

27. Über Oxidhydroxide des vierwertigen Mangans mit Schichtengitter

1. Mitteilung

Natriummangan(II, III)manganat(IV)

von R. Giovanoli, E. Stähli und W. Feitknecht

Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3000 Bern
und Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern,
Freiestrasse 3, CH-3000 Bern

(15. XII. 69)

Summary. The preparation of $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (hitherto named manganomanganite or $\delta\text{-MnO}_2$) by oxidation of a fresh $\text{Mn}(\text{OH})_2$ suspension in aqueous NaOH by molecular oxygen, and its probable structure are described. It is a double layer manganate(IV) structure resembling other manganates such as chalcophanite. Orthorhombic unit cell parameters are, $a_0 = 8,54$, $b_0 = 15,39$, $c_0 = 14,26$ Å. In diluted nitric acid topotactical transition to manganese(III) manganate(IV), $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (unit cell: $a_0 = 2,84$, $c_0 = 7,27$ Å; primitively hexagonal), and by prolonged digestion to nsutite, $\gamma\text{-MnO}_2$, occurs.

1. Einleitung. – Seit Feitknecht & Marti [1] und Buser, Grütter & Graf [2] das von McMurdie [3] als « $\delta\text{-MnO}_2$ » bezeichnete und von uns nachfolgend Natriummangan(II, III)manganat(IV) genannte Produkt rascher Oxydation einer frisch hergestellten $\text{Mn}(\text{OH})_2$ -Suspension als Wechselstruktur aufgefasst haben, äusserten sich im wesentlichen nur noch Glemser *et al.* [4] zu dieser Verbindung. Die vorgeschlagene Wechselstruktur, vom C6-Typ abgeleitet, fand nicht allgemeine Anerkennung, konnte aber auch nicht durch einen besseren Vorschlag ersetzt werden. So blieb die Frage trotz Arbeiten z.B. von Cole, Wadsley & Walkley [5] offen. Im folgenden wird versucht, über das Natriummangan(II, III)manganat(IV) eingehendere Kenntnisse zu ermitteln.

2. Experimentelles – 2.1. *Präparatives.* Natriummangan(II, III)manganat(IV) wurde bei Zimmertemperatur durch 4- bis 5-stündiges Einleiten eines Sauerstoffstroms von 2,5 l/min durch eine Glasfritte G_1 in eine mit einer Lösung von 55,0 g NaOH in 250 ml H_2O frisch gefällte Lösung von 200 ml 0,5 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ in einem Standzylinder hergestellt, abgenutscht, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion des Waschwassers aufgeschlämmt und erneut abgenutscht. Die Trocknung muss über P_4O_{10} im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe, während mehrerer Tage, erfolgen; andernfalls kann das Röntgen-Diagramm noch Reflexe einer wasserreicheren Verbindung (besonders einen Reflex bei ca. 10 Å) aufweisen.

2.2. *Röntgenographisches.* Die Produkte wurden in einer Guinier-Kamera nach De Wolff, Bauart Nonius, mit FeK_α -Strahlung während 8–16 Stunden oder mit MoK_α -Strahlung während 3–4 Stunden geröntget.

2.3. *Elektronenmikroskopie und -beugung.* Die Präparate wurden nach gängigen Verfahren in wässriger Suspension präpariert und entweder direkt oder als Kohlehüllabdruck, nach Beschatten in einem Hitachi HU-11-Elektronenmikroskop untersucht. Gegebenenfalls wurde durch Kühlung mit flüssigem N_2 die Objektpatronentemperatur auf -160° herabgesetzt, um Schädigungen durch Objakterhitzung im Strahl auszuschliessen. Durch Ausblenden einzelner Kristalle wurden Feinbereichs-Elektronenbeugungsbilder aufgenommen. Zur Eichung diente TlCl .

2.4. *Die spezifische Oberfläche* wurde nach BET in einem Betograph der Atlaswerke (Bremen) ermittelt.

