

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. PATAKI & ED. STRASKY, *Chimia* 20, 361 (1966).
 [2] P. EDMAN, *Acta chem. scand.* 4, 283 (1950).
 [3] G. PATAKI, «Dünnschichtchromatographie in der Aminosäure- und Peptid-Chemie», W. de Gruyter, Berlin 1966.
 [4] G. PATAKI, in M. LEDERER (Herausgeber), *Chromatographic Reviews* 9 (1967), im Druck.
 [5] J. L. BAILEY, «Techniques in Protein Chemistry», Elsevier, Amsterdam 1967.
 [6] H. O. VAN ORDEN & F. H. CARPENTER, *Biochem. biophys. Res. Comm.* 14, 399 (1964).
 [7] C. H. W. HIRS, W. MOORE & W. H. STEIN, *J. biol. Chemistry* 235, 633 (1960); W. KONIGSBERG & R. J. HILL, *ibid.* 237, 2547 (1962).
 [8] P. EDMAN, *Thromb. Diath. Haemorrhag. (Stuttgart) Suppl.* 13, 17 (1963); P. EDMAN & G. BEGG, *Europ. J. Biochemistry*, im Druck.
 [9] C. NOLAN & E. L. SMITH, *J. biol. Chemistry* 237, 446 (1962); O. P. BAHL & E. L. SMITH, *ibid.* 240, 3585 (1965); E. MARGOLIASH, *ibid.* 237, 2161 (1962); R. SARGES & B. WITKOP, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 1862 (1964), 87, 2011 (1965); B. KASSEL & M. LASKOWSKI, *Biochem. biophys. Res. Comm.* 20, 463 (1965); D. T. GISH, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 3303 (1961); TH. WIELAND & U. GEBERT, *Liebigs Ann. Chem.* 700, 157 (1966).
 [10] W. R. GRAY & B. S. HARTLEY, *Biochem. J.* 89, 59 P (1963); 89, 379 (1963).
 [11] D. MORSE & B. L. HORECKER, *Analyt. Biochemistry* 14, 429 (1966).
 [12] P. NEDKOV & N. GENOV, *Biochim. biophys. Acta* 127, 541 (1966); D. M. FAMBROUGH & J. BONNER, *Biochemistry* 5, 2563 (1966); O. MIKEŠ, H. G. MÜLLER, V. HOLEYŠOVSKÝ, V. TOMÁŠEK & F. ŠORM, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 32, 620 (1967).
 [13] J. SJÖQUIST, *Arkiv Kemi* 14, 291 (1959).
 [14] C. H. W. HIRS, *J. biol. Chemistry* 235, 625 (1960); F. SANGER & E. O. P. THOMPSON, *Biochim. biophys. Acta* 71, 468 (1963).
 [15] G. PATAKI, *J. Chromatogr.* 21, 133 (1966).
 [16] R. A. LAURSEN, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 5344 (1966); A. DIJKSTRA, H. A. BILLIET, A. H. VAN DONINCK, H. VAN VELTHUYZEN, L. MAAT & C. BEVERMANN, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 86, 65 (1967).
 [17] G. PATAKI, *Helv.* 47, 1763 (1964).
 [18] N. SEILER & H. WIECHMANN, *Experientia* 20, 559 (1964).
 [19] D. J. NEADLE & R. J. POLLIT, *Biochem. J.* 97, 607 (1965); N. SEILER & H. WIECHMANN, *Z. analyt. Chem.* 220, 109 (1966); G. SCHMER, *Z. physiol. Chem.* 348, 199 (1967).

109. Zur Struktur des γ -MnO₂

von R. Giovanoli, R. Maurer und W. Feitknecht

(23.III.67)

1. Einleitung. – γ -MnO₂ ist in zahlreichen, je nach Autor verschieden benannten Ausbildungsformen bekannt [1–4]. Die wichtigsten Unterschiede dürften solche des Ordnungsgrades und der Kristallitgrösse sein. Die Mehrzahl der Autoren betrachtet die Struktur des γ -MnO₂ als eine Abart des natürlich vorkommenden, im Diasportyp kristallisierenden Ramsdellits. Elektrolytbraunstein gehört ebenso in die Gruppe der γ -MnO₂ [1] wie das nach dem Fundort Nsute (Ghana) bezeichnete Mineral *Nsutit* [3].

