

239. Über die topochemische einphasige Reduktion von γ -MnO₂

von W. Feitknecht, H. R. Oswald und U. Feitknecht-Steinmann

(10. IX. 60)

BRENET und Mitarbeiter¹⁾ haben wohl als erste darauf hingewiesen, dass bei der Entladung von LECLANCHÉ-Zellen γ -MnO₂ seine Struktur zunächst nicht ändert und dass im ersten Stadium der elektrolytischen Reduktion nur eine Gitterdehnung eintritt²⁾.

Wir haben festgestellt, dass auch bei der chemischen Reduktion von γ -MnO₂, z. B. mit Hydrazin, zunächst nur eine Dehnung des Gitters stattfindet. Bis jetzt haben wir nur die stark fehlgeordnete Varietät von γ -MnO₂ untersucht, wie sie bei elektrolytischer³⁾ Herstellung und nach der Vorschrift von GLEMSE⁴⁾ aus Mangansulfat, Salpetersäure und Ammoniumpersulfat entsteht.

Diese Varietät von γ -MnO₂ gibt ein RÖNTGEN-Diagramm mit nur 5 Reflexen, sehr ähnlich dem Diagramm von δ -FeOOH⁵⁾. Zwischen dieser stark fehlgeordneten Varietät von γ -MnO₂ und Ramsdellit, einem seltenen MnO₂-Mineral, scheint eine ähnliche Beziehung zu bestehen wie zwischen δ - und α -FeOOH (Goethit). BYSTRÖM⁶⁾ hat die Ansicht geäußert, γ -MnO₂ sei ein Zwischenprodukt zwischen Pyrolusit und Ramsdellit, und DE WOLFF⁷⁾ hat kürzlich für linienreichere Varietäten ein Strukturmodell durchgerechnet und Prozentgehalte abwechselnder Schichten der Ramsdellit- und der Pyrolusit-Struktur angegeben. Obschon eine genauere Behandlung der stark fehlgeordneten Varietät von γ -MnO₂ noch aussteht, haben wir versucht, das RÖNTGEN-Diagramm unserer Präparate ähnlich wie Ramsdellit zu indizieren. Für das für die Hauptversuche verwendete Präparat sind die Resultate in der Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Indizierung von γ -MnO_{1,98}

Nr.	sin ² ϑ · 10 ⁴		a (Å)	Index	Linienverbreiterung
	gemessen	ber.			
1	585	580	4,00	110	stark verbr.
2	1606	1605	2,415	021	wenig verbr.
3	2082	2085	2,121	121	mässig verbr.
4	3517	3525	1,632	221	etwas stärker verbr.
5	4830	4825	1,393	002	etwas stärker verbr.

Die bei dieser Indizierung erhaltenen Gitterdimensionen finden sich in Tab. 2.

Zur Reduktion wurde das γ -MnO₂ in einer NH₃/NH₄Cl-Puffermischung von pH = 10 suspendiert und mit Hydrazinsulfat versetzt. Durch Vorversuche wurde festgestellt, dass Erhöhung

¹⁾ J. BRENET, A. GRUND & A.-M. MOUSSARD, Rev. gén. Electricité 64, 513 (1955).

²⁾ J. BRENET, P. MALESSON & A. GRUND, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 242, 111 (1956).

³⁾ Der Firma LECLANCHÉ S. A. in Yverdon möchten wir für die Überlassung einer Probe von elektrolytischem Braunstein danken.

⁴⁾ O. GLEMSE, Ber. deutsch. chem. Ges. 72, 1879 (1939).

⁵⁾ W. FEITKNECHT, Z. Elektrochem. 63, 34 (1959).

⁶⁾ A. M. BYSTRÖM, Acta chem. scand. 3, 163 (1949).