2.5. *Analytisches*. Das Verhältnis O: Mn nach Abzug aller anderen Bestandteile, d. h. der sogenannte «Oxydationsgrad», wurde nach *Gallow & Wendlandt* [6] jodometrisch-komplexometrisch bestimmt, der Alkaligehalt flammenphotometrisch, und der Wassergehalt durch Austreiben bei Temperaturen von (je nach Präparat) 300–600°, Auffangen in einem CaCl_2 -Röhrchen und anschliessendes Auswägen. Vereinzelte Wassergehaltsbestimmungen wurden auf einem CEC-Feuchtigkeitsbestimmungsgerät durch Auffangen des in einem Ofen ausgetriebenen Wassers in einem P_4O_{10} -Röhrchen und Integration des Gesamtstroms bei der anschliessenden Elektrolyse überprüft.

2.6. *Dichtebestimmungen* wurden pyknometrisch bei 20,0° in Dekalin ausgeführt. Zur gründlichen Entlüftung wurde unter Ultraschallwirkung bis zu Stunden an der Wasserstrahlpumpe evakuiert.

2.7. *Thermoanalyse*. Benutzt wurden eine Thermowaage nach *Chevenard* (S.A.D.A.M.E.L.), eine *Cahn*-Elektrowaage oder ein *Mettler*-Thermoanalyser.

3. Ergebnisse. – 3.1. *Zusammensetzung, Morphologie und Strukturelles*. Es wurden folgende Analysendaten gefunden:

		Atomverhältnisse:
Formaler Oxydationsgrad (Mittel von 11 Präparaten) = O/Mn	$1,803 \pm 0,003$	O: 25,24
Mangangehalt (Mittel von 11 Präparaten)	$52,48 \pm 0,34\%$	Mn: 14,00
Natriumgehalt (Mittel von 16 Präparaten)	$6,43 \pm 0,13\%$	Na: 4,10
H_2O (600°C, vgl. 2.5) (Mittel aus 17 Bestimmungen an einem Präparat)	$13,60 \pm 0,28\%$	H_2O : 11,07
H_2O (300°C, vgl. 2.5) (Mittel aus 9 Präparaten)	$10,02 \pm 0,22\%$	H_2O : 8,19

Einfachste Bruttoformel demnach: $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Die Substanz besteht aus länglichen Plättchen, die im Elektronenmikroskop im Durchlicht gerieft erscheinen, als Kohlehüllabdruck jedoch eine glatte Oberfläche aufweisen (Fig. 1). Da das verwendete Präparationsverfahren das Auflösungsvermögen in der Plättchenebene («laterales Auflösungsvermögen») zwar auf rund 200 Å verschlechtert, aber noch Stufen von rund 20 Å erkennen lässt [7], betrachten wir die Plättchenoberfläche als glatt. Die Riefung muss demnach ein Kontrastphänomen sein. Dass nicht flossartige, streng parallele Nadelbündel vorliegen, wurde mittels Ultramikrotomschnitten nachgewiesen, worüber wir in einer 2. Mitteilung berichten werden.

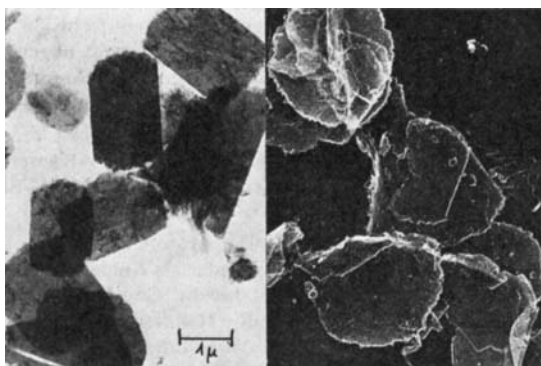


Fig. 1. Plättchen von Natriummangan (II, III) manganat (IV)

Links elektronenmikroskopische Direktabbildung, rechts als Kohlehüllabdruck; Vergr.: 10000