Im Rahmen von Versuchen zur Umkristallisation, Reduktion und Reoxydation von γ -MnO₂ erhielten wir verschiedene γ -MnO₂-Präparate, darunter ein verhältnismässig grobteiliges, nadeliges Produkt, welches sich zur näheren Untersuchung mittels RÖNTGEN-Strahlenbeugung, Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung eignete [5].

2. Experimentelles. – 2.1 *RÖNTGEN-Aufnahmen.* Die Substanzen wurden in Bedacryl präpariert und auf einer fokussierenden GUINIER-Kamera nach DE WOLFF, Bauart NONIUS [6] mit 8 bis 12 Std. Belichtungszeit aufgenommen. Für genauere Gitterkonstanten wurde mit KCl geeicht.

2.2 *Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung.* Die Präparate wurden in Wasser suspendiert und auf Kohle-Nitrocellulose-Trägerfolien präpariert. Für Kohle-Hüllabdrücke wurden die Präparate in einer Hochvakuum-Aufdampfanlage BALZERS BA 350 E mit einer ca. 200 Å starken Kohleschicht und anschliessend mit ca. 40 Å Chrom (dieses im Winkel von 45°) bedampft, danach mit einem HF-HCl-Gemisch (je 1N) abgelöst und schliesslich mehrfach gewässert. Die

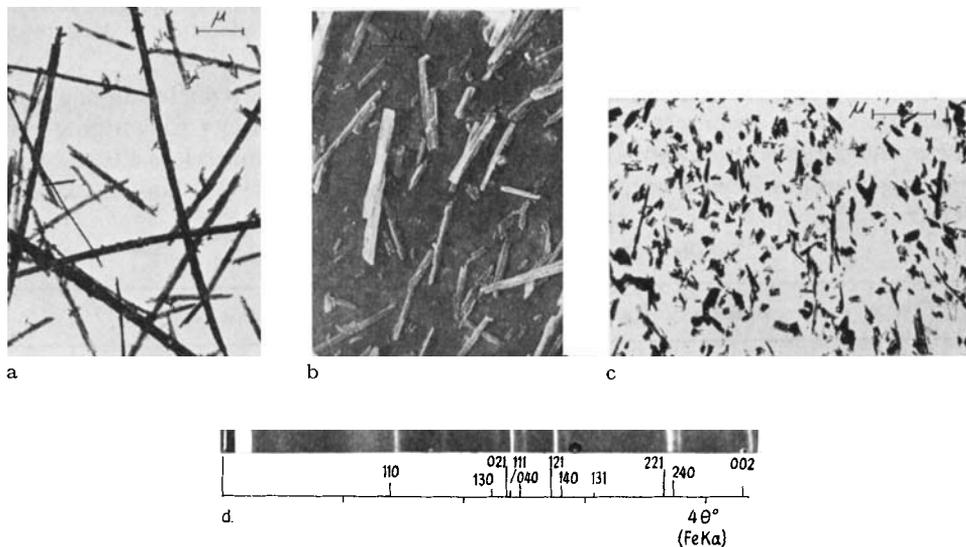


Fig. 1. RÖNTGEN-Diagramm und elektronenmikroskopische Aufnahmen des γ - MnO_2

- Direkt präpariert; 15000 \times
- Kohlehüllabdruck, beschattet; 15000 \times
- Ultramikrotomschnitt; 20000 \times
- GUINIER-Diagramm (der schwache Reflex bei $4\theta^\circ \approx 73$ mm stammt von β - MnO_2)

Aufnahmen wurden teils auf einem SIEMENS- und teils auf einem HITACHI-HU11-Elektronenmikroskop hergestellt. Beim zweiten konnte das Präparat auf -160° abgekühlt werden (fl. Stickstoff). Zur Eichung der Feinbereichs-Elektronenbeugungen diente $TlCl$.

2.3 *Die Spezifische Oberfläche O_s* wurde auf einem in diesem Institut erstellten Apparat [7] durch Adsorption von reinem Stickstoff nach BRUNAUER, EMMETT & TELLER bestimmt [8].

