

12. Über die Oxydation von Mangan(II)-hydroxyd mit molekularem Sauerstoff¹⁾

von W. Feitknecht und W. Marti.

(23. XII. 44.)

1. Einleitung.

Im Anschluss an unsere Untersuchungen über die Autoxydation von Hydroxyd und von Hydroxysalzen des Kobalts²⁾ und des Eisens³⁾, haben wir uns auch mit der Oxydation von Mangan(II)-hydroxyd beschäftigt. Diese besitzt ein gewisses praktisches Interesse, da die Oxyde von höherwertigem Mangan als Oxydationsmittel, Depolarisatoren in Trockenelementen und Katalysatoren, vor allem in Verbindung mit anderen Metalloxyden in Wissenschaft und Technik eine recht beträchtliche Anwendung finden. Sie ist aber auch theoretisch interessant, da zwischen den Oxyden und Hydroxyden der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Mangans enge strukturgeometrische Beziehungen bestehen, worauf vor allem *Vaux*⁴⁾, *Bernal*⁵⁾ und ganz kürzlich *Strunz*⁶⁾ hingewiesen haben. Bis jetzt ist aber der Einfluss dieser strukturellen Ähnlichkeiten auf den Oxydationsablauf nur ungenügend untersucht.

Die Oxydation von Mangan(II)-hydroxyd ist in letzter Zeit von einer Reihe von Forschern verfolgt worden, so von *Meyer* und *Nerlich* bzw. *Meyer* und *Gulbins*⁷⁾, *Liévin* und *Herman*⁸⁾, ferner von *Simon*⁹⁾ und *Dubois*¹⁰⁾. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Verhältnisse sehr verwickelt sind und dass z. B. der Reaktionsablauf und die Natur des Endproduktes stark abhängig sind von der Alkalikonzentration in der überstehenden Lösung. Wir konnten diese Erfahrungen bestätigen und eine Reihe weiterer Faktoren feststellen, durch die der Oxydationsablauf und die Oxydationsprodukte beeinflusst werden. So ist von Einfluss die Art der Fällung, d. h. ob während des Fällens schon Sauerstoff eingeleitet wird oder nicht, ferner das Alter des Hydroxyds und schliesslich die Geschwindigkeit der Oxydation.

¹⁾ 4. Mitteilung über die Oxydation von Hydroxyden und Hydroxysalzen.

²⁾ *Feitknecht* und *Bédert*, *Helv.* **24**, 670, 676, 694 (1941).

³⁾ Aus äusseren Gründen konnten diese von *Hrn. G. Keller* durchgeführten Untersuchungen noch nicht abgeschlossen werden.

⁴⁾ *Mineralog. Mag.* **24**, 521 (1937).

⁵⁾ *Trans. Faraday Soc.* **24** (1938).

⁶⁾ *Naturw.* **31**, 89 (1943).

⁷⁾ *Z. anorg. Ch.* **116**, 117 (1921); **155**, 66 (1926).

⁸⁾ *C. r.* **200**, 1474 (1935); **202**, 419 (1936).

⁹⁾ *Z. anorg. Ch.* **232**, 369 (1937).

¹⁰⁾ *Ann. chim. [11]* **5**, 411 (1936).

Wir mussten den ursprünglichen Plan, den Reaktionsablauf systematisch, kinetisch zu untersuchen, aufgeben und mussten uns damit begnügen, die unter verschiedenen definierten Bedingungen entstehenden Zwischen- und Endprodukte zu ermitteln. Obschon wir noch nicht in der Lage sind, alle Beobachtungen und neu auftauchenden Fragen zu deuten, möchten wir doch über die wichtigsten Ergebnisse berichten, haben wir doch neben den bis dahin röntgenographisch identifizierten rund zwölf verschiedenen Krystallarten von Hydroxyden und Oxyden von 2- bis 4-wertigem Mangan einige weitere festgestellt, die zudem bemerkenswert sind, weil der Oxydationsgrad in ihnen variiert. Von Interesse ist auch, dass die Oxydation von Mangan(II)-hydroxyd streng topochemisch verläuft und häufig eine ausgeprägte Reaktionslenkung beobachtet wird.

2. Methodisches.

Zur Vermeidung der Bildung von Hydroxysalzen wurden Lösungen von Mangan(II)-nitrat und carbonatfreie Natronlauge verwendet. Da Mangan(II)-hydroxyd und die niedrig oxydierten Präparate im feuchten Zustand sehr sauerstoffempfindlich sind, musste bis zur Trocknung der Präparate unter reinem Stickstoff gearbeitet werden. Zu diesem Zwecke wurden dem käuflichen Stickstoff die letzten Reste von Sauerstoff nach der Methode von *Meyer* und *Ronge*¹⁾ durch aktives Kupfer entzogen.

In einer Reihe von Versuchen wurde der Oxydationsverlauf so verfolgt, dass in einer verhältnismässig kleinen Probe eine bestimmte Zeit oxydiert und die Reaktion nachher durch Durchleiten von Stickstoff abgebrochen wurde. Die aufgenommene Sauerstoffmenge wurde durch Versetzen der Suspension mit Kaliumjodid und Salzsäure und Rücktitration mit Thiosulfat ermittelt. In diesem Falle konnte der Wassergehalt des Präparates nicht bestimmt werden. Die Reproduzierbarkeit war nicht sehr gross, die Genauigkeit betrug ungefähr $\pm 0,05$ O auf 1 Mn. In einem Parallelversuch wurde ein Präparat für die röntgenographische Untersuchung hergestellt.

Bei den späteren Versuchen wurde meistens so vorgegangen, dass ein grösserer Ansatz gemacht wurde, dem von Zeit zu Zeit unter Ausschluss von Sauerstoff Proben entnommen wurden. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde dieses durch Alkohol und Aceton verdrängt und letzteres in einem Stickstrom verflüchtigt. Die letzten Reste Aceton konnten nur im Hochvakuum entfernt werden. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass diese Art der Trocknung bei niedrig oxydierten Präparaten zulässig ist, bei höheroxydierten aber Nebenreaktionen mit den organischen Lösungsmitteln eintreten können. Die Einzelheiten des Vorgehens sind in der Dissertation von *W. Marti* eingehend beschrieben.

Der Gehalt an aktivem Sauerstoff wurde nach dem Prinzip der Methode von *Bunsen* in einem speziell hergerichteten kleinen Apparat ermittelt. Das Mangan wurde stets gravimetrisch über das Pyrophosphat bestimmt. Der Wassergehalt wurde aus der Differenz berechnet, die so erhaltenen Werte sind nicht sehr genau, da sie leicht durch geringe Mengen von adsorbiertem Wasser gefälscht werden können.

Die röntgenographischen Aufnahmen wurden mit einem Metalixapparat mit Eisenantikathode hergestellt. Eine Filterung war nicht nötig, da Mangan die β -Strahlung absorbiert.

Bei der Deutung der röntgenographischen Ergebnisse ergaben sich häufig gewisse Unsicherheiten. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass sich die niedrig oxydierten Präparate auch im trockenen Zustand langsam umlagern. Solche Umlagerungen

¹⁾ Z. angew. Ch. 52, 637 1939).

sind zweifellos entsprechend rascher in der Suspension oder im feuchten Zustand. Da das Isolieren bei der z. T. schlechten Filtrierbarkeit immer einige Zeit beanspruchte, ist man nie ganz sicher, ob nicht schon gewisse Umlagerungen eingetreten sind. Aus diesem Grunde wurden besonders bei den niedrig oxydierten Präparaten gelegentlich gewisse Unstimmigkeiten gefunden.

Bei den Präparaten, bei denen der Sauerstoffgehalt in einem Parallelversuch bestimmt wurde, besteht zudem eine gewisse Unsicherheit infolge der nicht sehr guten Reproduzierbarkeit.

3. Die Oxydation sauerstoffhaltiger Fällungen.

Bei den ersten Versuchsreihen wurde so vorgegangen, dass in 20 cm³ rund 0,1-m. Mangan(II)-nitratlösung Sauerstoff bis zur Sättigung eingeleitet wurde; hierauf wurde bei einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit langsam Natronlauge zufließen gelassen. Die Fällung dauerte rund 4 Minuten, dann wurde während weiteren 15 Minuten Sauerstoff durchgeleitet. Es wurden 2 Versuchsreihen ausgeführt, die eine mit einem Überschuss von 24%, die andere mit einem kleinen Unterschuss von 3% Natronlauge.

