

40. Die Elektronen- und Infrarotspektren von Hydraten und Clathraten des Nickelcyanids

von A. Ludi und R. Hügi

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie
der Universität Bern

(11. I. 68)

Summary. The infrared and diffuse reflectance spectra in the visible and ultraviolet region of the following compounds have been measured: $\text{Ni}(\text{CN})_2$, $2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CN})_2$, $1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CN})_2$, NH_3 , $\frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CN})_2$, NH_3 , R (R = C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$). The structural units of these compounds are shown to be the square planar $[\text{NiC}_4]$ and the pseudo-octahedral $[\text{NiN}_4\text{L}_2]$ -group (L = H_2O , NH_3) with Ni-C-N-Ni-bridges. Additional water is present as zeolitic water. The magnetic data give a 1:1 relation of the paramagnetic pseudo-octahedral to the diamagnetic square planar co-ordination polyhedra.

The nitrogen of the cyanide ion is close to ammonia in the spectrochemical as well as in the nephelauxetic series, the values of Dq and B being ~ 1000 and $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ respectively.

The absorption bands of the aromatic molecules in the clathrates are shifted towards lower wave numbers compared to the corresponding solution spectra.

1. Einleitung. – Auf Grund der Löslichkeit nach verschiedenen Methoden dargestellter Nickelcyanide wurde geschlossen, dass Nickelcyanid-Hydrat als $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x] \times [\text{Ni}(\text{CN})_4]$ zu formulieren sei, da auch Tracer-Untersuchungen die Anwesenheit von zwei ungleichwertigen Nickel-Ionen ergaben [1]. Die röntgenographisch ermittelten Elementarzellen der beiden Verbindungen $\text{Ni}(\text{CN})_2$, $2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ni}(\text{CN})_2$, $1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ sind aber mit den postulierten Strukturelementen Aquokomplex und Tetracyanokomplex nicht vereinbar [2]. Der Vergleich der röntgenographischen Daten dieser Hydrate mit denjenigen ähnlicher Verbindungen bekannter Struktur führte zu einem Strukturmodell, in dem das eine Ni planar von vier Kohlenstoffatomen, $[\text{NiC}_4]$, das andere Ni pseudooktaedrisch mit vier Cyanidstickstoffatomen und zwei Wassermolekeln koordiniert ist, $[\text{NiN}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. Damit bildet der ambidente Charakter des Cyanid-Ions, der in den mononuklearen Cyanokomplexen nicht in Erscheinung tritt, in der Anordnung Ni-C-N-Ni ein wesentliches Merkmal im Bau dieser binären Cyanide.

Die spektrochemischen Eigenschaften der Gruppe $[\text{MN}_x]$ mit dem Stickstoff des Cyanid-Ions sind im Gegensatz zu den kohlenstoffgebundenen Cyanokomplexen bisher wenig untersucht worden. Die Interpretation des Absorptionsspektrums von Nickelhexacyanoferrat(II) zeigte, dass die Gruppe $[\text{MN}_x]$ im spektrochemischen Verhalten zwischen dem Aquo- und dem Amminokomplex einzureihen ist [3]. In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob der aus röntgenographischen und thermogravimetrischen Daten abgeleitete Strukturvorschlag für die wasserhaltigen Nickelcyanide [2] sich mit den spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen bestätigen lässt.

2. Experimentelles. – Die Substanzen wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt: $\text{Ni}(\text{CN})_2$, $2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ni}(\text{CN})_2$, $1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$: [2]; $\text{Ni}(\text{CN})_2$, NH_3 , $\frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$ und die Clathrate $\text{Ni}(\text{CN})_2$, NH_3 , R (R = C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$): [4].

Die Infrarotspektren im Gebiet von 4000–400 cm^{-1} wurden mit einem BECKMAN-IR-9 an Nujol-Aufschlammungen und KBr-Presslingen aufgenommen.

Die Elektronenspektren wurden in diffuser Reflexion gemessen, wobei die Substanzen sowohl unverdünnt als auch in Mischung mit Magnesiumoxid verwendet wurden. Im sichtbaren Bereich diente ein CARY-14 und ein ZEISS-PMQ-II mit RA 3, im UV. ein BECKMAN-DK-2A. Weiss-Standard: Magnesiumoxid.

Die magnetischen Momente wurden bei Zimmertemperatur nach der GOUY-Methode bestimmt, die gemessenen Suszeptibilitäten wurden für die diamagnetischen Anteile korrigiert. Standard: $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$ [5].