2.4 *Analysenverfahren.* Zum qualitativen Nachweis des vollständigen Umsatzes von $Mn(OH)_2$ bei der Oxydation wurde eine ausgewaschene Probe mit 2N NH_4Cl -Lösung extrahiert und der Extrakt mit $(NH_4)_2S$ versetzt, wobei nicht umgesetztes $Mn(OH)_2$ als fleischfarbenes Mangansulfid ausfällt. Mn^{II} in Lösung wurde komplexometrisch bestimmt [9], der Oxydationsgrad des Brausteins nach GATTOW & WENDLANDT [10].

2.5 *Das γ - MnO_2* wurde über Mn_3O_4 wie folgt hergestellt:

2.5.1 *Mn_3O_4 .* 800 ml 0,5M $MnCl_2$ -Lösung und 800 ml 1M NaOH, getrennt auf 60° erwärmt, wurden rasch zusammengegeben. Die entstandene Suspension wurde mit 2,4 l Wasser von 60° verdünnt und durch 6std. Einleiten von 0,2 l/Min. O_2 über eine Glasfritte G3 bei ZT oxydiert. Das Produkt war danach frei von $Mn(OH)_2$ (siehe 2.4). Nach Absetzen der Substanz und Abhebern der Mutterlauge wurde 3mal mit je 3 l Wasser von 60° aufgeschlämmt und erneut dekan-

tiert. Die Masse wurde feucht weiterverarbeitet; zur Untersuchung wurde ein Teil bei 60° getrocknet.

Das auf diese Weise erhaltene Mn_3O_4 war röntgenographisch rein und wies einen Oxydationsgrad von $MnO_{1,95}$ (theor.: $MnO_{1,333}$) und eine O_s von 29–35 m^2/g auf.

2.5.2. γ - MnO_2 . In einem Kolben wurde Mn_3O_4 mit 1N HNO_3 (20 Mol HNO_3 pro Mol Mn_3O_4) auf dem Wasserbad unter Rückfluss 22 Std. auf 95° erwärmt. Danach wurde das Produkt abfiltriert, gründlich gewaschen und bei 60° getrocknet. Es wies einen Oxydationsgrad von $MnO_{1,98}$ (theor.: $MnO_{2,000}$) und eine O_s von 25 m^2/g auf. Dieses γ - MnO_2 besteht aus flachen Nadeln von 10000–40000 Å Länge, 1000–2000 Å Breite und etwa 200–800 Å Dicke. Vereinzelte Auswüchse an den Nadeln bestehen aus β - MnO_2 ; auch röntgenographisch sind β - MnO_2 -Spuren nachweisbar, und bei längerem Erwärmen mit der 1N Salpetersäure unter Rückfluss nimmt die Bildung dieser Modifikation weiter zu.

3. Elektronenmikroskopische Untersuchung. – Durch Objektkühlung auf -160° konnten unerwünschte Veränderungen (infolge gleichzeitiger Einwirkung von Hitze und Elektronenstrahl) während der Aufnahme der Feinbereichs-Elektronenbeugungen ausgeschlossen werden. Laut Tabelle 1 fanden wir die (*bc*)-Zone des Ramsdellits.

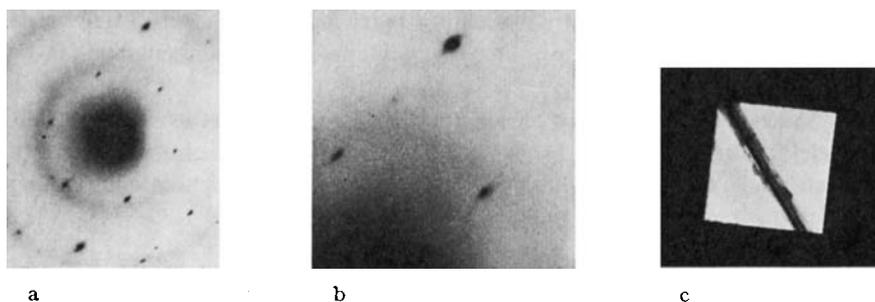
Tabelle 1. Aus Elektronenbeugung ermittelte Achsen

Achse	Ramsdellit nach Lit.	Unsere Best.
<i>b</i>	9,27 Å [1]; 9,32 Å [11]	9,32 Å
<i>c</i>	2,866 Å [1]; 2,850 Å [11]	2,85 Å