Der erreichte Oxydationsgrad ist in der Fig. 1 in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit aufgetragen. Am rechten Ende der Figur ist auch der bei sehr langem Durchleiten erreichte Endpunkt der Oxydation vermerkt. Wie man sieht, wird in der mit einem kleinen Unterschuss gefällten Lösung ein Oxydationsgrad von MnO_{1,51}, in der alkalischen ein solcher von MnO_{1,74} erhalten. Dies steht in Übereinstimmung mit der von *Dubois* beobachteten Sauerstoffaufnahme bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd.

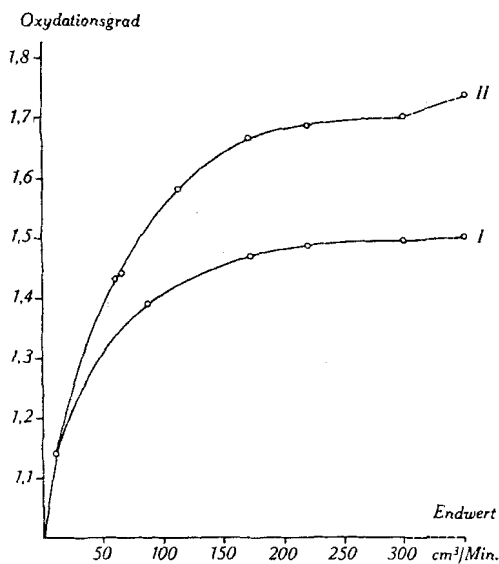


Fig. 1.

Verlauf der Oxydation bei Mn(OH)₂, das unter Einleiten von Sauerstoff gefällt wurde.
I mit 97% NaOH gefällt; II mit 124% NaOH gefällt.

Ferner folgt aus den Kurven, dass bei der gewählten recht kurzen Oxydationszeit die Sauerstoffaufnahme mit der Strömungsgeschwindigkeit gleichmässig ansteigt, gegen Ende der Oxydation zu allerdings langsamer. Es ist daraus zu schliessen, dass die Oxydationsgeschwindigkeit nur von der Geschwindigkeit der Sauerstoffzufuhr abhängt, d. h. dass die Hinzudiffusion des Sauerstoffs geschwindigkeitsbestimmend ist.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die gleiche Menge Mangan(II)-nitrat mit 24% Laugenüberschuss gefällt und mit einem Luftstrom von 150 cm³ in der Minute während verschieden langer Zeit oxydiert. Auch hierbei erfolgte eine allmähliche Zunahme des Oxydationsgrades, und nach 4½ Stunden war er auf MnO_{1,59} gestiegen. Der Oxydationsverlauf ist auf Kurve I der Fig. 2 wiedergegeben. Bei Beginn, d. h. bis zu etwa einer halben Stunde, ist die Oxydationsgeschwindigkeit nur durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt, später dürfte die chemische Reaktion massgebend sein. Der erreichte Oxydationsgrad liegt wesentlich niedriger als bei sehr raschem Einleiten von Sauerstoff.

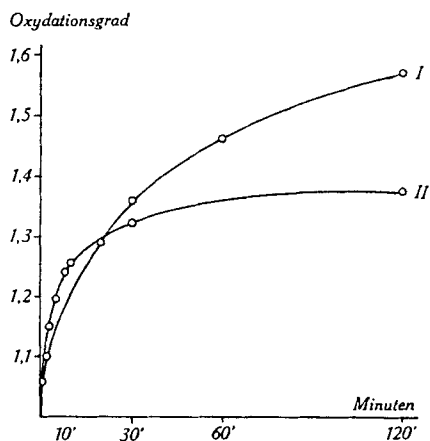


Fig. 2.

Zeitlicher Verlauf der Oxydation.

I Fällung unter Einleiten von Luft mit 124% NaOH, Oxydation mit Luft 150 cm³/Min.;
 II Fällung in sauerstoffreier Lösung mit 124% NaOH, Oxydation mit Sauerstoff 210 cm³/Min.

Tabelle 1.

Vers. Nr.	NaOH % äq. Menge	Oxydationsmittel Strömungsgeschw. cm ³ /Min.	Zeit	Zusammensetzung	Krystallart
16,3	124	Luft 150	10'	1,11	Mn(OH) ₂ + Hydrohausmannit
15,1	124	O ₂ 11	15'	1,14	Hydrohausmannit
16,4	124	Luft 150	20'	1,29	Hausmannit
16,5	124	Luft 150	30'	1,36	Hydrohausmannit
15,2	124	O ₂ 60	15'	1,43	Hydrohausmannit
16,6	124	Luft 150	60'	1,46	α-MnOOH fehlgeord.
15,7	80	O ₂ 200	2 ^h 50'	1,51	α-MnOOH fehlgeord.
16,8	124	Luft 150	4 ^h 35'	1,59	α-MnOOH sehr stark fehlgeord.
15,6	124	O ₂ 220	15'	1,68	α-MnOOH + Mn(II)-manganit
15,8	124	O ₂ 110	15 ^h	1,74	
	500	O ₂ 100	18 ^h	1,78	Mn(II)-manganit

In Parallelversuchen wurden Präparate für die röntgenographische Identifizierung der Oxydationsprodukte hergestellt. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Ergebnisse zu-

sammengestellt, und zwar nach steigendem Oxydationsgrad geordnet, zusammen mit den Herstellungsbedingungen und dem Oxydationsgrad; der Wassergehalt konnte bei der hier verwendeten Analysenmethode nicht ermittelt werden.

Aus der Zusammenstellung folgt, dass die wenig oxydierten Präparate, wie sie bei kurzem Durchleiten von Luft entstehen, ein Gemisch von Mangan(II)-hydroxyd und einer Krystallart sind, die ein dem Hausmannit Mn_3O_4 ähnliches Gitter besitzt. Schon von einer Zusammensetzung von rund $MnO_{1,15}$ und bis zu $MnO_{1,45}$ tritt diese Krystallart rein auf. Sie gibt ein Röntgendiagramm, das demjenigen des Hausmannites, Mn_3O_4 , sehr ähnlich ist, wie aus der Fig. 3a und b hervorgeht. Kleinere Unterschiede sind vorhanden; so ist vor allem der innerste Reflex doppelt und wesentlich intensiver, und einige schwache Reflexe fehlen, vor allen auch solche höherer Ordnung.

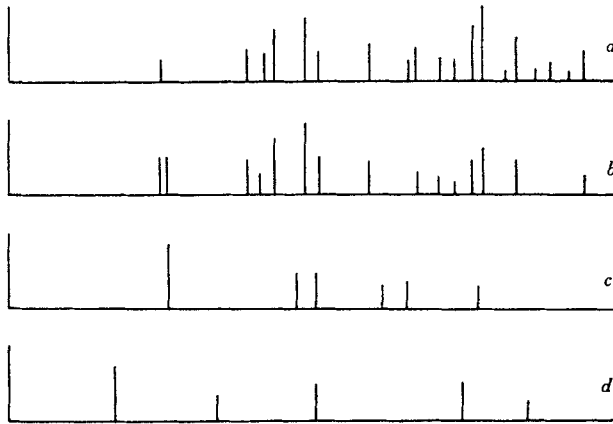


Fig. 3.

- a) Mn_3O_4 ,
- b) Hydrohausmannit,
- c) α - $MnOOH$ fehlgeordnet,
- d) Mangan(II)-manganit.

Diese Krystallart unterscheidet sich aber in der Farbe vom Hausmannit; diese ist nämlich mehr oder weniger dunkelbraun, je nach dem Sauerstoffgehalt, während letzterer zimtbraun ist. Sie hat einen wechselnden Sauerstoffgehalt und wird, wie aus der Zusammenstellung folgt, leicht weiteroxydiert, während Hausmannit nicht weiter oxydiert werden kann. Sie besitzt auch einen Wassergehalt, der, wie wir bei späteren Analysen zeigen werden, um 0,5 auf 1 MnO_x liegt. Wir möchten sie deshalb als Hydrohausmannit bezeichnen in Analogie zum Hydromagnetit¹⁾. Wenn die Zusammensetzung zufällig ungefähr Mn_3O_4 ist, so scheint Hydrohausmannit

¹⁾ Starke, Z. physikal. Ch. [B] 42, 159 (1939).

leicht in Hausmannit überzugehen, wie dies z. B. bei Präparat 16,4 der Fall war.

Es ist sehr fraglich, ob dieser Hydrohausmannit das erste Reaktionsprodukt beim Fällen und Weiteroxydieren von sauerstoffhaltigen Mangan(II)-salzlösungen ist, und ob er sich nicht durch Umlagerung aus einer instabilen, nicht fassbaren Zwischenverbindung während der Isolierung bildet.

