

Herstellung von 3,7-Dimethyl-octanon-(2) aus 2,6-Dimethyl-önanth-säure. 2,022 g 2,6-Dimethyl-önanthsäure wurden mit 2 g Thionylchlorid in 20 cm³ absolotem Benzol 2½ Std. am Rückfluss gekocht. Nach dem Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids durch wiederholtes Abdampfen mit Benzol am Wasserstrahlvakuum liess man das erhaltene rohe Säurechlorid, mit 45 cm³ abs. Benzol verdünnt, zu einer Dimethylcadmium-Lösung zutropfen, welche aus 0,610 g Magnesium, 5 g Methylbromid und 2,3 g wasserfreiem Cadmiumchlorid in üblicher Weise hergestellt worden war. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Std. unter Rückfluss gekocht und nach der Zersetzung mit eiskalter 2-n. Schwefelsäure in üblicher Weise in saure und neutrale Teile getrennt. Der erhaltene Neutralteil wurde zur Entfernung von esterartigen Verunreinigungen mit 10-proz. methanolischer Kaliumhydroxyd-Lösung 3 Std. am Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung lieferte ein neutrales, gelbliches Öl, welches im Kragenkolben bei 105° (12 mm) destilliert wurde. Zur Analyse gelangte eine zweifach destillierte Mittelfraktion vom Sdp._{12 mm} 80—82°, n_D = 1,420¹).

C₁₀H₂₀O Ber. C 76,86 H 12,90% Gef. C 76,60 H 12,93%

Das Semicarbazon kristallisierte aus Methanol-Wasser in Nadeln vom Smp. 97—98°.

C₁₁H₂₃ON₃ Ber. C 61,93 H 10,87% Gef. C 62,03 H 10,74%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

SUMMARY.

It is shown that the isomeric alcohols euphol and lanosterol differ only in the configuration of carbon atoms 13, 14 and 17. In all further structural and steric details the two alcohols are identical.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

269. Beitrag zur Kenntnis der Mangan(II)-manganite und des δ-MnO₂²)

von **W. Buser, P. Graf** und **W. Feitknecht**.

(13. X. 54.)

1. Einleitung.

Durch eine Reihe von Arbeiten ist in den letzten Jahren die Chemie von Produkten, die unter dem Sammelnamen Braunstein zusammengefasst werden können, weitgehend abgeklärt worden. Eine vorzügliche Zusammenstellung über die Struktur und das Reaktionsvermögen der Manganoxyde haben *Wadsley & Walkley*³) veröffentlicht. Hier interessieren in erster Linie die höher oxydierten Mangan-

¹) *C. C. Price & S. L. Meisel*, Am. Soc. **69**, 1497 (1947), finden für dieses Präparat Sdp._{9 mm} 70°, n_D = 1,4252. Für das Semicarbazon geben *J. Colonge & J. Dreux*, C. r. **230**, 1776 (1950), den Smp. 95° an.

²) Auszug aus der Diss. von *P. Graf*, Universität Bern, 1954.

³) *A. D. Wadsley & A. Walkley*, Rev. Pure and Applied Chem. **1**, 203 (1951).

oxyde mit einem Verhältnis O:Mn > 1,7, die als Mangan(II)-manganite zu bezeichnen sind und die in ihren Eigenschaften sehr starke Unterschiede aufweisen können.

Die im folgenden Abschnitt beschriebenen Mangan(II)-manganitformen stehen in enger Beziehung zu zwei bekannten Produkten. *Feitknecht & Marti*¹⁾ haben 1945 einen Manganit der Zusammensetzung $4\text{MnO}_2, \text{Mn}(\text{OH})_2, x\text{H}_2\text{O}$ beschrieben. Die damit verwandten Formen werden im folgenden mit dem Symbol A bezeichnet. *Wadsley*²⁾ veröffentlichte (1950) Angaben über einen Manganit der Zusammensetzung $3\text{MnO}_2, (\text{Na}, \text{Mn})(\text{OH})_2, x\text{H}_2\text{O}$. Die damit verwandten Formen werden im folgenden mit dem Symbol B bezeichnet. Es wurde eine neue, sehr wenig fehlgeordnete A-Form aufgefunden. Daneben ist über die Beziehungen der Manganite zu dem von *McMurdie*³⁾ beschriebenen $\delta\text{-MnO}_2$ und zu ihrer Umwandlung in $\alpha\text{-MnO}_2$ und $\gamma\text{-MnO}_2$ einiges experimentelles Material gesammelt worden.

2. Die verschiedenen Formen der Manganite und ihre Beziehungen zueinander.

Die B-Verbindungen. Bei der Darstellung von Mangan- und Zinkmanganit der B-Reihe wurden die Produkte $3\text{MnO}_2, \text{Mn}(\text{OH})_2, x\text{H}_2\text{O}$ (B_1) und $3\text{MnO}_2, \text{Zn}(\text{OH})_2, x\text{H}_2\text{O}$ (B_2) in einer etwas weniger fehlgeordneten Form erhalten als das von *Wadsley* beschriebene $3\text{MnO}_2, (\text{Na}, \text{Mn})(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O}$ (B_3). B_1 und B_2 lassen sich durch Ionenaustausch aus B_3 herstellen.

Tabelle 1.