Die *c*-Achse erwies sich als Nadelachse. Sämtliche Beugungen zeigten in der *b*-Richtung (Querachse) eine ausgeprägte Reflexverbreiterung (Fig. 3). Da die Kristalle in dieser Richtung durchwegs eine Ausdehnung von etwa 100 kohärent beugenden Identitätsperioden aufweisen, wie man den quer durch die Nadeln verlaufenden Auslöschungstreifen (Entstehungsorte der BRAGG'schen Reflexe) entnehmen kann, liegt der Reflexverbreiterung nicht eine zu kleine Kristallit-Dimension in *b*-Richtung zugrunde. Gemäss unserer Erfahrung sind Reflexe von Elektronenbeugungen ($\lambda \approx 0,06$ Å) scharf, wenn über 20 Identitätsabstände kohärent beugen; zwischen 4–5 und 10–20 Identitätsabständen sind die Reflexe verbreitert, und bei weniger als 4–5 Abständen kommt keine Beugung mehr zustande. (Bei RÖNTGEN-Strahlen mit der etwa 30mal grösseren Wellenlänge [$\lambda \approx 1,9$ Å] treten scharfe Reflexe auf, wenn mehr als etwa 100–400 Identitätsabstände kohärent beugen; zwischen 100–400 und etwa 20 Abständen tritt Reflexverbreiterung auf, und unterhalb von etwa 20 Abständen kommt keine Röntgenbeugung zustande.)

Dass der Reflexverbreiterung keine zu geringe Kristallitausdehnung in *b*-Richtung zugrunde liegen kann, ergibt sich zudem daraus, dass im GUINIER-Diagramm die Reflexverbreiterung keineswegs 30mal stärker auftritt, sondern grob geschätzt etwa gleich stark und damit unabhängig von der Wellenlänge.

Aus dem Befund muss demnach auf eine ganz bestimmte *Gitterfehlordnung in b-Richtung* gefolgert werden. Da sich die Elektronenbeugungs-Reflexe nicht in Satelliten-Reflexe aufspalten, kann keine Überstruktur mit langen Identitätsperioden vorliegen, sondern es muss sich um eine statistische Schwankung des Identitätsabstandes um einen mittleren Wert handeln.

Fig. 2. Feinbereichs-Elektronenbeugung des γ - MnO_2

a) Übersicht b) Stark vergrößerter Ausschnitt c) Gebeugter Kristall

4. Röntgenographische Untersuchung. – Aus dem in 2.5.2 beschriebenen Kristallhabitus folgt bei Übertragung auf die Verhältnisse bei der RÖNTGEN-Beugung, dass zur Diffraktion zahlreiche Ebenen des Typs (00 l) und etwas weniger zahlreiche des Typs (0 ko) beitragen; dagegen tragen nur relativ wenige Ebenen des Typs (hoo) zur Beugung bei. Bei Annahme bevorzugter Ausrichtung der Kristalle in der (bc)-Zone beim Präparieren ist unter Berücksichtigung des Umstandes, dass das GUINIER-Verfahren ein Durchstrahlungsverfahren ist, nur für die (110)- und (111)-Reflexe eine Verbreiterung zu erwarten. Im Gegensatz zu diesen auf Grund des Kristallhabitus' und der Nadeldimensionen zu erwartenden Reflexprofilen sind eine ganze Reihe weiterer RÖNTGEN-Reflexe verbreitert. Dieser Befund legt die Anwendung eines von DE WOLFF an γ - MnO_2 unbekannter Herkunft diskutierten Gitterfehlermodells nahe [12]. DE WOLFF folgend unterscheiden wir zunächst zwischen relativ wenig verbreiterten Reflexen und stark verbreiterten Reflexen und untersuchen diese getrennt auf Verschiebungen von der berechneten Lage.

a) *Wenig verbreiterte Reflexe.* Die sechs am wenigsten verbreiterten Linien liefern entsprechend Tab. 2 und 3 folgende Elementarzelle:

Tabelle 2. Röntgenographisch ermittelte Elementarzelle des γ - MnO_2

Achse	Ramsdellit nach Lit.	Unsere Best.
a	4,533 Å [1]; 4,46 Å [11]	4,44 Å
b	9,27 Å; 9,32 Å	9,351 Å
c	2,866 Å; 2,850 Å	2,849 Å

Tabelle 3. Vermessung der sechs wenig verbreiterten Reflexe

Reflex	$\sin^2\Theta \cdot 10^4$		Abweichung vom berechneten Wert	
	gemess.	berech.	absolut	in %
021	1585	1585	0	0
121	2060	2061	0	0
140	2198	2192	- 16 ¹⁾	- 0,3
221	3494	3488	+ 6 ¹⁾	+ 0,18
240	3620	3620	0	0
002	4624	4624	0	0

¹⁾ Es bedeutet: + nach höheren Θ , - nach tieferen Θ .