3. Ergebnisse und Diskussion. – 3.1. *Die Infrarotspektren.* Gegenüber den mononuklearen Cyanokomplexen mit freiem Stickstoffende des Cyanid-Ions ist in polynuklearen Komplexen mit M-C-N-M-Brücken die CN-Streckfrequenz $\nu(\text{CN})$ um rund 30 cm^{-1} nach grösseren Wellenzahlen verschoben [3]. Die in Tabelle 1 zusammengestellten Bandenlagen von $\nu(\text{CN})$ stehen in Übereinstimmung mit dem Vorliegen von Ni-C-N-Ni-Brücken, die in $\text{Ni}(\text{CN})_2$, NH_3 , $1/4 \text{ H}_2\text{O}$ und in den Clathraten durch die Strukturbestimmung sichergestellt sind.

Tabelle 1. *Bandenlagen der Infrarotspektren der Nickelcyanide*
(in cm^{-1} ; *st* = stark, *m* = mittel, *s* = schwach, *b* = breite Bande)

	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CN})$	$\delta(\text{HOH})$	$\nu(\text{NiC}), \delta(\text{NiCN})$
$\text{Ni}(\text{CN})_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$	3635 <i>st</i> 3561 <i>st</i> 3460 <i>st, b</i>	2172 <i>st</i> 2140 <i>s</i>	1631 <i>m</i> 1610 <i>st</i>	575 <i>s</i> 450 <i>st</i>
$\text{Ni}(\text{CN})_2, 1\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$	3604 <i>st</i> 3559 <i>st</i> 3450 <i>st, b</i>	2172 <i>st</i> 2132 <i>s</i>	1610 <i>m</i>	565 <i>s</i> 450 <i>st</i>
$\text{Ni}(\text{CN})_2, \text{NH}_3, 1/4 \text{ H}_2\text{O}$ vgl. [6]	3637 <i>m</i> 3563 <i>m</i>	2164 <i>st</i>	1610 <i>m</i>	450 <i>st</i>
$\text{Ni}(\text{CN})_2, \text{NH}_3, \text{C}_6\text{H}_6$		2165 <i>st</i>		560 <i>s</i> 445 <i>st</i>
$\text{Ni}(\text{CN})_2, \text{NH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$		2160 <i>st</i>		445 <i>st</i>
$\text{Ni}(\text{CN})_2, \text{NH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$		2165 <i>st</i>		445 <i>st</i>
$\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ [7]		2135		543, 488, 421

Da kürzlich eine Arbeit über die Schwingungsspektren der aromatischen Molekeln in den Clathraten veröffentlicht wurde [8], ist darauf verzichtet worden, diese Daten in Tabelle 1 ebenfalls aufzuführen.

Bei den Hydraten wurde aus thermogravimetrischen und röntgenographischen Daten geschlossen, dass pro $\text{Ni}(\text{CN})_2$ eine Wassermolekel an Nickel koordiniert ist, während der Rest des Wassers in Lücken der weitmaschigen Gitter sitzt [2]. Entsprechend zeigen diese Substanzen im Bereich der OH-Streckschwingung ein Spektrum (Fig. 1), das grosse Ähnlichkeit mit den Spektren wasserhaltiger Zeolithe besitzt [9]. Die scharfen Banden bei 3560 und 3604 bzw. 3635 cm^{-1} werden dem koordinierten Wasser zugeordnet, während die breite Bande bei 3450 cm^{-1} (typisch für Wassermolekeln, die untereinander Wasserstoffbrücken bilden) dem Lückenwasser zukommt. Diese Zuordnung wird durch die Spektren der thermisch behandelten Präparate bestätigt. Wenn $\text{Ni}(\text{CN})_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{Ni}(\text{CN})_2, 1\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$ auf 135° erwärmt werden, so

resultieren Produkte der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{CN})_2, \text{H}_2\text{O}$, die aber noch das RÖNTGEN-Diagramm der Ausgangssubstanzen ergeben. Die IR.-Spektren der so behandelten Präparate (Fig. 1) zeigen nur noch die scharfen OH-Banden des koordinierten Wassers, das breite, dem zeolithischen Wasser zugehörige Absorptionsmaximum ist verschwunden.

