

209. Die Kristallstrukturen von Mn_5O_8 und $Cd_2Mn_3O_8$ von H. R. Oswald¹⁾ und M. J. Wampetich²⁾

(5. IX. 67)

1. *Einleitung.* In den letzten Jahren konnte auf verschiedene Arten ein neuartiges Manganoxid erhalten werden:

a) Oxydation von Mn_3O_4 geeigneter Teilchengrösse (spezifische Oberfläche zwischen 10 und 80 m²/g) in Stickstoff-Sauerstoffmischungen mit Sauerstoffanteil von 5–100% und bei Temperaturen zwischen 250 und 550 °C [1] [2].

b) Zersetzung von β -MnOOH in Luft bei ähnlichen Temperaturen [1].

c) Topotaktische Zersetzung von γ -MnOOH (synthetische und natürliche Manganit-Kriställchen) unter geringem Sauerstoffpartialdruck bei 400 °C [1].

Die Präparate sind schwarz, mit Ausnahme derjenigen nach c) feinteilig und ergeben Analysen zwischen den Extremwerten $MnO_{1,58}$ – $MnO_{1,64}$, mit einer idealen Zusammensetzung von $MnO_{1,60}$ oder Mn_5O_8 für reinste Proben. Oberhalb 550 °C gehen sie in Luft oder Sauerstoff in α - Mn_2O_3 über.

Die Verbindung ergibt ein charakteristisches RÖNTGEN-Diagramm, das ähnlich den RÖNTGEN-Daten erscheint, die früher von LE BLANC & WEHNER [3] für ein $MnO_{1,57-1,58}$ (aus thermischer Oxydation von $MnCO_3$) bzw. von KLINGSBERG & ROY [4] für ein $MnO_{1,81}$ (Gemenge mit β - MnO_2) veröffentlicht wurden.

OSWALD, FEITKNECHT & WAMPETICH [5] gelang die analytische Indizierung der RÖNTGEN-Pulverdiagramme von Mn_5O_8 sowie des kürzlich von TOUSSAINT [6] aufgefundenen Oxids $Cd_2Mn_3O_8$. Die beiden Oxide besitzen sehr ähnliche monokline Elementarzellen (Tab. 1), die auf Isotypie schliessen lassen. Für Mn_5O_8 ergäbe sich danach die Zusammensetzung $Mn^{II}_2Mn^{IV}_3O_8$.

Tabelle 1. Gitterdaten für Mn_5O_8 und $Cd_2Mn_3O_8$
(GUINIER-Kamera nach DE WOLFF, reinstes KCl als innerer Standard)

	<i>a</i> Å	<i>b</i> Å	<i>c</i> Å	β	<i>V</i> Å ³	<i>D</i> _{beob.} gcm ⁻³	<i>D</i> _{ber.} gcm ⁻³	<i>Z</i>
Mn_5O_8	10,34 ₇	5,72 ₄	4,85 ₂	109° 25'	271,0	4,85	4,93	2
$Cd_2Mn_3O_8$	10,80 ₆	5,80 ₈	4,93 ₂	109° 32'	291,7	–	–	2

Die systematische Auslöschung $hkl:(h+k) \neq 2n$ führt auf die Raumgruppen C_{2h}^3 – $C2/m$, $C2$ oder Cm . Da bei der Strukturbestimmung mit $C2/m$ keine Schwierigkeiten auftraten, konnte von den beiden alternativen, nicht zentrosymmetrischen Raumgruppen $C2$ und Cm abgesehen werden.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, die noch unbekanntesten Kristallstrukturen der beiden Verbindungen vollständig zu bestimmen und deren Isotypie zu beweisen.

2. *Gang der Strukturbestimmung.* Folgende RÖNTGEN-Daten standen zur Verfügung:

a) Vollständig indiziertes, scharfes Pulverdiagramm von Mn_5O_8 bis $\Theta = 45^\circ$, aufgenommen auf der NONIUS-GUINIER-Kamera nach DE WOLFF mit $FeK\alpha$ -Strahlung. Die Indizierung wird ge-

¹⁾ Gegenwärtige Adresse: Anorg. Chemisches Institut der Universität, Rämistrasse 76, 8001 Zürich.

²⁾ Gegenwärtige Adresse: EMSER WERKE A.G., 7013 Domat/Emis.

stützt durch Feinbereichs-Elektronenbeugung einzelner Kriställchen. Reflex-Intensitäten aus einer Belichtungsreihe ermittelt auf einem registrierenden JOYCE-LOEBL-Doppelstrahl-Mikrodensitometer. Total 61 Reflexe, davon 11 nicht beobachtet.

b) Einkristall-RÖNTGEN-Aufnahmen auf der integrierenden BUERGER-Precession-Kamera mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Verwendet wurden Kristalle, die nach Methode 1 c) topotaktisch aus natürlichen γ - MnOOH -Kristallen hergestellt wurden. Es entstehen dabei nur wenig fehlgeordnete Zwillinge (100), die im reziproken Raum a^* - und b^* -Achse gemeinsam haben, die c^* -Achse aber je in einer der zwei möglichen Lagen, so dass rhombische Symmetrie vorgetäuscht wird. Einzelheiten zur topochemischen Umsetzung von γ - MnOOH zu Mn_5O_8 werden separat publiziert.

In der Zone ($hk0$), die von der Verzwilligung unbeeinflusst bleibt, wurden von 47 Reflexen 44 beobachtet; und in der Zone ($h0l$), deren Auswertung sich infolge der Verzwilligung schwierig gestaltete, wurden von 70 Reflexen 58 beobachtet. Intensitätsmessung wie unter a) beschrieben.

c) Vollständig indiziertes RÖNTGEN-Pulverdiagramm von $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$. Aufnahmebedingungen und Auswertung wie unter a). Total 67 Reflexe, davon 6 nicht beobachtet. Einkristalle geeigneter Grösse von $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ konnten bisher nicht hergestellt werden.