Diese sechs Reflexe stimmen somit befriedigend mit den Literaturdaten für Ramsdellit sowie mit den aus der Feinbereichs-Elektronenbeugung (s. Tabelle 1) erhaltenen Werten überein.

b) *Stark verbreiterte Reflexe*. Nachstehend aufgezählte Reflexe entsprechen starken Ramsdellit-Linien mit $k \neq 2n$; sie stimmen erheblich schlechter mit der oben angegebenen, auch durch die Elektronenbeugung gestützten Elementarzelle überein und sind demnach vom theoretischen Ort verschoben (Tabelle 4).

Tabelle 4. Vermessung der fünf stark verbreiterten Reflexe

Reflex	$\sin^2\theta \cdot 10^4$		Abweichung vom berechneten Wert	
	gemess.	berech. ^{a)}	absolut	in %
110	586,7	583,1	+ 3,5 ¹⁾	+0,6
130	1379	1441	- 62	-4,5
111	1627	1739	- 112	- 6,8
131	2610	2597	+ 13	+0,5
151	4297	4314	+ 17	+0,4

^{a)} berechnet aus der Zelle von Tabelle 2.

5. Diskussion des Strukturmodells. – Weiter die Betrachtungsweise von DE WOLFF anwendend bezeichnen wir γ -MnO₂ als eine *Matrix von Ramsdellit*, mit *Mikrodomänen von Pyrolusitstruktur*. Die Domänen der Gaststruktur sollen in *b*-Richtung die Abmessung einer Elementarzelle nicht übersteigen und zudem statisch in der Matrix verteilt sein (Fig. 4). Es handelt sich somit um eine *Verwachsungsstruktur* («intergrowth structure», vgl. WADSLEY in MANDEL CORN [13]).

Das in Fig. 3 dargestellte Fehlordnungsmodell vereinfacht stark den vermuteten Sachverhalt. Es unterstellt, dass die Bereiche mit Pyrolusitstruktur längs der *a*-Achse von einem Ende zum andern quer durch den ganzen Kristall verlaufen, so dass man auch von «Pyrolusit-Schichten» im Ramsdellitgitter sprechen könnte. Dies ist sicherlich vereinfacht; die Verbreiterung der Reflexe der Elektronenbeugung auch in der *a*-Richtung legt nahe, dass die Domänen in dieser Richtung begrenzt sind.

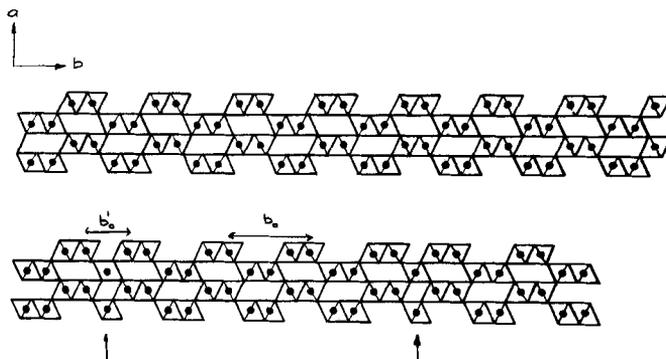


Fig. 3. Idealierte Projektion der Ramsdellitstruktur parallel zur *c*-Achse (oben) und analoge Projektion der Struktur des γ -MnO₂ (unten)

Aus Fig. 3 ist ersichtlich, dass die γ -MnO₂-Struktur in der b -Richtung ausser den normalen Abständen b_0 eine kleine Zahl von statistisch verteilten und verkürzten Identitätsabständen b_0' enthält. Eine Darstellung der $(b\ c)$ -Zone des realen Gitters (siehe dazu DE WOLFF [12]) ergibt für γ -MnO₂ $c_0' = c_0$, wobei jedoch c_0' um einen halben Identitätsabstand längs c versetzt ist.