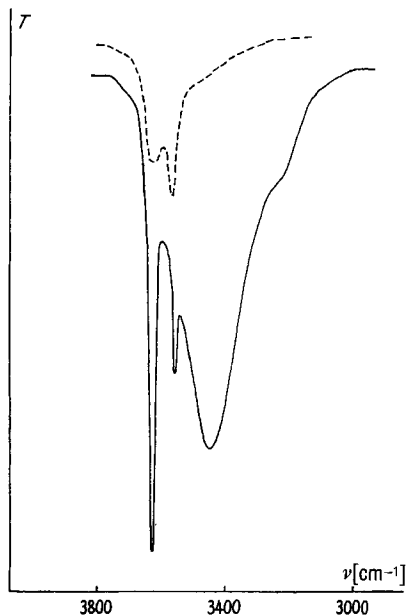


Fig. 1. Die OH-Banden von $\text{Ni}(\text{CN})_2, 2\text{H}_2\text{O}$ (—) und $\text{Ni}(\text{CN})_2, \text{H}_2\text{O}$ (---)

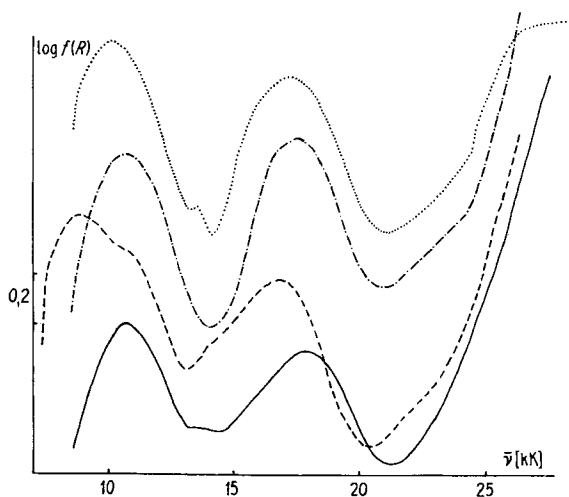


Fig. 2. Die Ligandenfeldspektren von $\text{Ni}(\text{CN})_2, 2\text{H}_2\text{O}$ (—), $\text{Ni}(\text{CN})_2, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (---), $\text{Ni}(\text{CN})_2, \text{NH}_3, \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ (.....) und $\text{Ni}(\text{CN})_2, \text{NH}_3, \text{C}_6\text{H}_6$ (-·-·-)

3.2. *Die Elektronenspektren.* Eine unmittelbare Bestätigung für das Vorliegen der $[\text{NiC}_4]$ - und $[\text{NiN}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ - bzw. $[\text{NiN}_4(\text{NH}_3)_2]$ -Gruppen in den untersuchten Nickelcyaniden liefern die Reflexionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Gebiet. Diese Elektronenspektren setzen sich aus zwei Bandengruppen zusammen: Im Wellenzahlenbereich von 8–30 kK ($1 \text{ kK} = 1000 \text{ cm}^{-1}$) tritt das für oktaedrisch koordinierte Nickelverbindungen typische Ligandenfeldspektrum auf (Fig. 2), und oberhalb 30 kK findet man die für quadratisch planare Nickelkomplexe charakteristischen Ladungsübertragungsbanden (Fig. 3).

Bei den Ligandenfeldspektren wird eine durch Symmetrierniedrigung bedingte Bandenaufspaltung bzw. -asymmetrie nur im Falle von $\text{Ni}(\text{CN})_2, 1\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$ beobachtet. Für oktaedrische Nickelverbindungen entspricht das Maximum der ersten Absorptionsbande dem zehnfachen Wert des Ligandenfeldparameters Dq , so dass Dq für diese Nickelcyanide etwa 1 kK beträgt, verglichen mit 1,08 kK für den Ammino- und 0,85 kK für den Aquokomplex [10]. Damit kann es sich bei der chromophoren Gruppe der untersuchten Verbindungen nicht um NiO_6 des Aquokomplexes handeln; verantwortlich für die Lichtabsorption im sichtbaren Gebiet sind die $[\text{NiN}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ - und $[\text{NiN}_4(\text{NH}_3)_2]$ -Gruppen. Nach der Regel der mittleren Umgebung [10] lässt sich aus diesen spektroskopischen Daten $Dq(\text{N})$, der Wert des Ligandenfeldparameters für den Stickstoff des Cyanid-Ions angeben (Tabelle 2).

