

- [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 Diasportyps 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

auf die Verwendung aktiver Braunsteine zur Darstellung von Aldehyden aus ungesättigten primären Alkoholen durch spezifische Oxydation (d.h. ohne Angriff auf Doppelbindungen) zurück (vgl. z.B. [10]).

BODE und Mitarb. [6] beobachteten eine Abnahme der Gitterfehlordnung bei der Reduktion des γ - MnO_2 ; GABANO [8] spricht genauer von einer anfänglichen Zunahme und späteren Abnahme der Fehlordnung.

Da bisher nur eine einzige, schlecht kristalline Varietät des γ - MnO_2 untersucht wurde und weder eine fokussierende RÖNTGEN-Kamera noch das Elektronenmikroskop oder Elektronenbeugungs-Verfahren zur Anwendung kamen, haben wir diese Reduktion an mehreren Varietäten mit dem genannten Instrumentarium genauer verfolgt.

2. Experimentelles. – 2.1. γ - MnO_2 -Präparate. Es wurden zahlreiche Präparate von drei Varietäten hergestellt: Extrem feinteilige, relativ grobnadelige und eine ganze Gruppe von zwischen den beiden Extremen liegenden Varietäten (mittlerer Kristallinität).

2.1.1. Feinteiliges γ - MnO_2 . In 500 ml 0,5M Mangan(II)-nitratlösung (0,5M an Salpetersäure) wurden unter Rühren 96–144 Std. lang $3,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Std. Ozon bei ZT eingeleitet. Das bei 60° getrocknete Produkt (Zusammensetzung $MnO_{1,93}$) bestand aus kugeligem Anhäufungen sehr dünner, länglicher Plättchen mit einer spezifischen Oberfläche von 196 m²/g (Fig. 1). Das GUINIER-RÖNTGEN-Diagramm zeigt nur 4 Reflexe (der 002-Reflex liegt gerade am Ende des in Fig. 1 gezeigten Films).

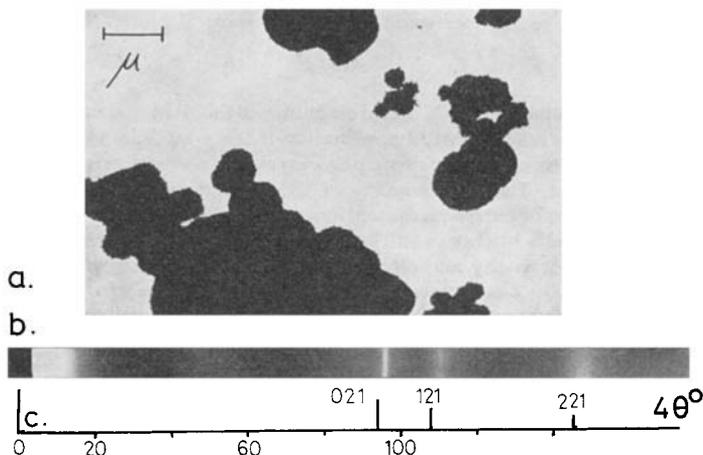


Fig. 1. Feinteiliges γ - MnO_2 . Elektronenmikroskopische Aufnahme 15000 \times (a), GUINIER-RÖNTGEN-Diagramm (b) und Indizierung (c)

Wird an Stelle des Mangannitrats das Sulfat unter sonst gleichen Bedingungen verwendet, so erhält man ein morphologisch fast gleiches, etwas weniger feinteiliges γ - MnO_2 , dessen GUINIER-Diagramm zusätzlich den Reflex (110) zeigt (Übergang zum nachfolgenden Präparat).

2.1.2. γ - MnO_2 von mittlerer Kristallinität. Entsprechend einer von uns abgeänderten Vorschrift von GLEMSER [11] wurden 200 g $MnSO_4 \cdot H_2O$ in 4 l Wasser von 97° in kleinen Portionen mit 450 g $(NH_4)_2S_2O_8$ versetzt, worauf abgenutscht und mit Austauschwasser gründlich ausgewaschen wurde. Das Produkt wurde noch feucht in 1 l 2M Salpetersäure 4 Std. unter Rückfluss gekocht, wodurch eine Umkristallisation des γ - MnO_2 eintritt. Nach erneutem Auswaschen wurde bei 60° getrocknet: Drusen von flachen Nadeln (Fig. 2) mit einer Oberfläche von rund 35 m²/g und der Zusammensetzung $MnO_{1,95}$.

Das GUINIER-Diagramm zeigt den Reflex (110) sowie weitere Linien des vollkristallinen Ramsdellits. – Ohne Umkristallisation in Salpetersäure erhält man ein feinteiligeres Produkt (Übergang zum vorher beschriebenen Präparat).