Die Reflexe ($h0l$) und ($hk0$) von Mn_5O_8 wurden zu PATTERSON-Synthesen entlang den Achsen b und c verwendet, deren Interpretation unter Beiziehung der entsprechenden PATTERSON-Synthesen mit Reflexen von $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ unschwer gelang. Mit dem so gewonnenen ungefähren Modell der Struktur ergaben Strukturfaktor-Rechnungen nur mit den Metallatomen einen Zuverlässigkeitsindex R in der Größenordnung 30%, der durch Einsetzen der Sauerstoffatome in ungefähren Lagen auf ca. 20% fiel. Aus diesen Rechnungen folgten auch die Vorzeichen der meisten beobachteten Reflexe, so dass FOURIER-Synthesen entlang b und c berechnet werden konnten (vgl. Fig. 1). Es ergab sich, dass die beiden Strukturen in der Tat isotyp sind. In einer weiteren Phase wurden dann die freien Sauerstoffparameter durch Differenz-FOURIER-Synthesen ($F_{\text{beob.}}$ -

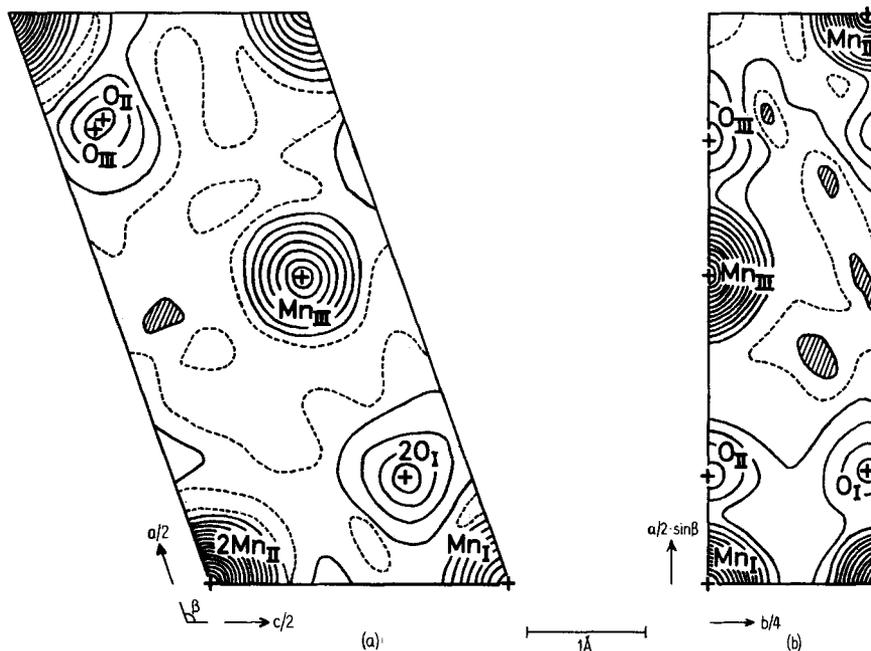


Fig. 1. Elektronendichte-Projektionen der Struktur von Mn_5O_8

- a) Projektion (ac). Intervall: $5 \text{ e}\text{\AA}^{-2}$; gestrichelte Kurve $2 \text{ e}\text{\AA}^{-2}$; schraffiert: scheinbar negative Elektronendichte
- b) Projektion (ab). Intervall: $2,5 \text{ e}\text{\AA}^{-2}$; gestrichelte Kurve: $1 \text{ e}\text{\AA}^{-2}$; schraffiert: scheinbar negative Elektronendichte

F_{ber} nur mit den Metallatomen) sukzessive verfeinert, wobei die R -Werte rasch unter 10% fielen. Parallel dazu wurden auch die dreidimensionalen Daten durch Einsetzen der gewonnenen Parameter sowie durch «trial and error»-Methoden bearbeitet. Der Versuch, aus den $F_{\text{beob.}}(hkl)$ des GUINIER-Kamera-Bereiches eine Reihe von Elektronendichte-Schnitten durch die Elementarzellen von Mn_5O_8 und $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ zu legen, bestätigte zwar die Isotypie der Strukturen, doch war infolge des zu kleinen Θ -Bereiches die Auflösung vor allem der Sauerstoffatome nicht sehr hoch. Auch musste eine dreidimensionale Kleinst-Quadrate Verfeinerung der zahlreichen Koinzidenzen von Reflexen wegen unterbleiben.

In diesen Fällen wurden die beobachteten Intensitäten im Verhältnis der berechneten rückwärts aufgespalten.

Am Schlusse der Rechnungen ergaben sich folgende Werte des Zuverlässigkeits-Index R :

Mn_5O_8 , 61 Reflexe (hkl) (Tabelle 2): 8,3%	Mn_5O_8 , 47 Reflexe ($hk0$) (Tabelle 3): 9,1%
(ohne nicht beobachtete Reflexe: 6,7%)	(ohne nicht beobachtete Reflexe: 7,8%)
Mn_5O_8 , 70 Reflexe ($h0l$) (Tabelle 3): 8,7%	$\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, 67 Reflexe (hkl) (Tabelle 4): 5,9%
(ohne nicht beobachtete Reflexe: 5,9%)	(ohne nicht beobachtete Reflexe: 5,6%)

Tabelle 2. RÖNTGEN-Pulverdiagramm von Mn_5O_8

Vergleich von beobachteten und berechneten Gitterebenenabständen d und Strukturamplituden F