Tabelle 2. *Absorptionsmaxima (in kK) der Ligandenfeldspektren und magnetische Momente (in BOHR'schen Magnetonen, B.M.) der Nickelcyanide*

μ_{eff} : effektives magnetisches Moment bei 295° K; $\mu(P)$: magnetisches Moment des paramagnetischen Nickel-Ions, vgl. 3.3.; $Dq(\text{N})$ in kK (vgl. Text)

	${}^3T_{2g}$	${}^3T_{1g}(F)$	${}^1E_g(D)$	$Dq(\text{N})$	μ_{eff}	$\mu(P)$
$\text{Ni}(\text{CN})_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$	10,6	17,8	(13,5)	1,16	2,3	3,25
$\text{Ni}(\text{CN})_2, 1\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$	8,8; 10,7	16,8	(14,0)	(1,07)	2,2	3,11
$\text{Ni}(\text{CN})_2, \text{NH}_3, \frac{1}{4} \text{ H}_2\text{O}$	10,2	17,3	13,5	0,98	2,2 [5]	3,11
$\text{Ni}(\text{CN})_2, \text{NH}_3, \text{C}_6\text{H}_6$	10,6	17,5		1,05	2,27 [5]	3,21
$\text{Ni}(\text{CN})_2, \text{NH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	10,6	17,4		1,05	2,36 [5]	3,34
$\text{Ni}(\text{CN})_2, \text{NH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	10,2	17,3		0,98		

Die berechneten Werte von $Dq(\text{N})$, bei denen es sich wegen der verschiedenen Struktur der betrachteten Verbindungen um Richtwerte handelt, zeigen, dass der Cyanid-Stickstoff in der spektrochemischen Reihe nahe bei anderen einzähnigen stickstoffhaltigen Liganden steht, z. B. NH_3 , NCS^- , NCSe^- [10].

Für die Bestimmung des RACAH-Parameters B muss die zum Teil schlecht feststellbare Interkombinationsbande ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ herangezogen werden [10]. Eine Berechnung aus den Absorptionsmaxima der beiden ${}^3T_{1g}$ -Übergänge ist nicht möglich, da die bei etwa 28 kK erwartete ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ -Bande vom steilen Absorptionsanstieg zum Ladungsübertragungsspektrum überdeckt wird. Der aus der Interkombinationsbande erhaltene Wert für B liegt bei 0,9 kK, so dass der Stickstoff des Cyanid-Ions auch ein ähnliches nephelauxetisches Verhalten zeigt wie andere stickstoffhaltige Liganden [10].

Wegen dieser nahen spektrochemischen Verwandtschaft von Ammoniak und Cyanid-Stickstoff besitzen die $[\text{NiN}_4(\text{NH}_3)_2]$ -Gruppen praktisch oktaedrische Mikrosymmetrie, wodurch das Fehlen ausgeprägter Bandenasymmetrie in den Spektren dieser Verbindungen verständlich wird. Der grössere Unterschied der Ligandenfeldparameter der einzelnen Liganden in den Hydraten bewirkt dagegen eine gewisse Abweichung der Bandenform gegenüber oktaedrischen Komplexen.

Die ultravioletten Reflexionsspektren der verschiedenen Präparate sind unter sich weitgehend identisch (Fig. 3). Unterschiede werden bei den Spektren der Clathrate bezüglich der den Einschlussmolekeln zugehörigen Banden festgestellt. Abgesehen von diesen, den organischen Verbindungen zugehörigen Absorptionen, erscheinen im wesentlichen drei Banden, deren Lagen und Intensitätsverhältnisse dem Ladungsübertragungsspektrum des Tetracyanonickelates entsprechen. Der viel weniger intensive paritätsverbotene Übergang ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ bei 30,5 kK ist nur als schwache Schulter angedeutet.

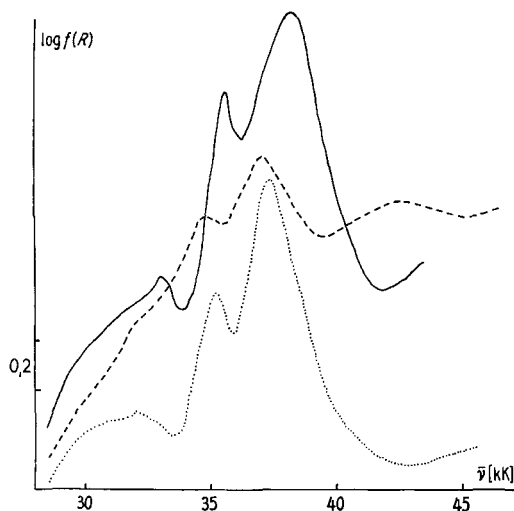


Fig. 3. Die Ladungsübertragungsspektren von $\text{Ni}(\text{CN})_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ (—), $\text{Ni}(\text{CN})_2, \text{NH}_3, \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$ (.....) und $\text{Ni}(\text{CN})_2, \text{NH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (---)

Neben diesen drei für $[\text{NiC}_4]$ charakteristischen Maxima werden in den Spektren der Clathrate die nach kleineren Wellenzahlen verschobenen Absorptionsbanden der aromatischen Käfigmolekeln beobachtet. Diese Banden erscheinen verhältnismässig breit und verwaschen und lassen keine Schwingungsstruktur erkennen.