2.1.3. Grobnadeliges γ -MnO₂. Das in [2] beschriebene γ -MnO₂ besteht zwar aus schönen Kristallen, ist aber sehr oft mit β -MnO₂ verunreinigt. Zuverlässiger und rascher ist der zweistufige Weg über Natrium-Mangan(II)-manganat(IV) (früher «Manganomanganit» genannt) nach MARTI [12] und GRAF [13]:

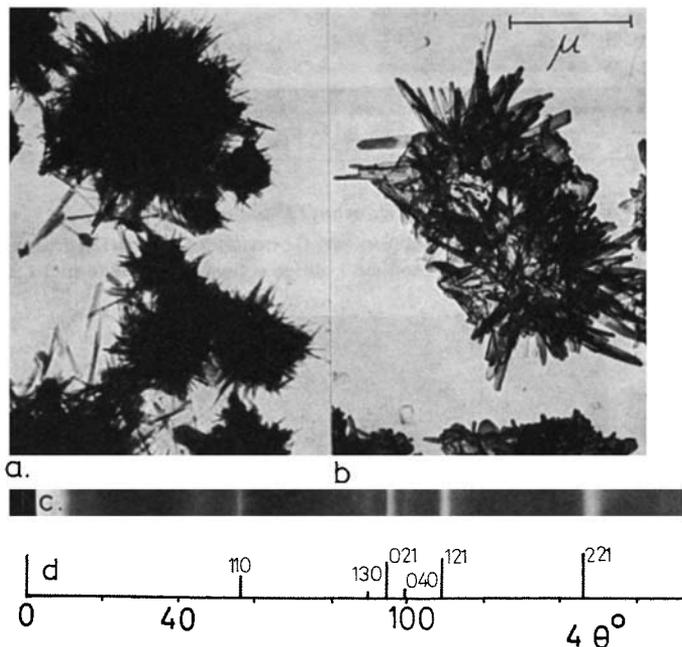


Fig. 2. γ -MnO₂ mittlerer Kristallinität

Elektronenmikroskopische Direktaufnahme 30 000 \times (a), Kohleüllabdruck 30 000 \times (b), GUINIER-RÖNTGEN-Diagramm (c) und Indizierung (d)

0,2 l 0,5M Mangan(II)-nitratlösung wurden in einem 1-l-Messzylinder mit 55 g in 0,25 l Wasser gelöstem NaOH bei ZT gefällt (OH⁻-Überschuss ca. 600%). Dann wurden während 3–4 Std. 0,25 l/Min. O₂ durch eine G1-Fritte in die Suspension eingeleitet. Das Produkt wurde 5mal mit Austauscherwasser aufgeschlämmt und abgenutscht und anschliessend bei ZT über P₂O₅ im Wasserstrahlpumpen-Vakuum getrocknet (stärkeres Trocknen oder Erwärmen hat den Zusammenbruch des Gitters zur Folge). Plättchen (Fig.3) der Zusammensetzung Na_{1,5}Mn₅O₉·4H₂O; das Pulverdiagramm ist orthorhombisch indizierbar.

Zur Umwandlung in γ -MnO₂ wurde das Natrium-Mangan(II)-manganat(IV) bei 350° im Muffelofen 24 Std. erhitzt (Aktivierung durch Gitterzusammenbruch bei der Wasserabgabe) und danach mit 20 Mol-Äquiv. 2M Salpetersäure bei 80–95° während ca. 100 Std. behandelt. Dabei trat stets eine provisorisch als δ -MnO₂ bezeichnete Zwischenphase auf (nicht isoliert). Die Plättchen zerfallen bei dieser Reaktion – bei gleichzeitiger Umwandlung des Schichtengitters des Manganats (via Schichtengitter des δ -MnO₂) in das Kettengitter des Diasportyps – in gedrungene, flache Prismen von γ -MnO₂ (Fig.4) der Zusammensetzung MnO_{1,97}, mit einer Oberfläche etwa 30 m²/g. Das GUINIER-Diagramm gleicht dem des Ramsdellits [2].

2.2. RÖNTGEN-Aufnahmen. Die Präparate wurden in Bedacryl (122 X, ICI) eingebettet und auf einer fokussierenden GUINIER-Kamera nach DE WOLFF, Bauart NONIUS, mit rund 12 Std.

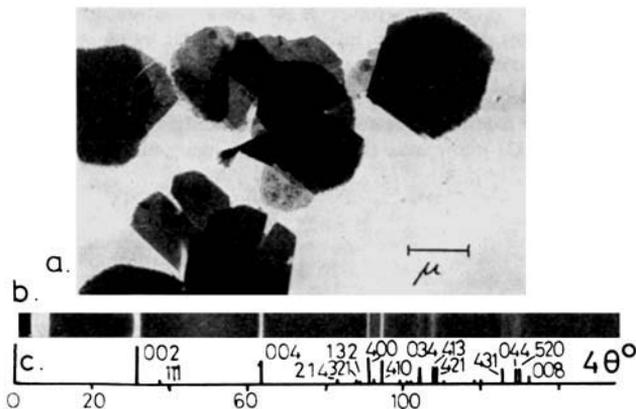
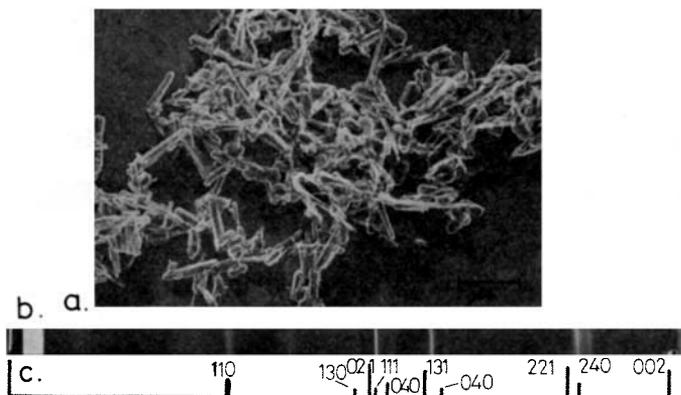