⁷⁾ P. M. DE WOLFF, Acta crystallogr. 72, 341 (1959).

der Temperatur das Auftreten neuer RÖNTGEN-Reflexe begünstigt. Eine möglichst weitgehende Reduktion wurde durch langsames Zutropfenlassen der Hydrazinsulfatlösung erreicht. Verschieden stark reduzierte Proben von γ -MnO₂ wurden nach dem Isolieren und Trocknen analysiert; der Gehalt an aktivem Sauerstoff wurde jodometrisch, der Manganengehalt komplexometrisch bestimmt⁸⁾.

Aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen ergibt sich, dass bei der Reduktion Grösse und Form der Kriställchen von γ -MnO₂ sich nicht ändern, die Reaktion also topochemisch erfolgt.

Vor einiger Zeit ist die Vermutung ausgesprochen worden⁹⁾, dass die Abweichung der Zusammensetzung von γ -MnO₂ von der Idealformel darauf zurückzuführen sei, dass ein Teil der Mn⁴⁺- im Gitter durch Mn³⁺- und ein gleich grosser Teil der O²⁻- durch OH⁻-Ionen ersetzt sei. Diese Vermutung hat durch die Feststellung von GLEMSER¹⁰⁾, dass im Infrarotspektrum von γ -MnO₂ OH-Banden auftreten, eine Bestätigung gefunden. Man kann die Formel von γ -MnO₂ auch schreiben MnO_{2-n}(OH)_n, wobei n dem Gehalt an Mn³⁺ entspricht. Analytisch ergibt sich, dass mit zunehmender Reduktion der Wassergehalt ansteigt.

In der Tab. 2 sind für 5 Präparate von γ -MnO₂ mit verschiedenem Gehalt an Mn^{III} die Gitterdimensionen angegeben. In die Tabelle sind auch die Gitterdimensionen, wie sie für Ramsdellit und Groutit gefunden wurden, sowie für eines der linienreicheren von DE WOLFF diskutierten MnO₂ («MnO₂ D») Präparate mitaufgenommen. Man erkennt daraus, dass zwar das Volumen der Elementarzelle des höchstoxydierten γ -MnO₂ ungefähr gleich gross ist wie dasjenige von Ramsdellit und von γ -MnO₂ von DE WOLFF, dass aber *b* wesentlich grösser und *c* entsprechend kleiner ist. Groutit besitzt ein ungefähr gleich grosses *c*, aber ein wesentlich grösseres *b* als der Ramsdellit.

Tabelle 2. Gitterdimensionen von Ramsdellit, γ -MnO₂ und Groutit

Name	Formel	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	(Å ³)	<i>a''/a'</i>	Lit.
Ramsdellit	MnO ₂	4,533	9,27	2,866	120,4	0,948	6)
		4,46	9,32	2,85	118,5	0,957	11)
«MnO ₂ D»	—	4,450	9,305	2,850	118,9	0,960	7)
« γ -MnO ₂ »	MnO _{1,96} (OH) _{0,04}	4,42	9,70	2,79 ₀	119,5	1,002	
	MnO _{1,92} (OH) _{0,08}	4,43	9,70	2,79 ₃	120	1,003	
	MnO _{1,74} (OH) _{0,26}	4,49	9,79	2,82 ₀	124	1,005	
	MnO _{1,64} (OH) _{0,36}	4,51	9,93	2,84 ₀	127	1,017	
	MnO _{1,46} (OH) _{0,54}	4,54	10,20	2,85 ₆	132	1,026	
Groutit	MnOOH	4,56	10,70	2,85	139,1	1,063	12)
		4,58	10,76	2,89	142,4	1,056	13)

Bei der Reduktion von γ -MnO₂ nimmt das Volumen der Elementarzelle ungefähr gradlinig mit abnehmendem Oxydationswert zu. Die gefundenen Werte liegen innerhalb der Geraden, die die Punkte für die grössten, bzw. kleinsten in der Literatur an-

⁸⁾ Herrn P. GEORGES danken wir für die Durchführung von Kontrollanalysen.