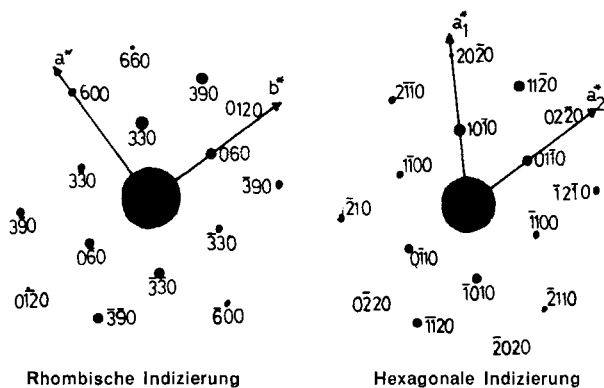


Fig. 3. Feinbereichsbeugung wie in Fig. 2, aber ohne Überstrukturreflexe
Links orthorhombisch indiziert, rechts mit der pseudohexagonalen Subzelle indiziert

Diagramm zogen wir folgende Schlüsse, die die Indizierung des *Guinier*-Films ermöglichen: In der elektronenmikroskopischen Präparation legen sich sämtliche Kristalle zwangsläufig mit der Plättchenebene senkrecht zum Elektronenstrahl, wohingegen sich in der *Guinier*-Präparation höchstens eine teilweise Orientierung einstellt. Die Feinbereichselektronenbeugung gibt mithin einen genau definierten Ausschnitt des reziproken Gitters wieder. Da die besonders starken *Röntgen*-Reflexe bei 7,09 und 3,56 Å in allen Beugungen fehlen, dürfte es sich dabei um Basisreflexe einer Schichtgitterstruktur handeln, womit die schon von *Feitknecht* [1] getroffene Annahme als erwiesen gelten kann. Die Erscheinung ist völlig analog zu derjenigen bei Tonmineralen, deren Elektronenbeugungen wegen der Ausrichtung der Plättchen senkrecht zum Elektronenstrahl nur Prismenreflexe $hk.0$ der pseudohexagonalen Elementarzelle zeigen.

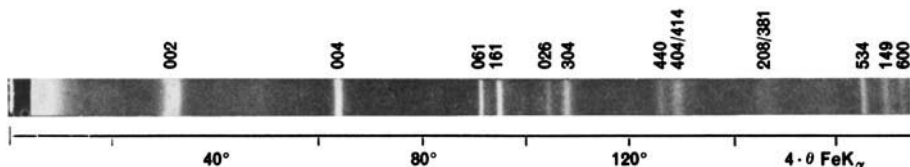


Fig. 4. *Guinier*-Diagramm von Natriummangan(II,III)manganat(IV) mit Indizierung

Auf Grund dieser Überlegungen konnten wir das *Guinier*-Diagramm mit der folgenden Elementarzelle indizieren:

$$\begin{aligned}
 a_0 &= 8,54 \text{ \AA} & V &= 1874,2 \text{ \AA}^3 \\
 b_0 &= 15,39 \text{ \AA} & \text{Dichte, gemessen: } &3,56 \text{ g/cm}^3 \text{ (Mittel aus 8 Bestimmungen)} \\
 c_0 &= 14,26 \text{ \AA} \\
 z &= 2,76_3 & \text{Formeleinheiten pro Zelle (Mit der analytischen Bruttoformel} & \\
 & & \text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O; Formelgewicht 1455,2)} & \\
 & & \text{Dichte, rückgerechnet: } &3,88 \text{ g/cm}^3 \text{ (mit } z = 3)
 \end{aligned}$$

Aus der Indizierung des *Guinier*-Films folgt, dass die Struktur der von uns Natriummangan(II,III)manganat(IV) genannten Kristallart nahe mit dem Brucitypp

dergegebene Veränderung beobachtbar: Beim Austritt des Kristallwassers bricht das Gitter teilweise zusammen, und nur eine reflexarme, rudimentäre, oberflächlich fast röntgenamorph erscheinende Schichtenstruktur bleibt erhalten. Dass es sich um eine solche, nicht etwa um eine γ - oder « α - MnO_2 »-Varietät handelt, ist indessen in Fig. 6 mit Sicherheit erkennbar. Die Densitometerkurve wurde von einem mit Molybdänstrahlung aufgenommenen *Guinier*-Film erhalten. Mit Eisenstrahlung aufgenommene *Röntgen*-Filme zeigen praktisch keine Reflexe.