Fig. 3. Natrium-Mangan(II)-manganat(IV)

Elektronenmikroskopische Aufnahme $15000\times$ (a), GUINIER-RÖNTGEN-Diagramm (b) und Indizierung (c); aus räumlichen Gründen sind einige schwache Reflexe nicht indiziert

Fig. 4. Nadeliges γ - MnO_2

Elektronenmikroskopischer Kohlehüllabdruck $15000\times$ (a), GUINIER-RÖNTGEN-Diagramm (b) und Indizierung (c)

Belichtungszeit auf FeK_{α} -Strahlung aufgenommen. Für die Bestimmung der Gitterkonstanten wurde durch Zugabe von KCl zum Präparat geeicht.

2.3. Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung. Die Präparate wurden in bidestilliertem Wasser suspendiert und auf Kohle-Nitrozellulose-Trägerfolien präpariert. Für Kohlehüllabdrücke wurden die auf Glasobjektträger aufgebrauchten Präparate in einer Hochvakuum-Bedampfungsanlage BALZERS BA 350 E mit einer ca. 200 Å starken Kohleschicht und anschliessend mit ca. 50 Å Chrom (dieses im Winkel von 45°) bedampft, danach mit einem je 1N HF-HCl-Gemisch abgelöst und schliesslich mehrfach auf bidestilliertem Wasser gewässert. Die Aufnahmen wurden auf einem HITACHI-HU-11-Elektronenmikroskop unter Kühlung des Objekts auf -160° (flüssiger Stickstoff) hergestellt. Zur Eichung der an direkt präparierten Objekten vorgenommenen Feinbereichselektronenbeugungen diente aufgedampftes $TiCl_3$.

2.4. Die spezifische Oberfläche (O_s) wurde auf einem Betograph-Gerät (ATLAS-WERKE, Bremen) nach BRUNAUER, EMMETT & TELLER [14] bestimmt. Die Präparate wurden vor jeder Messung bei 80° und einem Vakuum besser als 10^{-3} Torr entgast.

2.5. Analysenverfahren. Mn^{2+} in Lösung wurde komplexometrisch bestimmt. Der Oxydationsgrad der Produkte wurde nach GATTOW & WENDLANDT [15] ermittelt.

2.6. Durchführung der Reduktion. Es wurden für jeden Versuch batterieweise Reihen von Einwaagen von je 500 mg γ - MnO_2 , in 10 ml Xylol suspendiert, bei 30–90°, mit Zimtalkohol (50% Überschuss) in einem Wasserbad, am Rückfluss, ohne Rühren während ca. 350 Std. erwärmt. Bei der Probenahme wurde jeweils der ganze Inhalt eines Kolbens aufgearbeitet. Jede Probe wurde abfiltriert, einmal mit ca. 15 ml Xylol-Alkohol-Gemischen (1:0, 3:1, 1:1, 1:3, 0:1) ausgewaschen und im Wasserstrahlpumpen-Vakuum getrocknet.

3. Ergebnisse. – 3.1. Gang des Oxydationsgrades. Mit Oxydationsgrad x bezeichnen wir das Verhältnis von Sauerstoff zu Mangan in MnO_x . Bei allen Versuchen beobachtet man einen anfangs raschen, dann verlangsamt Abfall des Oxydationsgrades auf einen für gegebene Temperaturen und eine γ - MnO_2 -Varietät konstanten Endwert (Fig.5). Bei vollständigem Reaktionsablauf wurde häufig die Zusammensetzung $MnO_{1,50}$ etwas unterschritten, unabhängig von den Ausgangsprodukten, die ja nicht ganz stöchiometrisch zusammengesetzt waren (feinteiliges γ - MnO_2 : $MnO_{1,93}$, nadeliges: $MnO_{1,97}$, mittleres: $MnO_{1,95}$).