Bei Präparaten, die höher oxydiert sind als $\text{MnO}_{1,45}$, tritt eine neue Krystallart auf, die bis jetzt noch nicht festgestellt worden war. Das Röntgendiagramm ist in Fig. 3c wiedergegeben. Bei der hier gewählten Darstellungsart ist das Gitter stets mehr oder weniger stark fehlgeordnet. Wir haben diese Verbindung auch auf andere Weise erhalten (vgl. später), wobei auch weniger fehlgeordnete Strukturen auftraten. Der Sauerstoffgehalt kann bis zu rund $\text{MnO}_{1,6}$ steigen, doch erhöht sich mit zunehmendem Oxydationsgrad die Fehlordnung, was sich in der Weise äussert, dass die Reflexe diffuser und bei grösserem Ablenkungswinkel stark abgeschwächt werden. Aus den später mitgeteilten Gesamtanalysen folgt, dass die Verbindung auf 1 MnO_x rund 0,5 H_2O enthält, so dass wir der Verbindung die Idealformel MnOOH zuschreiben können. Im Unterschied zu dem auch in der Natur vorkommenden MnOOH , dem Manganit, das wir als γ - MnOOH bezeichnen möchten, nennen wir die neue Verbindung α - MnOOH .

Bei noch höherem Oxydationsgrad, d. h. von rund $\text{MnO}_{1,6}$ an, enthalten die Präparate neben α - MnOOH noch eine weitere Krystallart, die wir als Mangan(II)-manganit bezeichnen möchten. Bei dem höchsten, allerdings bei der hier benutzten Darstellungsweise, nur bei sehr hohem Alkaligehalt erreichten Oxydationsgrad, tritt er rein auf. Er ist durch ein Röntgendiagramm gekennzeichnet, das nur sehr wenige Linien hat (vgl. Fig. 3d). Die gleiche Verbindung hat auch *Dubois*¹⁾ in stark alkalischer Lösung erhalten und darauf hingewiesen, dass sie stets beträchtliche Mengen Alkali enthält. Sie entspricht der in der älteren Literatur als Manganomanganit bezeichneten Verbindung.

Aus den Versuchen ergibt sich, dass der Oxydationsverlauf beim Fällen unter Sauerstoffeinleiten und sofortigen Weiteroxydieren durch die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs und den Alkaligehalt der Lösung prinzipiell nur wenig beeinflusst wird. Dagegen ist die Natur des Endproduktes stark vom Alkaligehalt der Lösung abhängig. Bei Alkaliunterschuss, wobei die Lösung nach beendeter Oxydation ein p_{H} von etwas unter 5 annimmt, wird α - MnOOH mit annähernd stöchiometrischer Zusammensetzung erhalten.

¹⁾ l. c.

Bei langsamer Oxydation entsteht in alkalischer Lösung höheroxydiertes α -MnOOH. In sehr stark alkalischer Lösung ist das Endprodukt Mangan(II)-manganit. Es ist noch nicht abgeklärt, ob und unter welchen Bedingungen α -MnOOH zu Manganit weiteroxydiert werden kann. Es ist deshalb auch noch fraglich, ob bei den Präparaten, die aus α -MnOOH und Mangan(II)-manganit bestanden, sich der letztere direkt oder durch Oxydation von α -MnOOH gebildet hatte.

4. Die Oxydation von Mangan(II)-hydroxyd.

a) Der Ablauf der Oxydation von ursprünglich reinem Mangan(II)-hydroxyd wird durch weitere Faktoren beeinflusst. Vor allem spielt die Geschwindigkeit der Sauerstoffzufuhr und das Alter des Hydroxyds eine Rolle.

Wir haben zuerst einige Versuche über die röntgenographisch feststellbaren Änderungen beim Altern von Mangan(II)-hydroxyd ausgeführt. Präparate, die so rasch als möglich nach dem Fällen isoliert und getrocknet wurden, die ganze Operation dauerte weniger als eine halbe Stunde, ergaben ein genau gleiches Diagramm mit scharfen Reflexen und beträchtlicher Intensität auch der äussersten Linien, wie Präparate, die während 2 Stunden auf 80° bzw. 4 Tage auf 60° erhitzt worden waren. Es folgt daraus, dass Mangan(II)-hydroxyd ähnlich wie Cadmiumhydroxyd und im Gegensatz zu Nickel-, Eisen(II)- oder Magnesiumhydroxyd zu den rasch alternden Hydroxyden gehört und in kurzer Zeit Kryställchen gibt, bei denen auch die Dicke grösser als 10^{-5} cm ist, und die nur wenig fehlgeordnet sind. Dies schliesst nicht aus, dass ganz frische Niederschläge eine geringere Teilchengrösse und stärkere Fehlordnung besitzen und dass beim Altern unter Erwärmung Veränderungen eintreten, die röntgenographisch nicht mehr feststellbar sind.

Wir verwendeten für unsere Versuche hauptsächlich zwei verschieden vorbehandelte Hydroxyde. Zu den Versuchen mit frisch gefälltem Hydroxyd wurde eine sauerstofffreie Mangan(II)-nitratlösung unter mechanischer Rührung mit Natronlauge gefällt und eine Minute nach Beendigung der Fällung mit dem Einleiten von Sauerstoff begonnen. Für die Versuche mit gealtertem Hydroxyd wurde die Fällung eine Stunde auf 80° erhitzt.

b) Der Oxydationsverlauf ist ein anderer bei Fällungen von reinem Hydroxyd als bei solchen, die unter Sauerstoffeinleiten erhalten werden.

Zunächst hat ein Laugenüberschuss einen anderen Einfluss. Das Endprodukt erreicht bei kleinem wie bei grossem Laugenüberschuss nicht ganz einen Oxydationsgrad von $MnO_{1,5}$.

Die Oxydationsgeschwindigkeit ist, wenigstens in den späteren Stadien, grösser bei kleinem als bei grossem Laugenüberschuss. Es sei dies an einigen Versuchsdaten von Versuch 20 gezeigt.

Bei dieser Versuchsreihe wurden Proben von 40 cm³ einer rund 0,05-m. Suspension von gealtertem Mangan(II)-hydroxyd, mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 cm³ in der Minute, nach Fig. 1 also rasch oxydiert. Bei einem Teil der Proben war zur Fällung 101,3, bei den anderen 127% der äquivalenten Laugenmenge verwendet worden. Einige Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Man sieht daraus, dass der Bodenkörper bei einem Überschuss von 1,3% nach 15 bzw. 50 Minuten wesentlich höher oxydiert ist als bei 27% Überschuss nach 30 bzw. 160 Minuten.

Ein Vergleich der Daten von Tab. 2 mit denjenigen von Tab. 4 und Fig. 1 ergibt ferner, dass in den späteren Stadien die Oxydation, wenn reines Hydroxyd als Ausgangsmaterial verwendet wird, sehr viel langsamer erfolgt. Dies wird noch viel deutlicher aus Kurve II der Fig. 2, die die Ergebnisse der Versuchsreihe 25 wiedergibt.

Tabelle 2.

Oxydation von gealtertem Hydroxyd mit 200 cm³/Min. O₂.

Vers. Nr.	Menge NaOH	Oxyd.-Zeit	Oxyd.-Grad	Krystallart
20,5	101,3%	15'	1,38	β -MnOOH stark fehlgeord.
20,7	127 %	30'	1,29	Mn(OH) ₂ + β -MnOOH
20,8	101,3%	50'	1,44	β -MnOOH stark fehlgeord.
20,9	127 %	160'	1,39	β -MnOOH stark fehlgeord.
20,10	127 %	5 Stdn.	1,47	β -MnOOH stark fehlgeord.

In beiden in Fig. 2 verglichenen Versuchsreihen 16 und 25 wurden 20 cm³ Mangan(II)-nitratlösung mit 124% der äquivalenten Laugenmenge gefällt. Bei Versuch 16 erfolgte die Fällung unter Einleiten von Luft, worauf mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 150 cm³ in der Minute weiteroxydiert wurde. Bei Versuchsreihe 25 wurde frischgefälltes reines Mangan(II)-hydroxyd mit Sauerstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 210 cm³, also bei wesentlich rascherer Sauerstoffzufuhr oxydiert. Tatsächlich erfolgte zu Beginn die Oxydation sehr viel rascher, verlangsamte sich aber bei einem Oxydationsgrad von rund MnO_{1,25} sehr stark, und die von da an durch die chemische Reaktion bestimmte Geschwindigkeit war nun sehr viel langsamer.