Index	Gesch.	d	d	$ F $	F	Index	Gesch.	d	d	$ F $	F
	Inten-	beob.	ber.	beob.	ber.		Inten-	beob.	ber.	beob.	ber.
	sität*)						sität*)				
110	10	4,88	4,938	34,3	33,4	022	1	1,787	1,787	45,1	-48,4
200			4,879	86,4	82,6	13 $\bar{1}$	<1	1,772	1,773	36,9	40,2
001	n. beob.	-	4,576	<5	1,9	51 $\bar{2}$	n. beob.	-	1,727	<14	-7,1
20 $\bar{1}$	4	4,087	4,083	75,3	72,9	60 $\bar{1}$	n. beob.	-	1,724	<20	18,7
11 $\bar{1}$	<1	3,674	3,676	19,3	26,1	131	<1	1,696	1,696	44,8	-51,6
111	7	3,103	3,104	96,1	-112,2	422	2	1,663	1,662	83,7	-77,8
201	3	2,893	2,893	91,6	89,1	330	3	1,640	1,646	66,9	69,0
020	1	2,861	2,861	43,8	40,3	33 $\bar{1}$			1,639	73,1	-76,0
310	3	2,830	2,828	67,1	67,2	600	n. beob.	-	1,626	<21	-1,0
31 $\bar{1}$	7	2,797	2,794	104,0	-112,9	20 $\bar{3}$	\ll 1	1,617	1,617	32,9	-26,0
40 $\bar{1}$	<1	2,532	2,531	38,9	33,7	60 $\bar{2}$	3	1,603	1,600	156,8	149,2
220	5	2,470	2,469	102,3	-107,8	421	5	1,586	-1,586	141,4	-147,5
400	2	2,440	2,440	98,3	105,6	312	n. beob.	-	1,570	<18	-22,3
021	3	2,425	2,426	76,5	-77,7	222	2	1,552	1,553	14,9	-15,7
20 $\bar{2}$	2	2,400	2,400	86,9	91,6	511			1,552	43,1	-45,5
22 $\bar{1}$	6	2,343	2,343	115,8	-107,3	40 $\bar{3}$			1,544	65,1	68,6
002	3	2,286	2,288	109,0	102,3	31 $\bar{3}$	n. beob.	-	1,541	<19	-13,6
11 $\bar{2}$	<1	2,222	2,223	29,5	-31,8	11 $\bar{3}$	\ll 1	1,532	1,532	34,9	-33,3
311	n. beob.	-	2,145	<11	8,4	003	2	1,525	1,525	93,1	89,3
31 $\bar{2}$	1	2,102	2,100	60,7	69,2	13 $\bar{2}$	n. beob.	-	1,497	<20	-4,1
40 $\bar{2}$	\ll 1	2,042	2,042	26,3	-15,5	62 $\bar{1}$	3	1,478	1,477	103,0	-103,8
221	n. beob.	-	2,034	<12	5,1	331			1,472	24,8	24,8
112	2	1,954	1,954	77,8	87,2	33 $\bar{2}$	2	1,457	1,457	73,8	78,3
51 $\bar{1}$	\ll 1	1,938	1,938	23,8	25,0	402	1	1,445	1,446	83,0	90,3
401	<1	1,907	1,906	34,4	-29,8	040	5	1,429	1,431	180,8	169,1
42 $\bar{1}$	7	1,896	1,896	155,1	-163,0	71 $\bar{1}$			1,430	90,4	-84,0
130	\ll 1	1,873	1,873	24,8	30,5	620	<1	1,414	1,414	50,0	-57,4
420	\ll 1	1,856	1,857	20,3	21,8	22 $\bar{3}$	7	1,407	1,408	174,6	-167,2
202	4	1,848	1,848	160,5	169,9	132			1,406	77,0	74,7
510			1,847	13,0	-13,7	53 $\bar{1}$	n. beob.	-	1,400	<24	26,4
22 $\bar{2}$	n. beob.	-	1,839	<13	13,8						

*) Grobe visuelle Schätzung der relativen Intensität: 10 = sehr stark; 1 = sehr schwach

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden ($h0l$) und ($hk0$) von Mn_2O_8

I				II				III				IV							
h	k	l	$ F _{beob.}$	$F_{ber.}$	h	k	l	$ F _{beob.}$	$F_{ber.}$	h	k	l	$ F _{beob.}$	$F_{ber.}$	h	k	l	$ F _{beob.}$	$F_{ber.}$
2	0	0	92,9	82,6	8	0	2	42,0	44,0	6	0	5	46,5	44,0	2	2	0	111,2	-107,8
4	0	0	105,0	105,6	8	0	2	64,1	61,7	8	0	5	n.beob.	-7,5	4	2	0	17,4	21,8
6	0	0	10,1	-1,0	10	0	2	22,1	24,2	10	0	5	37,6	35,8	6	2	0	51,2	-57,4
8	0	0	98,5	96,7	10	0	2	89,6	93,7	12	0	5	n.beob.	-10,5	8	2	0	8,7	3,9
10	0	0	64,1	60,9	12	0	2	n.beob.	1,6	2	0	6	n.beob.	3,6	10	2	0	16,4	-24,3
12	0	0	33,2	42,3	2	0	3	16,6	-16,1	2	0	6	n.beob.	14,8	12	2	0	11,6	-12,1
0	0	1	n.beob.	1,9	2	0	3	33,2	-26,0	4	0	6	77,5	73,3	1	3	0	24,4	30,5
0	0	2	107,3	102,3	4	0	3	49,8	45,2	6	0	6	22,1	23,8	3	3	0	74,5	69,0
0	0	3	89,5	89,4	4	0	3	72,7	68,6	8	0	6	33,2	35,9	5	3	0	10,7	13,0
0	0	4	16,6	12,8	6	0	3	n.beob.	-9,7	10	0	6	n.beob.	8,5	7	3	0	53,2	52,9
0	0	5	n.beob.	5,6	6	0	3	16,6	-16,8	9	3	0	n.beob.	8,5	9	3	0	11,0	-10,1
0	0	6	42,0	39,6	8	0	3	22,1	25,3	11	3	0	n.beob.	82,6	11	3	0	38,4	40,3
2	0	1	91,8	89,1	8	0	3	44,2	45,1	2	0	0	91,7	82,6	2	4	0	39,7	37,2
2	0	2	71,9	72,9	10	0	3	n.beob.	9,7	4	0	0	107,4	105,6	2	4	0	69,6	70,5
4	0	1	28,8	-29,8	12	0	3	n.beob.	5,7	6	0	0	10,0	-1,0	4	4	0	7,8	5,1
4	0	2	43,1	33,7	12	0	3	22,1	17,5	8	0	0	93,7	96,7	6	4	0	57,8	64,1
6	0	1	73,0	72,9	2	0	4	82,9	88,8	10	0	0	59,0	60,9	8	4	0	43,6	42,7
6	0	2	22,1	18,7	2	0	4	46,5	47,9	12	0	0	29,0	42,3	10	4	0	0	0
8	0	1	12,1	-12,8	4	0	4	37,6	38,5	0	2	0	48,3	40,3	1	5	0	0	7,3
8	0	2	38,7	41,9	4	0	4	69,7	64,0	0	4	0	176,9	169,1	3	5	0	19,4	18,4
10	0	1	42,0	40,2	6	0	4	68,6	62,4	0	6	0	20,9	19,6	5	5	0	20,9	-20,5
10	0	2	n.beob.	-6,7	6	0	4	88,5	89,1	0	6	0	56,1	55,3	7	5	0	19,3	17,8
12	0	1	13,2	-10,7	8	0	4	n.beob.	0,9	0	6	0	34,8	33,4	9	5	0	11,6	-15,6
12	0	2	22,1	32,0	8	0	4	77,5	73,4	1	1	0	70,6	67,2	2	6	0	40,6	-39,5
2	0	2	172,5	169,9	12	0	4	13,2	10,7	3	1	0	19,4	17,2	4	6	0	10,7	10,4
2	0	3	88,5	91,6	12	0	4	38,7	37,4	5	1	0	51,8	47,2	6	6	0	30,0	-26,9
4	0	2	86,3	90,3	2	0	5	22,1	22,3	7	1	0	15,9	18,8	8	6	0	0	3,9
4	0	3	18,2	-15,5	2	0	5	28,3	26,6	9	1	0	41,6	41,9	8	6	0	0	0
6	0	2	25,3	22,7	4	0	5	16,6	15,3	11	1	0	n.beob.	8,5	1	7	0	15,0	16,7
6	0	3	154,8	149,2	4	0	5	14,1	-12,5	13	1	0	n.beob.	-6,5	3	7	0	35,9	33,9
															5	7	0	12,6	14,2
															7	7	0	30,9	31,3