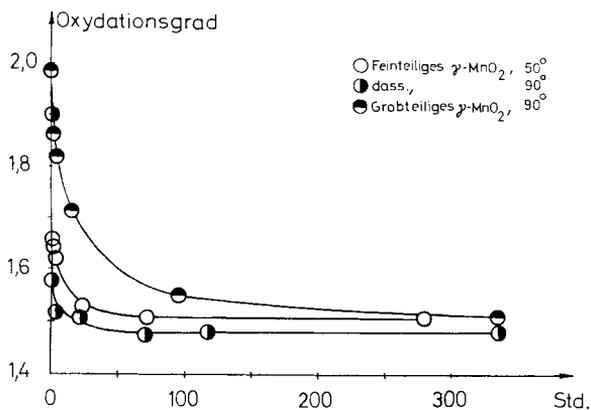


Fig. 5. Beispiele für den Reaktionsablauf
Oxydationsgrad x als Funktion der Zeit für drei Versuchsreihen

Wie orientierende Versuche mit Tetralin (zugleich als Reduktionsmittel und höhersiedendes Lösungsmittel) zeigten, kann die Reaktion durch weiteres Erhöhen der Temperatur beschleunigt werden, führt dann aber leicht zu unerwünschten, niedrigeren Manganoxiden. Diesbezügliche Versuchsreihen sind noch nicht abgeschlossen.

3.2. Die Reduktion des feinteiligen γ - MnO_2 . Bei milden Bedingungen (z.B. 50°) verschieben sich nur die RÖNTGEN-Reflexe ohne weitergehende Veränderungen des Produkts. Bei schärferen Bedingungen (90°) tritt dagegen nach einer anfänglich starken Verbreiterung und Verschiebung der Reflexe in Richtung höherer d -Werte (Gitteraufweitung) eine als γ - $MnOOH$ (Manganit) identifizierte neue Kristallart auf, deren GUINIER-Diagramm vollständig indizierbar ist und mit den Literaturdaten [16] befriedigend übereinstimmt (Fig.6 und Tabelle).

Bei γ - MnO_2 -Präparaten von etwas besserer Kristallinität (z. B. mit Ozon aus der Lösung des Sulfats gefälltes γ - MnO_2) können mehrere Produkte im Endprodukt auftreten, so neben γ - $MnOOH$ auch Mn_2O_8 und α - $MnOOH$.

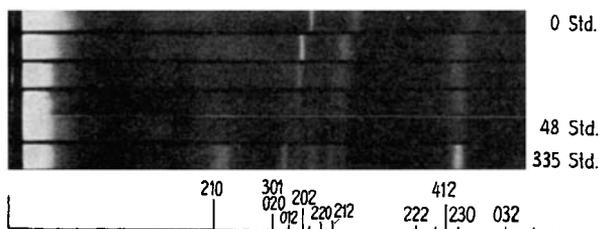


Fig. 6. Röntgenographische Verfolgung der Reduktion des feinteiligen γ - MnO_2 durch Zimtalkohol bei 90°

Zuunterst Strichdiagramm von γ - $MnOOH$ zum Vergleich

Gitterdaten von γ - $MnOOH$

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Gemessen	8,96 Å	5,29 Å	5,74 Å
Literatur [16]	8,94 Å	5,28 Å	5,74 Å

Bei den feinteiligsten Präparaten beobachtet man ein Zerfallen der Aggregate des Ausgangsprodukts und das Erscheinen flacher Nadeln auf Kosten des feinteiligen Materials (Fig. 7).

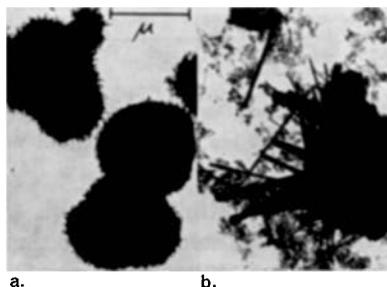


Fig. 7. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Ausgangs- und Endprodukt der Reduktion von feinteiligem γ - MnO_2 durch Zimtalkohol bei 90°

Ausgangsprodukt (a), Endprodukt = γ - $MnOOH$ (b), beide $20\,000\times$

3.3. Die Reduktion des grobnadeligen γ - MnO_2 . Mit fortschreitender Reaktion verschieben sich die RÖNTGEN-Reflexe unter vorübergehender, starker Verbreiterung in Richtung höherer *d*-Werte (Gitteraufweitung). Das RÖNTGEN-Diagramm des Endprodukts ist auf den ersten Blick identisch mit demjenigen des dem Ausgangsprodukt isotypen α - $MnOOH$ (Groutit) (Fig. 8).

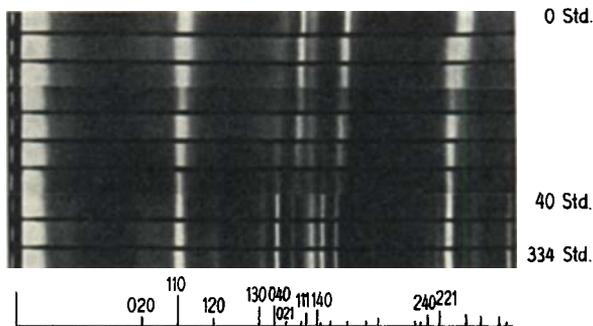


Fig. 8. Reduktion des nadeligen γ - MnO_2 durch Zimtalkohol bei 90°
Zuunterst zum Vergleich das Strichdiagramm von α - $MnOOH$ (Groutit)

Durch Feinbereichselektronenbeugung kann gezeigt werden, dass die Einkristalle des Ausgangsprodukts bis zuletzt Einkristalle geblieben sind, wobei sich zwar die Gitterkonstanten, nicht aber die Gitterorientierung geändert haben (Fig. 9).

