 jelentik az egyes keverékeket, ezen a jelölésen belül a az adott keveréknél mért oxigénváltozást, b ugyanazon keverék MnO_2 tartalmához tartozó $-\Delta O$ értékeket, míg c ugyanannál a keveréknél a Mn_3O_4 jelenlevő mennyiségéhez tartozó, azzal arányos $+\Delta O$ értékeket ábrázolja.

A 6/II ábrán 1,2,3 ugyancsak a különböző keverékeket jelentik, itt azonban az a görbe azonos értékeket jelent a c görbével, azaz a keveréknél mért $+\Delta O$ értékek egyben megegyeznek a jelenlevő Mn_3O_4 átalakulását jelentő, arra jellemző $+\Delta O$ értékekkel. A Mn_2O_3 komponensnél a megadott hőmérsékleti intervallumban változás nincsen, a $880^\circ C$ -nál fellépő csekély változás elhanyagolható, így a b görbe egybeesik az abszcissza tengellyel.

Az ábra csupán azt mutatja meg, hogy az adott hőmérsékleti határok között, főleg $670-880^\circ C$ határokat véve, a Mn_3O_4 jelenlevő mennyisége már Mn_2O_3 -dá alakult át. A $670, 780, 880^\circ C$ -on mért, a Mn_3O_4 átalakulásával járó $+\Delta O$ értékek középértéke igen jó egyezést mutat a megfelelő számított értékekkel, amint azt a 3.sz. táblázat is mutatja.

Minták		I.	II.
		Az oxigénváltozás relatív közepértéke $670, 780, 880^\circ C$ -on	Számított oxigén- változás
$MnO_2 + Mn_3O_4$	25% + 75%	2,37	2,36
	50% + 50%	1,51	1,57
	75% + 25%	0,78	0,78
$Mn_2O_3 + Mn_3O_4$	25% + 75%	2,36	2,36
	50% + 50%	1,54	1,57
	75% + 25%	0,90	0,78

3.sz. táblázat

A táblázat valamint a 6. sz. ábra adatainak megadásánál kiindulópontul az egyes keverékek -tiszta komponenseik alapján- számított aktív oxigén tartalma szolgált. A fenti ábra és az előző adatok csak azt mutatják, hogy a jelenlevő Mn_3O_4 teljesen Mn_2O_3 -dá alakult át, azonban mindebből még nem deríthető ki, hogy a magasbb oxidációsfoku komponensek mennyisége milyen befolyással van a Mn_3O_4 -ra miután az adott mennyiségek jelenlétében -az egyes mintákat $700^\circ C$ -on izsitva- a keverékek aktív oxigén tartalma több keveréknél már akkor is elérte a Mn_2O_3 összetételének megfelelő oxigéntartalmat, ha a hevítést $700^\circ C$ elérésekor /amelyre kb. 40 perc volt szükséges/ azonnal megszakítottuk. Ha viszont a keverékeket egy órán át tartottuk $700^\circ C$ hőmérsékleten, az így kezelt mintáknál mért valamennyi aktív oxigéntartalom valamennyi keverék esetében a hibahatárokon belül már megfelelt a Mn_2O_3 oxigéntartalmának. A hevítést azonnal megszüntetve a $700^\circ C$ elérésekor csupán a nagyobb mennyiségű Mn_3O_4 -et tartalmazó mintáknál nem adódott ki a Mn_2O_3 összetételnek megfelelő Oxigén érték.

Minták		A minta aktív oxigéntartalma $700^\circ C$ -on hevítve			
		a hevítés tartama órákban			
		0	1	3	5½
MnO_2 + Mn_3O_4	25%+75%	9,81	10,16	10,22	10,20
	75%+ 25%	10,21	10,21	10,25	10,24
Mn_2O_3 + Mn_3O_4	25%+ 75%	9,73	10,32	10,18	10,12
	50%+ 50%	9,98	10,29	10,19	10,15
	75%+25%	10,08	10,20	10,25	10,20
MnO_2 + Mn_2O_3 + Mn_3O_4	20%+ 30%+ 50%	10,22	10,23	10,20	10,09
	50%+ 30%+20%	10,20	—	10,30	10,21

4.sz. táblázat

Annak eldöntésére, hogy az oxidáció mennyi idő alatt megy végbe, ha a Mn_3O_4 mellett szereplő magasabb oxidok 25%-nál csekélyebb mennyiségben vannak jelen, vizsgáltuk a Mn_3O_4 oxidációjának lefutását $700^{\circ}C$ -on 2,5,10% MnO_2 ill. Mn_2O_3 jelenlétében az izzítás időtartamának függvényében. Feltételezve, hogy a keverékben jelenlevő Mn_3O_4 teljes egészében Mn_2O_3 -dá alakul át a levegőből történő oxigénfelvétel révén úgy a 98% Mn_3O_4 -ot tartalmazó keveréknél az oxigéntartalomban 3,08%, a 95%-ot tartalmazó keveréknél 2,99%, végül a 90%-ot tartalmazó keveréknél 2,83% növekedést kellene észlelnünk.

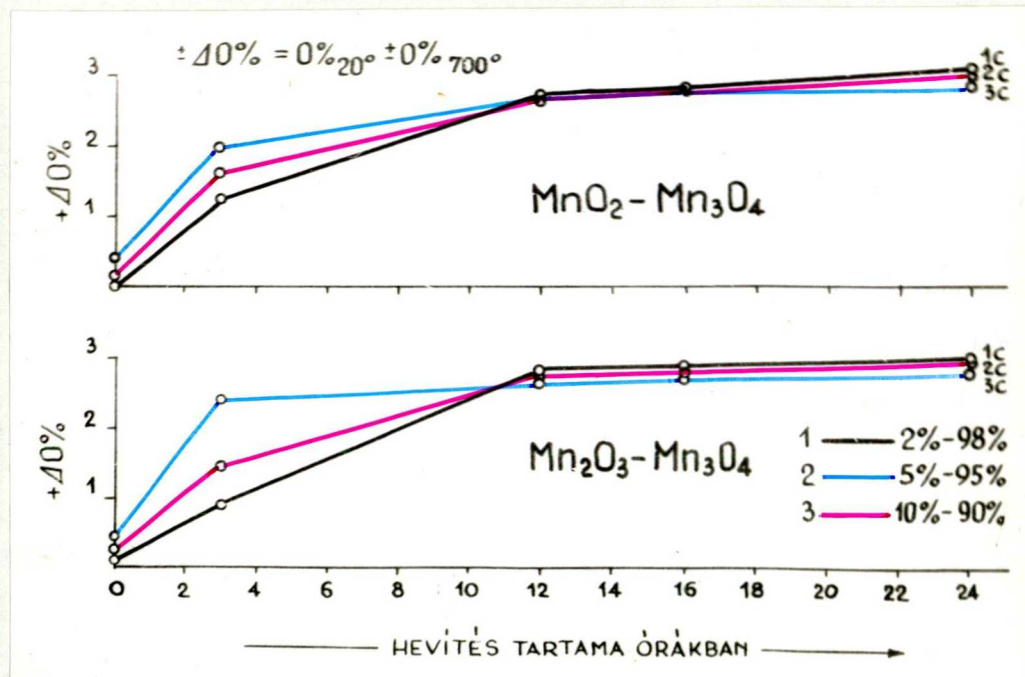
Nyilvánvaló az is, hogy $MnO_2 - Mn_3O_4$ összetételű keverékeknél a MnO_2 -nek Mn_2O_3 -dá való átalakulása a fenti oxigéntartalom-növekedéssel szemben az aktív oxigéntartalom csökkenését, azaz $-\Delta O$ -t jelent. Előbbi vizsgálatokból megállapítható volt, hogy ezen a hőfokon a MnO_2 átalakulása már teljes, tehát a keveréknél mért oxigén értékből a jelenlevő MnO_2 mennyiségének megfelelő $-\Delta O$ érték figyelembevételével kiszámíthatjuk a Mn_3O_4 jelenlevő mennyiségének Mn_2O_3 -dá való átalakulásával járó $+\Delta O$ értékeket.

Ha viszont $Mn_2O_3 - Mn_3O_4$ összetételű rendszerekről van szó, úgy a kiindulási anyag és a hőkezelt anyag aktív oxigéntartalmában mutatkozó változás, amely ez esetben mindig $+\Delta O$ -t jelent, kizárólag a jelenlevő Mn_3O_4 mennyiségével arányos, tekintve, hogy a Mn_2O_3 a jelenlevő hőmérsékleten semmi változást nem szenved. Az erre vonatkozó mérési eredményeket az 5. sz. táblázat foglalja össze. Az egyes keverékeknél az oxigén értéknek a hevítés időtartamától függő változását a 7.sz. ábra mutatja.

Minták		Sz 0% _{20°}	Aktív oxigéntartalom változása					Megjegyzés
			hevítés tartama órákban 700°C-on					
			0	3	12	16	24	
MnO ₂ + Mn ₃ O ₄	2%+98%	7,27	-0,15	+1,09	+2,55	+2,66	+2,90	a
			-0,13	-0,16	-0,16	-0,16	-0,16	b
			-0,02	+1,25	+2,71	+2,82	+3,06	c
	5%+95%	7,60	-0,18	+1,20	+2,26	+2,33	+2,54	a
			-0,34	-0,41	-0,41	-0,41	-0,41	b
			+0,16	+1,61	+2,67	+2,74	+2,35	c
	10%+90%	8,16	-0,25	+1,16	+1,80	+1,93	+1,98	a
			-0,68	-0,82	-0,82	-0,82	-0,82	b
			+0,43	+1,98	+2,62	+2,75	+2,80	c
Mn ₂ O ₃ + Mn ₃ O ₄	2%+98%	7,11	+0,16	+0,91	+2,81	+2,87	+2,98	a
			0	0	0	0	0	b
			+0,16	+0,91	+2,81	+2,87	+2,98	c
	5%+95%	7,21	+0,28	+1,49	+2,74	+2,81	+2,94	a
			0	0	0	0	0	b
			+0,28	+1,49	+2,74	+2,81	+2,94	c
	10%+90%	7,37	+0,47	+2,41	+2,66	+2,69	+2,76	a
			0	0	0	0	0	b
			+0,47	+2,41	+2,66	+2,69	+2,76	c

a : a keverékek mint aktív oxigénváltozásának értéke
b : a keverékek MnO₂ tartalmához tartozó aktív oxigén-
változása
c : a Mn₂O₃ tartalmához tartozó aktív oxigén változása
az a-ból és b-ből származó

5.sz. táblázat



7.sz. ábra

Keverékek aktív oxigéntartalmának változása, ill. a Mn₃O₄ komponensre eső +ΔO változása a hevítés időtartamával 2,5,10% MnO₂ ill. Mn₂O₃ jelenlétében

A táblázat adatait, ill. az ábrát szemlélve megállapíthatjuk, hogy a Mn_3O_4 mind MnO_2 mind Mn_2O_3 jelenlétében meglehetősen azonosan viselkedett. Azaz a megfelelő keverékpároknál a Mn_3O_4 változásra eső $+ 0$ értékek a hibahatáron belül megegyeznek, jóllehet a táblázatban feltüntetett keverékek csak 24 órás, 700°C -on történő hevítés során érték el a Mn_2O_3 -nak megfelelő összetételt. Miután 560°C -on a MnO_2 is már lényegileg Mn_2O_3 -dá alakul át, úgy tűnik, hogy a Mn_3O_4 oxidációja szempontjából gyakorlatilag csak a Mn_2O_3 -nak van szerepe, az MnO_2 -nek magában csak annyiban, hogy a növekvő hőmérséklettel Mn_2O_3 -dá alakul. A Mn_3O_4 Mn_2O_3 -dá történő átalakulásához szükséges oxigént a levegőből felvéve, az oxigén fokozatosan diffundál be a felületi rétegekbe, majd ezen keresztül az egyes szemcsék belsejébe. A folyamat sebessége összefüggésben van a szemcsenagysággal, ill. a szemcsfelület relatív nagyságával. Amint a táblázatból kitűnik, meglehetősen lassu folyamat, különösen ha nagyobb mennyiségű Mn_3O_4 -ról van szó és éppen ezzel a lassu voltával tudjuk értelmezni azt a tényt, hogy a Mn_3O_4 fentiekben vázolt, kétségtelenül megállapítható oxidációját a legkülönbözőbb keverékekkel normális körülmények között készült DTA görbék egyáltalán nem jelzik.

Az eddigieket összevetve azt mondhatjuk, hogy MnO_2 és/vagy Mn_2O_3 jelenlétében azonos hőfokon annál lassabban megy végbe a Mn_3O_4 teljes oxidációja, minél nagyobb mennyiségben van jelen. Ez a levegőből felvett oxigén bediffundálásának lassu voltából érthető is, valamint összhangban van Simon és Fehér /19/ hivatkozott munkájában foglaltakkal. Említettek a MnO_2 -nek Mn_2O_3 -dá történő átalakulását ill. az oxidok stabilitását vizsgálták a nyomás és hőmérséklet függvényében. A MnO_2 lebomlásánál megállapították,

hogy az egy és ugyanazon hőmérsékleten beálló tenzió messzemenően függ a bemért anyag mennyiségtől, ami megint csak a diffúzió sebességével áll összefüggésben.