Tabelle 4. RÖNTGEN-Pulverdiagramm von $Cd_2Mn_3O_8$

Vergleich von beobachteten und berechneten Gitterebenenabständen d und Strukturamplituden F

Index	Gesch. Inten- sität*)	d beob.	d ber.	$ F $ beob.	F ber.	Index	Gesch. Inten- sität*)	d beob.	d ber.	$ F $ beob.	F ber.
200	} <1	5,07	5,090	17,6	16,2	51 $\bar{2}$	n. beob.	—	1,783	<15	-6,8
110			5,045	13,5	12,3	131	1	1,722	1,723	95,0	-97,7
001	1	4,656	4,648	51,8	-47,6	42 $\bar{2}$	} 3	1,701	1,702	145,0	-146,3
20 $\bar{1}$	2	4,203	4,203	86,2	87,2	600			1,697	20,4	-21,8
11 $\bar{1}$	7	3,743	3,741	113,5	103,2	330	2	1,682	1,682	111,7	112,3
111	9	3,168	3,167	162,5	-165,3	33 $\bar{1}$	3	1,671	1,672	147,8	-145,3
201	4	2,973	2,973	150,7	163,5	60 $\bar{2}$	2	1,658	1,660	208,9	203,2
310	4	2,930	2,930	117,0	125,2	20 $\bar{3}$	<1	1,640	1,643	95,0	-90,1
020	3	2,904	2,904	137,9	120,4	421	4	1,631	1,631	194,2	-205,9
31 $\bar{1}$	10	2,878	2,882	187,8	-194,2	312	1	1,612	1,609	91,8	-87,1
40 $\bar{1}$	<1	2,629	2,634	59,4	64,5	511	n. beob.	—	1,606	<20	-26,8
400	2	2,546	2,546	142,1	163,9	222	n. beob.	—	1,583	<20	-23,2
220	6	2,522	2,522	170,1	-174,5	40 $\bar{3}$	1	1,578	1,579	121,0	116,9
021	2	2,464	2,463	104,4	-122,5	31 $\bar{3}$	n. beob.	—	1,569	<20	17,4
20 $\bar{2}$	2	2,442	2,445	142,6	154,0	11 $\bar{3}$	} 2	1,551	1,555	33,3	-33,7
22 $\bar{1}$	1	2,387	2,389	85,8	-89,4	003			1,549	152,8	154,4
002	<1	2,324	2,324	63,6	74,0	62 $\bar{1}$	3	1,531	1,530	157,0	-167,1
11 $\bar{2}$	2	2,258	2,258	107,9	-96,8	13 $\bar{2}$	<1	1,520	1,519	68,8	-62,2
311	<1	2,210	2,208	35,3	27,3	331	<<1	1,505	1,504	56,8	43,0
31 $\bar{2}$	2	2,146	2,147	96,1	103,5	71 $\bar{1}$	} 3	1,487	1,491	117,8	-121,4
40 $\bar{2}$	1	2,098	2,101	114,9	-94,7	402			1,486	131,7	135,9
221	2	2,077	2,077	93,8	75,5	33 $\bar{2}$	1,484	103,9	107,6		
51 $\bar{1}$	2	2,014	2,014	94,8	92,8	620	<1	1,464	1,465	71,4	-71,8
112	4	1,986	1,989	153,4	157,6	040	} 3	1,451	1,452	222,1	228,5
401	1	1,970	1,972	112,1	-105,4	513			1,450	102,4	-105,7
42 $\bar{1}$	3	1,949	1,951	125,9	-133,8	601	2	1,444	1,446	135,0	137,4
510	} 2	1,916	1,922	83,6	-82,0	62 $\bar{2}$	1,441	80,9	82,2		
420			1,914	68,1	66,6	53 $\bar{1}$	1	1,438	1,438	84,4	83,9
130	n. beob.	—	1,902	<14	10,8	22 $\bar{3}$	5	1,429	1,430	220,2	-223,5
202	2	1,886	1,889	157,9	156,2	132	1,429	131,7	135,9		
22 $\bar{2}$	1	1,868	1,870	88,0	69,6	71 $\bar{2}$	1,429	1,0	1,1		
022	<1	1,814	1,814	70,6	-70,4	113	<1	1,416	1,417	77,9	-74,5
13 $\bar{1}$	} 2	1,800	1,800	110,5	103,3	710	2	1,408	1,411	123,7	119,9
60 $\bar{1}$			1,799	43,4	-40,7						

*) Grobe visuelle Schätzung der relativen Intensität: 10 = sehr stark; 1 = sehr schwach

Die Berechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage IBM 1620 durchgeführt. Es fiel auf, dass insbesondere bei Mn_2O_3 die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden F bei Verwendung der Streukurven für Mn^0 und O^0 anstelle derjenigen für Mn^{2+} , Mn^{4+} und O^{2-} leicht besser wurde. Die Streukurven wurden dem in [7] zitierten Tabellenwerk entnommen.