Die Darstellung in Form des reziproken Gitters (Fig. 4) gibt übereinandergezeichnet die $(b^* c^*)$ -Zone des Ramsdellits und der Grenzstruktur mit maximaler Anhäufung der Domänen wieder. Aus Fig. 4 lässt sich nun ablesen, in welcher Weise sich die Punkte des reziproken Gitters, d.h. die Beugungsreflexe, beim Auftreten der Domänenstruktur verschieben und verbreitern:

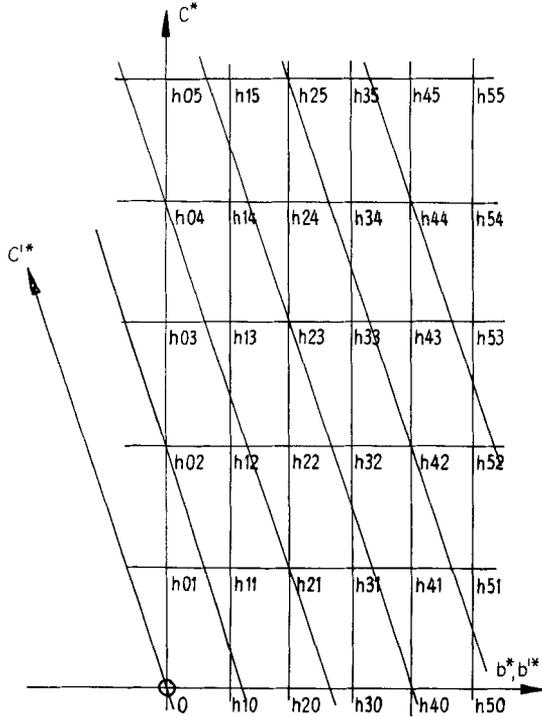


Fig. 4. Übereinandergezeichnete reziproke Gitter des Ramsdellits und der Grenzstruktur der Mischphase γ -MnO₂, $(b^* c^*)$ -Zone

Unverändert: Zusammenfallende Knotenpunkte der beiden Gitter, z. B.:

0, $h40\ h80$ usw.; $h21\ h61$ usw.; $h02\ h42$ usw.; $h23\ h63$ usw.; $h04\ h44$ usw.; $h25\ h65$ usw.

Nach links verschoben und verbreitert, z. B.:

$h30, h11, h51, h32, h12, h53, h34, h15, h55$.

Nach rechts verschoben und verbreitert, z. B.:

$h10, h50, h31, h12, h52, h33, h14, h54, h35$.

Am selben Ort, stark verbreitert, z. B.:

$h20, h41, h22, h43, h24, h45$.

Mit anderen Worten werden die Reflexe hkl des Ramsdellits in b^* -Richtung auf die reziproken Gitterpunkte $h'k'l'$ zu verschoben; die ursprünglich scharfen Ramsdellit-Reflexe erscheinen daher in b^* -Richtung verbreitert, mit Ausnahme der Punkte

mit $l + k/2 = 2n$. Diese fallen mit den Punkten $h'k'l'$ zusammen und sollen demnach scharf bleiben. Gitterpunkte hkl mit $l + k/2 \neq 2n$ liegen in der Mitte zwischen zwei Punkten $h'k'l'$ und dürfen keine Verschiebung, wohl aber eine besonders starke Verbreiterung zeigen.

6. Ergebnisse. – In nachstehender Tabelle 5 werden Vorhersage und Beobachtung verglichen. Sie stimmen befriedigend überein. Wenn der Befund auch nicht ausreicht, um den Anteil der Domänenstruktur in der Matrix zu berechnen, so darf man doch annehmen, dass unser γ -MnO₂ im wesentlichen dasselbe ist wie die drei von DE WOLFF untersuchten Präparate unbekannter Herkunft. Darüber hinaus er-

Tabelle 5. Vergleich zwischen erwarteter und beobachteter Reflexlage

Reflex	Typ	Verbreiterung ^{a)}		Verschiebung ^{b)} , absolut (als $\sin^2\Theta \cdot 10^4$)	
		theor.	beob.	theor.	beob.
110	$h10$	+	++	+	+ 3,5
130	$h30$	+	++	–	– 6,2
021	$h21$	0	0	0	0
111	$h11$	+	+	–	– 111
040	$h40$	0	0	0	0
200	$h00$	(Reflex fehlt)			
121	$h21$	0	0	0	0
140	$h40$	0	0	0	– 6
131	$h31$	+	+++	+	+ 13
221	$h21$	0	0	0	+ 6
240	$h40$	0	0	0	0
151	$h51$	+	+	–	– 17
002	$h02$	0	+	0	0

^{a)} In der Spalte «Verbreiterung, theor.» bedeutet :+ Verbreiterung, 0 keine Verbreiterung. In der Spalte «Verbreiterung, beob.» ist die mehr oder weniger starke Verbreiterung als 0, +, ++ oder +++ bezeichnet.