Ab 500°C entsteht nach 24 Stunden isothermen Erhitzens eine neue Kristallart mit einem sehr linienreichen *Guinier*-Diagramm. Da alle Reflexe scharf sind, dürfte es sich hier zum Unterschied von $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ um eine vollkristalline, geordnete Verbindung handeln. Elektronenmikroskopisch sind flache, gedrungene Prismen feststellbar (Fig. 7), deren Feinbereichsbeugung in der Prismenlängsrichtung einen d -Wert von $2,81 \text{ \AA}$ (was wiederum einem oktaedrischen Mn ... Mn-Abstand entsprechen dürfte) und senkrecht dazu einen d -Wert von $10,16 \text{ \AA}$ ergab. Die Indizierung des *Guinier*-Films ist uns noch nicht gelungen, und eine eingehendere Untersuchung dieser Kristallart steht überhaupt noch aus.

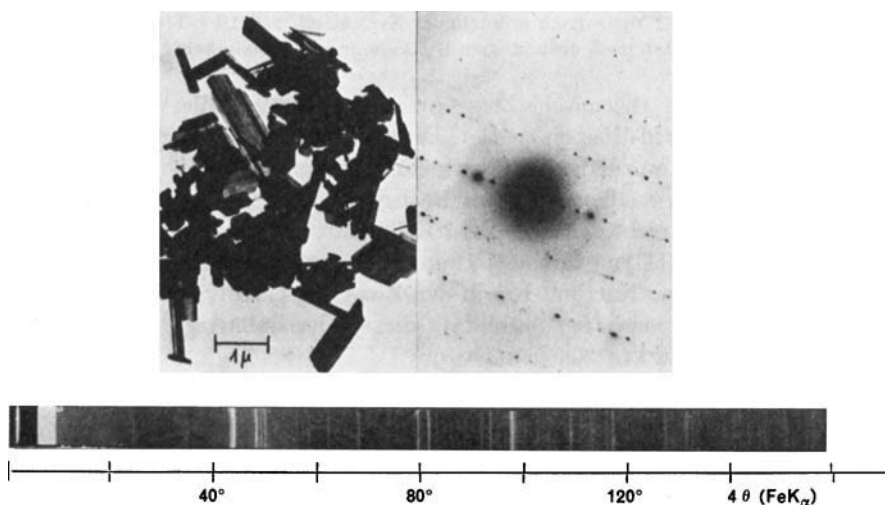


Fig. 7. Bei 24-stündigem Tempern bei 500° entstehende Kristallart

Links oben elektronenmikroskopische Direktaufnahme (Vergr.: 10000), rechts oben Feinbereichs-Elektronenbeugung eines Einzelkristalls (Nadelachse läuft von links unten diagonal nach rechts oben), unten *Guinier*-*Röntgen*-Diagramm

Analytisch stellt man bei dem Produkt der isothermen Zersetzung des $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bei 300°C einen Oxydationsgrad von 1,87 fest (Ausgangsprodukt: 1,803), was der in einer 2. Mitteilung zu besprechenden Kristallart $\text{Mn}_7\text{O}_{13}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ entspricht, ohne dass jene aber hier röntgenographisch vorliegt. Der Zahlenwert besagt daher nichts weiter als dass die Mn^{2+} -Ionen der Zwischenschichten zu Mn^{3+} oxydiert worden sind.

3.3. *Verhalten im Vakuum.* Natriummangan(II, III)manganat(IV) kann auf der *Cahn*-Elektrowaage durch 10-stündiges Evakuieren bei Raumtemperatur auf 10^{-5}

Torr von einem grossen Teil des Wassers befreit werden. Beim Belüften mit 2,8 Torr Wasserdampfpartialdruck nimmt das Präparat bei Einstellung des Gleichgewichts innert etwa 10 Stunden das Wasser wieder auf (Gehalt sodann: 8,57 Mol. H₂O). In diesem Zustand ist das Endprodukt mit dem Ausgangsprodukt praktisch identisch; das Gitter weist also nach dem Evakuieren grosse Hohlräume in den Zwischenschichten auf, in die das Wasser mühelos wieder eintreten kann. Erst bei mehrmaligem Wiederholen des Zyklus sind am *Guinier*-Diagramm merkliche Veränderungen beobachtbar (Fig. 8); im Einklang damit steht die Beobachtung, dass dann nicht mehr gleichviel Wasser wie in den ersten Zyklen aufgenommen wird (Fig. 9).