Analog der Erhöhung der CN-Streckfrequenz beim Übergang von M-C-N zu M-C-N-M tritt auch bei den Ladungsübertragungsbanden der Hydrate eine Verschiebung der Absorptionsmaxima nach grösseren Wellenzahlen auf. Beide Verschiebungen entsprechen einer Verfestigung der C-N-Bindung in den Brückencyaniden gegenüber den nur kohlenstoffgebundenen Cyanokomplexen.

3.3. Die magnetischen Eigenschaften. Die spektroskopischen Daten der untersuchten Cyanide zeigen, dass in allen diesen Verbindungen sowohl planar-quadratisch wie oktaedrisch koordinierte Nickel-Ionen vorhanden sind. Bezüglich der magnetischen

Tabelle 3. *Absorptionsmaxima* (in kK) *der UV.-Spektren der Nickelcyanide*

	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}$	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$	1L_b	1L_a
$K_2Ni(CN)_4$ [11]	32,3	35,2	37,6		
$Ni(CN)_2, 2 H_2O$	33,0	35,6	38,2		
$Ni(CN)_2, 1\frac{1}{2} H_2O$	33,0	35,6	38,2		
$Ni(CN)_2, NH_3, \frac{1}{4} H_2O$	32,2	35,2	37,4		
$Ni(CN)_2, NH_3, C_6H_6$	32,0	34,9	37,2	38,9	
C_6H_6 [12]				39,37	49,26
$Ni(CN)_2, NH_3, C_6H_5NH_2$	(32,3)	34,7	37,1		42,6
$C_6H_5NH_2$ [12]				35,7	43,48
$Ni(CN)_2, NH_3, C_6H_5OH$	32,2	35,1	37,3	(36,5)	45
C_6H_5OH [12]				37,04	47,5

Eigenschaften dieser zwei Koordinationspolyeder ist bekannt, dass $[NiC_4]$ diamagnetisch ist, während die magnetischen Momente für oktaedrische Hydrate und Ammoniakate zwischen 3,04 und 3,38 B.M. liegen [5]. Mit den gemessenen effektiven magnetischen Momenten lässt sich für die Hydrate das zahlenmässige Verhältnis der planaren zu den oktaedrischen Gruppen bestimmen, das im Ammoniakat-Hydrat und in den Clathraten 1:1 beträgt [4]. Dieses 1:1-Verhältnis erscheint aus der Zusammensetzung und dem thermogravimetrischen Verhalten der Hydrate auch für diese Substanzen als wahrscheinlich und wird durch das nach $\mu(P) = \sqrt{2} \cdot \mu_{eff}$ (vgl. Tabelle 2) zu 3,11 und 3,25 B.M. berechnete magnetische Moment der oktaedrischen $[NiN_4(H_2O)_2]$ -Gruppen mit ausgezeichneter Übereinstimmung bestätigt.

3.4. *Ergebnisse.* Es ergibt sich folgendes Bild für die Struktur der verschiedenen Nickelcyanide: In allen Verbindungen liegen Ni-C-N-Ni-Brücken vor, wobei die eine Hälfte der Nickel-Ionen nur mit dem Kohlenstoff-, die andere Hälfte nur mit dem Stickstoffatom des Cyanid-Ions verbunden ist. Die diamagnetische, quadratisch planare $[NiC_4]$ -Gruppe verhält sich spektroskopisch weitgehend wie im Komplex-Ion $Ni(CN)_4^{2-}$. Das Koordinationspolyeder des stickstoffgebundenen Nickel-Ions wird durch zwei weitere Liganden (H_2O oder NH_3) zu einer paramagnetischen pseudooktaedrischen Gruppe ergänzt, wobei die *trans*-Anordnung realisiert ist, ausgenommen für das kubische $Ni(CN)_2, 2 H_2O$. Im spektrochemischen Verhalten vom Stickstoff des Cyanid-Ions besteht eine grosse Ähnlichkeit mit andern einzähnigen stickstoffhaltigen Liganden. Zusätzlich zum koordinativ gebundenen Wasser sitzen in den Hydraten weitere Wassermolekeln zeolithisch in Lücken der weitmaschigen Gitter.