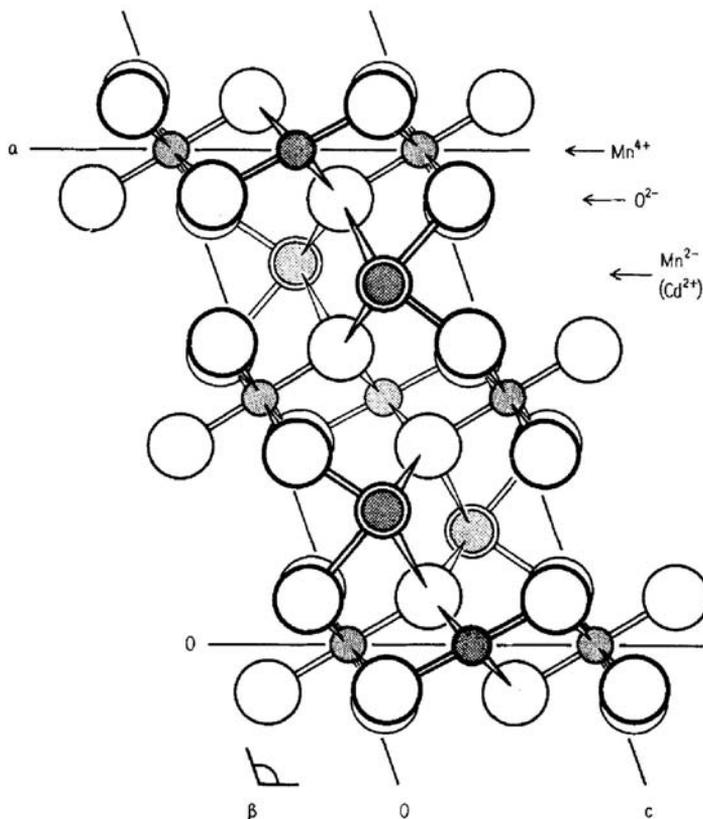
Die Atomlagen der beiden Strukturen sind in der Tabelle 5 zusammengefasst. Eine Abschätzung des mittleren Fehlers der Atomparameter ergab für $\sigma(r)_{Mn}$ ca. $\pm 4 \cdot 10^{-3}$ Å, für $\sigma(r)_{Cd}$ ca. $\pm 2,5 \cdot 10^{-3}$ Å und für $\sigma(r)_O$ ca. $\pm 1,5 \cdot 10^{-3}$ Å.

Für die in Tabelle 6 aufgeführten zwischenatomaren Abstände beträgt der mittlere Fehler $\pm 0,01$ Å für Mn-Mn- und Cd-Mn-Abstände, $\pm 0,02$ Å für Mn-O- und Cd-O-Abstände und $\pm 0,04$ Å für O-O-Abstände.

Tabelle 5. *Atomparameter und individuelle Temperaturfaktoren B von Mn_5O_8 und $Cd_2Mn_3O_8$*

Atomlagen	Mn_5O_8				$Cd_2Mn_3O_8$			
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
2 <i>c</i> : 0 0 1/2 etc.	2 Mn _I			1,1	2 Mn _I			1,5
4 <i>g</i> : 0 <i>y</i> 0 etc.	4 Mn _{II}		0,262	1,1	4 Mn _{II}		0,261	1,5
4 <i>i</i> : <i>x</i> 0 <i>z</i> etc.	4 Mn _{III}	0,730		0,662	4 Cd	0,720 ₂		0,657 ₀
8 <i>j</i> : <i>x</i> <i>y</i> <i>z</i> etc.	8 O _I	0,098	0,234	0,394	8 O _I	0,091	0,233	0,390
4 <i>i</i> : <i>x</i> 0 <i>z</i> etc.	4 O _{II}	0,093		0,905	4 O _{II}	0,082		0,899
4 <i>i</i> : <i>x</i> 0 <i>z</i> etc.	4 O _{III}	0,611		0,925	4 O _{III}	0,601		0,934

3. *Beschreibung der Kristallstruktur.* Aus der Umgebung der Mn- bzw. Cd-Atome folgt mit Sicherheit, dass es sich bei Mn_I und Mn_{II} um Mn⁴⁺-, bei Mn_{III} um Mn²⁺-Ionen handelt. Der Einfachheit halber wird die Struktur als Ionengitter diskutiert, obgleich der Bindungscharakter zweifellos beträchtliche kovalente Anteile aufweisen dürfte. Die in den Fig. 2, 3 und 4 dargestellte Struktur stellt ein stark deformiertes, pseudo-hexagonales Schichtengitter dar und lässt sich am besten aus dem C6- oder

Fig. 2. *Projektion der Struktur von Mn_5O_8 entlang $[010]$*

Stark ausgezogene Kreise oberhalb, schwach ausgezogene Kreise unterhalb der Papierebene