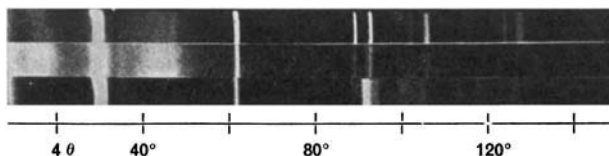


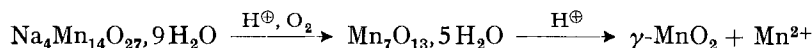
Fig. 8. *Guinier*-Röntgen-Diagramme zu den Evakuierungsversuchen an Natriummangan(II, III)manganat(IV)

Oben Ausgangsprodukt, Mitte nach einmaligem Evakuieren auf 10⁻⁵ Torr und Wiederbelüften
unten nach dreimaligem Evakuieren und Wiederbelüften

Während also die thermische Zersetzung sofort irreversible Veränderungen beim Austritt des Hydroxid-Wassers zeitigt, kann beim Evakuieren unter milden Bedingungen fast das gesamte Kristallwasser mehr oder weniger reversibel entfernt werden. Bemerkenswert ist vor allem, dass der Basisreflex bei 7,09 Å erhalten bleibt. In diesem Verhalten unterscheidet sich diese Kristallart von der noch zu besprechenden Kristallart Mangan(III)manganat(IV) und bestätigt unsere Annahme, dass das analytisch nachgewiesene Natrium-Ion in den Zwischenschichten eingebaut ist und dadurch die bemerkenswerte Stabilität dieser Kristallart – im Gegensatz zu Mn₇O₁₃·5H₂O – bewirkt.

3.4. *Verhalten in verdünnten Säuren.* – *Feitknecht & Marti* [1] hatten gefunden, dass die von uns als Natriummangan(II, III)manganat(IV) bezeichnete Substanz beim Digerieren in verdünnter HNO₃ in γ-MnO₂ übergeht. *Cole et al.* [5] und später *Graf* [2] fanden bei natrium- und kaliumhaltigen, feinteiligen Varietäten dieser Kristallart (vgl. Kapitel 5), dass bei Anwesenheit von K⁺-Ionen nicht γ-MnO₂, sondern Kryptomelan («α-MnO₂») gebildet wird. Da die kaliumhaltigen, feinteiligen Varietäten der hier besprochenen Kristallart sich im Oxydationsgrad von den kaliumarmen und kaliumfreien Varietäten merklich unterscheiden, glaubten *Feitknecht & Marti* [1] im Oxydationsgrad die Ursache für das unterschiedliche Verhalten zu finden. *Graf* [2] dagegen wies den alleinigen Einfluss des K⁺-Ions nach, das übrigens durchaus nicht in einer der Stöchiometrie des Kryptomelans entsprechenden Menge vorzuliegen braucht, um die Reaktion mit Säure zu dieser Einschlussverbindung hin zu lenken.

Grütter [2] erhielt als Zwischenprodukt beim Digerieren in HNO₃ anscheinend die von uns als Mn₇O₁₃·5H₂O formulierte Verbindung, erkannte aber deren Bedeutung nicht. Der Ablauf der von uns untersuchten Reaktion