Auch bei raschem Einleiten von Sauerstoff während rund 1½ Tagen blieb der Oxydationsgrad etwas unter MnO_{1,50} (vgl. Tab. 3).

c) In Übereinstimmung mit diesem analytischen Befund ergab die röntgenographische Untersuchung, dass nicht das gleiche Endprodukt auftritt wie bei der Oxydation der unter Sauerstoffeinleiten erhaltenen Fällungen. Wir wollen diese neue Verbindung als β -MnOOH bezeichnen, da sie beim längeren Erhitzen unter Ausschuss von Sauerstoff auf 160° in das stabile dem natürlich vorkommenden Manganit entsprechende γ -MnOOH übergeht.

Das Röntgendiagramm dieser neuen Verbindung ist in Fig. 4f wiedergegeben. Allerdings zeigten die in der Kälte hergestellten Präparate nach beendeter Oxydation stets eine sehr starke Fehlordnung. Das in der Fig. 4f wiedergegebene Diagramm wurde bei Präparaten, die durch Oxydation von Hydroxyd bei 80° hergestellt worden waren, erhalten. Die bei gewöhnlicher Temperatur gebildeten Produkte ergaben ein Diagramm bei dem nur die innerste Linie intensiv und scharf war, die Reflexe mit grösserem Ablenkungswinkel waren stark verbreitert und abgeschwächt und an Stelle der 3.—5. Linie trat eine diffuse Zone auf.

Die Aufklärung des Verlaufs der Oxydation des Mn(OH)₂ zum β -MnOOH bot grössere Schwierigkeiten und ist noch nicht mit vollkommener Sicherheit gelungen, vor allem bei rascher Sauerstoffzufuhr zu frischem Hydroxyd, da hierbei instabile Zwischenprodukte zu entstehen scheinen, die nicht gefasst werden können und beim Isolieren Umlagerungen eintreten können, die nicht genau reproduzierbar sind. Dies bedingt, dass die Ergebnisse z. T. nicht ganz miteinander übereinstimmen. Zudem wird die röntgenographische Verfolgung vor allem der späteren Stadien durch die starke Fehlordnung der Präparate erschwert.

Es wurden z. T. andere Zwischenprodukte beobachtet bei Verwendung von frischem als von gealtertem Hydroxyd und auch die Geschwindigkeit der Sauerstoffzufuhr war von Einfluss. Am ausgeprägtesten sind die Unterschiede bei der raschen Oxydation von frischem und der langsamen von gealtertem Hydroxyd.

Als Beispiel der sehr raschen Oxydation von frischem Hydroxyd sei der Versuch 25, dessen Verlauf durch Kurve II der Fig. 2 wiedergegeben ist, besprochen. Im ersten steilen Teil der Kurve bis zu einem Oxydationsgrad von MnO_{1,25} bestanden die Oxydationsprodukte aus Mischungen aus Hydroxyd und Hydrohausmannit. Der letztere war zweifellos sekundär entstanden.

Die Präparate mit einem Oxydationsgrad von $\text{MnO}_{1,25}$ und etwas höher ergaben das dem $\beta\text{-MnOOH}$ entsprechende Diagramm mit schwacher Linienverbreiterung und nur geringer Abschwächung der Reflexe mit grösserem Ablenkungswinkel (Fig. 4d). Auch $\beta\text{-MnOOH}$ scheint sich erst sekundär gebildet zu haben. Die späteren Proben zeigten wiederum Unregelmässigkeiten, und das Endprodukt bestand aus sehr stark fehlgeordnetem $\beta\text{-MnOOH}$.

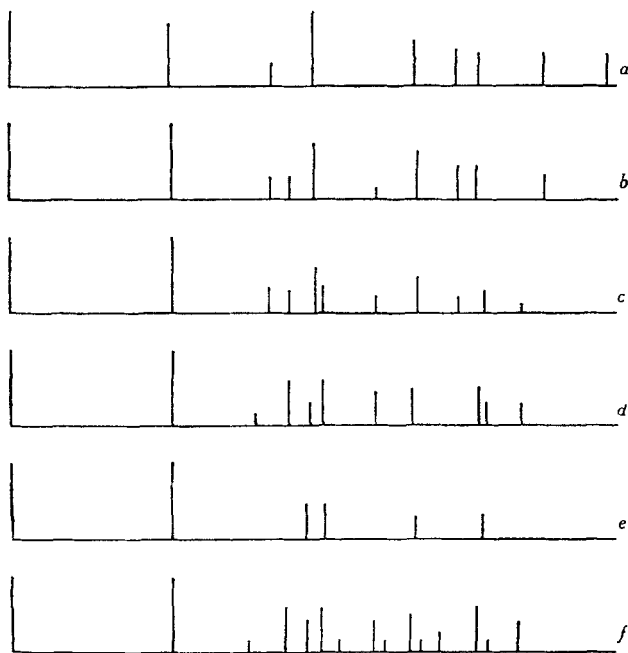


Fig. 4.

- a) $\text{Mn}(\text{OH})_2$;
- b) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ langsam oxydiert bis $\text{MnO}_{1,28}$;
- c) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ langsam oxydiert bis $\text{MnO}_{1,40}$;
- d) $\beta\text{-MnOOH}$ durch rasche Oxydation erhalten ($\text{MnO}_{1,25}$);
- e) $\beta\text{-MnOOH}$ sehr stark fehlgeordnet;
- f) $\beta\text{-MnOOH}$ durch Oxydation mit H_2O_2 bei erhöhter Temperatur erhalten ($\text{MnO}_{1,50}$).

Bei der Oxydation von gealtertem Hydroxyd, und zwar bei rascher wie bei langsamer, zeigten Präparate bis zu einem Oxydationsgrad von rund $\text{MnO}_{1,15}$ das Diagramm des reinen $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (Fig. 4a). Dann traten schwach die intensivsten Linien von $\beta\text{-MnOOH}$ auf, und die Reflexe von Hydroxyd, vor allem diejenigen höherer Ordnung wurden schwächer und verwaschener. Auch die zuerst scharf auftretenden Reflexe von $\beta\text{-MnOOH}$ wurden mit fortschreitender Oxydation wieder diffuser und nahmen nicht entsprechend dem fortschreitenden Oxydationsgrad an Intensität zu. In Fig. 4b und c sind zwei solche Zwischenstadien schematisch festgehalten. Erst kurz vor Beendigung der Oxydation, d. h. bei einem Oxydationsgrad von rund $\text{MnO}_{1,45}$ waren die nicht mit Reflexen von $\beta\text{-MnOOH}$ koinzidierenden von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ verschwunden.

Diese Beobachtungen lassen sich in der folgenden Weise deuten. In den ersten Stadien der Oxydation geht ein Teil des Mangans des festen Hydroxyds unter Erhaltung des Gitters in die

dreiwertige Stufe über. Es erfolgt dies möglicherweise so, dass Elektronen von Mn^{2+} -Ionen und Protonen von OH^- -Ionen aus dem Gitter an den aussen adsorbierten Sauerstoff abgegeben werden und ein Manganhydroxyd entsteht, bei dem ein Teil der Mn^{2+} durch Mn^{3+} und ein Teil der OH^- durch O^{2-} -Ionen ersetzt sind, dem also die Formel $MnO_x(OH)_y$ zukommt.

Dieses Gitter ist unbeständig, besonders bei Verwendung von frischem Hydroxyd. Bei geringem Oxydationsgrad findet deshalb wenigstens z. T. Umlagerung zu Hydrohausmannit statt. Bei einem Oxydationsgrad von $MnO_{1,25}$ und mehr lagert es sich aber in β - $MnOOH$ um.

Das gealterte oxydierte Hydroxyd ist beständiger, Umlagerung in Hydrohausmannit findet nicht statt. Auch die Umwandlung in β - $MnOOH$ ist gehemmt, und zunächst lagern sich wahrscheinlich auch nur aktivere Anteile oder die Oberflächenpartien der Kryställchen um. Das Diffuswerden und die Abnahme der Intensität der Reflexe höherer Ordnung mit fortschreitender Oxydation, sowie die langsame Zunahme der Intensität der Reflexe des β - $MnOOH$, spricht dafür, dass bei der weiteren Oxydation das noch nicht umgewandelte Hydroxyd unter Erhaltung des Gitters aber unter Zunahme der Fehlordnung weiter oxydiert wird.

Die starke Fehlordnung des Endproduktes möchten wir darauf zurückführen, dass die Umsetzung streng topochemisch erfolgt, wodurch in der neuen Phase Spannungen und Gitterverzerrungen auftreten.

Tabelle 3.
Zusammensetzung einiger Präparate von β - $MnOOH$.