CdJ_2 -Typ ableiten. Wie bei jenem ist eine Kationenschicht (hier Mn^{4+}) beidseitig von einer Anionenschicht (hier O^{2-}) gefolgt. Die Mn^{4+} -Schichten erstrecken sich in der Ebene (bc) in $x = 0$ und $x = 1/2$. Die beim C6-Typ hexagonale Metall-Ionenschicht ist hier rhombisch deformiert, und infolge der leichten Wellung der begleitenden Sauerstoffschichten ergibt sich für die Mn^{4+} -Ionen eine recht stark verzerrt-oktaedrische Koordination. Ausserdem fehlt in der Mn^{4+} -Schicht jeweils jedes vierte Mn^{4+} -Ion. Infolge dieser Lücken geht die Idealformel der Schichten « AB_2 » oder « Mn_4O_8 » über in « Mn_3O_8 ». Senkrecht zur Ebene (bc) befindet sich ober- und unterhalb jeder Mn^{4+} -Lücke in gleichen Abständen je ein Mn^{2+} bzw. Cd^{2+} -Ion, welche die Zusammensetzung zu « $\text{Mn}_2^{2+}\text{Mn}_3^{4+}\text{O}_8$ » bzw. « $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ » ergänzen und die gesamthaft negativ geladenen Mn_3O_8 -Hauptschichten zusammenhalten. Die zweiwertigen Metallionen bilden stark gewellt «Zwischenschichten» in $a = 1/4$ und $3/4$ (vgl. Fig. 2 und 3).

Dieses recht verbreitete Bauprinzip wird nach FEITKNECHT [8] als Doppelschichtengitter bezeichnet. Eine sehr ähnliche Anordnung wurde beispielsweise von NOWACKI & SILVERMAN [9] für die Zink-Ionen in $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder von GHOSE

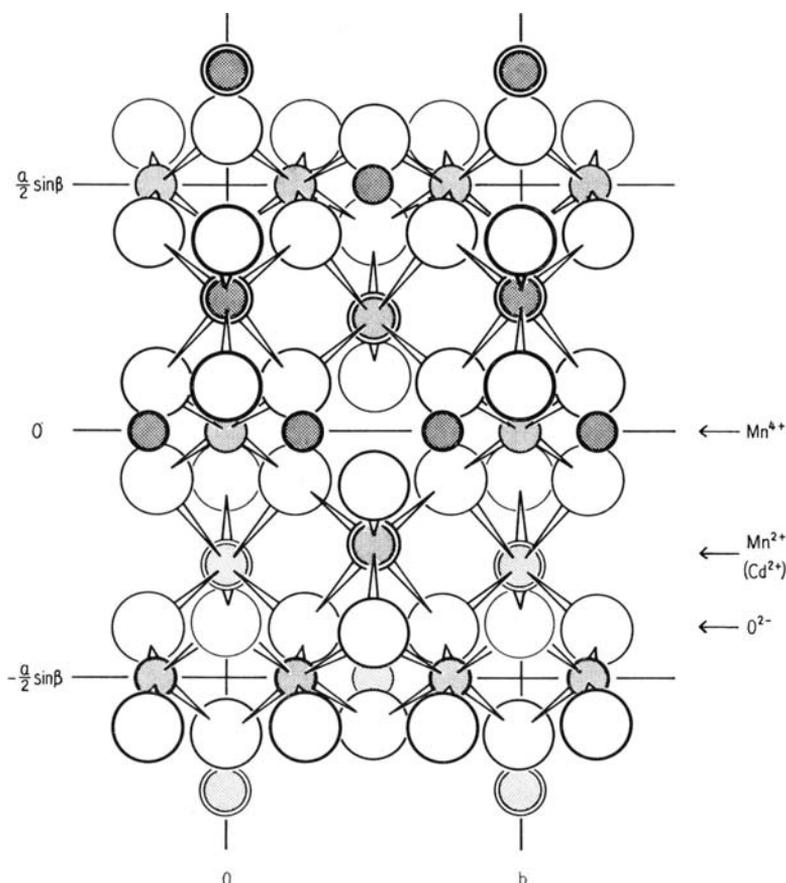


Fig. 3. Projektion der Struktur von Mn_5O_8 entlang $[001]$

Stark ausgezogene Kreise oberhalb, schwach ausgezogene Kreise unterhalb der Papierebene

[10] für die Zink-Ionen in $Zn_5(OH)_8(CO_3)_2$, dem Mineral Hydrozinkit, gefunden. In der Struktur des Minerals Chalcophanit, $ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$, fehlt nach WADSLEY [11] jedes siebente Mangan-Ion der Schicht, und ober- und unterhalb der Lücke befindet sich je ein Zink-Ion.

Neuartig ist dagegen die Koordination der zweiwertigen Metall-Ionen in der Zwischenschicht durch Sauerstoff-Ionen, indem sich nicht wie für die zwei Zink-Ionen in $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ bzw. Hydrozinkit ein Tetraeder oder wie in Chalcophanit ein Oktaeder ergibt, sondern ein deformiertes *trigonales Prisma* (vgl. besonders Fig. 3 und 4). Dabei liegt allerdings das Mn^{2+} - bzw. Cd^{2+} -Ion keineswegs in der Mitte dieses Polyeders, sondern bedeutend näher denjenigen drei Sauerstoff-Ionen, die der Mn^{4+} -Lücke benachbart sind. Die Grundfläche dieses näher liegenden Basisdreiecks des trigonalen Prismas ist bedeutend grösser als diejenige des anderen, weiter entfernten Basisdreiecks. Denkt man sich anstelle des letzteren in dessen Zentrum ein einziges Sauerstoff-Ion, so wäre die Koordination des Me^{2+} eine deformiert-tetraedrische, wobei allerdings eine bedeutend ungünstigere Raumerfüllung resultieren müsste.

Zufolge einer persönlichen Mitteilung von Dr. A. D. WADSLEY [12] wurde kürzlich in der Hochdruckform von Mn_2GeO_4 ein weiteres Beispiel von Mn^{2+} in trigonal-prismatischer Umgebung entdeckt.