ist durch die Temperatur, die Säurekonzentration und das Verhältnis Säure/Festkörper steuerbar. Analytisch stellt man zunächst ein Ansteigen des formalen Oxydationsgrads von 1,803 auf 1,85–1,86 fest, was dem Zwischenprodukt $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Gleichzeitig fällt der Natriumgehalt des Festkörpers von 6,43% auf etwa 0,35%²⁾; d. h. die Substanz enthält nur noch oberflächlich sorbierte Na^+ -Ionen und ist im übrigen frei von fremden Kationen. In der zweiten Teilreaktion steigt der Oxydationsgrad der festen Phase auf 1,96–1,98; röntgenographisch liegt dann $\gamma\text{-MnO}_2$ (Nsutit) vor. Die elektronenmikroskopische Verfolgung der Reaktion ergab das bemerkenswerte Resultat, dass im ersten Stadium die Kristallgestalt vollständig erhalten bleibt. Es handelt sich demnach bei der ersten Teilreaktion um eine topotaktische Umsetzung im Sinne unserer Definition in [12]. Während der zweiten Teilreaktion zerfallen dagegen die Plättchen des Ausgangsprodukts (je nach Bedingungen) zu mehr oder weniger gut gebildeten, gedrungenen Nsutit-Prismen.

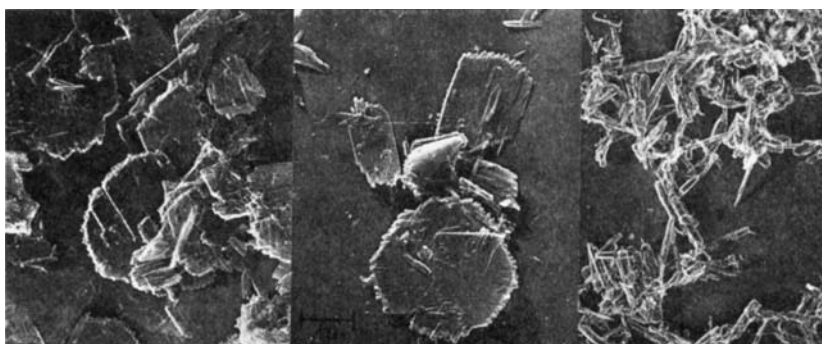


Fig. 9. Umsetzung von Natriummangan (II, III) manganat (IV) nach 9-stündigem Tempern (350°) in verd. HNO_3 zu Nsutit

Links Beginn der Reaktion (nach 7 Std.), Mitte nach 31 Std., rechts nach 9 Tagen
Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Kohlehüllabdrücken, 10000fach

Bemerkenswert ist der Reaktionsverlauf bezüglich Morphologie, wenn das Natriummangan (II, III) manganat (IV) vor dem Dispergieren in Säure bei 350° 22 Stunden erhitzt wird (Fig. 9). Unter diesen Bedingungen geht die Reaktion von dem in 3.2. beschriebenen, fast röntgenamorphen, aber noch aus einem rudimentären Schichtengitter bestehenden Produkt aus, das die ursprünglichen Plättchen leicht verkrümmt zeigt. Die Plättchen gehen dann in Säure zuerst in flossartige Aggregate von Nadeln über, um zuletzt gänzlich zu Nsutit-Prismen zu zerfallen. Solche, nach vorherigem Tempern des Ausgangsprodukts erhaltene Endprodukte sind röntgenographisch besonders kristallin (Fig. 10).

Die Endprodukte (Nsutit) sind dabei je nach Vorbehandlung des Natriummangan (II, III) manganats (IV) etwas voneinander verschieden. Ohne vorheriges thermisches Aktivieren entsteht ein zwar feinteiliges, aber nicht sehr fehlgeordnetes Produkt; mit vorheriger thermischer Aktivierung dagegen ein gröberteiliges, aber erheblich fehlgeordnetes $\gamma\text{-MnO}_2$. Der Unterschied kann (bezüglich Kristallitgrösse) elektronenmikroskopisch und (bezüglich Fehlordnung) röntgenographisch nachgewiesen wer-

²⁾ Durch erneute Behandlung mit frischer HNO_3 kann der Na^+ -Restgehalt noch gesenkt werden.