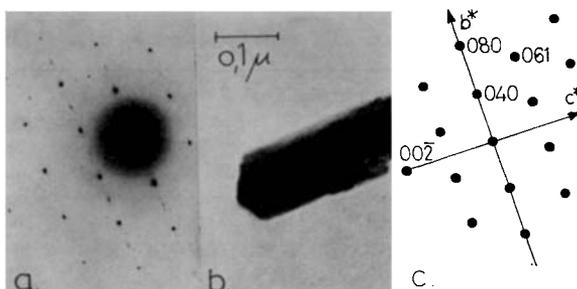


Fig. 9. Feinbereichs-Elektronenbeugung des Reduktionsprodukts
Beugung (a), gebeugter Ausschnitt $160\,000\times$ (b) und Indizierung (c)

Die Beugung (Fig. 9) gibt die b^*c^* -Zone im Diaspor-Typ wieder. Sämtliche Reflexe sind in Richtung c wenig, in Richtung b stark verbreitert. Aus 12 Beugungen wurden folgende, mit unseren Röntgen- und den Literaturdaten befriedigend übereinstimmende Achsen ermittelt:

	Elektronenbeugung	GUINIER-Diagramm	Literatur [17]
b	$10,66 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$10,66 \text{ \AA}$	$10,70 \text{ \AA}$
c	$2,85 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$2,87 \text{ \AA}$	$2,85 \text{ \AA}$

Im GUINIER-Diagramm des Endprodukts (Fig. 8) findet man asymmetrische und selektive Reflexverbreiterungen, wie sie bereits von DE WOLFF für gewisse Varietäten des γ - MnO_2 [1] und von uns für das Ausgangsprodukt nachgewiesen wurden [2]. Aus Fig. 10 ist ersichtlich, dass insbesondere der (110)-Reflex stark verbreitert ist, dann aber auch (120) und (101) usw. Relativ scharf sind dagegen Reflexe mit $\frac{1}{2} \cdot k + l =$ gerade, z. B. (040), (021), (121), (221).

Zur zahlenmässigen Wiedergabe dieser Befunde (s. nachstehende Tab.) wurde in Analogie zu [2] zunächst aus den relativ scharfen Reflexen 040, 021, 121, 140, 221, 240 und 002 die Elementarzelle ermittelt. Danach wurden für alle Reflexe die gemessenen mit den aus dieser Elementarzelle berechneten $\sin^2\theta$ -Werten verglichen und schliesslich die Abweichungen im Hinblick auf die nach [2] zu erwartenden Differenzen beurteilt.

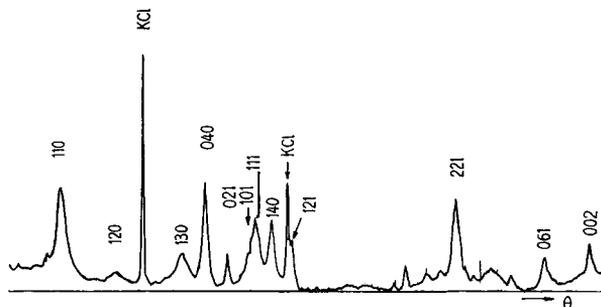


Fig. 10. Photometerkurve des GUINIER-Diagramms des Reduktions-Endprodukts, mit Indizierung
Die mit KCl bezeichneten Reflexe stammen von der beigemischten Eichsubstanz

Reflexverschiebungen und -verbreiterungen bei α -MnOOH

Nr.	Int	$4\Theta^\circ$ (mm)		$\sin^2\Theta \cdot 10^4$		hkl	Verbreiterung ^{a)}		Verschiebung ^{b)}	
		gemessen	korrigiert	korrigiert	berechnet		theo-retisch	beobachtet	theo-retisch	beobachtet
1	10	54,4	54,1	547	539	110	+	+	+	+ 7
2	3	79,8	79,4	1153	1199	130	+	+	-	- 46
3	10	85,7	85,2	1320	1320	040	0	0	0	0
4	5	90,7	90,2	1471	1469	021	0	0	0	+ 2
5	3	94,8	94,3	1600	1595	101	+	+	0	+ 5
6	6	96,6	96,1	1658	1677	111	+	+	-	- 19
7	8	100,2	99,7	1776	1776	140	0	0	0	0
8	7	104,6	104,1	1925	1925	121	0	0	0	0
9	2	134,2	133,5	3026	3046	211	+	+	-	- 20
10	3	137,2	136,5	3147	3146	240	0	0	0	+ 1
11	10	140,9	140,1	3294	3295	221	0	0	0	- 1
12	7	160,6	159,55	4112	4108	061	0	+	0	+ 4
13	7	171,0	169,7	4551	4552	002	0	+	0	- 1

Elementarzelle:

	a	b	c
Gemessen	4,53 Å	10,66 Å	2,87 Å
Literatur [17]	4,56 Å	10,70 Å	2,85 Å

a) Bei der «Verbreiterung» bedeutet «+» Verbreiterung und «0» keine Verbreiterung.

b) Bei der «Verschiebung» bedeutet «+» Verschiebung nach höheren $\sin^2\Theta$, «0» keine Verschiebung, und «-» Verschiebung nach tieferen $\sin^2\Theta$.