Präp.	Idealformel	Mn ⁴⁺ %	Mn ²⁺ %	Zn ²⁺ %	H ₂ O %	Zusammensetzung
A ₁	$4\text{MnO}_2, \text{Mn}(\text{OH})_2, x\text{H}_2\text{O}$	39,8	11,4			$(\text{MnO})_{0,287}, \text{MnO}_2$
A ₂	$4\text{MnO}_2, \text{Zn}(\text{OH})_2, x\text{H}_2\text{O}$	38,5	0,8	12,36		$(\text{ZnO})_{0,255}, \text{MnO}_{1,98}$
A ₃	$4\text{MnO}_2, \text{Mn}(\text{OH})_2, 2\text{H}_2\text{O}$	45,6	11,4		12,7	$(\text{MnO})_{0,255}, \text{MnO}_2, (\text{H}_2\text{O})_{0,85}$
A ₄	$4\text{MnO}_2, \text{Zn}(\text{OH})_2, 2\text{H}_2\text{O}$	45,1		13,45	11,85	$(\text{ZnO})_{0,25}, \text{MnO}_2, (\text{H}_2\text{O})_{0,80}$
B ₁	$3\text{MnO}_2, \text{Mn}(\text{OH})_2, x\text{H}_2\text{O}$	35,5	11,5		29,0	$(\text{MnO})_{0,35}, \text{MnO}_2$
B ₂	$3\text{MnO}_2, \text{Zn}(\text{OH})_2, x\text{H}_2\text{O}$	33,8	4,1	9,7	29,4	$(\text{ZnO})_{0,24}, (\text{MnO})_{0,12}, \text{MnO}_2$

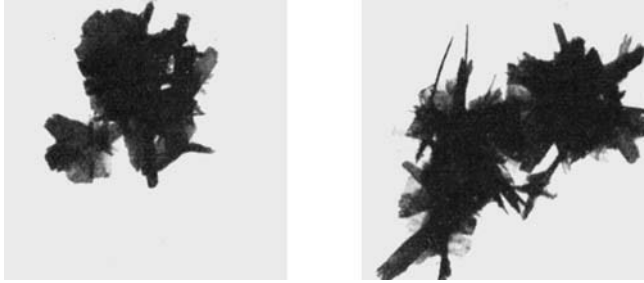
Nach den Angaben von *Wadsley*²⁾ wurde zunächst B_3 hergestellt. Dazu wurden 30 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 Mol) in 200 cm³ Wasser gelöst und 55 g NaOH (1,375 Mol) in 250 cm³ Wasser zugefügt. Zur Oxydation des $\text{Mn}(\text{OH})_2$ wurde 4 Std. mit einer Glasfritte Sauerstoff durch die Suspension geleitet. Das braunschwarze Mn-Oxyhydrat zeigte beim Auswaschen deutlichen Seidenglanzeffekt, was auf gut ausgebildete Blättchen schliessen liess. Zur Herstellung des Mn- bzw. Zn-Derivats wurde das Präparat 7 Tage in täglich erneuerter 1-m. Mn- bzw. Zn-Nitratlösung aufgeschlämmt. Die Manganite wurden bei 35° an der Luft getrocknet. Die Zusammensetzung ist in Tab. 1 aufgeführt. Die EM.-Aufnahme

1) *W. Feitknecht and W. Marti*, Helv. **28**, 149 (1945).

2) *A. D. Wadsley*, Am. Soc. **72**, 1781 (1950).

3) *H. F. McMurdie*, Trans. Electrochem. Soc. **86**, 313 (1944).

(Fig. 1a) zeigt gut ausgebildete Blättchen. Dieses Präparat ist etwas besser geordnet als das von *Wadsley* beschriebene Produkt, was auch aus den Röntgendiagrammen hervorgeht, die zusätzliche Reflexe aufweisen (Fig. 2). Die übrigen Reflexe sind mit den von *Wadsley* angegebenen identisch. Das Präparat B_1 hatte mit $x = 6,5$ einen beträchtlichen Wassergehalt, im Gegensatz zum Präparat B_3 .



a) $3\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Präp. B_1).
 b) $4\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Präp. A_3).

Elektronenmikroskopische Aufnahmen. Vergr. $2700\times$.

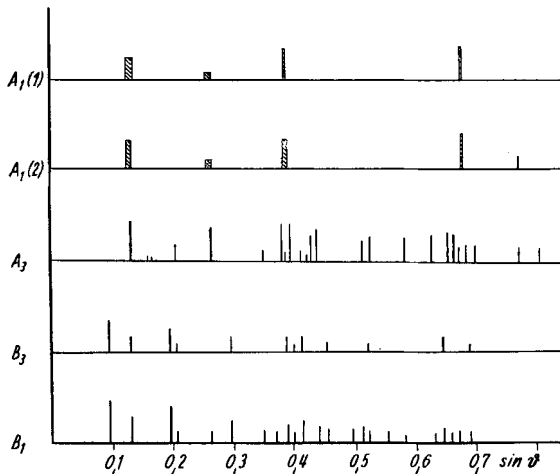


Fig. 2.

Strichdiagramme von Mangan(II)-manganiten.

- $A_1(1)$: $4\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (*Feitknecht & Marti*).
 $A_1(2)$: $4\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (*Graf*).
 A_3 : $4\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*Graf*).
 B_3 : $3\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*Wadsley*).
 B_1 : $3\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (*Graf*).

Den Verbindungen B_{1-3} ist eine Doppelschichtstruktur zuzuschreiben, wobei die Schichtenfolge derjenigen des Lithiophorits¹⁾ entsprechen dürfte, d. h. es befinden sich zwei Sauerstofflagen in der

¹⁾ *A. D. Wadsley, Acta Cryst.* **5**, 676 (1952).

Zwischenschicht, die bei den Verbindungen B_{1-3} fehlgeordnet ist. Für eine Doppelschichtstruktur sprechen auch Isotopenaustauschversuche¹⁾. Je nach der Besetzung der Zwischenschicht kann der Wassergehalt variieren.