^{b)} + bedeutet in Richtung höherer $\sin^2\Theta$; – bedeutet in Richtung tieferer $\sin^2\Theta$.

laubt der Befund, die Vielfalt der γ -MnO₂-«Modifikationen» auf eine einzige Modifikation zurückzuführen.

Wir sehen keine Notwendigkeit mehr, die Varietäten dieser Gruppe von Braunsteinen in eine η -Reihe einerseits und eine γ -Reihe andererseits zu unterteilen, wie es GLEMSER *et al.* [2] tun. Die Darstellung der Strichdiagramme (Abb. 12 in [2]) ist irreführend, weil sie unterstellt, der (002)-Reflex werde mit steigender Gitterordnung, bzw. in der Reihe $\gamma, \gamma', \gamma'', \eta, \eta', \eta''$ -MnO₂ immer schwächer. In Wirklichkeit bleibt dieser Reflex bei sämtlichen Varietäten im wesentlichen unverändert, und die in Abb. 12 von GLEMSER [2] angegebenen Intensitätsskalen der verschiedenen Strichdiagramme sind untereinander *nicht vergleichbar*.

Auf Grund unserer Untersuchungen [5] sehen wir uns zur Annahme gedrängt, dass die Varietäten $\gamma, \gamma', \gamma'', \eta, \eta', \eta''$ -MnO₂ in Wirklichkeit alle auf den gleichen Strukturtyp des γ -MnO₂ zurückgeführt werden können und sich nur durch ihre Kristallgröße und Gitterordnung (Konzentration der Domänen) unterscheiden. Als Grenztyp des γ -MnO₂ dürfte das hier beschriebene Produkt gelten sowie die von DE WOLFF

untersuchten und weitere inzwischen von uns erhaltene Präparate. Der (002)-Reflex bleibt deswegen gleich intensiv, weil er in allen diesen Varietäten die Ebenenschar senkrecht zur Nadelachse (c) repräsentiert, also eine häufig vorkommende und von der Fehlordnung wenig beeinflusste Ebenenschar.

Die für die γ -Reihe höher liegende Temperatur der Wasserabgabe (verglichen mit der « η -Reihe») ist für GLEMSER und Mitarb. Anlass zur Unterscheidung der beiden Reihen. Wir halten dafür, dass die MnO_2 -Varietäten der bisherigen « γ -Reihe», weil ausserordentlich dispers, adsorbiertes Wasser bei etwas höherer Temperatur abgeben, dass aber kein signifikanter Unterschied in der Bindungsart des Wassers gegenüber den « η -Varietäten» besteht.

Auf Grund dieser Erwägungen können wir die besondere Bezeichnung der weniger dispersen Braunsteine dieser Gruppe als « η - MnO_2 » nicht mehr beibehalten und betrachten alle Varietäten dieser Gruppe als γ - MnO_2 .

Die Autoren danken den Herren Dr. A. D. WADSLY und E. STÄHLI für nützliche Diskussionen, Frl. E. ETTINGER für ihre Mitarbeit und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für finanzielle Unterstützung.

SUMMARY

By treating Mn_3O_4 of a specific surface of about $30 \text{ m}^2/\text{g}$ with hot diluted nitric acid, a relatively well crystallised γ - MnO_2 has been obtained. It consists of flat needles of approximately $40,000 \times 2000 \times 500 \text{ \AA}$. Selected area electron diffraction patterns from such single crystals give the ($b c$) zone of Ramsdellite with c as needle axis. The reflections are broadened in the b -direction, which is consistent with the shift and broadening of the X-ray reflections of similar type. The X-ray GUINIER pattern is consistent with the postulated intergrowth structure, proposed by BYSTRÖM and later by DE WOLFF. Hence the present product consists of a Ramsdellite matrix with statistically distributed Pyrolusite microdomains. The domains are supposed to have the size of one cell only in the b -direction and of a few cells in the a -direction, and to be present in relatively small concentrations. From the absence of satellites in the electron diffraction pattern it follows that the domains are disordered and do not form a super-lattice with giant periods as might be supposed. There is no need to distinguish between η - and γ - MnO_2 (GLEMSER [2]); the whole group of varieties, hitherto distinguished by GLEMSER as « η - and γ - MnO_2 », have the same lattice and differ only by crystallite size and concentration of microdomains.