A következőkben csupán annak bizonyítása szükséges, hogy a Mn_3O_4 az oxigént a külső levegőből veszi fel. Bizonyíték erre már az is, hogy teljes oxidáció következett be Mn_2O_3 jelenlétében is, amely pedig nem ad le oxigént, továbbá bekövetkezett MnO_2 olyan csekély mennyiségének jelenlétében is, amely mennyiség által leadott oxigén semmiesetresem elegendő a Mn_3O_4 jelenlevő egész mennyiségének oxidációjához. Teljes bizonyítás végett kísérleteket végeztünk levegő kizárása mellett nitrogén áramban is. Ha érvényes, hogy a Mn_3O_4 a levegőből veszi fel az oxigént, úgy a különböző mintákat nitrogén áramban izitva csakis a MnO_2 komponens változhat, amely oxigénleadás mellett Mn_2O_3 -dá alakul. Azonban mind a Mn_2O_3 -nak, mind a Mn_3O_4 -nak változatlan-nak kell maradnia. A vizsgálatok során a következő eredményeket kaptuk:

Minták		A minták aktív oxigéntartalma % ban		Oxigénváltozás	
		20°C-on	nitrogénben hevítve 700°C-on	talált	számított
MnO_2		18,14	10,24	- 7,90	-
Mn_2O_3		10,20	10,09	- 0,11	-
Mn_3O_4		7,06	7,06	0	-
MnO_2 + Mn_3O_4	25% + 75%	10,03	8,16	- 1,87	- 1,97
	50% + 50%	12,67	8,60	- 4,07	- 3,95
	75% + 25%	15,54	9,75	- 5,79	- 5,85
Mn_2O_3 + Mn_3O_4	25% + 75%	7,96	7,98	+ 0,02	± 0,00
	50% + 50%	8,71	8,55	- 0,16	± 0,00
	75% + 25%	9,55	9,74	+ 0,19	± 0,00
MnO_2 + Mn_2O_3 + Mn_3O_4	20% + 30% + 50%	10,37	8,86	- 1,51	- 1,58
	50% + 30% + 20%	13,68	9,57	- 4,11	- 3,95
	40% + 20% + 40%	12,26	9,01	- 3,25	- 3,16

6.sz. táblázat

Amint a táblázatból látható az egyes keverékeknel a tényleges mérésekből nyert - 0 értékek igen jó egyezést mutatnak a jelenlevő MnO_2 mennyiség alapján számított, /csak MnO_2 változásra számítva/ - 0 értékekkel. Igazolja ez az egyezés részben azt, hogy levegő, ill. oxigénmentes atmoszférában csak a MnO_2 szenved változást, részben pedig azt, hogy a Mn_3O_4 Mn_2O_3 -dá történő átalakuláshoz a szükséges oxigént a levegőből veszi fel.

A fentiek alapján tényként állapíthatjuk meg, hogy a magasabb értékű mangánoxidok a hőmérsékletnövelés hatására pontosan meghatározott kísérleti körülmények között jól deffiniált változáson mennek keresztül, ill. egymásra gyakorolt hatásuk meghatározott kísérleti körülmények között pontosan ismert. A hőmérséklet hatására végbemenő változás közvetlenül lemérhető az aktív oxigéntartalomban beállott változáson, amely a fentiekben ismertett tények alapján egyszersmind az egymásmellett jelenlevő magasabb értékű mangánoxidok mennyiségi arányára is jellemző.

Ezt a tényt használta fel Grasselly módszerének kidolgozásához, melynek segítségével kvantitativ meghatározza az egymásmellett jelenlevő, magasabb értékű mangánoxidok mennyiségét. Eljárását /78/ nemcsak mesterséges mangánoxidokkal dolgozta ki, hanem ezen mesterséges mangánoxidok összetételének megfelelő, oxidos mangánásványokkal is. Eljárásának lényege, hogy a mintából, mely feltételezhetőleg MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 tartalmu, meghatározza az összes Mn tartalmat, az aktív oxigén tartalmat szobahőmérsékleten valamint 700°C -on való három órai izbitás után. Ez utóbbi meghatározást elvégzi levegőn és nitrogén áramban való hevítés után is.

Az egyes izzítások után mutatkozó súlyvesztéséget figyelembevéve minden aktiv oxigéntartalom meghatározáshoz kiszámítja az össz mangán tartalmat, a két értéket 100%-ra átszámolva grafikus ábrázolás segítségével meghatározza az eredeti anyagban foglalt mangánoxidok mennyiségét. A továbbiakban eldöntendő kérdés volt, hogy a mesterséges, tiszta oxidoknál és keverékeiknél eddig alkalmazott kvantitatív eljárás mennyiben és hogyan alkalmazható hazai üledékes mangántelepeink ásványos összetételének vizsgálatánál.

Üledékes oxidos mangánérccek ásványos összetételének meghatározásánál a helyzet valamivel bonyolultabb, amennyiben MnO_2 , Mn_2O_3 , $/\text{Mn}_3\text{O}_4/$ azaz piroluzit, manganit, esetleg hauszmannit mellett pszilomelánnal kell számolnunk. A hazai üledékes mangántelepeink ásványos összetételének vizsgálatánál a hauszmannit figyelmen kívül hagyható, miután a vonatkozó irodalom egyik helyéről sem tesz említést hauszmannit jelenlétéről, és saját kísérleti eredményeink is ezt mutatják.

A kérdés tisztázása érdekében első feladat volt a pszilomelán termikus sajátságainak vizsgálata, különös tekintettel az említett magasabb értékű mangánoxidok jelenlétében mutatkozó változásokra.

Rode és munkatársai /18/ a különböző természetes és mesterséges mangánoxidokkal végzett beható vizsgálataik során foglalkoztak a Mn^{IV} mellett Mn^{II} -ot, valamint idegen fémeket is tartalmazó összetett vegyületek vizsgálatával is. Ezeket a vegyületeket a meta-mangánossav $-\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}-$ és a poli meta-mangánossav $-\underline{n} \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}-$ származékainak felfogva, permanganiteknek ill. polipermanganitek-

nek nevezik.

A polipermanganitek általános képletét $/R.MnO/O.nMnO_2.mH_2O-$ -nak adják meg, ahol $R=K_2,Na_2,Ca,Ba,Pb$ stb. lehet. Vizsgálataik során több különböző lelőhelyről származó pszilomelánnak tartott mintát vizsgáltak meg. A termikus és röntgenográfiai vizsgálatok alapján a minták közül néhány piroluzitnak ill. piroluzit és braunit elegyének bizonyult. A minták javarésze azonban a kémiai és röntgenvizsgálatok alapján piroluzit /pontosabban a MnO_2 ill. módosulata/ és polipermanganitek elegye volt. A minták közül nyolcban káliumos polipermanganit és egy szászországi mintában báriumos polipermanganit jelenléte volt megállapítható. Az első megfelel a kriptomelánnak, az utóbbi a hollanditnak. Ásványtani szempontból régebben gyűjtőnéven, általánosságban pszilomelánnak nevezték a valószínűleg gélként kicsapódott, gömbös-héjjas szerkezetű, nagy százaléku, kemény mangánércet. Ezek közül azonban nagyon sok, amint ezt számos vizsgálat tanúsítja nem más, mint különböző mangánoxidok elegye. Megállapítást nyert azonban az is, hogy valóban létezik egy úgy nevezett "szoros értelemben vett pszilomelán" is. Sőt a legújabb idők szerkezeti vizsgálatai azt is megmutatták, hogy még a szorosan vett pszilomelán sem egységes, hanem a "pszilomelánokban" az u.n. "originál pszilomelán" mellett fellép a kriptomelán, de felléphet az utóbbival izomorf hollandit és koronadit is.

Ramdohr megállapításai /17/ szerint a három utóbbi komponens érc-mikroszkópiai vizsgálatokkal nehezen különböztethető meg az U.n. "originál pszilomelántól".

Az "originál pszilomelán" összetételét a $\text{Ba.Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_{16}/\text{OH}/_4$ képlet fejezi ki. Az ásvány magas bárium tartalma a rácsba tartozik. A kriptomelán, koronadit és hollandit összetételét a $\text{XR}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_{14}$ általános képlet adja meg, ahol $\text{X} = \text{K}_2, \text{Ba}, \text{Pb}$; az $\text{R}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zn}$. A kriptomelánban főleg a kálium szerepel, a bárium hiányzik, vagy csak jelentéktelen mennyiségben van jelen, a koronaditban a X Pb , a hollanditban Ba lehet. A sajátságaik meglehetősen hasonlóak, a három tag izomorf elegykristályokat képezhet. Ramdohrt ezt a három komponenst régebbi munkájában összefoglalólag mint a pszilomelánok második komponensét említette. Ramdohr jelenlegi megállapításai szerint a pszilomelánokban három fő kristályos komponens észlelhető. Ezek mellett csaknem mindig megtalálható a piroluzit is.

Rode szerint a polipermanganitok termikus vizsgálatánál a termikus görbékre általánosságban jellemző a víz eltávozását jelentő csucs mellett a kristályosodást jelentő exoterm csucs, amelyet a polipermanganit elbomlásának megfelelő endoterm csucs követ. Hozzáfűzhetjük, hogy természetes, már átkristályosodott polipermanganitoknál, tehát a pszilomelánoknál az említett exoterm csucs kimarad. Egyébként Rode szerint a kriptomelán bomlása $750-850^\circ\text{C}$ -nál következik be, tehát magasabb hőmérsékleten, mint a MnO_2 α vagy β módosulatái és nem is Mn_2O_3 / α kurnakit/, hanem egy új kristályos vegyület képződik.

Kulp és Perfetti /43/ által közölt pszilomelán termikus görbén 700 és 800°C körül észlelhető egy-egy endoterm kiöblösödés, majd valamivel 1000°C felett egy határozottabb endoterm csucs. Caillere és Kraut /1/ a koronaditnál 740 és 1000°C -nál észleltek

endoterm csuccot.

Rudabányán az oxidációs övben előforduló pszilomelán a kémiai elemzés tanúsága szerint rendkívül közel áll az u.n. "originál pszilomelán" képletnek megfelelő, összetételhez, annyira, hogy hazai viszonylatban a rudabányai pszilomelánt tekinthetjük minden valószínűség szerint ideális pszilomelánnak.

	$H_4BaMnMn_8O_{20}$	Pszilomelán/Rudabánya/
MnO ₂	72,77 %	65,68 %
MnO	7,42	9,74
Fe ₂ O ₃	-	1,11
Al ₂ O ₃	-	0,45
BaO	16,04	16,87
CaO	-	1,20
MgO	-	1,07
K ₂ O	-	nyom
Na ₂ O	-	nyom
H ₂ O ⁺	3,77	3,74
SiO ₂	-	0,67
	100,00%	100,53%

Koch S. szerint a rudabányai pszilomelán limonit felett alkot gömbös-vesés réteget, a felülettel párhuzamosan futó igen finom rétegezethez ércmikroszkóp alatt erős nagyítással is alig kivehető finom szálak kusza szövédékekéből áll, néhol a rétegzettségére merőlegesen álló nagyobb, egyes szálak illetve ezek sugaras halmazai figyelhetők meg. /12/

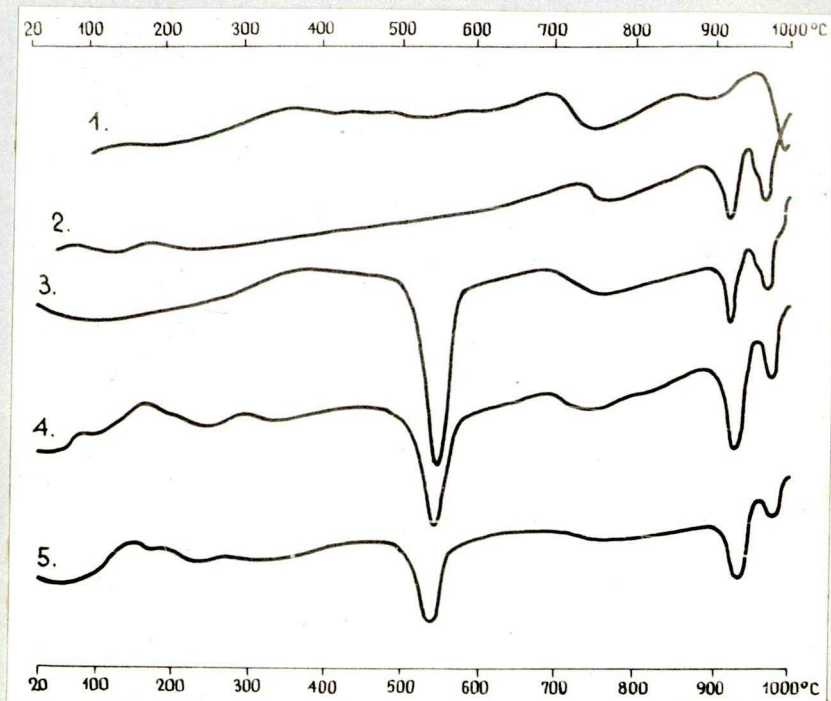
A rudabányai pszilomelán termikus görbájén /8.sz. ábra 1./ 750°C körül mutatkozik az első endoterm kiöblösödés, majd 890°C körül egy másik, gyengébb. 1000°C-on már éles endoterm csucc kialakulásának kezdete észlelhető. A termikus görbén 700°C-nál alacsonyabb hőmérsékleten lényegesnek tartható és főleg a pszilo-

melán bomlására értelmezhető változás nem mutatkozik. Egyébként a pszilomelán MnO és aktív oxigén tartalmának aránya akkor sem változott meg, ha a mintát huzamos ideig $650-700^\circ\text{C}$ -on hevítettük. Ez a tény, valamint a DTA görbe is azt tanúsítja, hogy a pszilomelán oxidációs fokában, MnO és O arányában 700°C alatt változás nem történik.