Die Resultate, besonders auch die in Fig. 10 deutlich erkennbaren asymmetrischen Reflexprofile (110 nach rechts verbreitert, 130 nach links usw.), legen den Schluss nahe, dass das Endprodukt der Reduktion nicht vollkristallines α -MnOOH (Groutit) ist, sondern eine Gitterfehlordnung ähnlich derjenigen des Ausgangsprodukts aufweist.

3.4. Reduktion des γ -MnO₂ von mittlerer Kristallinität. Dieses γ -MnO₂ geht bei der Reduktion in gleicher Weise in ein dem Groutit sehr ähnliches Produkt über wie das grobnadelige γ -MnO₂. Wir zeigen hier in Fig. 11 nur die GUINIER-RÖNTGEN-Diagramme von Ausgangs- und Endprodukt. Die Zwischenstadien weisen die schon beschriebene Gitteraufweitung und Reflexverbreiterung auf, welche letztere gegen Ende der Reaktion wieder relativ scharfen Reflexen Platz macht. – Die RÖNTGEN-Reflexe des Endprodukts zeigen hier wegen des Einflusses der Kristallitgrösse eine generelle Verbreiterung, so dass die selektive und asymmetrische Reflexverbreiterung (welche nicht von der Kristallitgrösse, sondern von der Fehlordnung stammt) kaum mehr zur Geltung kommt.



Fig. 11. Reduktion des γ -MnO₂ von mittlerer Kristallinität durch Zimtalkohol bei 90°
Ausgangsprodukt (a) und Endprodukt (b)

4. Diskussion. – 4.1. Reaktionsmechanismus. Je nach Kristallitgrösse und Fehlordnungsgrad des Ausgangsprodukts führt die Reaktion zu ganz verschiedenen Endprodukten; höchstwahrscheinlich gehorcht sie jeweils verschiedenen Mechanismen: Mässig bis gut kristalline Varietäten des γ -MnO₂ werden *streng topotaktisch* (also einphasig und ohne Änderung von Strukturtyp und Raumgruppe) reduziert [18]. Die Strukturtreue der Reaktion geht sogar soweit, dass – wenigstens im Falle des relativ gut kristallinen γ -MnO₂ – die anfangs vorhandene Gitterfehlordnung beim Endprodukt noch deutlich erkennbar ist.

Das feinteilige γ -MnO₂ geht dagegen in einer Reaktion, die nicht topotaktisch abläuft, sondern einem *Keimmechanismus* [18] gehorcht, in eine oder mehrere neue Kristallarten über. Für den Transport der beteiligten Ionen könnte das in den dispersen Varietäten des γ -MnO₂ in ansehnlicher Menge vorhandene Sorptionswasser in Frage kommen. Anscheinend sind die bei diesen Ausgangsprodukten in beträchtlicher Konzentration vorhandenen Mikrodomänen im Rutiltyp befähigt, als Keime für das dem Rutiltyp verwandte Manganit-Gitter zu wirken. Besonders das mittels Ozon aus NO₃-haltiger Lösung gefällte γ -MnO₂ ist demzufolge als eine eher dem β -MnO₂ (Pyrolusit) als dem Ramsdellit nahestehende feindisperse Varietät zu betrachten.

4.2. Gitterumordnung. Eine gewisse Gitterumordnung tritt beim topotaktischen Reaktionsmechanismus ebenfalls auf. Auch hier durchlaufen die Reflexbreite ein Maximum und die Gitterordnung ein Minimum, wie dies am Elektrolyt- γ -MnO₂ bereits Gabano [8] beobachtete. Diese Umordnung lässt sich folgendermassen näher beschreiben:

γ -MnO₂ ist eine nur wenig deformierte Abwandlung einer hexagonal dichtesten Packung von Sauerstoff-Ionen, und die Abstände eines Sauerstoff-Ions zu seinen 6 Nachbarn betragen einerseits c und andererseits $\frac{1}{2}\sqrt{b^2/4 + c^2}$. Der Grad der Hexagonalität ist dann das Verhältnis der beiden Werte zueinander und beträgt im Idealfall 1,000 [5].