Die A-Verbindungen. Bei längerem Stehenlassen an der Luft wandelte sich B_1 durch Dehydratation und Oxydation in das Produkt $4MnO_2, Mn(OH)_2, 2H_2O$ (A_3) um, dessen Hauptinterferenzen mit den 2–5 diffusen Reflexen des von *Feitknecht & Marti*²⁾ beschriebenen $4MnO_2, Mn(OH)_2, xH_2O$ (A_1) übereinstimmen. Das A_3 ist nur wenig fehlgeordnet. Die Umwandlung erfolgt topochemisch, was aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen hervorgeht (Fig. 1b). Das gleiche Produkt A_3 lässt sich rascher durch Umkristallisation bei erhöhter Temperatur darstellen. In direkter Darstellung lässt sich A_3 durch eine Modifikation der Vorschrift von *Wadsley*³⁾ zur Herstellung von B_3 gewinnen.

Über eine Umwandlung der Verbindung B_3 hat bereits *Wadsley* berichtet. Er erhielt dabei den schlecht geordneten Manganit A_1 . Das oben erhaltene, weniger fehlgeordnete B_1 führt infolge der topochemischen Umsetzung zum sehr wenig fehlgeordneten A_3 .

Das Präparat B_1 wurde 6 Monate sich selbst überlassen. Eine Röntgenaufnahme zeigte, dass es sich in dieser Zeit vollständig in A_3 umgewandelt hatte. Beim Erhitzen des Präparates B_1 auf 90° erfolgt die Umkristallisation in 8–14 Tagen.

Auf direktem Wege wird A_3 bei längerer Versuchsdauer nach der Vorschrift zur Herstellung von B_3 erhalten (siehe oben). Wenn die Oxydation des $Mn(OH)_2$ 12–24 Std. lang durchgeführt wird, wandelt sich das primär gebildete B_3 , das die Rolle eines metastabilen Zwischenproduktes spielt, in topochemischer Reaktion in A_3 um.

Tabelle 2.
Pulveraufnahme von $4MnO_2, Mn(OH)_2, 2H_2O$ mit $Fe_{K\alpha}$ -Strahlung.

In-tensität	Index hkl	$\sin^2 \theta$	$\sin^2 \theta$ berechnet	In-tensität	Index hkl	$\sin^2 \theta$	$\sin^2 \theta$ berechnet
10	002	0,01795	0,0176	5	116	0,2698	0,2691
1		02641		dif. 6	008	2808	2816
1		02866		dif. 5	{ 302 }	3521	{ 3498
4	101	04248	0413		{ 009 }		{ 3564
9	004	07140	0714	4	304	4012	4026
2	112	1250	1283	6	{ 00,10 }	4403	{ 4400
8	200	1477	1476		{ 220 }		{ 4429
1	201	1520	1520	6	221	4495	4473
8	006	1590	1584	3	222	4608	4605
2	202	1653	1652	4	130	4782	4798
1	114	1826	1821	3	132	5000	4974
5	203	1881	1872	3	402	6125	6075
7	106	1956	1953	2	404	6644	6619

1) *P. Graf*, Diss. Universität Bern, 1954.

2) *Helv.* **23**, 149 (1945).

3) *Am. Soc.* **72**, 1781 (1950).

Die Indizierung des Röntgendiagrammes (Fig. 2) unter Annahme einer hexagonalen Zelle¹⁾ ist in Tab. 2 wiedergegeben. Daraus errechnen sich die folgenden Daten:

$$a = 5,82 \text{ \AA} \quad c = 14,62 \text{ \AA} \quad (a' = a/2 = 2,91; c' = c/2 = 7,31).$$

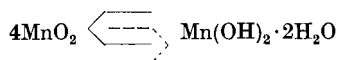
Volumen der Elementarzelle 429 \AA^3 . a und c sind rund doppelt so gross wie bei den Manganiten von *Feitknecht & Marti*.

Aus der chemischen Zusammensetzung, $4\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot 1,8\text{--}3 \text{ H}_2\text{O}$, dem Formelgewicht 481,3 für $2,4\text{H}_2\text{O}$ und einer Dichte von 3,67 bei 20° ergibt sich für das Volumen von 1 Formelgewicht 211 \AA^3 .

Hieraus und aus Analogie zum Lithiophorit kann geschlossen werden, dass die Elementarzelle zwei Schichten zu je 4 Mn-Atomen enthält.

Es sind somit 2 Mn-Atome, d. h. 20% des Gesamt Mangans im Zwischengitter eingelagert. Für A_3 ist demnach ein Doppelschichtengitter anzunehmen. Das Mn^{IV} bildet in 6facher Koordination mit Sauerstoffionen die Hauptschichten, die im Wechsel periodisch gegeneinander verschoben sind. Das Mn^{II} , das durch Zn^{II} ersetzt werden kann, ist als Hydroxyd mit $2\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln in der Zwischenschicht eingelagert. Der Hauptschichtenabstand $c' = 7,3 \text{ \AA}$ ist um $2,5 \text{ \AA}$ kleiner als beim B_1 , was dem Durchmesser eines Sauerstoffions (nach *Pauling*: $2,64 \text{ \AA}$) entspricht. Die Zwischenschicht besteht beim A_3 aus einer einzigen Sauerstofflage. Die Schichtenfolge entspricht der Struktur des Chalcophanits²⁾, mit dem Unterschied, dass die Mn^{II} -Ionen in der Zwischenschicht weniger geordnet und leicht beweglich sind, wie aus Isotopenaustauschversuchen³⁾ hervorgeht.