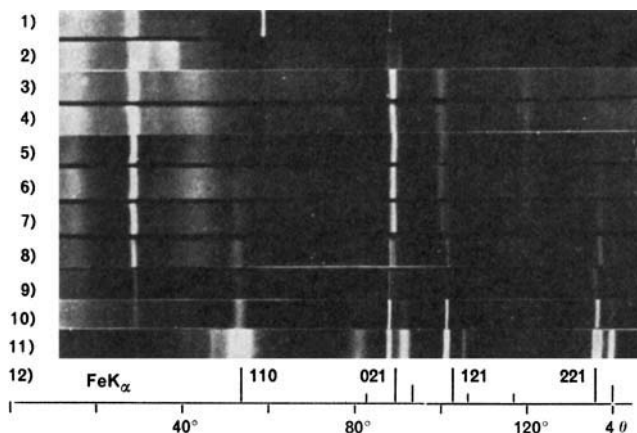


Fig. 10. Guinier-Diagramme zu Fig. 10

1. Ausgangsprodukt, 2. nach Tempern bei 350° in Luft, 3. 1½ Std. in 2N HNO₃ bei 95°, 4. 3 Std., 5. 6 Std., 6. 9 Std., 7. 1 Tag, 8. 3 Tage, 9. 4 Tage, 10. 6 Tage, 11. 9 Tage. – 12. Strichdiagramm von Nsutit (vereinfacht)

den. So zeigt die asymmetrische Verschiebung der Reflexe 110, 140 und 240 nach höheren Glanzwinkeln bzw. die asymmetrische Verschiebung unter anderem des 130-Reflexes nach niedrigerem Glanzwinkel das Vorliegen einer Wechselstruktur an, wie wir das in [12] ausführlich dargelegt haben (siehe auch [13]).

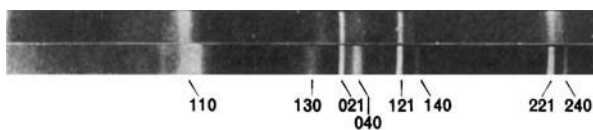
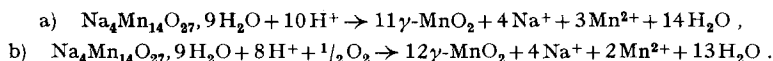


Fig. 11. Feinteiliger, wenig fehlgeordneter Nsutit, erhalten in HNO₃ ohne vorheriges Tempern des Natriummangan(II, III)manganats(IV) (oben) und gröberteiliger, jedoch stark fehlgeordneter Nsutit, erhalten bei vorherigem Tempern bei 350° (unten)

Guinier-Diagramme mit Indizierung; charakteristisch ist die selektive und asymmetrische Verschiebung des 110-Reflexes beim unteren Diagramm.

Bei dieser zweistufigen Reaktion geht also in der ersten Stufe nur das Natrium in die wässrige Phase über. $97,9 \pm 0,7\%$ (Mittel aus 10 Versuchen) des Gesamt-mangans verbleiben in der festen Phase. Diese zeichnet sich durch ihr vom Ausgangsprodukt verschiedenes Röntgen-Diagramm und durch eine unverzerrt hexagonale Elektronenbeugung aus. Aus dem Oxydationsgrad dieser Kristallart folgt, dass die Mn²⁺-Ionen der Zwischenschicht zu Mn³⁺ aufoxydiert wurden. Daraus wiederum darf die Wertigkeit der Manganatome im Ausgangsprodukt als gesichert betrachtet werden: Es liegen dort vor: 10 Mn⁴⁺, 2 Mn³⁺ und 2 Mn²⁺. Die zweite Teilreaktion deuten wir als Disproportionierung des Mn³⁺.

Die Bruttoreaktion kann man rein formal als Disproportionierung (a) oder als Oxydation (b) darstellen:



Trägt man der Nichtstöchiometrie des Nsutits Rechnung und setzt für diesen einen Oxydationsgrad von 1,96 ein, so erhält man für die Reaktion a) $11,11 \gamma\text{-MnO}_{1,96} + 2,89 \text{Mn}^{2+}$, oder 79,4% Mn im Nsutil und 20,6% in Lösung, und für die Reaktion b) $12,12 \gamma\text{-MnO}_2 + 1,88 \text{Mn}^{2+}$, oder 86,6% Mn im Nsutil und 13,4% in Lösung.