Nr.	Zusammensetzung	Bildungsbedingungen	Charakterisierung
25.6a	$MnO_{1,24}$ —	Frisches $Mn(OH)_2$ sehr rasch oxydiert, 8 Min.	Fehlordnung gering
25.8	$MnO_{1,27}$ —	Frisches $Mn(OH)_2$ sehr rasch oxydiert, 15 Min.	Fehlordnung grösser
22.A	$MnO_{1,38}$ —	$Mn(OH)_2$ gealtert, 14 Tage trocken an Luft oxydiert	Fehlordnung gering
30.6	$MnO_{1,39}$ —	Frisches $Mn(OH)_2$ 60 Min. oxydiert	stark fehlgeordnet
50,6	$MnO_{1,46}$, 0,86 H_2O	$Mn(OH)_2$ bei 80° langsam oxydiert, 9 h 15 Min.	Fehlordnung gering
50.11	$MnO_{1,48}$, 0,64 H_2O	$Mn(OH)_2$ bei 80° 70 Stunden oxydiert	Fehlordnung gering
47.11	$MnO_{1,49}$, 0,52 H_2O	$Mn(OH)_2$ 7 Tage mit O_2 oxydiert	sehr stark fehlgeordnet

Aus dem oben Gesagten geht hervor, dass der Oxydationsgrad innerhalb der ungefähren Grenzen $MnO_{1,25}$ und $MnO_{1,50}$ schwanken kann. In der Tabelle 3 geben wir eine Auswahl von analysierten

Präparaten, die röntgenographisch alle als β -MnOOH identifiziert wurden. Daraus folgt, dass zwischen diesen Grenzen alle möglichen Zwischenstufen auftreten können. Alle Präparate wurden durch Oxydation von Hydroxyd erhalten, in der 3. Kolonne sind die genaueren Bedingungen angegeben.

Aus der Zusammenstellung folgt, dass auch ein getrocknetes Präparat beim Oxydieren an der Luft ein noch nicht vollständig oxydiertes β -MnOOH ergab. Ferner sieht man, dass die Fehlordnung nicht im Zusammenhang mit dem Oxydationsgrad steht, dass sie vielmehr nur von den Bildungsbedingungen abhängt.

Der Wassergehalt der annähernd vollständig oxydierten Präparate scheint der Formel entsprechend 0,5 zu sein. Die etwas höheren Werte der Präparate 50,6 und 11 dürften auf unvollkommene Trocknung zurückzuführen sein. Bestimmungen bei niedriger oxydierten Präparaten fehlen.

β -MnOOH ist recht beständig, obschon es gegenüber der in der Natur vorkommenden Verbindung gleicher Zusammensetzung, dem „Manganit“, oder γ -MnOOH, instabil ist. Es kann längere Zeit ohne Veränderung an der Luft liegen bleiben. Erst bei längerem Erhitzen (3 Tage) auf 165° unter Luftabschluss stellten wir einen Übergang in γ -MnOOH fest, auf dessen Röntgendiagramm allerdings einige schwache Linien des natürlichen Manganits fehlten (Fig. 6a und b).

5. Die Oxydation von ammoniakalischen Mangan(II)-nitratlösungen.

Nach Weitz¹⁾ löst sich Mangan(II)-hydroxyd in überschüssigem Ammoniak infolge Bildung des komplexen Ion $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ auf.

Dies bedingt, dass in ammoniumsalzgepufferten Lösungen Mangan(II)-hydroxyd durch Ammoniak erst bei einem wesentlich höheren p_{H} gefällt wird, als nach dem Löslichkeitsprodukt, das nach Britton²⁾ $1,3 \times 10^{-14}$ betragen soll, zu erwarten wäre. Zudem ist der Beginn der Ausfällung vom Mischungsverhältnis Ammoniumsalz : Ammoniak abhängig.

Meyer und Nerlich³⁾ geben an, dass bei der Oxydation von ammoniumsalzhaltigen ammoniakalischen Mangan(II)-salzlösungen Mn_2O_3 , $x \text{H}_2\text{O}$ entsteht, und sie nehmen an, dass das komplexe Ion $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ zuerst zu $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ oxydiert wird, das sich dann hydrolysiert.

Wir haben auch einige orientierende Versuche über die Oxydation von ammoniumsalzhaltigen ammoniakalischen Lösungen gemacht. Wie zu erwarten, fanden wir, dass die Verhältnisse wesentlich komplizierter sind, als Meyer und Nerlich annehmen. Der Oxydationsablauf und die Oxydationsprodukte werden beeinflusst durch das p_{H} der Lösung, das durch das Verhältnis von $\text{NH}_3 : \text{NH}_4^+$ gegeben ist, weiter aber auch durch die Absolutkonzentration von NH_3 , bzw. deren Verhältnis zur Konzentration des Mangan(II)-salzes. Zudem spielt auch hier die Geschwindigkeit der Oxydation eine Rolle. Die Ver-

¹⁾ Weitz, Z. angew. Ch. **37**, 391 (1924); Weitz und Müller, B. **58**, 368 (1925).

²⁾ Soc. **127**, 2115 (1925).

³⁾ Z. anorg. Ch. **116**, 117 (1921).

suche erwiesen sich als nicht sehr gut reproduzierbar, was möglicherweise mit der Bildung von höherwertigen Komplexverbindungen, deren Hydrolyse gehemmt ist, zusammenhängt.

Bei einer ersten Reihe von Versuchen haben wir bei einem p_H von 9,3 und einer Ammoniakkonzentration, die das 7,5fache der molaren Mangan(II)-salzkonzentration betrug, die ersten Fällungsprodukte und ihre Veränderung mit fortschreitender Oxydation verfolgt. Wie schon früher mitgeteilt, ist das zuerst ausfallende Produkt ein Mangan(II), (III)-Doppelhydroxyd mit Doppelschichtengitter¹⁾. Allerdings haben wir nur in einem Fall ein Präparat erhalten, das das dort wiedergegebene Diagramm gab (Fig. 5a). Bei den andern Versuchen erhielten wir stets stark fehlgeordnete Produkte, deren Röntgendiagramme neben recht intensiver Untergrundschwärzung nur die etwas verbreiterten intensivsten Linien zeigten (vgl. Fig. 5b).

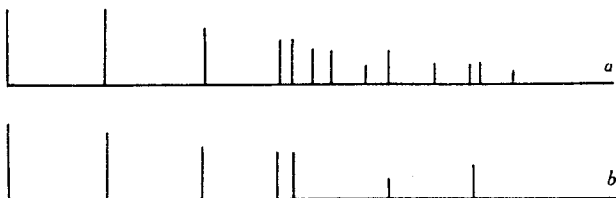


Fig. 5.

- a) Mangan(II),(III)-Doppelhydroxyd;
b) dasselbe stark fehlgeordnet.

In der Versuchsreihe 66 wurde eine grössere Menge Mangan(II)-nitrat mit dem gleichen Verhältnis von Ammoniak und Ammoniumnitrat versetzt und von Zeit zu Zeit Proben entnommen und untersucht; das Ergebnis ist in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Mn(NO₃)₂ 40 mMol, NH₄NO₃ 150 mMol, NH₃ 150 mMol, 890 cm³ H₂O
 $p_H = 9,3$; O₂, Strömungsgeschwindigkeit 90 cm³/Min.

Oxyd.-Zeit	Oxyd.-Grad	Natur des Bodenkörpers
1'	1,22	Doppelhydr. fehlgeordnet
4'	1,35	Doppelhydr. fehlgeordnet
10'	—	Hydrohausmannit, Doppelhydr.
16'	—	Hydrohausmannit
30'	—	α -MnOOH, Mn(II)-manganit stark fehlgeordnet
4 ^h	1,60	α -MnOOH, Mn(II)-manganit fehlgeordnet

Aus der Zusammenstellung folgt, dass der Oxydationsgrad des Niederschlages mit der Zeit zunimmt. Der Oxydationsgrad des Doppelhydroxyds schwankt innerhalb merklicher Grenzen. Der niedrigste Wert entspricht ungefähr dem beim grünen Kobalt(II), (III)-Doppelhydroxyd 4 Co(OH)₂, 1 CoOOH gefundenen²⁾. Die Zunahme des Oxydationsgrades kann darauf zurückgeführt werden, dass auch ein Teil der Mangan(II)-ionen der Hauptschicht in die dreiwertige Stufe übergeht.

Bei der Weiteroxydation treten die gleichen Verbindungen auf, wie bei der Oxydation von Mangan(II)-hydroxyd, das unter Sauerstoffeinleiten gefällt wird, nämlich

¹⁾ Helv. 25, 555 (1942).

²⁾ Feilkecht und Bédert, Helv. 24, 676 (1941).

Hydrohausmannit mit einem Überschuss von höherwertigem Mangan, α -MnOOH und Mangan(II)-manganit. Es ist charakteristisch, dass die beiden letztern stark fehlgeordnet sind.