$\text{MnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{H}_4\text{BaMnMn}_8\text{O}_{20}$ komponensű rendszer összetételének meghatározása

A továbbiakban kérdéses volt, hogy a pszilomelán MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 jelenlétében is változatlan marad-e, azaz 700°C -nál alacsonyabb hőmérsékleten szenved-e változást, akár oxigén leadása, akár felvétele révén. A kérdés eldöntésére rudabányai pszilomelánt kevertünk mesterséges MnO_2 ill. Mn_2O_3 ill. Mn_3O_4 -dal 1:1 arányban, az első két oxiddal ill. mindhárom oxiddal 1:1:1 ill. 1:1:1:1 arányban. A megfelelő termikus görbék a 8.sz. ábrán láthatók. A keverékek termikus görbéi azt tanúsítják, hogy a pszilomelán 700°C alatti hőmérsékleten az említett oxidok tekintélyes mennyiségének jelenlétében sem változik. A pszilomelánra jellemző első endoterm kiöblösödés 750°C körül a keverékek görbéin is változatlanul jelentkezik. A termikus görbék alapján azonban úgy tűnik, hogy magasabb hőmérsékleten a Mn_2O_3 mellett /akár eredetileg is ebben az alakban volt jelen, akár MnO_2 -ből keletkezett oxigénvesztéssel/ a pszilomelán már jóval határozottabb bomlást szenved. Minden valószínűség szerint ezzel magyarázható a keverékek görbéin 920°C -nál élesen jelentkező endoterm csucs. A 980°C körüli ugyancsak éles második endoterm csucs pedig feltételezhetőleg a Mn_3O_4 -dá történő átalakulás eredménye. A pszilomelánnak

keverékekben 920°C -on lejátszódó bomlása lehet az oka annak, hogy Mn_3O_4 -dát történő teljes bomlása - ami tiszta állapotban csak 1000°C -on indul meg - keverékekben már 980°C körüli hőmérsékleten lejátszódik.



8.sz. ábra

Rudabányai pszilomelán, valamint mesterséges mangánoxidokkal készült keverékeinek termikus görbéi

1. rudabányai pszilomelán
2. r. pszilomelán és Mn_2O_3 1:1 arányu keveréke
3. r. pszilomelán és MnO_2 1:1 arányu keveréke
4. r. pszilomelán, MnO_2 és Mn_2O_3 1:1:1 arányu keveréke
5. r. pszilomelán, MnO_2 , Mn_2O_3 és Mn_3O_4 1:1:1:1 arányu keveréke

Ezen vizsgálatoknak bennünket jelenleg érintő lényege, hogy a pszilomelán 700°C alatti hőmérsékleten egyetlen mangánoxid jelenlétében sem szenved változást, míg ellenben levegőn hevítve a MnO_2 oxigénvesztéssel a Mn_3O_4 pedig oxigénfelvétellel Mn_2O_3 -dát alakul-

nak, úgy, ahogyan azt a mesterséges mangánoxidok termikus saját-ságainál, pszilomelánt nem tartalmazó keverékeknél tapasztaltuk. Meg kellett azonban vizsgálnunk a pszilomelán viselkedését -mind önmagában, mind pedig az említett oxidokkal alkotott keverékeiben-nitrogén áramban történő hevítés során is. Ugyanis ha a MnO_2 - Mn_2O_3 - Mn_3O_4 rendszer összetételének mennyiségi meghatározását ki akrajuk terjesztetni négy komponens esetére, -negyedik kompo-nensnek a pszilomelánt véve- akkor szükségünk van nitrogén áram-ban végzett hevítésre is. A vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy a pszilomelán nitrogén áramban is változatlan marad a hevi-tés során, akár önmagában, akár az említett oxidok bármelyikével egy, két, három, vagy négy komponensű rendszert alkot.

Ezekután az említett rendszer összetételének mennyiségi meghatá-rozása Grasselly módszerével megoldható bizonyos módosítás beveze-tésével. Grasselly grafikus ábrázolás segítségével háromszög diagrammon adja meg, a megfelelő változók figyelembevételével, azt a pontot, amely a diagrammon leolvassva egy, két ill. három komponens %-os mennyiségét adja meg. Négy komponens esetében azonban a háromszög diagramm mint ábrázolási módszer nem alkal-mazható. Tekintettel azonban arra, hogy négy komponensű rendszer diagrammon való ábrázolásmódja a síkban meglehetősen bonyolult lenne, egyszerűség kedvéért közvetett megoldáshoz kell folyamod-nunk.

A négy komponensű rendszert két komponens mennyiségének közvetlen kiszámolásával redukáljuk két komponensűvé és ennek a két kompo-nensű rendszernek megfelelő értékeit egy diagrammon ábrázoljuk. Az eljárás tehát a következő:

a./ A mennyiségi meghatározáshoz szükséges adatok: a rendszer összes MnO és aktív O tartalma 20°C -on, 700°C -on három órai levegőn, majd külön mintából három órai nitrogén áramban történő izbitás után meghatározva. A MnO és O értékeket 100%-ra számítjuk át.

b./ Első lépésben a MnO_2 mennyiségét számítjuk ki. A 20°C -on mért és a 700°C -on nitrogén áramban történt izbitás után mért aktív oxigén tartalomban beállott különbség arányos a MnO_2 mennyiségével./Ezen izbitás során ugyanis a négy lehetséges komponens közül csak a MnO_2 alakul át oxigénleadással Mn_2O_3 -dá, a másik három komponens változatlan marad. 700°C -on levegőn való izbitás során pedig a MnO_2 mellett a Mn_3O_4 is átalakul Mn_2O_3 -dá/. Ezen oxigén változából, a $-\Delta\text{O}$ -ból kiszámíthatjuk a MnO_2 mennyiségét, ha tudjuk, hogy a tiszta, ideális MnO_2 átalakulása Mn_2O_3 -dá milyen oxigénváltozással jár.

A függelékben közölt táblázatok megkönnyítik ezen átszámolást, mert mind a négy komponens esetében százalékonként megadják a MnO , valamint az aktív O tartalmat, továbbá a MnO_2 és Mn_3O_4 komponensek esetében az oxigén változást is. Ilyen módon az előbbiek során kapott két aktív oxigén érték közötti különbséget megkeressük a MnO_2 táblázatában, megnézzük hány százalék MnO_2 mennyiségnek felel ez meg, ehhez a százalékos mennyiségű MnO_2 -hoz mennyi MnO és aktív O tartozik.

c./ A következő lépésben a Mn_3O_4 mennyiségét határozzuk meg. Tekintettel arra, hogy a MnO_2 mind levegőn, mind pedig nitrogén áramban való hevítés során ugyanazt a változást mutatja, ha a két érték között különbség van, akkor a különbség csak a Mn_3O_4

Mn_2O_3 -ból történő átalakulásból származhat. Tehát ez a különbség arányos a Mn_3O_4 mennyiségével. Ezt a 0 értéket a Mn_3O_4 táblázatán megkeressük, megnézzük, hogy ez hány százalék Mn_3O_4 -ot, mennyi MnO -t és O -t jelent.

d./ A MnO_2 -nél és a Mn_3O_4 -nél kapott MnO tartalmat összeadjuk, majd külön az aktív oxigén értékeket is. Az így kapott két értéket levonjuk az eredeti minta $20^\circ C$ -on meghatározott MnO és O értékéből. A maradék vagy a két fennmaradó komponens valamelyikéhez, mint harmadikhoz tartozik, -és akkor csak három komponens volt jelen- vagy pedig két komponens között oszlik meg.

Tehát először megnézzük a Mn_2O_3 és a pszilomelán táblázatán, hogy az általunk kapott MnO és O érték összetartozik-e. Amennyiben csak egy harmadik komponensről van szó, az adott MnO és aktív O érték csak egy bizonyos %-os mennyiséghez tartozhat. Ha úgy találjuk, hogy az általunk kapott MnO mennyiséghez a táblázatokban nem az általunk kapott aktív O érték tartozik, akkor a két komponens együttes jelenlétével kell számolnunk.

e./ Ebben az esetben is mivel a MnO és O érték csak két komponens között oszlik meg, úgy az adott MnO és O érték csak egy adott összetételhez tartozhat. Ezt az összetételt úgy kapjuk meg, hogy a két komponensű rendszert egy diagrammon ábrázoljuk, melynek függőleges szárán egyik oldalon a Mn_2O_3 MnO és O tartalmát, másik oldalon pedig a pszilomelán MnO és O tartalmát mérjük fel. A vízszintes ág egyik végpontja 100% Mn_2O_3 -at, a másik végpontja pedig 100% pszilomelánt jelent. A MnO és külön az O értékeket jelölő pontokat összekötjük. A mennyiségi meghatározásunk számításai

során a Mn_2O_3 -ra és a pszilomelánra eső MnO és O értékeket 100%-ra számítjuk és az így kapott értékeket a diagram megfelelő vonalaira vetítjük. /A MnO és aktív O értékek egymás alá kell esniük/ Az így kapott pontokat az abszcisszára vetítve megkapjuk a két komponensűvé redukált rendszer összetételét. Ezen %-os mennyiséget, -tekintve, hogy az előbbiekben a Mn_2O_3 és a pszilomelán mennyiségét 100%-ra számítottuk- vissza kell redukálnunk arra a %-os arányra, amellyel ez a két oxid a négy komponensű rendszerben szerepelt.

f./ Végül a megfelelő táblázatokban ellenőrizhetjük, hogy a diagrammon leolvasott, majd átszámított értékeink helyesek-e, azaz a négy komponens együttes mennyisége kiadja-e a 100%-ot, valamint a kapott MnO és aktív O értékek által kiadott összeg egyezik-e az eredeti minta 20°C -on meghatározott MnO és O tartalmával.

/ Tiszta, jól deffiniált összetételű hauszmannit nem állott rendelkezésre, ezért a négy komponensű rendszer összetételének mennyiségi meghatározása csak pszilomelán és mesterséges mangánoxidok keverékeivel történt/.

Néhány hazai üledékes oxidos mangánérc termikus vizsgálata

A továbbiakban a vizsgálat tárgyát az képezte, hogy az egymással együtt jelenlevő mangánoxidok természetes formában, azaz egy heterogén érc komplexumban hogyan határozhatók meg egymással együtt, mászóval a mangánoxidok termikus sajátosságain alapuló mennyiségi meghatározás hogyan alkalmazható heterogén érc együttesek ásványos összetételének meghatározására.

Az előzőekben már említés történt arról, hogy hazai üledékes mangántelepeink oxidos ásványai között piroluzit, manganit és pszilomelán szerepel. Ezt a tényt a vizsgált ércmintáink megállapított összetételei igazolták, tehát a továbbiakban csak ezen három ásvány jelenlétével számolunk.

A jelenleg felvett összetételű rendszereket tekintve, -az előzőekben foglaltak alapján- az a helyzet, hogy a három komponens közül a pszilomelán 700°C alatt változatlan marad, még a másik két oxid jelenlétében is, a manganit 350°C körül csak víztartalmát adja le, egyébként Mn_2O_3 -ként 950°C -ig változatlan marad, csak egyedül a piroluzit bomlik el már 560°C körüli hőmérsékleten. Vagyis a három komponens közül levegőn hevítve 700°C alatti hőmérsékleten csak egy a változó: a piroluzit. Ez annyit jelent, hogy a MnO_2 - Mn_2O_3 - Mn_3O_4 rendszerek összetételének meghatározására Grasselly által javasolt módszer alkalmazható a jelen komponensekből álló rendszer ásványos összetételének meghatározására, felhasználva a hivatkozott cikkben közölt grafikus ábrázolásmódot.

A cikkben vázolt gondolatmenetn ill. grafikus ábrázoláson a következő változtatásokat kell eszközölni: a Mn_3O_4 helyett a rendszerben a pszilomelán szerepel, ezért a grafikonon meg kell változtatni az oxigén alapvonal helyzetét. A régi grafikonon a 100% Mn_3O_4 -nál az ordinátára felmért 6,99% ideális aktiv oxigén tartalom helyett a pszilomelán / az u.n. originál pszilomelán/ ideális 16,70% aktiv oxigén tartalom kerül. Ehhez az értékhez úgy jutunk, hogy a $H_4BaMnMn_8O_{20}$ képlet alapján számított MnO és O tartalmat 100%-ra számítjuk át./Az a az aktiv oxigént jelenti/.