Als Strukturformel für A_3 wird vorgeschlagen:



Der Strukturvorschlag von *Feitknecht & Marti*⁴⁾ für die Verbindung A_1 , der auf Grund der Ähnlichkeit des Röntgendiagrammes mit dem des grünen basischen Kobaltnitrats⁵⁾ (abgeleitet vom C_6 -Typ) erfolgte, findet damit seine Bestätigung.

Die Verbindung A_1 bildet sich⁴⁾ bei der Umsetzung von KMnO_4 mit Mn^{II} -Salz in essigsaurer Lösung, oder beim Umsatz von KMnO_4 mit H_2O_2 . Das gleiche Produkt kann auch auf dem Umwege über den Zinkmanganit A_2 erhalten werden. Das Zn lässt sich nachträglich durch Behandeln mit $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung völlig gegen Mn^{II} austauschen. Diese Verbindungen verhalten sich demnach ähnlich wie das grüne basische Kobaltchlorid⁶⁾, was die angenommene Struktur bestätigt. Die Stabilität der Zn-Verbindung erlaubt eine Verbesserung der Kristallisation durch Erhitzen. Wie die Strichdiagramme (Fig. 2) und die morphologischen Unterschiede (Fig. 3) zwischen beiden Präparationen zeigen, ist das durch Ionenaustausch aus dem Zinkmanganit gewonnene A_1 etwas weniger fehlgeordnet als die auf dem direkten Wege hergestellte Manganverbindung, die sich beim Erhitzen in α - oder γ - MnO_2 umwandelt.

¹⁾ Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Struktur nicht genau hexagonal, sondern etwas deformiert ist.

²⁾ *A. D. Wadsley*, *Nature* **172**, 1103 (1953); *P. D. Craig & A. D. Wadsley*, *J. Chem. Physics* **22**, 346 (1954).

³⁾ *P. Graf*, Diss. Universität Bern, 1954.

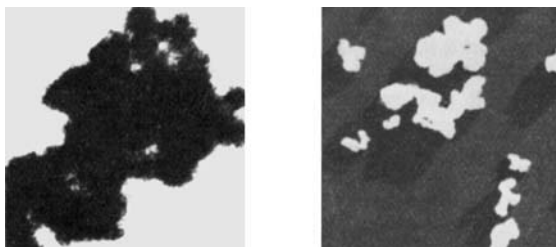
⁴⁾ *W. Feitknecht & W. Marti*, *Helv.* **28**, 149 (1945).

⁵⁾ *W. Feitknecht & G. Fischer*, *Helv.* **19**, 1242 (1936).

⁶⁾ *W. Buser, W. Feitknecht & U. Imobersteg*, *Helv. physica acta* **25**, 619 (1952).

Zu einer Mischung von 30 cm^3 1-n. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ + 300 cm^3 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (Mn: Zn = 1:20) wird bei 80° unter intensivem Rühren 0,25-n. KMnO_4 gegeben, bis die überstehende Lösung eine deutliche Rosafärbung zeigt. Die totale Fällungszeit beträgt 30–40 Sek. Die Suspension wird 4 Std. gekocht.

Die Zinkverbindung wird zur Überführung in den Mangan(II)-manganit 7 Tage bei Zimmertemperatur mit 1-m. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, das täglich erneuert wird, behandelt. Die Manganite werden nach gründlichem Auswaschen mit heissem Wasser über P_2O_5 getrocknet.



a Fig. 3. b

- a) $4\text{MnO}_2, \text{Mn}(\text{OH})_2, x\text{H}_2\text{O}$ (Präp. A_1) durch Ionenaustausch aus Präp. A_2 .
 b) $4\text{MnO}_2, \text{Mn}(\text{OH})_2, x\text{H}_2\text{O}$ (Präp. A_1), direkte Herstellung.
 Elektronenmikroskopische Aufnahmen. Vergr. 10000 \times .

Analysenresultate s. Tab. 1. Strichdiagramme s. Fig. 2. In der Zinkverbindung ist nicht alles Mangan in der vierwertigen Form, wie das nach *Sarkar & Dhar*¹⁾ anzunehmen wäre. Das macht verständlich, weshalb bei der Mn-Bestimmung nach *Volhard*²⁾ und *Wolff*³⁾ z. T. mit empirischen Faktoren gerechnet wird. Nach unsern Röntgenaufnahmen entsteht bei der genannten Titration ein Gemisch von A_2 und $\gamma\text{-MnO}_2$, deren Mengenverhältnis je nach der Fällungszeit variiert. Es bildet sich um so mehr $\gamma\text{-MnO}_2$, je langsamer titriert wird.

3. Die Beziehungen zwischen Mangan(II)-manganit und $\delta\text{-MnO}_2$.

Bei rascher Oxydation von Mn^{II} -Salz mit KMnO_4 bildet sich der Mangan(II)-manganit A_1 ⁴⁾.

Die Reaktion folgt nicht wie *Christensen*⁵⁾ vermutet hatte, der einfachen formalen Gleichung



Nach *Polissar*⁶⁾ verläuft die Fällung nach einer Inkubationsperiode autokatalytisch, wobei in neutraler Lösung gebildetes MnO_2 wirksamer ist als in saurer Lösung entstandenes. *McMurdie*⁷⁾ erhielt durch Reduktion von KMnO_4 mit konz. HCl bei Siedehitze ein Produkt, das er als $\delta\text{-MnO}_2$ bezeichnete. Die formale Reaktionsgleichung lautet:



1) *P. B. Sarkar & N. R. Dhar*, Z. anorg. Ch. **121**, 135 (1922).

2) *J. Volhard*, A. **198**, 318 (1879).