In einer Reihe weiterer Einzelversuche wurde festzustellen versucht, in welcher Richtung die Natur der Endprodukte durch Variation des p_H , des Verhältnisses Mangan(II)-salz zu Ammoniak und durch das Oxydationsmittel, reiner Sauerstoff oder Luft, geändert wird. In der folgenden Tabelle sind einige Ergebnisse zusammengestellt.

Wenn auch das Material noch sehr unvollständig ist, so ist doch daraus zu ersehen, dass die Verhältnisse ähnlich liegen wie bei der Oxydation von Mangan(II)-hydroxyd, das unter Sauerstoffeinleiten gefällt wird. Im allgemeinen nimmt der Oxydationsgrad mit steigendem p_H zu. Erhöhung des Ammoniakgehaltes bei gleichzeitiger Vermehrung der Ammoniumsalzmenge scheint die Bildung von höherwertigem Mangan ebenfalls zu begünstigen, während bei Verwendung von Luft an Stelle von reinem Sauerstoff eine schwächere Oxydation erreicht wird.

Tabelle 5.

Nr.	p_H	NH_3/C_{Mn}	Oxyd.-mittel	Oxyd.-Zeit	Oxyd.-grad	Krystallart
60,4	8,4	4	O ₂	14 ^h	MnO _{1,33}	Mn ₃ O ₄
67	9,0	1,8	O ₂	1 ^h	—	α -MnOOH wenig fehlgeordnet
59	9,0	27	O ₂	24 ^h	MnO _{1,62}	Mn(II)-manganit stark fehlgeordnet
66	9,3	7,5	O ₂	4 ^h	—	α -MnOOH + Mn(IV)-manganit, stark fehlgeord.
85	9,7	16	Luft	40 ^h	MnO _{1,49}	α -MnOOH wenig fehlgeordnet

Ein wesentlicher Unterschied besteht darin, dass bei niedrigerem p_H zimtbrauner Hausmannit Mn₃O₄ gebildet wird. Das gleiche Endprodukt entsteht auch bei grösserem p_H , wenn die Oxydation mit Luft oder Sauerstoff bei erhöhter Temperatur, 65°—100°, vorgenommen wird. Im Unterschied zum Hydrohausmannit wird das in dieser Weise auf nassem Wege hergestellte zimtbraune Mn₃O₄ auch in stark alkalischer Lösung durch Wasserstoffperoxyd nicht weiter oxydiert. Auf den Mechanismus der Bildung des Mn₃O₄ werden wir später eingehen.

6. Die Fällung von wasserstoffperoxydhaltigen Mangan(II)-salzlösungen mit Ammoniak oder Natronlauge.

Die bei der Fällung von wasserstoffperoxydhaltigen Mangan(II)-salzlösungen mit Ammoniak oder Natronlauge entstehenden Produkte sind vor längerer Zeit von *Carnot*¹⁾ und von *Gorgeu*²⁾ untersucht worden. Während der erstere bei Verwendung eines Überschusses von Ammoniak stets eine Verbindung der Zusammensetzung Mn₄O₁₁ bzw. MnO_{1,835} erhielt, bekam der letztere nach den gleichen Vorschriften eine Verbindung der Zusammensetzung MnO_{1,49-1,52}. Vor einiger Zeit hat *Dubois*³⁾ die Frage erneut aufge-

¹⁾ C. r. **107**, 999, 1150 (1888); Bl. [3] **1**, 279 (1889); [3] **3**, 674 (1890); [3] **9**, 214, 613 (1893).

²⁾ Bl. [3] **3**, 401, 781 (1890).

³⁾ C. r. **199**, 1310 (1934); Ann. chim. [11] **5**, 411 (1936).

griffen. Dieser arbeitete nach folgender Vorschrift: Zu der Mangan(II)-salzlösung, die mit einem Überschuss von Wasserstoffperoxyd versetzt war, wurde Ammoniak zugegeben und nachher rasch zum Sieden erhitzt. Nach seinen Angaben soll dabei stets MnOOH entstehen, das das gleiche Röntgendiagramm gibt, wie der in der Natur vorkommende Manganit. Dabei soll weder eine Variation des Ammoniaks zwischen einem viertel- und dem dreifachen der äquivalenten Menge, noch die Konzentration der Mangan(II)-salzlösung oder eines Peroxydüberschusses, noch verschieden langes Erhitzen der Mischung die Natur des Bodenkörpers beeinflussen.

Wir haben eine grosse Zahl von Präparaten nach der Vorschrift von *Dubois* hergestellt, fanden aber diese Angaben nicht bestätigt. Nur wenn wir mit einem Überschuss von Ammoniak oder Natronlauge fällten, erhielten wir $\gamma\text{-MnOOH}$ mit einem dem Manganit sehr ähnlichen Diagramm. Verwendeten wir aber einen Überschuss von Ammoniak, so entstanden die verschiedensten Verbindungen. Wir erhielten auf diese Weise alle in den vorhergehenden Abschnitten besprochenen Krystallarten.

In Übereinstimmung mit der schon von *Dubois* für Fällung mit Natronlauge gemachten Feststellung, erhielten wir die am höchsten oxydierten Produkte bei höherem pH , d. h. grossem Ammoniaküberschuss. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war aber sehr unbefriedigend, und wir erhielten häufig unter scheinbar gleichen Bedingungen verschiedene Produkte. Wir untersuchten deshalb, ob die Menge des Wasserstoffperoxyds oder die Geschwindigkeit der Fällung und Erhitzung sowie die Temperatur der Fällung einen Einfluss haben. Auch hier ergaben sich keine eindeutigen Beziehungen. Wir möchten die schlechte Reproduzierbarkeit dieser Methode darauf zurückführen, dass das im Überschuss in Lösung befindliche Wasserstoffperoxyd durch das feste Reaktionsprodukt katalytisch zersetzt wird und dass die Zersetzung unter den gegebenen Bedingungen schlecht kontrollierbar ist. Dies ist wohl auch der Grund der unterschiedlichen Ergebnisse der verschiedenen Forscher.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass in ein Becherglas von 400 cm^3 Inhalt die Lösung von Mangan(II)-sulfat und Wasserstoffperoxyd gebracht und auf 20° erwärmt wurde. Die Lösung wurde mit einem Rührer mit Motorantrieb gerührt, Ammoniak hinzugegeben und hierauf weiter erwärmt.

Wir geben in der Tabelle 6 eine Zusammenstellung derjenigen Präparate mit ihren Bildungsbedingungen, die sich röntgenographisch als einheitlich erwiesen. Nebstdem wurden häufig Mischungen, vor allem $\alpha\text{-MnOOH}$ und Mangan(II)-manganit erhalten, zudem gelegentlich Produkte, deren Röntgendiagramme Linien enthielten, die nicht eindeutig einer bestimmten Verbindung zugeordnet werden konnten. Im Folgenden sei kurz auf die einzelnen Verbindungen eingegangen.

a) Hausmannit, Mn_3O_4 von zimtbrauner Farbe, wurde in vereinzelt Fällen erhalten, z. B. bei Versuch 119 (vgl. Tab. 6). Allerdings erhielten wir bei Versuch 120 unter den gleichen Bedingungen ein sauerstoffreicheres Produkt, dessen Röntgendiagramm nicht eindeutig zugeordnet werden konnte.

Die Bildung von Mn_3O_4 auf unserem Wege hat besonderes Interesse. *Christensen*¹⁾ hat vor längerer Zeit mitgeteilt, dass frischgefällter Braunstein in einer Lösung von Mangan(II)-chlorid, die Ammoniumsalz und Ammoniak enthält, in „Manganoxyduloxydhydrat“ übergeht.

¹⁾ Z. anorg. Ch. 27, 321 (1901).

Tabelle 6.

Präparate, erhalten durch Fällen wasserstoffperoxydhaltiger Lösungen mit Ammoniak.