A piroluzit, manganit, pszilomelán összetételű rendszerek ásványos összetételének meghatározási menete a következő:

- a./ Meghatározzuk a minták összes MnO és aktiv O tartalmát.
- b./ A mintákat $650-700^{\circ}C$ -on kiizzítjuk és ismét meghatározzuk a MnO és aktiv oxigén tartalmát. Az előbbi az izzítási veszteség ismeretében a minták már ismert eredeti MnO tartalmából is meghatározhatjuk.
- c./ Mind az eredeti, mind a kiizzított minták MnO és O tartalmát 100%-ra számítjuk át.
- d./ A 100%-ra történő átszámítás után az izzítás előtti és a kiizzított minta oxigén tartalmának különbsége adja meg az O%-ot, amely arányos a keverék piroluzit tartalmával./ MnO_2 /
- e./ A kapott értékeket ábrázoljuk a diagrammon, amelynek eredményeként a diagrammhoz tartozó koncentrációs háromszögön minden mintát egy-egy pont jellemez. Ez a pont jellemző az adott minta mangán-oxid komponenseinek arányára, tehát a pontok helyzete alapján különböző típusokat tudunk jól elhatárolni. A koncentrációs há-

romszögben ábrázolt pontok még nem az eredeti, vasas, agyagos szennyezéseket tartalmazó minták oxidos mangánásványainak valódi %-os mennyiségét adják meg.

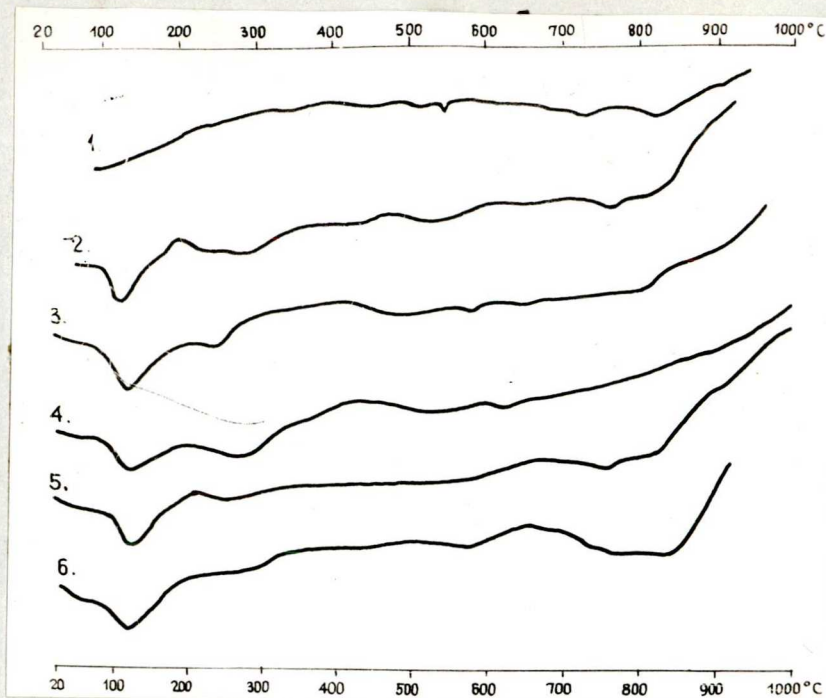
A fentiekben elmondottak alapján megvizsgáltunk néhány hazai ércmintát, amelyek főleg Eplényről és Urkutról származtak, de találunk közöttük Lábatlanról, Rudabányáról, Almagyarról származó mintát is. A minták gyűjteményünkben, mint szokásos, piro-luzit, pszilomelán, wad általánosító néven voltak megjelölve. A vonatkozó vizsgálatok eredményeit a 7.sz. táblázat foglalja össze. A táblázat 8. rovata tartalmazza a 11.sz. ábra háromszög diagramjára felvitt adatokat, amely adatokkal az egyes minták típusa jellemezhető. Végül a táblázat 9. rovata adja meg az eredeti minták legvalószínűbb összetételét, amikor is a "pszilomelán" alatt érthető az originál pszilomelán, kriptomelán vagy hollandit, illetve ezek elegye, minthogy a pszilomelánban általában ezek a főkomponensek. /7.sz. táblázatot lásd a 43. oldalon/.

Ugyancsak elvégeztük a 7.sz. táblázatban felsorolt /1-12/ minták DTA vizsgálatait is. A termikus görbéket a 9 és 10 sz. ábrák mutatják. /lásd 44. oldalon/.

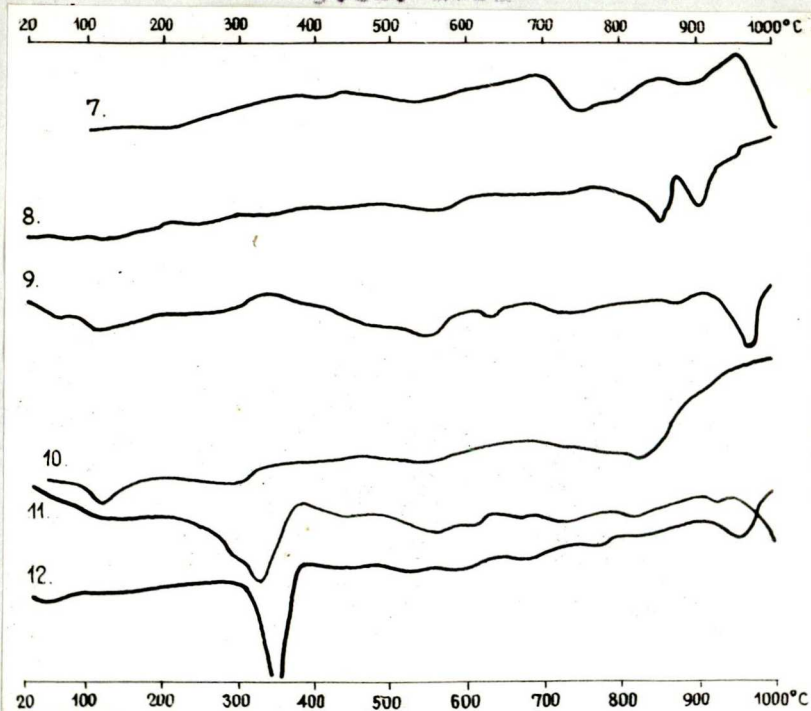
A 7.sz. táblázat 8. rovatában kiszámított összetételt a 11.sz. ábra koncentrációs háromszögén ábrázoltuk. A manganitos, piro-luzitos, pszilomelános típusok jól elkülöníthetők./lásd 44.oldal/

1	2	3	4	5				6	7	8				9		
Minta és lelőhelye	A minta sorszáma	DTA-görbe sorszáma	A minta eredeti MnO+O tartalma %-ban	A minta MnO és O tartalma 100 %-ra számítva				Δ0%	A minta MnO+O (100 %-ra számított) tartalmának megoszlása a molekulák között				Az eredeti minta ásványos összetétele súly százalékkal			
				25°C-on		700°C-ra hevítve			MnO ₂	Mn ₂ O ₃	H ₂ BoMnH ₂ O ₂₀	O % számított	Pirroluzit	Mangonit	Pszilomelán	
				MnO	O	MnO	O									
Pirroluzit Mád	1	2-1	42,02	83,22	16,78	89,23	10,77	-6,01	73	15	12	16,95	30,67	7,01	6,28	
Pirroluzit Eplény	2	2-2	53,30	83,00	17,00	87,25	12,75	-4,25	52	6	42	17,18	27,70	3,55	27,90	
Pirroluzit Eplény	3	2-3	33,42	83,21	16,79	86,58	13,42	-3,37	41	7	52	16,92	13,70	2,59	21,66	
Pirroluzit Almogyar	4	2-4	55,76	81,94	18,06	89,50	10,50	-7,56	92	—	8	18,26	51,29	—	5,56	
Pirroluzit Eplény	5	2-5	46,88	82,65	17,35	86,65	13,35	-4,00	47	2	51	17,36	21,56	1,01	29,16	
Pirroluzit Eplény	6	2-6	58,33	83,15	16,85	86,06	13,94	-2,91	35	3	62	17,09	20,41	1,95	45,09	
Pszilomelán Rudabánya	7	3-7	76,84	83,72	16,28	83,78	16,22	-0,06	1	4	95	16,44	0,76	3,42	91,01	
Pszilomelán Urkút	8	3-8	75,15	82,98	17,02	85,42	14,58	-2,44	29	—	71	17,18	21,79	—	66,52	
Pszilomelán Urkút	9	3-9	72,89	83,12	16,88	88,88	11,12	-5,76	69	11	20	17,15	50,29	8,92	18,16	
Pszilomelán Urkút	10	3-10	51,09	82,71	17,29	86,27	13,73	-3,65	42	1	57	17,29	21,45	0,56	36,31	
Pszilomelán Urkút	11	3-11	68,37	87,90	12,10	89,37	10,63	-1,47	17	75	8	12,05	11,62	57,10	6,80	
Pszilomelán Lábajlón	12	3-12	76,98	89,42	10,58	89,40	10,60	+0,02	—	94	6	10,53	—	80,56	5,74	
Pszilomelán kongréció héja Urkút	A	—	23,34	83,11	16,89	89,49	10,51	-6,38	77	12	11	17,21	17,97	3,12	3,19	
Pszilomelán kongréció magja Urkút	B	—	37,49	83,30	16,70	85,20	14,80	-1,90	23	6	71	16,68	8,62	2,49	33,18	
Wood barnós réteg Urkút	C	—	39,23	85,01	14,99	89,85	10,15	-4,84	59	40	1	15,07	23,14	17,47	0,48	
Wood kékes-fekete réteg Urkút	D	—	53,82	85,99	14,01	89,91	10,09	-3,92	47	53	—	14,02	25,92	31,76	—	

7. sz. táblázat.

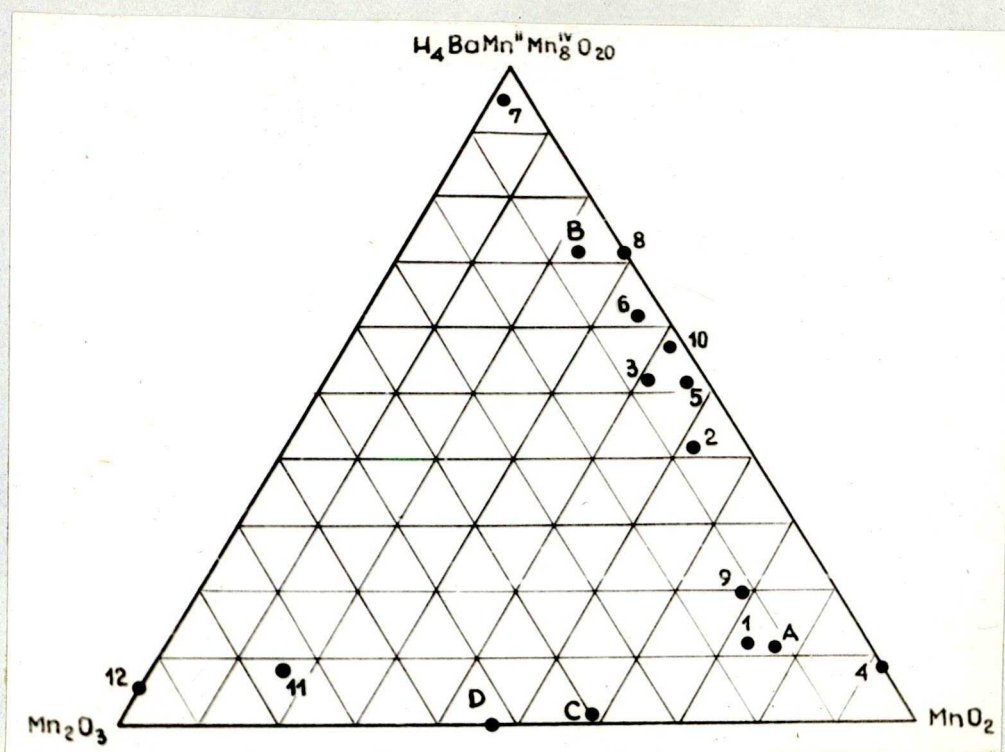


9.sz. ábra



10.sz. ábra

Üledékes oxidos mangánércék termikus görbéi
/jelöléseket lásd a 7.sz. táblázatban/



11.sz. ábra

A vizsgált minták 100%-ra átszámított MnO+O tartalmának megoszlása a MnO_2 - Mn_2O_3 - $\text{H}_4\text{BaMn}_8\text{O}_{20}$ molekulák között.

Az ábrázolásmód és a termikus vizsgálatok értelmezése

Említettük, hogy a koncentrációs háromszögben ábrázolt pontok jellemzik a különböző mintákat, de még nem adják meg a valódi %-os ásványos összetételt.