Die in Fig.12 wiedergegebene Abhängigkeit dieses Hexagonalitätswerts vom Oxydationsgrad x in MnO_x zeigt nun, dass er in der rasch ablaufenden Anfangsphase der Reaktion nahezu konstant bleibt, um nach der Reduktion von etwa der Hälfte der Mn⁴⁺ unvermittelt über 1,05 hinaus anzusteigen. In diesem Stadium der Reaktion ändert sich mithin die Koordination; es setzt eine zahlenmässig geringfügige, aber

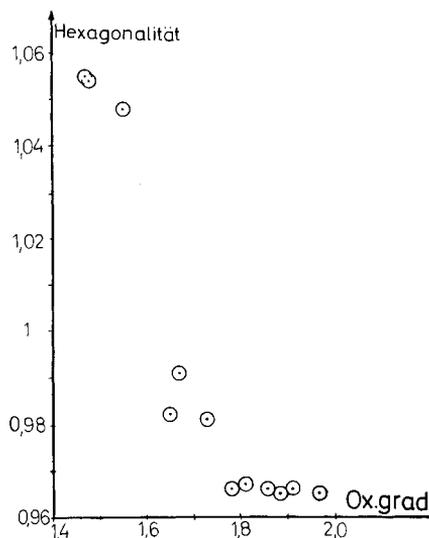


Fig. 12. Hexagonalität des Diasportyps im γ -MnO₂ als Funktion des Oxydationsgrades x

röntgenographisch gut bemerkbare Umordnung der O²⁻ und OH⁻-Ionen ein, die erst beim Ende der Reaktion zum Stillstand kommt. Daraus erklärt sich die vorübergehende, starke Verbreiterung der RÖNTGEN-Reflexe. Der darüber hinausgehenden Deutung von GABANO [8], der von zwei strukturell ungleichwertigen Mangan-Ionen spricht, können wir uns dagegen nicht anschliessen, da alle Kationen des Diasportyps im Gegensatz zu den O²⁻ bzw. OH⁻-Ionen kristallographisch gleichwertig sind.

4.3. Fehlordnung. Wie schon angedeutet, geht aus den asymmetrisch verbreiterten Reflexen im Elektronenbeugungs- und GUINIER-RÖNTGEN-Diagramm hervor, dass die Fehlordnung vom Ausgangs- bis zum Endprodukt erhalten bleibt. Die Beobachtung ist ein starker Beleg für einen streng topotaktischen Reaktionsmechanismus, wie er bereits von FEITKNECHT [5] formuliert wurde: Das Gitter wird während der Reduktion stark verformt, bleibt aber intakt. An der Phasengrenze treten Protonen in die Kanäle des Diasportyps ein und bewegen sich von einem O²⁻ zum andern ins Kristallinnere. Nun kann aber die Vorstellung einer Gittermatrix im Diasportyp, in der Mikrodomänen des Rutiltyps schichtenweise und statistisch eingelagert sind [1] [2], nicht ohne weiteres auf das α -MnOOH übertragen werden, da eine Verbindung der Zusam-

mensetzung $MnOOH$ im Rutiltyp nicht bekannt ist. Es existiert nur noch der schon genannte Manganit γ - $MnOOH$, dessen Gittertyp immerhin als ein stark deformierter Rutiltyp betrachtet werden kann; er besteht wie dieser aus Ketten von Oktaedern, die innerhalb einer Kette über eine Kante und von Kette zu Kette über Ecken verbunden sind. Die Oktaeder sind allerdings wesentlich stärker deformiert als im β - MnO_2 (Rutiltyp), weil das Mn^{3+} -Ion zufolge seiner Elektronenkonfiguration eine an sich oktaedrische Umgebung verformt; die Symmetrie des Manganits ist dementsprechend nur noch monoklin (pseudorhombisch) statt tetragonal.

Eingedenk dieser Verhältnisse könnte man die von uns beobachtete Gitterfehlordnung am einfachsten als *Diasportyp-Matrix* mit schichtenweise und statistisch eingelagerten *Mikrodomänen des Manganittyps* auffassen, wobei die Ausdehnung dieser Domänen in der *b*-Richtung nur eine einzige Elementarzelle betragen würde. Das von DE WOLFF angegebene Modell [1] nimmt durchgehende Domänen in der *a*-Richtung des Diasportyps an; in Analogie zu [2] wäre auch hier in *a*-Richtung eine nicht unbegrenzte Ausdehnung anzunehmen.

4.4. Schlussfolgerungen. Die Reduktion von γ - MnO_2 durch Zimtalkohol führt je nach Kristallitgrösse und Fehlordnungsgrad des Ausgangsprodukts entweder in einer *zweiphasigen* Reaktion mit Keimmechanismus zu γ - $MnOOH$ (bei extrem feinteiligem γ - MnO_2) oder *streng topotaktisch* zu α - $MnOOH$ (bei grobkristallinem γ - MnO_2). Die dazwischen liegenden Varietäten können zu weiteren Produkten führen.