3) *N. Wolff*, Stahl und Eisen **4**, 702 (1884).

4) *W. Feitknecht & W. Marti*, Helv. **28**, 149 (1945).

5) *O. T. Christensen*, Z. anorg. Ch. **27**, 321 (1901).

6) *M. J. Polissar*, J. Physic. Chem. **39**, 1057 (1935).

7) *H. F. McMurdie*, Trans. Electrochem. Soc. **86**, 313 (1944).

Zum Vergleich der nach den beiden Präparationsarten entstehenden Produkte wurden einerseits vier Mangan(II)-manganit- und vier δ - MnO_2 -Präparate von unterschiedlichem Oxydationsgrad hergestellt. Damit die gebildeten Produkte aus möglichst gleichgebauten Teilchen bestehen, wurde darauf geachtet, dass während der ganzen Fällungsdauer die gleichen Konzentrationsbedingungen aufrechterhalten blieben.

Herstellung der Mangan(II)-manganit-Präparate: Eine Lösung von 0,1 Mol $MnCl_2$ in 200 cm³ 2-n. Essigsäure, und eine Lösung von $KMnO_4$ (vgl. Tab. 3) in 200 cm³ dest. Wasser wurden in *Mariotte*'schen Flaschen auf 60° gebracht. Unter gleicher Strömungsgeschwindigkeit (200 cm³/Min.) liess man beide Lösungen in einem auf 60° gehaltenen Bechergläse unter gutem Rühren zusammenfliessen. Die entstandene Brauneisenaufschlammung wurde 5 Min. bei 80—90° weitergerührt, dann abfiltriert, gründlich gewaschen und über P_2O_5 im Vakuum getrocknet. Analysendaten sowie Zusammensetzung der Ausgangsmischung s. Tab. 3.

Tabelle 3.

Präp. Nr.	Vorgelegt			Gefunden		
	Mol Mn^{2+}	Mol MnO_4^-	Oxydationsgrad (theoretisch)	% Mn^{4+}	% Mn^{2+}	Oxydationsgrad (effektiv)
1	0,1	0,05	$MnO_{1,72}$	38,7	13,47	$MnO_{1,74}$
2	0,1	0,06	$MnO_{1,86}$	42,5	9,46	$MnO_{1,82}$
3	0,1	0,07	$MnO_{2,1}$	45,2	6,16	$MnO_{1,88}$
4	0,1	0,08	$MnO_{2,4}$	47,2	3,01	$MnO_{1,94}$

Das Filtrat ist bei Präparat Nr. 1 farblos. Bei den Präparaten Nr. 2—4 ist es rosa bis violett, was zeigt, dass nicht alles Mn^{2+} bzw. MnO_4^- in Reaktion getreten ist. Das ergibt sich ohne weiteres auch aus der Gegenüberstellung des theoretischen und effektiven Oxydationsgrades. Trotz der verschiedenen chemischen Zusammensetzung sind die vier Präparate morphologisch völlig identisch und geben das in Fig. 3b gezeigte elektronenmikroskopische Bild.

Herstellung der δ - MnO_2 -Präparate: Eine Lösung von 0,1 Mol $KMnO_4$ in 250 cm³ dest. Wasser von 90° und HCl ($d = 1,19$) wurden aus zwei *Mariotte*'schen Flaschen in ein auf 90° erwärmtes Becherglas fliessen gelassen, in dem gut gerührt wurde. Die Ausflusszeiten der *Mariotte*'schen Flaschen wurden so geregelt, dass die Fällungszeit je 1 Min. betrug, und dass Beginn und Ende des Ausfliessens bei beiden Lösungen gleichzeitig war. 5 Min. nach vollendeter Fällung wurde abfiltriert und wie bei den Mangan(II)-manganit-Präparaten getrocknet. Die Analysendaten sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Präp. Nr.	Vorgelegt			Gefunden		
	Mol Mn^{2+}	Mol HCl	Oxydationsgrad (theoretisch)	% Mn^{4+}	% Mn^{2+}	Oxydationsgrad (effektiv)
5	0,1	0,35	$MnO_{1,75}$	36,7	15,38	$MnO_{1,706}$
6	0,1	0,30	$MnO_{2,00}$	39,1	10,66	$MnO_{1,79}$
7	0,1	0,25	$MnO_{2,25}$	45,9	5,67	$MnO_{1,89}$
8	0,1	0,20	$MnO_{2,50}$	47,7	2,78	$MnO_{1,945}$

Alle Filtrate sind violett, d. h. der Umsatz ist hier in keinem Falle vollständig. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der vier Präparate zeigen nicht die von *Wadsley*¹⁾ beobachteten stäbchenartigen Formen, sondern kleine Klümpchen, die oft eigenartig in einer Reihe angeordnet sind (Fig. 5a). In Fig. 4 sind die Röntgendiagramme der vier Mangan(II)-manganite und der vier δ -MnO₂-Präparate wiedergegeben. Aus ihnen ist eindeutig abzulesen, dass es sich bei beiden um ein und dieselbe Modifikation handelt, was bereits *Cole et al.*²⁾ vermutet haben.

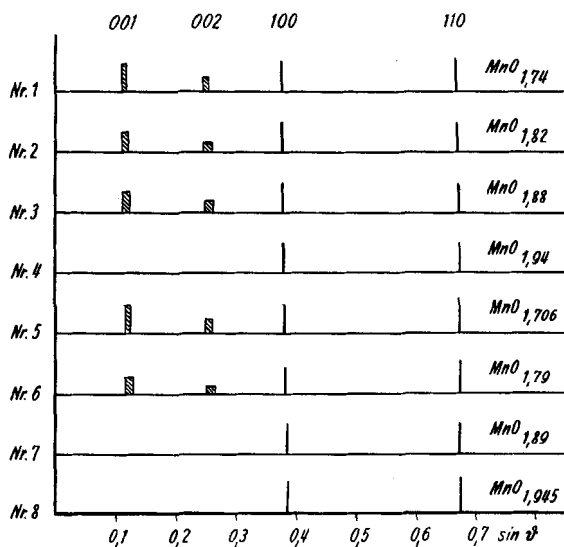


Fig. 4.