A valódi ásványos összetétel megállapításához szolgáljon példának a 7.sz. táblázatban, valamint a 11. sz. ábrán 5-tel jelzett ep-lényi, piroluzitnak jelölt minta valódi ásványos összetételének megállapítása:

Az eredeti minta $\text{MnO} + \text{O}$ tartalma: 45,88%

A mért MnO és O tartalom 100%-ra átszámítva MnO 82,65%
 O 17,35

700°C-on történt izbitás után a MnO és O MnO 86,65%
 tartalom 100%-ra átszámítva O 13,35

a ΔO tehát: -4,00

A kapott értékeket /17,35% és 4,00%/ ábrázolva, a koncentrációs háromszögben kapott pont helyéből az adódik ki, hogy a minta 100%-ra számított összes MnO és aktiv O tartalma hogyan oszlik meg a három komponens között.

MnO_2	molekulára	47%
Mn_2O_3	"	2%
$\text{H}_4\text{BaMnMn}_8\text{O}_{20}$	"	51%

Az eredeti mintában azonban MnO és O összesen 45,88%-ot képvisel, a maradék kvarcos, agyagos, vasas szennyezés. Tehát az előbb 100%-ra számított adatokat erre az értékre kell redukálnunk. Eredményként kapjuk, hogy a minta tényleges MnO és O tartalma hogyan oszlik meg a három említett molekula között. Az adódik ki, hogy:

MnO_2	21,56%
Mn_2O_3	0,91%
$\text{H}_4\text{BaMnMn}_8\text{O}_{20}$	23,39%

Ezt követőleg számíthatjuk ki végül is a legvalószínűbb ásványos összetételt a következők figyelembevételével:

a./ a MnO_2 -ra kapott érték egyben megfelel a piroluzit mennyiségének is.

b./ A Mn_2O_3 -ra kapott érték azonban már nem adja meg közvetlenül

a manganit %-os mennyiségét, mivel a manganit $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ összetételű. A manganit Mn_2O_3 és H_2O arányát számításba véve kiadódik, hogy a kapott értékeket meg kell szoroznunk 0,1138-cal, a kapott szorzatot hozzáadjuk a Mn_2O_3 értékéhez és így módon megkapjuk a minta %-os manganit tartalmát.

c./ A $\text{H}_4\text{BaMnMn}_8\text{O}_{20}$ összetételből is eredetileg csak annak MnO és O tartalma lett figyelembe véve. A többi alkotórészt is figyelembevéve kiadódik, hogy a kapott értéket 0,2470-nel kell megszorozni és az eredeti értéket ezzel az értékkel megnövelni. Ekkor megkapjuk, hogy az eredeti anyagban mennyi a pszilomelán.

A felvett példa esetében a megfelelő számításokat elvégezve, végső összegezésként kiadódik, hogy az eplényi piroluzitos érc, amelynek MnO tartalma 37,92%, aktív O tartalma 7,96%, valójában 21,56% piroluzitot, 1,01% manganitot, 29,16% pszilomelánt tartalmaz. Ha a felsorolt ásványok fenti módon megállapított mennyiségét és ideális aktív O -át figyelembevéve kiszámítjuk az érc aktív O -át, 7,95% adódik ki, ami teljesen egyezik a ténylegesen mért értékkel.

A számításnak ez a módja piroluzit és manganit esetében kétségtelenül helyes. Az oxidációs fok szempontjából nézve ugyanis a kérdést, akár piroluzitról, MnO_2 vagy esetleg ramsdellitől $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ illetve manganitról $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vagy esetleg bixbytől $\text{Mn,Fe}_2\text{O}_3$ van szó, az oxidációs fok, azaz az összes MnO

és aktív O aránya változatlan marad mindkét esetben. Legfeljebb az ásványos összetételre történő átszámításkor kell a fenti különbségeket figyelembe venni. Ezért vettük fel a koncentrációs háromszög egy-egy csucsára a MnO_2 ill. Mn_2O_3 molekulát. Ami viszont a háromszög harmadik csucsán a $\text{H}_4\text{BaMnMn}_8\text{O}_{20}$ molekula felvételét illeti, nem teljesen jogos ugyan, azonban azt kívántuk kifejezni, hogy az "originál pszilomelant" jellemző MnO és O értékekkel számoltunk.

Felvethető az is, hogy mennyiben jogos csak a fenti képlettel kifejezhető originál pszilomelannal számolni, amikor pl. a kriptomelán is mindig jelen van, sőt jelen lehet az utóbbival izomorf hollandit is. Ha a három ásványnál a képleteik alapján csak a MnO és O tartalmat vesszük figyelembe és azokat 100%-ra számítjuk át, kiadódik, hogy a kriptomelánnál és a hollanditnál az aktív O tartalom 16,2%, míg az "originál pszilomelánnál" 16,7%, azaz az oxidációs fokban lényeges eltérés nincsen. Így ha a mintáknak csak a MnO és O tartalmát 100%-ra számítva ábrázoljuk a diagrammon, a koncentrációs háromszögben kiadódó pont helye az ércminta típusát, a komponensek közötti arányt pontosan jellemezni fogja. A diagrammon lényeges eltérést nem jelent, tehát a típuson nem változtat lényegesen, hogy az "originál pszilomelán" összetételét, illetve annak MnO - O viszonyát vettük kiindulási alapul és nem voltunk külön tekintettel a hollandit vagy kriptomelán jelenlétére.

A DTA görbékét nem kívánjuk részleteiben tárgyalni, de megállapítjuk, hogy a legtöbb görbén hiányzik a Mn_3O_4 -dá történt átalakulást jelző csúcs. Elképzelhető, hogy agyagos szennyezést bőven tartal-

mazó mintákról lévén szó, a különböző agyagásványoknak 980-1000°C körül bekövetkező exoterm reakciója a felelős az említett endoterm csucok kieséséért. A vizsgálatok alapján két minta bizonyult manganitnak, mindkettő görbéjén / 11, 12 / élesen jelentkezik a 320-340°C közötti manganit vízleadásának endoterm csucsa. A vassal szennyezett mintákban is jelentkezik 300°C körül a göthitre jellemző endoterm csucs. Feltűnő, hogy a piroluzitra jellemző csucs alig észlelhető, ellaposodott még azon mintáknál is, amelyek piroluzitot relative nagyobb mennyiségben tartalmaznak. A pszilomelánra jellemző csucok több görbén felismerhetők, azonban általánosságban úgy tűnik, hogy a különböző mangánoxidok mellett tekintélyes mennyiségben agyagos-vasas szennyezéseket is tartalmazó üledékes mangánércok mangánoxid komponenseinek azonosítása csupán DTA vizsgálatok alapján meglehetősen problematikus, miután az egymás mellett, a hevítés során lejátszódó reakciókat jelentő csucok egymást elfedik, eltéríthetik, vagy éppen kompenzálhatják. Ellenben ha a fentiekben javasolt módon meghatározzuk a legvalószínűbbnek tartható ásványos összetételt, már könnyebbé válhat a termikus görbéknek legalább kvalitatív értelmezése, igaz, hogy még így sem minden esetben.

A vizsgálatok alapján az egyes minták összetételét jelző pontoknak a koncentrációs háromszögben való megoszlása szerint a minta jellege pontosan körülhatárolható, akár alacsony százalékos mintáról, akár mangánoxidokban gazdag mintáról, akár kristályos vagy földes megjelenésű mintáról legyen szó. Így pl. megállapítható volt egy urkúti, wad-nak tartott mintáról, amelynek vékonyabb barnás és vastagabb kékes-fekete rétegeit külön-külön vizsgáltuk, hogy nem más, mint piroluzit és manganit elegye. /6, D/.



Ugyancsak vizsgáltuk külön-külön egy Urkutról származó gömbös-héjas pszilomelán gumó kérgét és belsejét. A kéregben uralkodik a piroluzit /17,97%/ mellette kevés manganit /3,12%/ és pszilomelán /3,19%/ szerepel, míg a belsejében uralkodik a pszilomelán /33,18%/ mellette kevés piroluzit /8,62%/ és még kevesebb manganit /2,49%/ van jelen./A,B/.

A lábatlani előfordulás anyagáról minden kétséget kizáróan megállapítható volt, hogy uralkodólag manganit építi fel /80,56%/ kevés pszilomelánnal /5,74%/.

Az üledékes oxidos mangánérccek oxidációs fokáról.

Az ásványos összetétel meghatározása során az üledékes oxidos mangánérctelepeken belül bizonyos ásvány-típusokat határolhatunk el. Felvethető, hogy egyszerűbben jellemezhetők lennének ezek az érc típusok egyszerűen az oxidációs fok megadásával, a MnO/O aránnyal. Annál is inkább jogosnak tűnik ez a felvetés, mert egyrészt más elemeknél pl. a vasnál a ferro/ferri aránylat-tal megadható az oxidációs fok, másrészt az üledékes oxidos mangánérctelepekben szereplő ásványok oxidációs fokában /piroluzit, pszilomelán, manganit, esetleg hauszmannit/ MnO/O arányában lényeges különbségek vannak. Feltételezhető lenne, hogy a heterogén ércminta MnO/O arányát összehasonlítva a tiszta, homogén illetve ideális összetételű ásványok MnO/O arányával, mindjárt megközelítő képet kapnánk az ércminta ásványos összetételéről. Azonban mangánoxidok heterogén érc komplexuma esetében, ahol egymás mellett négy, de legalább három oxidos mangánásvány jelenlétével kell számolnunk, a MnO/O arány nem lehet az összetételre egyértelműen jellemző, mert ugyanazon MnO/O arány a je-

lenlevő komponensek többféle %-os mennyiségét teszi lehetővé, több, különböző összetételű rendszernek is megfelelhet.

Minta és lelőhelye	A minta eredeti MnO+O tartalma %-ban	20°C A minta 100 %-ra számított MnO+O tartalma		MnO/O arány az előző adatok alapján	Az eredeti minta számított ásványos összetétele súlyszázalékban		
		MnO	O		Piroluzit	Manganit	Pszilomelán
Piroluzit Mád	42,02	83,22	16,78	4,96	30,67	7,01	6,28
Piroluzit Eplény	53,30	83,00	17,00	4,88	27,70	3,55	27,90
Piroluzit Eplény	33,42	83,21	16,79	4,95	13,70	2,59	21,66
Piroluzit Almagyar	55,76	81,94	18,06	4,54	51,29	—	5,56
Piroluzit Eplény	45,88	82,65	17,35	4,76	21,56	1,01	29,16
Piroluzit Eplény	58,33	83,15	16,85	4,93	20,41	1,95	45,09
Pszilomelán Rudabánya	76,84	83,72	16,28	5,14	0,76	3,42	91,01
Pszilomelán Urkút	75,15	82,98	17,02	4,87	21,79	—	66,52
Pszilomelán Urkút	72,89	83,12	16,88	4,92	50,29	8,92	18,16
Pszilomelán Urkút	51,09	82,71	17,29	4,78	21,45	0,56	36,31
Pszilomelán Urkút	68,37	87,90	12,10	7,26	11,62	57,10	6,80
Pszilomelán Lábod	76,98	89,42	10,58	8,45	—	80,56	5,74
Pszilomelán kongrécio héjja Urkút	23,34	83,11	16,89	4,92	17,97	3,12	3,19
Pszilomelán kongrécio magja Urkút	37,49	83,30	16,70	4,99	8,62	2,49	33,18
Waad barnás réteg Urkút	39,23	85,01	14,99	5,67	23,14	17,47	0,48
Waad kékes-fekete réteg Urkút	53,82	85,99	14,01	6,94	25,92	31,76	—
MnO ₂		81,60	18,40	4,13			
Mn ₂ O ₃		89,87	10,13	8,87			
H ₄ BaMnMn ₈ O ₂₀		83,31	16,69	4,87			
Mn ₃ O ₄		93,01	6,99	13,30			

8.sz. táblázat

A 8.sz. táblázatban néhány magyarországi üledékes mangánérc adatait foglaltuk össze, amelyeknek az előzőekben vázolt módon az ásványos összetételét pontosan meghatároztuk. Az eredeti minta 100%-ra számított MnO és aktív O tartalma alapján mindegyikhez megadtuk a MnO/O arányt, végül pedig a pontosan meghatározott

ásványos összetételt. Összehasonlításképpen közöltük a tiszta, ideális MnO_2 , Mn_2O_3 , $H_4BaMnMn_8O_{20}$, Mn_3O_4 megfelelő adatait.

A táblázatból láthatjuk, hogy több olyan mintát találunk, amelyeknek MnO/O aránya egészen közel áll egymáshoz. Pl. az 1. és 3. sz. mintáké, amelyek eredetileg gyűjteményünkben mint piroluzit voltak elkönyvelve, MnO/O arány 4,96 ill. 4,95, tehát közel azonos. Ásványos összetételük 30,67% piroluzit, 7,01% manganit, 6,28% pszilomelán, ill. 13,70% piroluzit, 2,59% manganit és 21,66% pszilomelán. Tehát az első esetben egy túlnyomóan piroluzit tartalmu ásvánnyal, míg a második esetben nagyobbrészt pszilomelán tartalmu ásvánnyal állunk szemben.