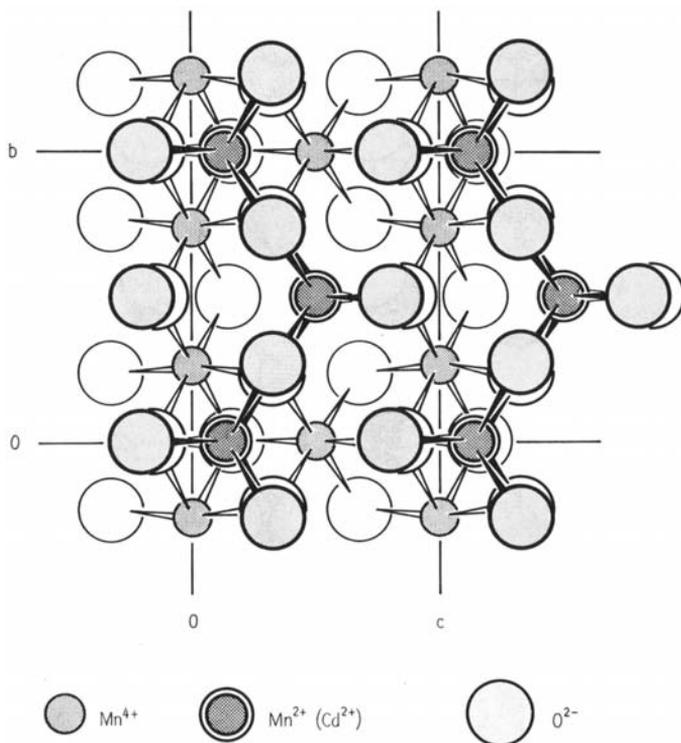


Fig. 4. Projektion der Struktur von Mn_5O_8 senkrecht zur Schichtebene (bc)

Gezeigt sind eine Mn_3O_8 -Hauptschicht sowie die darüber liegenden Mn^{2+} und die (schattierten) Sauerstoffe der darüber liegenden Schicht

Die Koordinationsoktaeder um die Mn_{II}^{4+} -Ionen sind je über eine gemeinsame Kante verknüpft und bilden Ketten parallel der *b*-Achse (Fig. 3, 4). Ebenso besitzen die trigonalen Prismen um die Mn^{2+} bzw. Cd^{2+} je eine gemeinsame Kante und bilden Zickzackketten ebenfalls parallel [010]. Der elektronenmikroskopisch festgestellte Kristallhabitus steht damit in sehr guter Übereinstimmung: Stark nach [010] verlängerte hexagonale Plättchen oder flache Nadeln, mit der kürzesten Ausdehnung in der Richtung [100].

Insbesondere aus Fig. 4 folgt, dass die Folge der Sauerstoffschichten keine dichtest gepackte ist, indem jeweils benachbarte Sauerstoffschichten (*bc*) zweier verschiedener Mn_3O_8 -Hauptschichten fast genau zur Deckung kommen. Die Schichtfolge der Anionen ist diejenige einer hypothetischen Verbindung $HMnO_2$ mit Wasserstoffbrücken zwischen den Sauerstoffschichten und damit verwandt mit der Struktur des Lithiophorits $(Li, Al)MnO_2(OH)_2$ (vgl. WADSLEY [13]).

Ein Hauptgrund für die gefundene Anordnung dürfte der beträchtliche Grössenunterschied zwischen Mn^{4+} einerseits und Mn^{2+} bzw. Cd^{2+} andererseits sein. Die kleinen, hoch geladenen Mn^{4+} -Ionen besitzen als $3d^3$ -Ionen eine hohe oktaedrische Kristallfeldstabilisierungsenergie und komprimieren die Sauerstoff-Ionenschichten in sich stark. Demgegenüber sind die auf den Sauerstoff-Ionenschichten sitzenden Mn^{2+} - bzw. Cd^{2+} -Ionen mit der Elektronenkonfiguration $3d^5$ bzw. $4d^{10}$ bedeutend grösser und niedriger geladen. Eine andere, dichtest gepackte Folge der Anionenschichten könnte gar nichts zu einer besseren Raumerfüllung beitragen, und ein eventuell so entstehendes Koordinationsoktaeder wäre ausserordentlich stark deformiert.

4. *Diskussion der Atomabstände* (Tabelle 6). Die Mn–O-Abstände in den verzerrten Oktaedern um die vierwertigen Mn_I und Mn_{II} liegen in beiden Strukturen recht ausgeglichen zwischen 1,85 und 1,92 Å und sind mit Mittelwerten von 1,86 bis 1,88 etwas kürzer als die Summe der Ionenradien von Mn^{4+} und O^{2-} (1,90 Å). Dagegen sind die Sauerstoff-Ionen, die die Mn^{4+} -Lücken ebenfalls oktaedrisch umgeben, deutlich weiter vom Zentrum der Lücken entfernt (Vergleich der O–O-Abstände besetzter und unbesetzter Oktaeder in Tab. 6).

Im trigonalen Prisma um Mn^{2+} ist das Mittel der drei kürzeren Abstände $Mn^{2+}-O^{2-}$ in Mn_5O_8 mit 2,13 Å deutlich kleiner, das Mittel der drei längeren Abstände dagegen mit 2,30 Å deutlich grösser als die Summe der Ionenradien von Mn^{2+} und O^{2-} : 2,20 Å. Die analogen Zahlen für Cd^{2+} lauten: 2,19 Å; 2,52 Å; Summe der Ionenradien Cd^{2+} und O^{2-} : 2,37 Å. Der Effekt ist bei dem grösseren Cd^{2+} noch deutlicher als bei Mn^{2+} und lässt darauf schliessen, dass je drei der O^{2-} stärker an das Kation gebunden sind als die anderen drei.

Die Koordination der O_I und O_{II} durch Kationen ist in beiden Strukturen jeweils eine verzerrt tetraedrische, während O_{III} nur drei näher gelegene und mehrere weiter entfernte entgegengesetzt geladene Partner besitzt.

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT, Herrn Dr. A. D. WADSLEY und Herrn Prof. Dr. P. M. DE WOLFF danken wir für interessante Diskussionen. Herrn Prof. Dr. W. NOWACKI verdanken wir die Überlassung von Rechenprogrammen und Herrn Prof. Dr. W. NEF danken wir für die Benützung der elektronischen Rechenanlage des Instituts für angewandte Mathematik der Universität Bern. Für finanzielle Unterstützung sei dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG bestens gedankt.