Strichdiagramme von Mangan(II)-manganit- (Nr. 1–4) und δ -MnO₂-Präparaten (Nr. 5–8) mit verschiedenem Oxydationsgrad.

Sowohl im Oxydationsgrad wie im Röntgendiagramm mit 2–4 Reflexen stimmen die beiden Produkte verschiedener Herkunft vollständig überein. Bei beiden Präparaten nimmt die Ordnung mit zunehmendem Oxydationsgrad ab; die zwei Basisreflexe werden schwächer und diffuser und verschwinden, wenn die Zusammensetzung ungefähr MnO_{1,9} entspricht. Daraus geht hervor, dass mit sinkendem Mn^{II}-Anteil die Zusammenlagerung der aus Mn^{IV}- und Sauerstoffionen bestehenden Hauptschichten zu Schichtpaketen mit Zwischenschichten aus Mn(OH)₂ erschwert ist. Im Idealfall entfällt auf 4 Mn^{IV}-Ionen in der Hauptschicht 1 Mn^{II}-Ion in der Zwischenschicht. Wenn noch eine einzelne Doppelschicht vorliegt, bei der in der Art eines Sandwichs zwei Hauptschichten die Zwischenschicht umschließen, entfallen auf 1 Mn^{II}-Ion 8 Mn^{IV}-Ionen, was einem Oxydationsgrad von MnO_{1,89} entspricht. Bei noch höher oxydierten Produkten besteht das Präparat z. T. nur noch aus „Hauptschichten“. Durch Oberflächenmessungen nach der Gasadsorptionsmethode

¹⁾ Electrochemical Soc., General Meeting Boston, Okt. 1947.

²⁾ *W. F. Cole, A. D. Wadsley & A. Walkley*, Trans. Electrochem. Soc. **92**, 133 (1947).

(BET), sowie durch Untersuchung des Isotopenaustausches wurde gefunden¹⁾, dass bei den Präparaten 4, 7 und 8 die mittlere Schichtdicke zwischen 2–3 Atomlagen an Mangan beträgt. Diese einzelnen Doppelschichten und Hauptschichten sind räumlich beliebig gegeneinander orientiert, was das Fehlen der Basisreflexe auf den Röntgenogrammen erklärt. Das von *McMurdie* beschriebene δ - MnO_2 entspricht den beiden hochoxydierten Präparaten Nr. 4, 7 und 8.

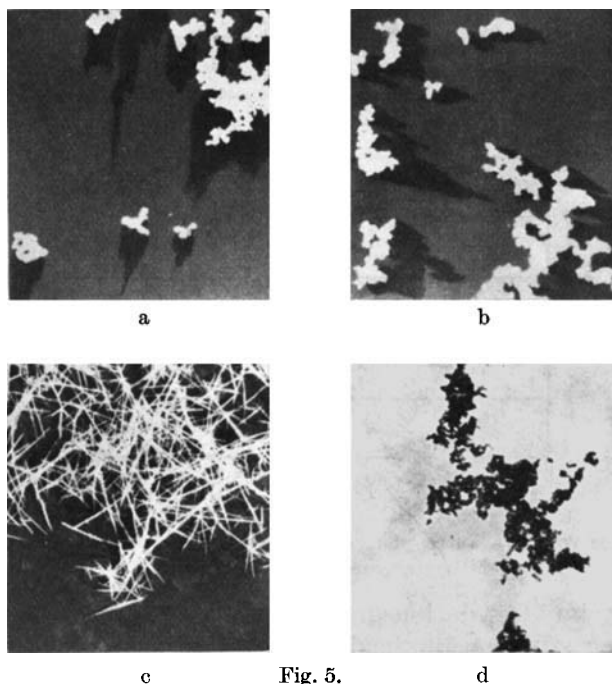


Fig. 5.

Umwandlung von Mn^{II} -Manganit in α - MnO_2 oder γ - MnO_2 :

- a) Mn^{II} -Manganit (Präp. Nr. 7).
 - b) Mn^{II} -Manganit nach Austausch in 2-n. Mn-Nitrat (Präp. Nr. 7a).
 - c) α - MnO_2 : Umwandlungsprodukt von Präp. Nr. 7.
 - d) γ - MnO_2 : Umwandlungsprodukt von Präp. Nr. 7a.
- Elektronenmikroskopische Aufnahmen. Vergr. 6670 \times .

Es stellt das ein hübsches Beispiel dar, wie ein und dieselbe Kristallart in ihrer Zusammensetzung zwischen zwei Grenzformen – hier δ - MnO_2 und $4\text{MnO}_2, \text{Mn}(\text{OH})_2, 2\text{H}_2\text{O}$ – variieren kann. Der Ausdruck δ - MnO_2 wird dabei für die hochoxydierten Präparate gebraucht, die nur aus den einzelnen Doppel- oder Hauptschichten bestehen und die sich in Zusammensetzung und Eigenschaften deutlich von den Mangan(II)-manganiten abheben. Das Besondere liegt hier darin, dass die eine der beiden Grenzformen zugleich sozu-

¹⁾ P. Graf, Diss. Universität Bern, 1954.

sagen als zweidimensionaler Kristall, ein Bauelement der ganzen Verbindungsreihe darstellt.