A táblázat többi adatai is megerősítik azt a tényt, hogy mangánoxidok esetében egy heterogén érckomplexum jellemzésére az oxidációs fok, a MnO/O arány nem elegendő. Az ércegyüttes ásványos összetételének eldöntésére nem csupán az oxidációs fok, hanem elsősorban az oxidációs fokban a hőmérséklet hatására beállott változás a döntő. Az érckomplexumot bizonyos szempontból jellemezheti az oxidációs fok /pl. minél oxidáltabb ásvány szerepel benne, ill. minél nagyobb az oxidáltabb foku ásvány mennyisége stb./ de nem jellemző az összetételre.

Kísérleti rész

1./ A vizsgálatokhoz használt oxidok előállítása

a./ MnO_2 előállítása

Manganoklorid tömény salétromsavas oldatához forrás közben kis részletekben óvatosan, szilárd káliumklorátot adagolunk. A MnO_2 hamarosan leválik. Ha a csapadék leülepedett, az oldat tisztájából keveset kivesszünk és ha salétromsav és kevés káliumklorát hozzáadására még csapadék válik le, folytatjuk az oldat forralását és a káliumklorát adagolását. A művelet közben az oldatot állandóan keverni kell. Ha a leválás már teljes volt, a csapadék leülepedése után az oldat tisztáját leöntjük és a csapadékot vízzel néhányszor dekantáljuk, majd a csapadékot szűrőre visszük és vízzel semleges reakcióig mossuk, majd 100°C -on megszárítjuk. Az így leválasztott csapadék kristályos, durván szemcsés.

b./ Mn_2O_3 előállítása

Előállításához manganokarbonátból indulunk ki. Manganoklorid hig, vizes oldatához forrás közben ammóniumkarbonát oldatot adagolunk, míg a leválás teljes lesz, majd huzamosabb ideig vízfürdőn állni hagyjuk. Leszűrjük és a csapadékot klorid reakció eltűnéséig vízzel mossuk. Az így előállított, kimosott, halvány rózsaszínű csapadékot forró vízben szuszpendáljuk és a forró oldathoz kis részletekben addig adagolunk telített oxálsav oldatot, míg csak pezsgést érzékelünk. Az oldatnak az oxálsav adagolása után ill. az adagolás befejezésekor erősen savasnak kell lennie.

A gyorsan ülepedő, durván szemcsés, kristályos $\text{MnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ összetételű csapadékot leszűrjük és vízzel a mosó folyadék semleges kémhatásának eléréséig mossuk, majd 100°C -on megszárítjuk. Az így nyert manganooxalátot platinatélba tesszük és állandó kevergetés közben, közvetlen lángon lassan és óvatosan hevíteni kezdjük. A hevítés során erőteljes gázfejlődés észlelhető, majd ennek csökkenésével az anyag először a felszínen, majd teljes egészében barnulni kezd, végül a gázfejlődés megszűnik és az egész, eddig könnyen mozgó anyag összetömrül és enyhén izzik. Lehűlni hagyjuk, porcellántálba tesszük és elektromos kemencében néhány órán át 700°C -on hevítjük.

c./ Mn_3O_4 előállítása

Ugyancsak az előbbiek szerint készített manganooxalátból indulunk ki. Rendkívül lassan lepörköljük, mint előbb, majd porcellántálba téve elektromos kemencében $1050-1100^\circ\text{C}$ -on 3-4 órán át izzítjuk.

2./ A MnO és aktív O meghatározása

A tiszta anyagoknál meghatároztuk a MnO tartalmat mind gravimetrikan, mind pedig térfogatosan. A tiszta, ismert MnO tartalmu alapanyagokból készítettük el a mesterséges, a táblázatokban szereplő arányú keverékeket, a 25, 50, 75% súlyszázaléket jelent/, pontos beméréssel és gondoskodtunk a keverékek megfelelő homogenizálásáról. Így a mesterséges keverékek MnO tartalmát komponenseik MnO tartalma alapján számítottuk ki. Az aktív O tartalmat mind a tiszta anyagoknál, mind a keverékeknél, a kiindulási anyagoknál éppen úgy, mint minden egyes hőkezelt mintánál,

az oxalátos módszerrel határoztuk meg. A táblázatokban az eredményeket minden egyes esetben 100%-ra átszámítva adjuk meg. Ilymódon biztosítjuk a közvetlen összehasonlítás lehetőségét.

3./ A minták hőkezelése

Mind a tiszta anyagoknak, mind a keverékeknek 0,3 g körüli, pontosan bemért mennyiségét 460, 560, 670, 780, 880, 980 és 1050°C hőmérsékleten három órán át izzitottuk elektromos kemencében. Egy-egy hőmérsékleten valamennyi minta izzitása egyszerre történt meg. A fenti hőmérsékleti értékek megválasztásánál az volt a szempont, hogy a MnO_2 560°C felett alakul át Mn_2O_3 -dá, ez viszont 950°C-ig stabilis. Miután olyan területen is akartunk méréseket végezni, ahol feltételezhetőleg az egyes oxidációs fokok közötti átalakulás már teljesnek mondható, valamint az oxidációs fokban bekövetkezett változást a 100°C-onként növekvő hőmérséklet függvényében kívántuk vizsgálni, adódtak ki a fenti hőmérsékleti értékek. Vizsgálatokat végeztünk 1/2, 1, 2, 3, 4 és 5 órán át hevített anyagokkal. Az eredmények azt mutatták, hogy az sőt hőfokon lejátszódott változás már három órás izzitás után teljesnek volt tekinthető, miután a három ill. öt órán át hevített anyagok aktív oxigén tartalmában csak mérésihibából származó különbségek mutatkoztak. Mértük az izzitott mintánál a beállott $\pm$ súlyváltozást is.

4./ Számítások

Amint a kísérleti körülmények leírásában 2./ alatt közöltük, a MnO és aktív O tartalmat a táblázatokban minden egyes mintánál 100%-ra átszámítva adtuk meg, majd ebből számoltunk át a Mn és O

értékekre. Tekintve, hogy kiindulási anyagaink előállításánál analitikai tisztaságu anyagokból indultunk ki, a mintákban a MnO és O tartalom kivül legfeljebb víztartalomról lehet szó. Az összetételnek 100%-ra történő átszámítására két lehetőség nyílik.

Az egyik számítási mód alapja az a megfontolás, hogy mivel 450°C hőmérsékleten /legalacsonyabb vizsgálati hőmérséklet/ víztartalommal már nem kell számolnunk, jogosult a hőkezelt mintáknál mért aktív O tartalmat 100%-ra kiegészíteni és ezt a kiegészítést azonosítani a MnO tartalommal.

A másik átszámítási mód alapját a hőkezeletlen minta MnO és O tartalma, valamint az adott hőmérsékleten történt hevítés után mért súlyváltozás szolgáltatja. A hevítés során csak az oxigén effektív mennyisége változik, ellenben a MnO effektív mennyisége a mintában izzítás után is ugyanaz marad, csak a %-os arány változik. Így a súlyváltozás figyelembevételével az eredeti keverék MnO és O tartalma alapján számítjuk ki az izzított minta MnO tartalmát, az aktív O tartalmat pedig közvetlenül meghatározzuk.

Mindekét módon számított értékek a hibahatáron belül megegyeztek, amint azt a 9.sz. táblázat /lásd 57. oldal/ is mutatja.

A 2.sz. táblázatban szerepel a vizsgált minták összetétele az egyes hőfokokon MnO és $\text{O}\%$ -ban kifejezve. A $\text{Mn}:\text{O}$ arány megállapításához ezeket az értékeket átszámoltuk Mn és $\text{O}\%$ -ra, majd ezekből az értékekből határoztuk meg számítás útján az atom mangánra eső O atom mennyiségét. Ha az aktív oxigén oxalátos eljárással történő meghatározásának pontosságát $\pm 0,20\%$ -nak vesszük, úgy a

Mintak \ °C					20°	460°		560°		670°		780°		880°		980°		1050°		
						a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
MnO ₂					MnO	81,86	89,17	89,15	89,55	89,75	89,72	89,74	89,94	89,94	89,85	89,85	90,43	90,49	92,74	92,95
					O	18,14	10,83	10,85	10,45	10,25	10,28	10,26	10,06	10,06	10,15	10,15	9,57	9,51	7,26	7,05
Mn ₂ O ₃					MnO	89,80	89,80	—	89,80	—	89,80	—	89,80	—	89,88	89,97	92,47	92,49	92,97	92,97
					O	10,20	10,20	—	10,20	—	10,20	—	10,20	—	10,12	10,03	7,53	7,51	7,03	7,03
Mn ₃ O ₄					MnO	92,94					92,87	—			92,97	—			92,94	—
					O	7,06							7,13	—			7,03	—		
I	MnO ₂ + Mn ₂ O ₃	1	25% + 75%	MnO	87,79	89,59	89,56	89,54	89,52	89,72	89,68	89,91	89,86	89,89	89,84	92,06	92,13	93,08	93,04	
				O	12,21	10,41	10,44	10,46	10,48	10,28	10,32	10,09	10,14	10,11	10,16	7,94	7,87	6,92	6,96	
		2	50% + 50%	MnO	85,95	89,67	89,65	89,57	89,54	89,99	89,93	89,92	89,88	89,87	89,83	91,67	91,70	92,86	92,95	
				O	14,05	10,33	10,35	10,43	10,46	10,01	10,07	10,08	10,12	10,13	10,17	8,33	8,30	7,14	7,05	
		3	75% + 25%	MnO	83,75	89,38	89,37	89,54	89,52	89,69	89,68	89,86	89,82	89,75	89,73	90,78	90,80	92,78	92,75	
				O	16,25	10,62	10,63	10,46	10,48	10,31	10,32	10,14	10,18	10,25	10,27	9,22	9,20	7,22	7,25	
II	MnO ₂ + Mn ₃ O ₄	1	25% + 75%	MnO	89,97	90,56	90,34	90,05	89,85	89,77	89,60	89,63	89,46	90,01	90,16	92,16	92,26	92,98	92,94	
				O	10,03	9,44	9,66	9,95	10,15	10,23	10,40	10,37	10,54	9,99	9,84	7,84	7,74	7,02	7,16	
		2	50% + 50%	MnO	87,33	90,21	90,16	89,89	89,82	89,97	89,79	89,88	89,80	89,87	89,79	92,18	92,19	92,99	92,95	
				O	12,67	9,79	9,74	10,11	10,18	10,13	10,21	10,12	10,20	10,13	10,21	7,82	7,81	7,01	7,05	
		3	75% + 25%	MnO	84,46	89,48	89,48	89,72	89,67	89,87	89,82	89,89	89,83	89,77	89,71	92,72	92,70	92,90	92,88	
				O	15,54	10,52	10,52	10,28	10,33	10,13	10,18	10,11	10,17	10,23	10,29	7,28	7,30	7,10	7,12	
III	Mn ₂ O ₃ + Mn ₃ O ₄	1	25% + 75%	MnO	92,04	91,23	91,24	89,88	89,82	89,49	89,44	89,86	89,79	90,04	89,93	92,81	92,76	92,83	92,79	
				O	7,96	8,77	8,76	10,12	10,16	10,51	10,56	10,14	10,21	9,96	10,07	7,19	7,24	7,17	7,21	
		2	50% + 50%	MnO	91,29	90,41	90,35	89,83	89,77	89,66	89,60	89,82	89,74	89,99	89,91	92,73	92,70	93,08	93,03	
				O	8,71	9,59	9,65	10,17	10,23	10,34	10,40	10,16	10,26	10,01	10,09	7,27	7,30	6,92	6,97	
		3	75% + 25%	MnO	90,45	89,61	89,60	89,76	89,71	89,58	89,54	89,86	89,80	89,62	89,58	92,42	92,42	92,93	92,90	
				O	9,55	10,39	10,40	10,24	10,29	10,42	10,46	10,14	10,20	10,38	10,42	7,58	7,58	7,07	7,10	
IV	MnO ₂ + Mn ₂ O ₃ + Mn ₃ O ₄	1	20% 30% 50%	MnO	89,63	90,01	89,96	89,89	89,82	90,14	90,03	89,91	89,83	90,05	89,97	92,78	92,74	92,98	92,94	
				O	10,37	9,99	10,04	10,11	10,18	9,86	9,97	10,09	10,17	9,95	10,03	7,22	7,26	7,02	7,06	
		2	50% 30% 20%	MnO	86,32	89,26	89,28	89,82	89,77	89,99	89,92	89,84	89,80	89,92	89,86	92,72	92,70	92,95	92,93	
				O	13,68	10,74	10,72	10,18	10,23	10,01	10,08	10,16	10,20	10,08	10,14	7,28	7,30	7,05	7,07	
		3	40% 20% 40%	MnO	87,74	89,66	89,63	89,89	89,81	89,89	89,82	89,91	89,84	89,87	89,78	92,62	92,60	92,95	92,94	
				O	12,26	10,34	10,37	10,11	10,19	10,11	10,18	10,09	10,16	10,15	10,22	7,38	7,40	7,05	7,06	

következő pontosság adódik ki az aktív oxigén meghatározását soronkövető számításoknál: legyen a Mn_2O_3 aktív O tartalma ideális esetben 10,14%. Az előbbi pontosságot véve, az összetétel lehet tehát

a		K		b	
MnO	89,66%	MnO	89,86%	MnO	90,06%
O	10,34	O	10,14 $\pm 0,2\%$	O	9,94

A Mn:O arány kiszámításánál ezeket az értékeket Mn és O-re számoljuk

a_1		K_1		b_1	
Mn	69,43%	Mn	69,58%	Mn	69,73%
O	30,57%	O	30,42 $\pm 0,15\%$	O	30,27
$MnO_{1,511}$		$MnO_{1,500 \pm 0,011}$		$MnO_{1,489}$	

Az oxidos mangánásványok összetételének mennyiségi meghatározása ugyanazon elvű megfontolást és módszert igényel, mint a mesterséges mangánoxidot tartalmazó rendszerek összetételének meghatározása, tehát azonos hibalehetőségek következtében a hibahatárok is azonosnak vehetők.