Tabelle 6. *Atomabstände in Å und Winkel in den Kristallstrukturen von Mn₅O₈ und Cd₂Mn₃O₈*

	Mn ₅ O ₈	Cd ₂ Mn ₃ O ₈	Mn ₅ O ₈	Cd ₂ Mn ₃ O ₈	Mn ₅ O ₈	Cd ₂ Mn ₃ O ₈
<i>a) Oktaeder um Mn_I:</i>						
Mn _I -O _I	1,85 ₃	1,85 ₇	O _I -O _{II}	2,43	2,36	92,6°
Mn _I -O _{II}	1,87 ₉	1,86 ₉	O _I -O _I	2,56	2,54	87,4°
Mittelwert:	1,86 ₂	1,86 ₁	O _I -O _I	2,68	2,71	98,8°
			O _I -O _{II}	2,83	2,88	81,2°
			Mittelwert:	2,63	2,62	90,0°
<i>Zum Vergleich:</i>						
			O _I -O _I	2,56	2,54	
			O _I -O _{III}	2,68	2,65	
			O _I -O _{III}	2,96	3,07	
			O _I -O _I	3,05	3,10	
			Mittelwert:	2,81	2,85	
<i>b) Oktaeder um Mn_{II}:</i>						
Mn _{II} -O _I	1,84 ₉	1,85 ₂	O _{II} -O _{II}	2,39	2,31	92,0°
Mn _{II} -O _{III}	1,89 ₃	1,86 ₁	O _{II} -O _I	2,43	2,36	80,2°
Mn _{II} -O _{II}	1,91 ₉	1,90 ₄	O _{II} -O _{III}	2,63	2,48	95,9°
Mittelwert:	1,88 ₇	1,87 ₂	O _I -O _{III}	2,68	2,65	91,3°
			O _{II} -O _I	2,71	2,75	97,6°
			O _I -O _{III}	2,78	2,76	77,2°
			O _{II} -O _{III}	2,87	2,91	88,0°
			Mittelwert:	2,66	2,64	89,9°
<i>c) Trigonaes Prisma um Mn_{III} bzw. Cd (anstelle von Mn_{III}):</i>						
Mn _{III} -O _{III}	2,04 ₇	2,16 ₇	O _I -O _I	2,68	2,71	89,3°
Mn _{III} -O _I	2,16 ₇	2,20 ₃	O _I -O _{II}	2,71	2,75	89,1°
Mn _{III} -O _{II}	2,28 ₂	2,49 ₈	O _I -O _{III}	2,96	3,07	70,7°
Mn _{III} -O _I	2,31 ₄	2,52 ₄	O _I -O _I	3,05	3,10	72,2°
Mittelwert:	2,21 ₅	2,35 ₃	O _I -O _I	2,97	3,25	83,8°
			O _{II} -O _{III}	2,90	3,24	83,0°
			Mittelwert:	2,88	3,02	133,8°
						134,9°
						135,9°
						102,8°

SUMMARY

The crystal structures of Mn_5O_8 and $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ are determined from single crystal and high resolution *X*-ray powder data. Both structures have very similar monoclinic unit cells, space group C_{2h}^3-C2/m , and are isotypic:

Mn_5O_8 : $a = 10,34_7$; $b = 5,72_4$; $c = 4,85_2 \text{ \AA}$; $\beta = 109^\circ 25'$, (Two formula
 $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$: $a = 10,80_8$; $b = 5,80_8$; $c = 4,93_2 \text{ \AA}$; $\beta = 109^\circ 32'$. units per cell)

Hence, the true formula of Mn_5O_8 is $\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}_3^{\text{IV}}\text{O}_8$. The crystal structure consists of pseudo-hexagonal Mn^{IV} sheets (*bc*) with similar oxygen sheets on either side, giving a distorted octahedral coordination to the Mn^{IV} . As every fourth Mn^{IV} is missing in these "main layers", their composition becomes Mn_3O_8 , and chains of coordination octahedra linked by common edges become distinct. Above and below the empty Mn^{IV} sites are either Mn^{II} or Cd^{II} completing the composition $\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}_3^{\text{IV}}\text{O}_8$ or $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ respectively. Examples of similar "double layer" structures are given.

As the oxygen sheets of adjacent Mn_3O_8 layers are not close packed, the Mn^{II} or Cd^{II} get an uncommon coordination from six oxygens forming a distorted trigonal prism. Three Mn^{II} or Cd^{II} -oxygen- distances are considerably shorter, and the remaining three $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Cd}^{\text{II}})\text{-O}$ distances much longer than the sum of the ionic radii, as the metal atom is clearly shifted from the center of the polyhedron.

Anorganisch-chemisches Institut
der Universität Zürich

Institut für anorganische, analytische und
physikalische Chemie der Universität Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. BRUNNER, Diss. Univ. Bern. 1962.
- [2] W. FEITKNECHT, Pure Appl. Chemistry 9, 423 (1964); M. J. WAMPETICH, Diss. Univ. Bern, 1966.
- [3] M. LE BLANC & G. WEHNER, Z. physik. Chem. A 168, 59 (1934).
- [4] C. KLINGSBERG & R. ROY, J. Amer. Ceram. Soc. 43, 620 (1960).
- [5] H. R. OSWALD, W. FEITKNECHT & M. J. WAMPETICH, Nature 207, 72 (1965).
- [6] H. TOUSSAINT, Rev. Chim. min. 1, 141 (1964).
- [7] «International Tables for X-ray Crystallography», Bd. III, p. 202, Birmingham, Kynoch Press 1962.
- [8] W. FEITKNECHT, Fortschr. chem. Forsch. 2, 670 (1953).
- [9] W. NOWACKI & J. N. SILVERMAN, Z. Kristallogr. 115, 21 (1961).
- [10] S. GHOSE, Acta crystallogr. 17, 1051 (1964).
- [11] A. D. WADSLEY, Acta crystallogr. 8, 165 (1955).
- [12] A. D. WADSLEY, A. F. REID & A. E. RINGWOOD, pers. Mitteilung; erscheint in Acta crystallogr.
- [13] A. D. WADSLEY, Acta crystallogr. 5, 676 (1952).