Institut für anorganische, analytische und
physikalische Chemie der Universität Bern
und
Laboratorium für Elektronenmikroskopie
der Universität Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. M. BYSTRÖM, Acta chem. scand. **3**, 163–173 (1949).
- [2] G. GATTOW & O. GLEMSER, Z. anorg. allg. Chem. **309**, 20–36 (1961).
- [3] O. P. BRICKER, Amer. Mineralogist **50**, 1296–1354 (1965).
- [4] W. FEITKNECHT & W. MARTI, Helv. **28**, 129, 149 (1945).
- [5] R. MAURER, Dissertation, Bern 1967.
- [6] P. M. DE WOLFF, Acta cryst. **7**, 207 (1948).

- [7] W. BUSER & P. GRAF, *Helv.* **38**, 830 (1955); H. U. AEGLER, Dissertation, Bern 1960.
 [8] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT & E. TELLER, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
 [9] G. SCHWARZENBACH, «Die komplexometrische Titration», Enke-Verlag, Stuttgart 1955 (1. Aufl.).
 [10] G. GATTOW & H.-G. WENDLANDT, *Z. analyt. Chem.* **174**, 15 (1960).
 [11] J. U. D. KONDRASCHOW & A. I. SASLAWSKIJ, *Isv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Phys.* **15**, 179 (1951).
 [12] P. M. DE WOLFF, *Acta cryst.* **12**, 341 (1959).
 [13] L. MANDELCOBN, «Non-stoichiometric Compounds», Academic Press, New York 1964.

110. Etudes sur les composés organométalliques I

Action du chlorure de benzylmagnésium

et du bromure de phénylmagnésium sur le tétrachlorure de titane

par Kamel S. Boustany, Klaus Bernauer et André Jacot-Guillarmod

(31 III 67)

Les premières tentatives vaines de synthèse de composés organotitaniques(IV) possédant une liaison titane-carbone du type σ avaient d'une manière générale mis en jeu le tétrachlorure de titane ou un alcoxy-titane, et un composé organométallique [1]. La plupart de ces travaux mettent en évidence une réduction du titane(IV) en titane(III) ou titane(II) avec couplage des restes organiques.

Les premiers composés du Ti^{IV} avec une ou deux liaisons Ti-C qu'on put préparer furent d'une part le triisopropoxy-phényl-titane [2], obtenu par action du phényllithium sur le tétra-isopropoxy-titane en solution étherée, et d'autre part, le di-cyclopentadiényl-diphényl-titane [3] obtenu à partir de phényllithium et de di-cyclopentadiényl-dichloro-titane.

L'accès aux composés du type TiR_4 (R = reste d'hydrocarbure) ne date que de quelques années, avec la préparation du tétraméthyltitane [4], lequel avait été obtenu en solution par addition d'une solution étherée d'iodure de méthylmagnésium ou de méthyllithium à une solution étherée de tétrachlorure de titane, à -80° . La possibilité a aussi été examinée, de former du tétraphényltitane par réaction entre le tétrachlorure de titane et le diphénylmercure [5]. Cependant, aucun de ces organotitaniques TiR_4 mentionnés ci-dessus n'a pu être isolé quoique leur présence ait été démontrée de façon certaine.

Les auteurs s'accordent pour conclure que les solutions étherées contenant les tétra-organo-titanes ne peuvent être conservées qu'à basse température (-80° à -50°). L'élévation de la température se traduit par la formation d'un produit de couplage des restes organiques, R-R, et par la réduction du titane(IV).

On a postulé que la décomposition avait lieu par scission homolytique, le radical organique formé pouvant se stabiliser par doublement ou dismutation, ou encore réagir avec le solvant [2]. Toutefois, selon DE VRIES [6] il n'y aurait pas formation de radicaux libres; la décomposition aurait lieu par dismutation bimoléculaire, précédée s'il y a lieu d'une migration de l'atome d'hydrogène porté par le carbone β :