Die Frage, warum bei der Reaktion von KMnO_4 und Mn^{2+} bevorzugt Mangan(II)-manganit, und bei der Umsetzung von KMnO_4 mit HCl eher $\delta\text{-MnO}_2$ (nach der obengenannten Definition) gebildet wird, ist nicht schwer zu beantworten. Im ersten Falle sind, zu Beginn der Fällung wenigstens, genügend überschüssige Mn^{II} -Ionen anwesend. Einem Aufbau von Doppelschichtenkristallen steht daher nichts im Wege. Im zweiten Falle fehlen Mn^{II} -Ionen, bzw. bilden sich nicht in genügendem Ausmasse zum Aufbau von Mangan(II)-manganit, so dass der Kristallisationsprozess beim $\delta\text{-MnO}_2$ stehenbleibt.

4. Zur Bildung von $\alpha\text{-MnO}_2$ und $\gamma\text{-MnO}_2$ aus Mangan(II)-manganit.

Mangan(II)-manganit wandelt sich beim Erhitzen leicht in α - oder $\gamma\text{-MnO}_2$ um¹⁾.

*McMurdie*²⁾ stellte beim Kochen seines $\delta\text{-MnO}_2$ fest, dass $\alpha\text{-MnO}_2$ gebildet wurde. Er schrieb deshalb dem $\delta\text{-MnO}_2$ eine stark fehlgeordnete $\alpha\text{-MnO}_2$ -Struktur zu. *Butler & Thirsk*³⁾ sind ebenfalls der Auffassung, dass Mangan(II)-manganit ein schlecht geordnetes $\alpha\text{-MnO}_2$ -Gitter besitzt. Sie schliessen das aus der Abnahme des a/c -Verhältnisses mit zunehmender Ordnung von Mangan(II)-manganit-Präparaten, das sich damit dem a/c -Verhältnis des $\alpha\text{-MnO}_2$ nähert. Der oben beschriebene, gut kristallisierte Mangan(II)-manganit A_3 macht diese Annahme hinfällig.

Aus zahlreichen Untersuchungen über die Bildung der verschiedenen Mangan-dioxyde haben *Cole et al.*⁴⁾ erkannt, dass sich $\alpha\text{-MnO}_2$ nur bei Gegenwart von K bildet. Bereits früher hatte *McMurdie*⁵⁾ $\gamma\text{-MnO}_2$ durch Behandeln mit gesättigter NH_4Cl in fadenförmiges $\alpha\text{-MnO}_2$ übergeführt. $\alpha\text{-MnO}_2$ besitzt die gleiche Struktur wie Cryptomelan und die verwandten Mineralien Hollandit und Coronadit. Die Strukturklärung ist am Hollandit durch *Byström & Byström*⁶⁾ vorgenommen worden. *Butler & Thirsk*⁷⁾ zeigten, dass K^+ in $\alpha\text{-MnO}_2$ durch NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} und Ba^{2+} ersetzt sein kann. Das von fremden Ionen freie $\alpha\text{-MnO}_2$ von *Dubois*⁸⁾ halten *Maxwell et al.*⁹⁾ für ein Produkt mit wenig Ba^{2+} . Nach den Untersuchungen von *Gruner*¹⁰⁾ über die chemische Zusammensetzung der mineralischen und synthetischen $\alpha\text{-MnO}_2$ -Produkte sind die K-Ionen zusammen mit H_2O eingebaut. *Brenet*¹¹⁾ nimmt an, dass die Alkaliionen an ihren Gitterplätzen z. T. durch H_2O -Molekeln ersetzt werden können, wobei die Elektroneutralität durch Mn^{II} -Ionen im Hauptgitter, oder durch Mn^{IV} -Leerstellen aufrechterhalten wird. Das erklärt die Tatsache, dass auch beträchtlich weniger Fremdkationen, als der Idealformel $\text{KMn}_3\text{O}_{16}$ des Cryptomelan entspricht, eingebaut sein können.

1) *Feitknecht & Marti*, Helv. **28**, 149 (1945).

2) *H. F. McMurdie & E. Golovato*, J. Res. Bur. Standards **41**, 589 (1948).

3) *G. Butler & H. R. Thirsk*, J. Electrochem. Soc. **100**, 297 (1953).

4) *Trans. Electrochem. Soc.* **92**, 133 (1947).

5) *McMurdie*, *Trans. Electrochem. Soc.* **86**, 313 (1944).

6) *A. Byström & A. M. Byström*, Acta Cryst. **3**, 146 (1950).

7) Acta Cryst. **5**, 288 (1952); Soc. **1952**, 4210.

8) *P. Dubois*, Ann. chim. [11] **5**, 411 (1936).

9) *K. H. Maxwell, G. Butler & H. R. Thirsk*, Soc. **1952**, 4210.

10) *J. W. Gruner*, Am. Mineral. **28**, 496 (1943).

11) C.I.T.C.E., 5^e Réunion, Stockholm, Juli 1953.

Bei der Herstellung der oben beschriebenen Mangan(II)-manganite bzw. δ - MnO_2 -Präparate von unterschiedlichem Oxydationsgrad (Tab. 3 u. 4) waren bei beiden Versuchsreihen K-Salze anwesend. Es war zu erwarten, dass diese Präparate bei der Umwandlung α - MnO_2 ergeben würden. Tatsächlich bildeten aber die durch Umsetzung von Mn^{2+} mit KMnO_4 in Essigsäure gewonnenen Präparate bei der Umwandlung reines γ - MnO_2 . Die Präparate 5–8, dargestellt aus KMnO_4 und HCl , bildeten unter gleichen Bedingungen reines α - MnO_2 . In kleinen Anteilen der Präparate 5–8 wurden die K-Ionen durch Ionenaustausch gegen Mn^{2+} ersetzt. Die äussere Form blieb völlig unverändert (Fig. 5 b). Die so behandelten Präparate 5a–8a ergaben nach der Umwandlung reines γ - MnO_2 . Die Erklärung ist auch hier im K^+ -Gehalt zu finden.