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT danken wir für seine Unterstützung. Den Herren Prof. Dr. H. L. SCHLÄFER (Frankfurt) und Prof. Dr. W. KÄNZIG (ETH Zürich) sei für die Benützung von Geräten ihrer Institute bestens gedankt. Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS verdanken wir die Bereitstellung finanzieller Mittel.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. M. CHADWICK & A. G. SHARPE, *Advances Inorg. Chemistry Radiochemistry* 8, 83 (1966) und dort zitierte Literatur.
- [2] A. LUDI & R. HÜGI, *Helv.* 50, 1283 (1967).
- [3] D. F. SHRIVER, S. A. SHRIVER & S. E. ANDERSON, *Inorg. Chemistry* 4, 725 (1965).
- [4] J. H. RAYNER & H. M. POWELL, *J. chem. Soc.* 1952, 319; 1958, 3412.
- [5] B. N. FIGGIS & J. LEWIS, *Progress Inorg. Chemistry* 6, 37 (1964); LANDOLT-BÖRNSTEIN, «Zahlenwerte und Funktionen», Neue Serie, II/2, Springer, Berlin 1966.

- [6] R. S. DRAGO, J. T. KWON & R. D. ARCHER, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 2667 (1958).
[7] K. NAKAMOTO, «Infrared spectra of inorganic and coordination compounds», J. Wiley, New York 1963, pp. 166.
[8] T. MIYOSHI, T. IWAMOTO & Y. SASAKI, *Inorganica chimica Acta* **7**, 120 (1967).
[9] L. H. LITTLE, «Infrared spectra of adsorbed species», Academic Press, London & New York 1966, pp. 352.
[10] C. K. JØRGENSEN, «Absorption spectra and chemical bonding in complexes», Pergamon Press, Oxford 1962.
[11] H. B. GRAY, *Transition Metal Chemistry* **1**, 240 (1965).
[12] H. H. JAFFE & M. ORCHIN, «Theory and application of ultraviolet spectroscopy», J. Wiley, New York 1962, pp. 242.

41. Über ein- und zweiphasige Reduktion von γ -MnO₂ durch Zimtalkohol

von R. Giovanoli, K. Bernhard und W. Feitknecht

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie
der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

und

Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Bern,
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(13. I. 68)

Summary. The reduction of γ -MnO₂ with cinnamic alcohol in xylene at 90° leads (1) to γ -MnOOH in a double phase reaction with germination if the γ -MnO₂ is extremely disperse, and (2) to α -MnOOH in a strictly topotactical (single phase) reaction without germination if the γ -MnO₂ is relatively well crystallised. The hexagonality of the densest packed oxygens is not a linear function of the reduction rate but shows a discontinuity when about half of the Mn⁴⁺ are reduced, which is consistent with results of GABANO. The α -MnOOH obtained by this reaction shows still the selective and asymmetric X-ray and electron reflection broadening of the reactant. Hence, the authors consider the product to possess an intergrowth structure of a Groutite matrix with statistically and layerwise distributed Manganite microdomains, according to a model proposed by DE WOLFF for γ -MnO₂. 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 concentration.

1. Einleitung. – γ -MnO₂ weist eine Verwachsungs- oder Wechselstruktur des Diasporotyps auf, wobei in dieser Matrix Mikrodomänen des Rutiltyps in mehr oder minder hoher Konzentration enthalten sind [1] [2]. Die reinen Endglieder dieser Mischphase sind die Kristallarten Pyrolusit (β -MnO₂) und Ramsdellit. Während Pyrolusit leicht synthetisierbar ist, gelang die Ramsdellitsynthese bisher nur KLINGSBERG & ROY [3] bei höheren Drucken. BODE & SCHMIER [4] berichteten über eine Ramsdellit-Synthese bei Atmosphärendruck.

Die Synthese von α -MnOOH (Groutit) durch Reduktion von γ -MnO₂ ist Voraussetzung für weitere Versuche zur Ramsdellitsynthese. Diese Reduktion wurde in neuerer Zeit von FEITKNECHT und Mitarb. [5], BODE und Mitarb. [6], VETTER und Mitarb. [7] und GABANO und Mitarb. [8] [9] untersucht, und zwar meist an nicht sehr gut kristallinem, elektrolytisch hergestelltem γ -MnO₂. GABANO verwendete als Reduktionsmittel erstmals den besonders geeigneten Zimtalkohol; diese Idee geht