Nr.	Gittertyp	Auf 1 Äquivalent Mn Äquivalente		Zusammensetzung	Bemerkungen
		H ₂ O ₂	NH ₃		
119	Hausmannit	1	1,2	MnO _{1,33} , 0,1 H ₂ O	tropfenweise Fällung bei 50—80° Farbumschlag von braunschwarz nach zimtbraun
166	Hydrohausmannit	3	2	MnO _{1,42} —	NH ₃ -Zugabe in 5 Portionen
175	α-MnOOH	3,5	2,7	— —	Fällung bei 90°, hellbraun
116	β-MnOOH	1	1,2	MnO _{1,50} , 0,43 H ₂ O	Fällung rasch, braunschwarz
164	γ-MnOOH	3	0,5	MnO _{1,49} —	
168	„	3	0,5 NaOH	MnO _{1,49} , 0,74 H ₂ O	
117	α-MnOOH	1	1,2	MnO _{1,52} , 0,54 H ₂ O	langsam erwärmt, geringe Fehlordnung
118	„	1	1,2	MnO _{1,54} , 0,57 H ₂ O	nicht erwärmt, starke Fehlordnung
92	„	5	3	MnO _{1,55} —	langsame Fällung, rascher erwärmt, geringe Fehlord.
173	„	3	4	MnO _{1,59} , 0,78 H ₂ O	Fällung und Erwärmung rasch, geringe Fehlord.
95	„	1,5	2	MnO _{1,60} , 0,66 H ₂ O	Fällung und Erwärmung sehr rasch, geringe Fehlordnung
107	Mn(II)-manganit	1,6	2	MnO _{1,74} , 1,05 H ₂ O	2 Stdn. 20° gealtert
87	„	5	3	MnO _{1,74} , 1,40 H ₂ O	sehr rasch erhitzt, innerste Reflexe fehlen
174	„	3	4	MnO _{1,78} , 0,94 H ₂ O	1 Stde. 20°, ½ Stde. 100° gealtert
111	„	2	2	MnO _{1,80} , 1,50 H ₂ O	rasch gefällt und erhitzt
167	„	3	2	MnO _{1,82} , 1,57 H ₂ O	mit NaOH rasch gefällt und erhitzt

Da möglicherweise die Bildung von Mn₃O₄ in unserem Versuch nach dem Mechanismus von *Christensen* erfolgt sein kann, haben wir einige Versuche nach dieser Richtung ausgeführt. Wir konnten feststellen, dass sich γ-MnOOH wie auch Mangan(II)-manganit in einer Lösung, die Mangan- und Ammoniumsalz enthält, in Mn₃O₄ umwandeln, wenn die Lösung mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und erwärmt wird. Die Umsetzung ist am Farbumschlag in Zimtbraun zu erkennen, und das Reaktionsprodukt gibt das Röntgendiagramm von Mn₃O₄.

Danach erklärt sich die Bildung des Mn_3O_4 in Versuch 119 so, dass bei der langsamen Fällung ein Teil des Wasserstoffperoxyds zersetzt wurde und hierauf beim Erwärmen die Umsetzung nach *Christensen* eintrat.

Es ergibt sich daraus, dass Mn_3O_4 auf nassem Wege am bequemsten so hergestellt wird, dass wasserstoffperoxydhaltige Lösung zunächst mit $\frac{2}{3}$ der äquivalenten Ammoniakmenge gefällt, die Mischung erhitzt und nach dem Zersetzen des überschüssigen Wasserstoffperoxyds mit dem weiteren Drittel der Ammoniakmenge versetzt wird. Nach kurzer Zeit hat sich das zimtbraune Mn_3O_4 gebildet. Wie aus Versuch 119 hervorgeht, wird beim Trocknen über Phosphorpentoxyd praktisch alles Wasser abgegeben, es entsteht also das wasserfreie Mn_3O_4 und nicht ein Hydrat wie *Christensen* angenommen hat.

b) Hydrohausmannit mit einem Sauerstoffüberschuss wurde nur in einem Falle erhalten, und zwar unter Bedingungen, bei denen normalerweise höheroxydierte Präparate entstanden. Gründe für seine Entstehung lassen sich nicht angeben.

c) β - $MnOOH$ wurde ebenfalls nur vereinzelt beobachtet. Neben den in der Tabelle 6 angeführten Fällen wurden noch weitere Präparate mit ähnlichen Diagrammen beobachtet, die aber nicht vollständig gedeutet werden konnten.

Die Diagramme der Präparate 116 und 175 unterscheiden sich von denen der Produkte, die durch rasche Oxydation von frischgefälltem Manganhydroxyd entstanden sind, dadurch, dass infolge der Erwärmung und entsprechender Teilchenvergrößerung die Linien nicht wesentlich verbreitert sind und infolge geringerer Fehlordnung einige weitere schwache Linien auftreten.

Auch für diese Krystallart lassen sich die Bildungsbedingungen noch nicht einwandfrei angeben, es scheint aber, dass sie sich bei Fällung bei erhöhter Temperatur bevorzugt bildet.

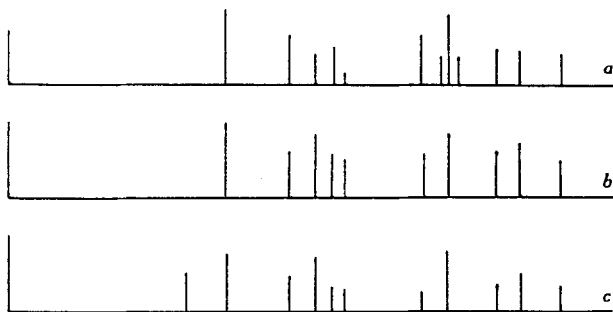


Fig. 6.

- a) Natürlicher Manganit;
- b) γ - $MnOOH$ aus β durch Erhitzen auf 165° erhalten;
- c) γ - $MnOOH$ aus H_2O_2 -haltiger Lösung mit Lauge.

d) Die Verbindung, die dem natürlichen Manganit entspricht und die wir als γ -MnOOH bezeichnet haben, erhielten wir stets durch Fällen mit einer ungenügenden Laugenmenge. Die so erhaltenen Präparate ergaben ein Diagramm, das sich von dem des natürlichen Manganits etwas unterschied, in dem eine schwache Linie mit kleinem Ablenkungswinkel neu auftrat, einige schwache Linien mit grösserem Ablenkungswinkel aber fehlten (vgl. Fig. 6a und c).

Es scheint, dass sich γ -MnOOH nach der angegebenen Vorschrift gut reproduzierbar herstellen lässt. γ -MnOOH scheint eine konstante Zusammensetzung mit 3-wertigem Mangan zu besitzen.

e) α -MnOOH trat auch schon bei geringem Ammoniaküberschuss und äquivalenter Wasserstoffperoxydmenge auf, wobei möglicherweise bei den Versuchen 118 und 117 das Unterlassen der Erwärmung, oder die langsame Erwärmung, günstig wirkte. Interessant ist, dass bei diesen Versuchen der erreichte Oxydationsgrad die zugeführte Wasserstoffperoxydmenge übersteigt, weil offenbar auch noch Luftsauerstoff oxydierend wirkte. Die gleiche Erscheinung hat schon Carnot¹⁾ beobachtet. Das in der Kälte hergestellte Präparat unterschied sich von den erhitzten durch geringe Teilchengrösse und starke Fehlordnung.

Es wurden nur Präparate erhalten, die etwas über die dreiwertige Stufe oxydiert waren. Die Diagramme der am wenigsten oxydierten Präparate zeigten zwei Linien mehr als die hochoxydierten (Fig. 7), bei mittleren Oxydationsgraden waren diese Linien abgeschwächt. Wie schon bei der Oxydation sauerstoffhaltiger Fällungen mit molekularem Sauerstoff festgestellt wurde, nimmt demnach die Fehlordnung mit steigendem Oxydationsgrad zu. Die Verbindung scheint bis zu einem Sauerstoffgehalt von $\text{MnO}_{1,61}$ existenzfähig zu sein.

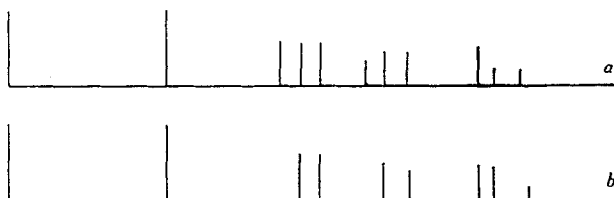


Fig. 7.

- a) α -MnOOH Oxydationsgrad $\text{MnO}_{1,52}$;
 b) α -MnOOH Oxydationsgrad $\text{MnO}_{1,60}$.

Der aus der Differenz ermittelte Wassergehalt lag stets etwas über 0,5, so dass sich als Idealformel MnOOH ergibt. Es ist anzunehmen, dass bei den höheroxydierten Präparaten ein Teil der OH- durch O-Ionen ersetzt ist.

¹⁾ Bl. [3] 9, 613 (1893).

f) Die höchst oxydierten Präparate ergaben das sehr linienarme Röntgendiagramm des Mangan(II)-manganits. Bei allen war die Untergrundschwärzung intensiv, als Folge starker Fehlordnung. Diese war nicht in allen Fällen gleich gross, was sich vor allem in der Abschwächung bzw. im Fehlen der innersten Reflexe äusserte.