Tekintettel arra, hogy az ásványos összetétel meghatározásának módszere az oxidációs foknak a hőmérséklet hatására beállott változást veszi figyelembe, -ennek meghatározását pedig idegen anyagok nem befolyásolják, - jól alkalmazható olyan minták esetében is, ahol a mangánoxidos komponensek viszonylag kis %-os mennyiségben szerepelnek, kvarc, vasas, agyagos, vagy egyéb szennyezések mellett.

Összefoglalás

Az üledékes ciklus, valamint a metamorfózis során létrejött mangánérctelepek keletkezésének behatóbb értelmezésénél feltétlenül szükség van a heterogén ércegyüttes pontos ásványos összetételének ismeretére. Az egyes komponensek ércegyüttesbeli arányának meghatározása, valamint az oxidációs fok ismerete részben alapját képezhetné további geokémiai megfontolásoknak, részben lehetővé tenné, hogy a sokszor általánosítva "piroluzit"-nak vagy "pszilomelánnak" tartott éremintákat pontosan definiáljuk.

Az ásványos összetétel meghatározására heterogén mangánérccek esetében önmagában nem elegendő sem a kémiai elemzés, sem az oxidációs fok megadása, sem az éremikroszkópiai vizsgálat, sem sem a DTA vizsgálatok során nyert görbék kiértékelése.

A cél elérésére a különböző mangánoxidok termikus sajátságait vizsgáltuk. A vizsgálatokat először -a zavaró hatások kiküszöbölése végett- jól definiált, képletüknek megfelelő mesterséges mangánoxidokkal ill. ismert arányú keverékeikkel végeztük.

A mesterséges mangánoxidokkal végzett vizsgálatok eredményei:
A különböző oxidációs fokú, tiszta, mesterségesen előállított mangánoxidok / MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 ; / termikus viselkedése önmagukban az irodalmi adatok alapján vártnak megfelelő volt.

Vizsgáltuk a fent említett tiszta oxidok két-két, ill. mindhárom komponenst tartalmazó keverékeinek termikus sajátosságait is.

A keverékek hőkezelése minden egyes adott hőfokon, szabad levegőn, 3 órán át tartó hevítésben állott. A hőkezelés után meghatározást nyert minden egyes minta MnO és aktív O tartalma. Az eredményeket 100%-ra számoltuk át. A mintáknál a kiindulási, hőkezelés nélküli keverék MnO és aktív O tartalmához viszonyítva a -a hevítés során bekövetkezett változás figyelembevételével- követhető volt az oxidációs fokban beállott változás.

A tiszta komponensekhez hasonlóan, az elméletileg várt módon viselkedtek a $MnO_2 - Mn_2O_3$ tartalmu keverékek is.

Ezzel szemben a Mn_3O_4 -ot tartalmazó keverékek $-MnO_2$ és/vagy Mn_2O_3 jelenlétében- aktív oxigén tartalmának változása azt mutatta, hogy a hevítés során a Mn_3O_4 oxidálódik.

Az említett két magasabb értékű oxid jelenlétében a Mn_3O_4 $400^\circ C$ körüli hőmérsékleten oxigént vesz fel és összetétele fokozatosan eltolódik a Mn_2O_3 összetétele felé. Ez az átalakulás $600^\circ C$ -on teljesnek mondható, majd $940^\circ C$ felett ismét Mn_3O_4 -dá alakul. $560-880^\circ C$ hőmérsékleti határok között valamennyi vizsgált keverék, függetlenül eredeti összetételétől, homogén egyfázisú rendszerre alakul át, mint ezt a kémiai és röntgenvizsgálatok egybehangzó eredményeinek igazolják.

A Mn_3O_4 az oxidációjához szükséges oxigént a levegőből veszi fel. Az átalakulás csekélyebb mennyiségű MnO_2 és/vagy Mn_2O_3 jelenlétében is lejátszódik.

Azonos hőfokon a Mn_3O_4 átalakulása annál lassabban megy végbe,

minél nagyobb mennyiségben van jelen a két magasabbértékű oxid mellett.

A mesterséges mangánoxidokkal végzett termikus vizsgálatok alapján Grasselly egy módszert dolgozott ki, MnO_2 - Mn_2O_3 - Mn_3O_4 rendszerek összetételének meghatározására. Amennyiben a módszert természetes mangánoxidok ásványos összetételének meghatározására ki kívánjuk terjeszteni, ismernünk kell az egymásmellett előfordulható ásványok termikus sajátságait illetve a hőmérséklet emelésével egymásra gyakorolt hatását.

Oxidos mangánásványok termikus sajátságainak vizsgálata

Üledékes, oxidos mangántelepek esetében piroluzit, manganit, pszilomelán és esetleg hauszmannit jelenlétével számolhatunk. Ezen ásványok termikus sajátságainak vizsgálata azt mutatta, hogy a Grasselly által kidolgozott és módosított eljárás alkalmazható heterogén oxidos mangánércgyűttes ásványos összetételének meghatározására.

MnO_2 - Mn_2O_3 - Mn_3O_4 - $\text{H}_4\text{BaMnMn}_8\text{O}_{20}$ rendszerek összetételének meghatározása

A négy komponensű rendszer összetételét is meghatározhatjuk Grasselly módszerével, amennyiben két komponens MnO_2 és Mn_3O_4 mennyiségét a megfelelő változókból közvetlenül kiszámítjuk, az erre a két komponensre eső MnO és O tartalmat az eredeti minta MnO és O tartalmából levonjuk, a fennmaradó MnO és O értéket 100%-ra átszámolva két komponensű Mn_2O_3 , $\text{H}_4\text{BaMnMn}_8\text{O}_{20}$ diagrammon ábrázoljuk, a kapott eredményt az eredeti %-ra visszaszámoljuk.

Hazai, üledékes oxidos mangánérccek ásványos összetételének meghatározása

Hazai üledékes oxidos mangánérctelepeinken belül manganit, piroluzit és pszilomelán jelenlétével kell számolnunk.

A három komponensű rendszer ásványos összetételének meghatározása Grasselly módszerével történik, azzal a módosítással, hogy a nála eredetileg Mn_3O_4 komponens helyett esetünkben a pszilomelánt kell figyelembe venni, tehát a grafikonokon a Mn_3O_4 adatai helyébe a pszilomelán megfelelő adatait kell felvennünk. Az eredményt koncentrációs háromszögen olvashatjuk le, ahol a háromszög egy-egy csúcsa 100% MnO_2 -, ill. Mn_2O_3 -, ill.

$H_4BaMnK_3O_{20}$ molekulát jelent. A koncentrációs háromszögen minden mintát egy-egy pont jellemez. Ez a pont jellemző a minta mangánoxid komponenseinek arányára.

Tekintettel arra, hogy a módszer az oxidációs foknak a hőmérséklet hatására beállott változását veszi figyelembe, -ennek meghatározását pedig idegen anyagok nem zavarják-, jól alkalmazható olyan minták esetében is, ahol a mangánoxidos komponensek viszonylag kis mennyiségben szerepelnek egyéb kielő "szennyezések" mellett.

Heterogén mangánérckomplexum esetében az oxidációs fok -ellentétben más elemek analógiájával- nem jellemző az ásványos összetételre, mert a MnO/O arány többféle megoszlást tesz lehetővé az egyes ásványok között. Az ércegyüttes ásványos összetételének pontos eldöntésére nem annyira az oxidációs fok, mint inkább az oxidációs fokban a hőmérséklet hatására beállott változás a döntő.

Irodalom

1. Caillere, S and Kraut, F.: Comportement thermique de quelques minéraux manganésifères. Compt.Rend.Acad.Sci.Paris, 1954, vol. 239. pp.286-287.
2. Doelter, C.: Handbuch der Mineralchemie. Dresden und Leipzig Verlag von T. Steinkopf 1912.
3. Dubois, P.: Hydrate et variétés allotropiques du sesquioxyde de manganese. Compt.Rend. 199. 1416-1418.
4. Dubois, P.: Sur la décomposition de l'acide permanganique et du bioxyde de manganese. Compt.Rend. 200. 1935. 1107-1110.
5. Földvári-Vogl, M. Koblencz, V.: Sur les possibilités de l'analyse thermique différentielle des minéraux de manganese. Acta Geologica Acad.Sci. Hungaricae Tom.IV. Fasc.1. 1956. 85-93.
6. Földvári-Vogl, M. Koblencz, V.: Differential Thermal Analysis of Artificial Manganese Compounds. Acta Min. Petr. Tom.IX. 1956. pp. 7-14.
7. Grasselly, Gy.: The Determination of the Composition of the MnO_2 - Mn_2O_3 - Mn_3O_4 systems. Acta Min.Petr. Univ.Szegediensis, Tom.VIII.1955. 13-26.
8. Grasselly, Gy.: Remarks on the Determination of the Composition of the MnO_2 - Mn_2O_3 - Mn_3O_4 systems. Acta Min.Petr. Univ. Szegediensis, 1956. Tom.IX. 15-32.
9. Grasselly, Gy. - Klivényi, É.: Concerning the Thermal Properties of the Manganese Oxides of Higher Valencies. Acta Min. Petr, Univ. Szegediensis, 1956. Tom.IX. pp.15-32.

10. Grasselly, Gy. - Klivényi, É.: On the Stabilita of the Mn_3O_4 .
Acta Min.Petr. Univ. Szegediensis, 1956. Tom.IX.33-40.
11. Grasselly, Gy. - Klivényi, É.: Method for the Determination of the
Mineral Composition of Sedimentary Manganese Oxide
Ores on the Basis of their Thermal Properties.
Acta Min.Petr. Univ. Szegediensis Tom.X.1957.33-47.
12. Koch, S. and Grasselly, Gy.: The Manganese Ore Mineral Occurences
of Hungary. Acta Min.Petr. Univ. Szegediensis Tom.V.1951.
13. Kulp, J.L. and Perfetti, J.N.: Thermal Study of some manganese
Oxide Minerals. Min.Mag. 1950. No.210. pp.239-252.
14. Le Blanc, M. - Wanner, G.: Beitrag zur Kenntnis der Manganoxysde.
Z. für phys.Chem.A. 168.1933.59-78.
15. Mason, B.: Mineralogical aspects of the System $FeO-Fe_2O_3-MnO-Mn_2O_3$.
Acad. Dissertation, 1943. Stockholm.
16. Pavlovitch, St.: Action de la chaleur sur quelques oxydes de
manganese naturels. Comp.Rend. 200.1935.71-73.
17. Ramdohr, P.: Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin, 1950.
Akademie Verlag.
18. Раге, Е.Я.: Кислородные соединения марганца. (Переходные
соединения марганца и руды) АК.Н. СССР. Москва 1952.
19. Simon, A. - Fehér, F.: Beiträge zur Kenntnis von Oxyden. VI. Mitt.
Zur Kenntnis der Oxyde des Mangans. Z.f. Elektrochemie,
38, 1932. 137-148.
20. Szádeczky Kardoss, B.: Geokémia. Budapest. 1955. Akadémiai kiadó.
21. Vondl, M.: Kőzet-, szén- és ércmeghatározómódszerek. Sopron. 1935.

Ezuton is köszönetet mondok Koch Sándor professzor urnak, amiért munkám kidolgozását lehetővé tette, valamint a rendelkezéseimre bocsátott értékes vizsgálati anyagért.

Kedves kötelességemnek teszek eleget azzal, hogy köszönetet mondok Grasselly Gyula docensnek, aki erre a témára felhívta a figyelmemet és munkám kidolgozásában irányításával és értékes utmutatásával segítségemre volt.

Szeged, 1958. május hó.

F Ü G G E L É K

A függelék táblázataiban összefoglaltuk százalékonként a MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 és a $\text{H}_4\text{BaMnMn}_8\text{O}_{20}$ adatait. A százalékonkénti összefoglalás nem jelenti, hogy a meghatározás nagyobb pontossággal nem adható meg. Természetesen a megfelelő adatok 0,1%-onként is kiszámíthatók, csupán ezeket az adatokat a táblázatba már nem vettük fel.