Die Analysenergebnisse vor und nach der Umwandlung sind in Tab. 5 zusammengestellt. Die Kaliumbestimmung wurde mit Hilfe eines *Beckman*-Flammenphotometers ausgeführt. Die Umwandlung der Präparate erfolgte unter H_2O durch 24stündiges Stehen bei 100° .

Zur Verdrängung des K^+ wurden Anteile der Präparate 5–8 mit 1-m. $\text{Mn}(\text{NO}_2)_2$ -Lösung, die täglich erneuert wurde, längere Zeit aufgeschlämmt, bis der Alkaligehalt auf nicht mehr genau bestimmbare Spuren abgenommen hatte (Präparate 5a–8a).

Tabelle 5.

Mn ^{II} -Manganit (Ausgangsprodukt)				Umwandlungsprodukt		
Präp. Nr.	Oxydationsgrad O:Mn	K-Gehalt in ‰	Verhältnis Mn ⁴⁺ :K	Mn-Dioxyd-Modifikation	Oxydationsgrad O:Mn	K-Gehalt in ‰
1	1,74	0,12	2,3 · 10 ³	} γ - MnO_2	1,88	0,044
2	1,82	0,25	1,2 · 10 ³		1,90	0,031
3	1,88	0,08	4,0 · 10 ³		1,94	0,052
4	1,94	0,10	3,4 · 10 ³		1,96	0,021
5	1,706	3,8	69	} α - MnO_2	1,82	4,25
6	1,79	5,6	52		1,86	6,4
7	1,89	4,7	70		1,90	5,4
8	1,945	6,2	54		1,94	7,2
5a	1,705	} <0,01		} γ - MnO_2	1,86	
6a	1,790				1,91	
7a	1,885				1,93	
8a	1,946				1,96	

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass bei der Fällung von Mn^{2+} mit KMnO_4 etwa 100mal weniger K im Braunstein eingeschlossen wird als bei der Umsetzung von KMnO_4 mit HCl . Im übrigen sind die Präparate beider Versuchsreihen genau gleich behandelt worden. Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass schon sehr kleine Mengen an Fremdkationen zur Bildung des α - MnO_2 ausreichen. Das Verhältnis K : Mn^{4+} beträgt z. B. beim Präparat 5 und 7 nur noch 1 : 70.

Es steht das im Einklang mit Untersuchungen von *Maxwell & Thirsk*¹⁾.

Obschon die K-Ionen mengenmässig nicht imstande sind, die Kristallverbindung von Cryptomelan zu bilden, wirken sie sich doch für die Ausbildung des Gittertyps bestimmend aus. Sinkt der K-Gehalt unter einen Minimalwert, der hier zwischen den Grenzen 0,001 und 0,014 K pro 1 Mn liegt, so bildet sich das unter den vorgegebenen Bedingungen stabilere γ -MnO₂. Ein Gegenstück zu dieser Erscheinung liegt vielleicht bei der Umwandlung des β -Ca₂SiO₄ in die stabile γ -Form vor, die bei Anwesenheit sehr kleiner Mengen Alkali ausbleibt²⁾.

SUMMARY.

1. A manganous manganite with a very low degree of disorder is described with the composition: 4MnO₂,Mn(OH)₂,2H₂O. It is formed by recrystallisation of dry 3MnO₂,Mn(OH)₂,xH₂O, or in direct preparation by oxydation of Mn(OH)₂ with oxygen in alkaline solution. The X-ray diffraction pattern obtained with the powder method of *Debye-Scherrer* shows sharp lines. The possible hexagonal indication leads to a double-layer structure.

2. In two series Mn^{II}-manganite and δ -MnO₂ with different degrees of oxidation are prepared. The manganite samples with a high content of activ oxygen are identical with δ -MnO₂, the δ -MnO₂ samples with a low content of activ oxygen are identical with Mn^{II}-manganite. Manganous manganite with an O:Mn ratio > 1,9 is defined as δ -MnO₂; its X-ray diffraction patterns have no basal reflections. δ -MnO₂ forms "two dimensional" crystals of 2 to 3 atomic layers. The designation of Mn^{II}-manganite is retained for samples with an O:Mn ratio of 1,7–1,9, which show X-ray patterns with basal reflections indicating a double-layer structure.

3. The recrystallisation of manganous manganite and δ -MnO₂ into α -MnO₂ or γ -MnO₂ was investigated. Preparations precipitated from Mn^{II}-solution and KMnO₄ show a low content of K⁺ and recrystallize to γ -MnO₂ by boiling in water. Samples from precipitation of KMnO₄ and HCl with a K-content > 1‰ recrystallize to α -MnO₂. If K⁺ is exchanged against Mn²⁺ these samples also recrystallize to γ -MnO₂. The K⁺:Mn⁴⁺ ratio of 1:70 is sufficient for the formation of α -MnO₂.

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

¹⁾ *K. H. Maxwell & H. R. Thirsk*, 6^e Réunion C.I.T.C.E., Poitiers 1954.

²⁾ *E. Thilo & H. Funk*, Z. anorg. Ch. **273**, 28 (1953).