Wie schon früher festgestellt, schwankt auch bei dieser Verbindung der Oxydationsgrad des Mangans. Nach *Dubois* halten diese Produkte beträchtliche Mengen der Base zurück. *Sarkar* und *Dhar* geben dagegen an, dass sich das Alkali mit heissem Wasser auswaschen lässt. Der aus der Differenz berechnete Wassergehalt ist fast durchwegs etwas grösser als 1. Der Oxydationsgrad schwankt zwischen $\text{MnO}_{1,74}$ und $\text{MnO}_{1,82}$. Nimmt man im Mittel $\text{MnO}_{1,8}$ und 1 H_2O an, so ergibt sich als Idealformel $4 \text{MnO}_2, 1 \text{Mn}(\text{OH})_2$.

7. Konstitution der neu aufgefundenen Verbindungen.

Eine vollständige Strukturaufklärung der neu festgestellten Verbindungen konnte noch nicht durchgeführt werden. Immerhin lassen sich aus den Röntgendiagrammen und deren Vergleiche mit solchen bekannter Struktur gewisse Rückschlüsse auf das Bauprinzip, die Konstitution dieser Krystallarten ziehen.

Über die Konstitution des Mangan(II), (III)-Doppelhydroxyds ist schon früher berichtet worden¹⁾; sie braucht deshalb nicht näher besprochen zu werden. Es sei nur erwähnt, dass der Abstand der Manganionen in den Hauptschichten $a = 3,20 \text{ \AA}$, der Schichtenabstand $c = 7,7 \text{ \AA}$ ist.

a) Hydrohausmannit. Es ist schon erwähnt worden, dass sich das Röntgendiagramm des Hydrohausmannits von demjenigen des Hausmannits nur dadurch unterscheidet, dass die erste Linie intensiver und doppelt ist, und dass Reflexe höherer Ordnung fehlen (vgl. Fig. 1a und b). Diese zweite Linie lässt sich der Fläche 002 zuordnen.

Mn_3O_4 besitzt nach *Aminoff*²⁾ ein tetragonal verzerrtes Spinellgitter, mit folgenden Dimensionen $a = 8,14$, $c = 9,42$. Wir erhielten für Hausmannit und Hydrohausmannit die gleichen Gitterdimensionen. Das Auftreten des Reflexes 002 ist wohl so zu deuten, dass die Manganatome etwas andere Lagen einnehmen. Nach den weiter oben angegebenen Tabellen sind Präparate mit Hydrohausmannitstruktur erhalten worden, deren Oxydationsgrad zwischen $\text{MnO}_{1,15}$ – $\text{MnO}_{1,43}$ schwankte. Ähnliche Schwankungen im Oxydationsgrad bei gleichbleibender Struktur sind von verschiedenen Forschern beim

¹⁾ *Feilknecht*, *Helv.* **25**, 555 (1942).

²⁾ *Z. Kr.* **64**, 475 (1926).

künstlichen aus wässriger Lösung ausgeschiedenen Magnetit festgestellt worden¹⁾. *Starke* deutet diese Erscheinung durch die Annahme, dass das Gitter wechselnde Mengen von 2- und 3-wertigen Eisenionen enthält, und dass der Ladungsausgleich durch einen teilweisen Ersatz der O- durch OH-Ionen zustande kommt. Eine ähnliche Deutung dürfte auch für den Hydrohausmannit zutreffen. Es ist aber noch verfrüht, auf weitere Einzelheiten einzugehen bevor nicht noch mehr Tatsachenmaterial beigebracht worden ist.

Es ist von Interesse, dass es im Unterschied zum Magnetit bei geeignetem Vorgehen gelingt, den genau stöchiometrisch zusammengesetzten Hausmannit, Mn_3O_4 , auch auf nassem Wege herzustellen.

b) β - $MnOOH$. Das Röntgendiagramm des β - $MnOOH$ sieht demjenigen des Hausmannits ebenfalls ähnlich. Es liess sich auch tetragonal indizieren, allerdings ist diese Indizierung recht unsicher, da bei der Grösse der Elementarzelle die Zahl der möglichen Reflexe gross ist. Es treten andere Indices auf, als beim Hausmannit. Die Gitterdimensionen sind $a = 8,6 \text{ \AA}$, $c = 9,3 \text{ \AA}$, also etwas grösser als bei Hausmannit. Es ist naheliegend, auch bei dieser Krystallart eine annähernd dichteste Packung von O''- und OH'-Ionen anzunehmen, in der die 2- und 3-wertigen Manganionen in gesetzmässiger Weise verteilt sind. Die Schwankungen im Oxydationsgrad möchten wir so deuten, dass dreiwertige Manganionen durch zweiwertige und O''- durch OH'-Ionen ersetzbar sind. Den Präparaten mit niedrigstem Oxydationsgrad käme dann die Formel $MnO_{0,5}(OH)_{1,5}$ zu, demjenigen mit höchstem annähernd $MnOOH$.

c) α - $MnOOH$. Das Röntgendiagramm von α - $MnOOH$ liess sich ebenfalls tetragonal indizieren. Bei dieser Indizierung erhält man die Gitterdimensionen $a = 8,3 \text{ \AA}$ und $c = 9,3 \text{ \AA}$, also wieder fast gleich wie beim Hausmannit. Es sei aber betont, dass diese Indizierung noch unsicher ist, aus den gleichen Gründen wie beim β - $MnOOH$.

Es dürfte auch hier ein Raumgitter aus O''- und OH'-Ionen mit annähernd dichtester Kugelpackung und gesetzmässiger Einlagerung von drei- und vierwertigen Manganionen vorliegen. Der wechselnde Oxydationsgrad ist dann auf einen Ersatz der drei- durch vierwertige Ionen und von OH'- durch O''-Ionen zurückzuführen.

Über die Struktur des Mangan(II)-manganites soll in einer folgenden Mitteilung berichtet werden.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Oxydation von Mangan(II)-hydroxyd und von ammoniakalischen Mangan(II)-salzlösungen mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd verfolgt. Röntgenographisch und analytisch sind die folgenden Oxydationsprodukte festgestellt worden: oxydiertes

¹⁾ Vgl. *Starke*, Z. physikal. Ch. [B] 42, 159 (1939).

Manganhydroxyd, Mangan(II),(III)-Doppelhydroxyd, Hausmannit, Hydrohausmannit, α -, β -, γ -MnOOH, Mangan(II)-manganit. Die Bedingungen, unter denen sich diese Verbindungen bilden, werden im einzelnen beschrieben.

2. Mit Ausnahme von Hausmannit und γ -MnOOH, das dem natürlich vorkommenden Manganit entspricht, kann der Oxydationsgrad des Mangans bei allen diesen Verbindungen innerhalb beträchtlicher Grenzen schwanken; sie sind als nicht-daltonische oder Berthollid-Verbindungen zu betrachten.

3. Manganhydroxyd kann bis zu einem Oxydationsgrad von ungefähr $\text{MnO}_{1,15}$ oxydiert werden, ohne dass sich die Struktur ändert. Im oxydierten Manganhydroxyd scheint ein Teil der zweiwertigen durch dreiwertige Manganionen und ein gleich grosser Teil der Hydroxylionen durch Sauerstoffionen ersetzt zu sein.

4. Das Mangan(II),(III)-Doppelhydroxyd konnte nur in vereinzelt Fällen als Zwischenprodukt beobachtet werden; die Grösse der Schwankung des Oxydationsgrades lässt sich noch nicht angeben. Es besitzt, wie die übrigen Doppelhydroxyde von zwei- und dreiwertigen Metallen, ein Doppelschichtengitter.

5. Der Oxydationsgrad des Hydrohausmannites kann ungefähr zwischen $\text{MnO}_{1,15}$ und $\text{MnO}_{1,4}$ schwanken. Er hat die gleichen Gitterdimensionen wie der Hausmannit und besitzt sehr wahrscheinlich ein Raumgitter mit annähernd dichtester Kugelpackung von Sauerstoff und Hydroxylionen, in das Ionen von zwei- und drei-, eventuell auch vierwertigem Mangan eingelagert sind. Die Schwankungen des Oxydationsgrades rühren daher, dass sich die verschiedenwertigen Manganionen und die Sauerstoff- und Hydroxylionen gegenseitig ersetzen können.

6. Beim β -MnOOH schwankt der Oxydationsgrad ungefähr zwischen $\text{MnO}_{1,25}$ und $\text{MnO}_{1,5}$, und beim α -MnOOH ungefähr zwischen $\text{MnO}_{1,5}$ und $\text{MnO}_{1,6}$. Beide Verbindungen scheinen nach einem ähnlichen Prinzip gebaut zu sein wie der Hydrohausmannit und auch die Gründe für die schwankende Zusammensetzung sind ähnliche.

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