Die Hexagonalität ändert sich beim zweiten Mechanismus nicht linear mit dem Oxydationsgrad (wie früher vermutet [5]), sondern weist nach der Reduktion von etwa der Hälfte der Mn^{4+} eine Diskontinuität auf, in Übereinstimmung mit GABANO [8]. Das entstandene α - $MnOOH$ zeigt eine Verwachsungs- oder Wechselstruktur analog zu der des Ausgangsprodukts. Die Erhaltung dieser Fehlordnung trotz der deutlich bemerkbaren Gitterumordnung in einem Zwischenstadium erhärtet ebenso wie die elektronenmikroskopischen Befunde die Annahme eines topotaktischen (einphasigen) Mechanismus.

Die Autoren sind Herrn Prof. P.M. DE WOLFF (Delft) für die Diskussion der Fehlordnung des α - $MnOOH$, Fr. E. ETINGER, Fr. S. KLÄY und Herrn lic. chem. E. STÄHLI für zahlreiche Hilfestellungen und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P.M. DE WOLFF, Acta cryst. 12, 341 (1959); J.H.A. LAUDY & P.M. DE WOLFF, Appl. sci. Res. B 10, 157 (1962).
- [2] R. GIOVANOLI, R. MAURER & W. FEITKNECHT, Helv. 50, 1072 (1967).
- [3] C. KLINGSBERG & R. ROY, Amer. Miner. 44, 819 (1959).
- [4] H. BODE & A. SCHMIER, Naturwiss. 49, 465 (1962).
- [5] W. FEITKNECHT, H. R. OSWALD & U. FEITKNECHT-STEINMANN, Helv. 43, 1947 (1960).
- [6] H. BODE, A. SCHMIER & D. BERNDT, Z. Elektrochemie 66, 586 (1962); H. BODE & A. SCHMIER, Chem.-Ing. Techn. 38, 651 (1966).
- [7] K. J. VETTER & N. JAEGER, Electrochim. Acta 11, 401 (1966).
- [8] J. P. GABANO, B. MORIGNAT, E. FIALDES, B. EMERY & J. F. LAURANT, Z. physik. Chemie N. F. 46, 359 (1965).
- [9] J. P. GABANO, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 264, 262 (1967).
- [10] HOUBEN-WEYL, «Methoden der organischen Chemie», 4. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart 1954, Bd. 7/I, S. 139 ff. und 177 ff.

- [11] O. GLEMSE, Ber. deutsch. chem. Ges. 72, 1879 (1939).
 [12] W. MARTI, «Über die Oxydation von Manganhydroxyd und über höherwertige Oxyde und Oxyhydrate des Mangans», Diss., Universität Bern 1944.
 [13] W. BUSER, P. GRAF & W. FEITKNECHT, Helv. 37, 2322–2333 (1954).
 [14] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT & E. TELLER, J. Amer. chem. Soc. 60, 309 (1938).
 [15] G. GATTOW & H.-G. WENDLANDT, Z. analyt. Ch. 174, 15 (1960).
 [16] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS, X Ray Powder Diffraction File, Karte 8–99 (γ -MnOOH), Philadelphia 1929.
 [17] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS, X Ray Powder Diffraction File, Karte 12–733 (α -MnOOH), Philadelphia 1947.
 [18] W. FEITKNECHT, Pure appl. Chemistry 9, 423 (1964).

42. ESR.-Spektrum des Radikal-Anions des [18]Annulen-1,4;7,10;13,16-trisulfids

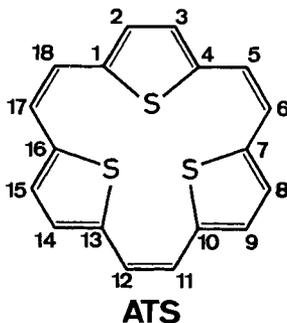
von F. Gerson und J. Heinzer

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

(29. I. 68)

Summary. The ESR spectrum of the radical-anion of [18]annulene-1,4;7,10;13,16-trisulfide (ATS) has been recorded. Its analysis yields six coupling constants for pair of equivalent protons indicating the lack of a threefold symmetry axis. A provisional assignment has been attempted which is based on calculated spinpopulations. Conformations of ATS and ATS^\ominus are shortly discussed.

Vor einiger Zeit berichteten wir über die ESR.-Untersuchungen an Radikal-Ionen überbrückter [10]- und [14]Annulene [1]. Die vorliegende Mitteilung befasst sich mit dem Radikal-Anion des [18]Annulen-1,4;7,10;13,16-trisulfids (ATS), eines überbrückten [18]Annulens (s. Formel), das 1964 von BADGER, ELIS & LEWIS [2, 3] dargestellt wurde.



ATS lässt sich leicht durch Reduktion mit einem Alkalimetall in 1,2-Dimethoxy-äthan (DME) oder Tetrahydrofuran (THF) in das Radikal-Anion ATS^\ominus überführen. Dagegen hatten die Versuche, ATS^\ominus elektrolytisch zu erzeugen (Lösungsmittel: N,N-Dimethylformamid; Leitsalz: Tetraäthylammonium-perchlorat), bisher keinen Erfolg.