⁹⁾ W. FEITKNECHT & W. MARTI, Helv. 28, 149 (1945).

¹⁰⁾ O. GLEMSER & H. MEISIEK, Naturw. 44, 614 (1957).

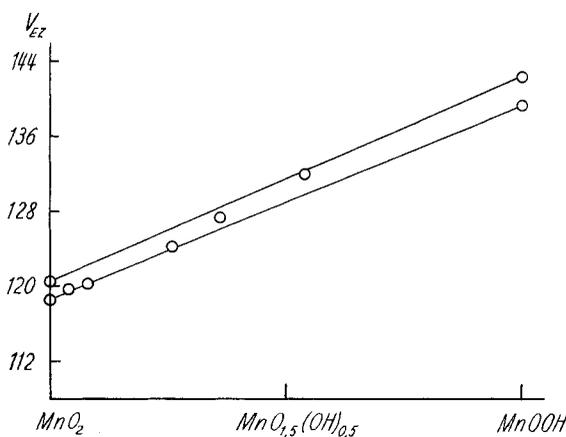
¹¹⁾ YU. D. KONDRASHEV & A. I. ZASLAVSKIJ, Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., Ser. Fiz. 15, 179 (1951).

¹²⁾ J. W. GRUNER, Amer. Mineralogist 32, 654 (1947).

¹³⁾ R. L. COLLIN & W. N. LIPSCOMB, Acta crystallogr. 2, 104 (1949).

gegebenen Werte für Ramsdellit und Groutit verbinden (vgl. Figur). Dabei nehmen sowohl b wie c zu.

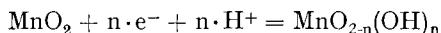
Die Struktur von $\gamma\text{-MnO}_2$ kann auch beschrieben werden als ein Gitterverband von O^{2-} - und OH^- -Ionen, der mehr oder weniger stark von hexagonal-dichtester Kugelpackung abweicht⁹⁾, in dessen Oktaederlücken die Mangan-Ionen mehr oder weniger regelmässig eingelagert sind. Als Mass für die Abweichung von dichtester Kugelpackung der Sauerstoffatome in den Schichten kann das Verhältnis a''/a' gelten, wobei bei der gewählten Achsenzuordnung $a' = c$ und $a'' = 1/2 \sqrt{(b^2/4) + c^2}$ ist. Für $a''/a' = 1$, d. h. wenn alle 6 Nachbarn eines Sauerstoffatoms gleiche Abstände haben, sind die O-Schichten undeformiert.



Vergleich der Volumina der Elementarzelle von $\text{MnO}_{2-n}(\text{OH})_n$ mit denjenigen von Ramsdellit (MnO_2) und Groutit (MnOOH)

Aus der Tab. 2 ist ersichtlich, dass im Unterschied zu Ramsdellit und « $\gamma\text{-MnO}_2$ D» beim stärker fehlgeordneten $\gamma\text{-MnO}_2$ die Sauerstoffatome in den Schichten im Mittel hexagonal-dichteste Packung aufweisen. Das Verhältnis $a/c = 1,585$ weicht auch nur wenig von 1,633 für dichte Kugelpackung ab. In den stark reduzierten Präparaten wird a''/a' grösser als 1, wie beim Groutit.

Aus diesen Tatsachen ergibt sich der folgende Mechanismus für die topochemisch einphasige Reduktion von $\gamma\text{-MnO}_2$: Vom Reduktionsmittel an der Oberfläche der Kriställchen abgegebene Elektronen und aus der Lösung aufgenommene Protonen wandern ins Innere des Gitters unter Bildung von Mn^{3+} - und OH^- -Ionen, die sich über den ganzen Kristall statistisch verteilen. Die Reaktion kann formuliert werden:



Bis jetzt ist es nur gelungen, einphasig bis zu einem n von 0,54 zu reduzieren; es ist aber nicht ausgeschlossen, dass die Reduktion noch weiter ohne Phasenumwandlung getrieben werden kann.