A táblázat jelölései a következők:

% = az egyes oxidok mennyisége %-ban

MnO = az egyes oxidok megfelelő %-ának összes MnO tartalma

"O" = az egyes oxidok megfelelő %-ának aktív O tartalma

Δ O = az egyes oxidok megfelelő %-ának aktív oxigén tartalmában beállott változás, amikor a megfelelő oxid teljes mértékben Mn_2O_3 -dá alakult. Ez a változás MnO_2 esetében negatív, Mn_3O_4 esetében pozitív előjelű.

MnO₂

%	MnO	"O"	-ΔO	%	MnO	"O"	-ΔO
1	0,81	0,18	0,08	51	41,61	9,38	4,21
2	1,63	0,36	0,16	52	42,43	9,56	4,30
3	2,44	0,55	0,24	53	43,24	9,75	4,38
4	3,26	0,73	0,33	54	44,06	9,93	4,46
5	4,08	0,92	0,41	55	44,88	10,12	4,54
6	4,89	1,10	0,49	56	45,69	10,30	4,63
7	5,71	1,28	0,57	57	46,51	10,48	4,71
8	6,52	1,47	0,66	58	47,32	10,67	4,79
9	7,34	1,65	0,74	59	48,14	10,85	4,87
10	8,16	1,84	0,82	60	48,96	11,04	4,96
11	8,97	2,02	0,90	61	49,77	11,22	5,04
12	9,79	2,20	0,99	62	50,59	11,40	5,12
13	10,60	2,39	1,07	63	51,40	11,59	5,21
14	11,42	2,57	1,15	64	52,22	11,77	5,29
15	12,24	2,76	1,24	65	53,04	11,96	5,37
16	13,05	2,94	1,32	66	53,85	12,14	5,45
17	13,87	3,12	1,40	67	54,67	12,32	5,54
18	14,68	3,31	1,48	68	55,48	12,51	5,62
19	15,50	3,49	1,57	69	56,30	12,69	5,70
20	16,32	3,68	1,65	70	57,12	12,88	5,78
21	17,13	3,86	1,73	71	57,93	13,06	5,87
22	17,95	4,04	1,81	72	58,75	13,24	5,95
23	18,76	4,23	1,90	73	59,56	13,43	6,03
24	19,58	4,41	1,98	74	60,38	13,61	6,11
25	20,40	4,60	2,06	75	61,20	13,80	6,20
26	21,21	4,78	2,15	76	62,01	13,98	6,28
27	22,03	4,96	2,23	77	62,83	14,16	6,36
28	22,84	5,15	2,31	78	63,64	14,35	6,45
29	23,66	5,33	2,39	79	64,46	14,53	6,53
30	24,48	5,52	2,48	80	65,28	14,72	6,61
31	25,29	5,70	2,56	81	66,09	14,90	6,69
32	26,11	5,88	2,64	82	66,91	15,08	6,78
33	26,92	6,07	2,72	83	67,72	15,27	6,86
34	27,74	6,25	2,81	84	68,54	15,45	6,94
35	28,56	6,44	2,89	85	69,36	15,64	7,02
36	29,37	6,62	2,97	86	70,17	15,82	7,11
37	30,19	6,80	3,05	87	70,99	16,00	7,19
38	31,00	6,99	3,14	88	71,80	16,19	7,27
39	31,82	7,17	3,22	89	72,62	16,37	7,36
40	32,64	7,36	3,30	90	73,44	16,56	7,44
41	33,45	7,54	3,39	91	74,25	16,74	7,52
42	34,27	7,72	3,47	92	75,07	16,92	7,60
43	35,08	7,91	3,55	93	75,88	17,11	7,69
44	35,90	8,09	3,63	94	76,70	17,29	7,77
45	36,72	8,28	3,72	95	77,52	17,48	7,85
46	37,53	8,46	3,80	96	78,33	17,66	7,93
47	38,35	8,64	3,88	97	79,15	17,84	8,02
48	39,16	8,83	3,96	98	79,96	18,03	8,10
49	39,98	9,01	4,05	99	80,78	18,21	8,18
50	40,80	9,20	4,13	100	81,60	18,40	8,27

Mn_2O_3

%	MnO	"O"	±ΔO	%	MnO	"O"	±ΔO
1	0,89	0,10		51	45,83	5,16	
2	1,79	0,20		52	46,73	5,26	
3	2,69	0,30		53	47,63	5,36	
4	3,59	0,40		54	48,52	5,47	
5	4,49	0,50		55	49,42	5,57	
6	5,39	0,60		56	50,32	5,67	
7	6,29	0,70		57	51,22	5,77	
8	7,18	0,81		58	52,12	5,87	
9	8,08	0,91		59	53,02	5,97	
10	8,98	1,01		60	53,92	6,07	
11	9,88	1,11		61	54,82	6,17	
12	10,78	1,21		62	55,71	6,28	
13	11,68	1,31		63	56,61	6,38	
14	12,58	1,41		64	57,51	6,48	
15	13,48	1,51		65	58,41	6,58	
16	14,37	1,62		66	59,31	6,68	
17	15,27	1,72		67	60,21	6,78	
18	16,17	1,82		68	61,11	6,88	
19	17,07	1,92		69	62,01	6,98	
20	17,97	2,02		70	62,90	7,09	
21	18,87	2,12		71	63,80	7,19	
22	19,77	2,22		72	64,70	7,29	
23	20,67	2,32		73	65,60	7,39	
24	21,56	2,43		74	66,50	7,49	
25	22,46	2,53		75	67,40	7,59	
26	23,36	2,63		76	68,30	7,69	
27	24,26	2,73		77	69,19	7,80	
28	25,16	2,83		78	70,09	7,90	
29	26,06	2,93		79	70,99	8,00	
30	26,96	3,03		80	71,89	8,10	
31	27,85	3,14		81	72,79	8,20	
32	28,75	3,24		82	73,69	8,30	
33	29,65	3,34		83	74,59	8,40	
34	30,55	3,44		84	75,49	8,50	
35	31,45	3,54		85	76,38	8,61	
36	32,35	3,64		86	77,28	8,71	
37	33,25	3,74		87	78,18	8,81	
38	34,15	3,84		88	79,08	8,91	
39	35,04	3,95		89	79,98	9,01	
40	35,94	4,05		90	80,88	9,11	
41	36,84	4,15		91	81,78	9,21	
42	37,74	4,25		92	82,68	9,31	
43	38,64	4,35		93	83,57	9,42	
44	39,54	4,45		94	84,47	9,52	
45	40,44	4,55		95	85,37	9,62	
46	41,34	4,65		96	86,27	9,72	
47	42,23	4,76		97	87,17	9,82	
48	43,13	4,86		98	88,07	9,92	
49	44,03	4,96		99	88,97	10,02	
50	44,93	5,06		100	89,87	10,13	

Mn_3O_4

%	MnO	"O"	+ΔO	%	MnO	"O"	+ΔO
1	0,93	0,06	0,03	51	47,43	3,56	1,60
2	1,86	1,13	0,06	52	48,36	3,63	1,63
3	2,79	0,20	0,09	53	49,29	3,70	1,66
4	3,72	0,27	0,12	54	50,22	3,77	1,69
5	4,65	0,34	0,15	55	51,15	3,84	1,72
6	5,58	0,41	0,18	56	52,08	3,91	1,75
7	6,51	0,48	0,21	57	53,01	3,98	1,78
8	7,44	0,55	0,25	58	53,94	4,05	1,82
9	8,37	0,62	0,28	59	54,87	4,12	1,85
10	9,30	0,69	0,31	60	55,80	4,19	1,88
11	10,23	0,76	0,34	61	56,73	4,26	1,91
12	11,16	0,83	0,37	62	57,66	4,33	1,94
13	12,09	0,90	0,40	63	58,59	4,40	1,97
14	13,02	0,97	0,43	64	59,52	4,47	2,00
15	13,95	1,04	0,47	65	60,45	4,54	2,04
16	14,88	1,11	0,50	66	61,38	4,61	2,07
17	15,81	1,18	0,53	67	62,31	4,68	2,10
18	16,74	1,25	0,56	68	63,24	4,75	2,13
19	17,67	1,32	0,59	69	64,17	4,82	2,16
20	18,60	1,39	0,62	70	65,10	4,89	2,19
21	19,53	1,46	0,65	71	66,03	4,96	2,22
22	20,46	1,53	0,69	72	66,96	5,03	2,26
23	21,39	1,60	0,72	73	67,89	5,10	2,29
24	22,32	1,67	0,75	74	68,82	5,17	2,32
25	23,25	1,74	0,78	75	69,75	5,24	2,35
26	24,18	1,81	0,81	76	70,68	5,31	2,38
27	25,11	1,88	0,84	77	71,61	5,38	2,41
28	26,04	1,95	0,87	78	72,54	5,45	2,44
29	26,97	2,02	0,91	79	73,47	5,52	2,48
30	27,90	2,09	0,94	80	74,40	5,59	2,51
31	28,83	2,16	0,97	81	75,33	5,66	2,54
32	29,76	2,23	1,00	82	76,26	5,73	2,57
33	30,69	2,30	1,03	83	77,19	5,80	2,60
34	31,62	2,37	1,06	84	78,12	5,87	2,63
35	32,55	2,44	1,09	85	79,05	5,94	2,66
36	33,48	2,51	1,13	86	79,98	6,01	2,70
37	34,41	2,58	1,16	87	80,91	6,08	2,73
38	35,34	2,65	1,19	88	81,84	6,15	2,76
39	36,27	2,72	1,22	89	82,77	6,22	2,79
40	37,20	2,79	1,25	90	83,70	6,29	2,82
41	38,13	2,86	1,28	91	84,63	6,36	2,85
42	39,06	2,93	1,31	92	85,56	6,43	2,88
43	39,99	3,00	1,35	93	86,49	6,50	2,92
44	40,92	3,07	1,38	94	87,42	6,57	2,95
45	41,85	3,14	1,41	95	88,35	6,64	2,98
46	42,78	3,21	1,44	96	89,28	6,71	3,01
47	43,71	3,28	1,47	97	90,21	6,78	3,04
48	44,64	3,35	1,50	98	91,14	6,85	3,07
49	45,57	3,42	1,53	99	92,07	6,92	3,10
50	46,50	3,49	1,57	100	93,01	6,99	3,14

$H_4BaMnMn_8O_{20}$

%	MnO	"O"	$\pm\Delta O$	%	MnO	"O"	$\pm\Delta O$
1	0,83	0,16		51	42,48	8,51	
2	1,66	0,33		52	43,32	8,67	
3	2,49	0,50		53	44,15	8,84	
4	3,33	0,66		54	44,98	9,01	
5	4,16	0,83		55	45,82	9,17	
6	4,99	1,00		56	46,65	9,34	
7	5,83	1,16		57	47,48	9,51	
8	6,66	1,33		58	48,31	9,68	
9	7,49	1,50		59	49,15	9,84	
10	8,33	1,66		60	49,98	10,01	
11	9,16	1,83		61	50,81	10,18	
12	9,99	2,00		62	51,65	10,34	
13	10,83	2,16		63	52,48	10,51	
14	11,66	2,33		64	53,31	10,68	
15	12,49	2,50		65	54,15	10,84	
16	13,32	2,67		66	54,98	11,01	
17	14,16	2,83		67	55,81	11,18	
18	14,99	3,00		68	56,65	11,34	
19	15,82	3,17		69	57,48	11,51	
20	16,66	3,33		70	58,31	11,68	
21	17,49	3,50		71	59,15	11,84	
22	18,32	3,67		72	59,98	12,01	
23	19,16	3,83		73	60,81	12,18	
24	19,99	4,00		74	61,64	12,35	
25	20,82	4,17		75	62,48	12,51	
26	21,66	4,33		76	63,31	12,68	
27	22,49	4,50		77	64,14	12,85	
28	23,32	4,67		78	64,98	13,01	
29	24,15	4,84		79	65,81	13,18	
30	24,99	5,00		80	66,64	13,35	
31	25,82	5,17		81	67,48	13,51	
32	26,65	5,34		82	68,31	13,68	
33	27,49	5,50		83	69,14	13,85	
34	28,32	5,67		84	69,98	14,01	
35	29,15	5,84		85	70,81	14,18	
36	29,99	6,00		86	71,64	14,35	
37	30,82	6,17		87	72,47	14,52	
38	31,65	6,34		88	73,31	14,68	
39	32,49	6,50		89	74,14	14,85	
40	33,32	6,67		90	74,97	15,02	
41	34,15	6,84		91	75,81	15,18	
42	34,99	7,00		92	76,64	15,35	
43	35,82	7,17		93	77,47	15,52	
44	36,65	7,34		94	78,31	15,68	
45	37,48	7,51		95	79,14	15,85	
46	38,32	7,67		96	79,97	16,02	
47	39,15	7,84		97	80,81	16,18	
48	39,98	8,01		98	81,64	16,35	
49	40,82	8,17		99	82,47	16,52	
50	41,65	8,34		100	83,31	16,69	