Die Reaktion ist umkehrbar, Ammoniumpersulfat vermag reduziertes $\gamma\text{-MnO}_2$ einphasig unter Kontraktion des Gitters wieder zu oxydieren.

Es ist bemerkenswert, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, eine einphasige Umwandlung von Ramsdellit in Groutit oder die umgekehrte Umwandlung zu erwirken¹⁴⁾.

Der vorgeschlagene Mechanismus für die erste Stufe der Reduktion von γ -MnO₂ gilt auch für die Entladung einer γ -MnO₂-Elektrode und gibt die Erklärung dafür, dass während des ersten Teils der Entladung das Potential von teilweise entladener γ -MnO₂ eine lineare Funktion des Gehaltes an Mn^{III} ist¹⁵⁾.

SUMMARY

γ -MnO₂ can be partly reduced with N₂H₄ without changing its lattice. The volume of the elementary cell increases approximately linearly with decreasing Mn^{IV} content. It is assumed that the reduction occurs in a one phase topochemical reaction, electrons and protons migrating through the lattice according to the formula



Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie
der Universität Bern

¹⁴⁾ C. KLINGSBERG & RUSTUM ROY, Amer. Mineralogist 44, 819 (1959).

¹⁵⁾ W. C. VOSBURGH & J. H. DELAP, J. electrochem. Soc. 107, 255 (1960).

240. Konstitution des Arenobufagins¹⁾

Über Krötengifte, 23. Mitteilung²⁾

von Peter Hofer, Horst Linde und Kuno Meyer

(20. IX. 60)

Arenobufagin, das Hauptbufogenin des Paratoidensekretes der südamerikanischen Kröte *Bufo arenarum* HENSEL, ist erstmals von CHEN *et al.*³⁾ sowie von JENSEN⁴⁾ isoliert und beschrieben worden. Im Laufe der Zeit haben noch eine Reihe weiterer Autoren über dieses Bufadienolid berichtet⁵⁾. Ausser aus *B. arenarum* konnte Arenobufagin auch aus *B. mauritanicus* SCHLEGEL isoliert⁷⁾ bzw. in anderen Krötengiften mit Hilfe der Papierchromatographie nachgewiesen werden⁸⁾. Der Umstand, dass Arenobufagin auch in der chinesischen Krötengiftdroge *Ch'an Su* enthalten ist und sich als Acetylverbindung von den anderen Bufogeninen leicht durch Chromatographie abtrennen lässt²⁾, setzte uns in die Lage, dieses Bufogenin abzubauen und in seiner Struktur aufzuklären.

¹⁾ Auszug aus dem 2. Teil der Diss. P. HOFER, Basel 1960. – Das Resultat dieser Arbeit wurde kurz publiziert in Tetrahedron Letters, Nr. 7, 8 (1959).

²⁾ 22. Mitteilung: P. HOFER & K. MEYER, Helv. 43, 1495 (1960).

³⁾ K. K. CHEN, H. JENSEN & A. L. CHEN, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 49, 1 (1933).

⁴⁾ H. JENSEN, J. Amer. chem. Soc. 57, 1765 (1935).

⁵⁾ Vgl. die ältere Literatur bei ⁶⁾.

⁶⁾ R. REES, O. SCHINDLER, V. DEULOFEU & T. REICHSTEIN, Helv. 42, 2400 (1959).

⁷⁾ H. LINDE & K. MEYER, Pharmac. Acta Helv. 33, 327 (1958); weitere Angaben siehe dort.

⁸⁾ H. SCHRÖTER, CH. TAMM, T. REICHSTEIN & V. DEULOFEU, Helv. 41, 140 (1958).

⁹⁾ V. DEULOFEU, E. DUPRAT & R. LABRIOLA, Nature [London] 145, 671 (1940).