Analytisch wurden in 7 Versuchen ermittelt: $83,8 \pm 0,5\%$ Mn in der festen Phase, $17,0 \pm 0,46\%$ Mn in der wässrigen Phase.

Man darf aus dem Ergebnis, das ziemlich genau zwischen den unter a) und b) genannten Werten liegt, auf eine Beteiligung sowohl von Oxydation als auch einer Disproportionierung an der Gesamtreaktion schliessen.

Zum Mechanismus der ersten Teilreaktion wurde schon gesagt, dass er topotaktisch sei. Die zweite Teilreaktion scheint dagegen – wenn nicht vorher thermisch aktiviert wird – über die wässrige Phase zu verlaufen, d. h. über einen Keimbildungsmechanismus, der besonders durch die kurzen Diffusionswege begünstigt ist. Elektronenmikroskopisch kann ein Zerfallen der Plättchen in lange dünne Nadeln und deren Um-

Gitterdaten von Ausgangs- und Endprodukten

$\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\gamma\text{-MnO}_2$
$a_0 = 8,52 \text{ \AA} (= 3 \cdot 2,84 \text{ \AA})$	$a_2 = 2,84 \text{ \AA}$	$c_0 = 2,85 \text{ \AA}$
$b_0 = 15,39 \text{ \AA} (\approx \sqrt{3} \cdot 3 \cdot 2,84 \text{ \AA})$	$a_1 = 2,84 \text{ \AA}$	$b_0 = 9,35 \text{ \AA}$
$c_0 = 14,26 \text{ \AA} (\approx 2 \cdot 7,27 \text{ \AA})$	$c_0 = 7,27 \text{ \AA}$	$a_0 = 4,44 \text{ \AA}$

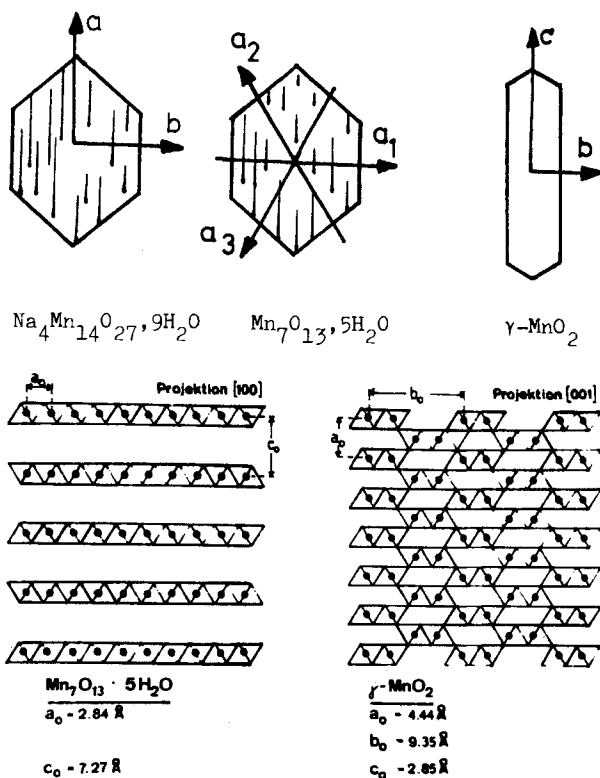


Fig. 12. Kristallographische Richtungen und schematisierte Gitter zum Vergleich der Gitterdaten in der Tabelle

kristallisation in dickere, stumpfe Prismen beobachtet werden. Die in der Tabelle angegebenen Gitterdaten sind für die Umwandlung massgeblich (vgl. auch Fig. 12).

Aus der faktischen Übereinstimmung der Elementarzell-Parameter der beiden ersten in der Tabelle genannten Kristallarten wird der strikt topotaktische Bildungsmechanismus plausibel. Zwischen $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und Nsutit bestehen dagegen zu beträchtliche Gitterunterschiede, um noch einen topotaktischen Mechanismus zuzulassen. Nur noch in Richtung der Nadelachse c_0 des Nsutits herrscht Übereinstimmung, und in der Tat ist gerade diese Vorzugsrichtung in Fig. 10 unverkennbar.

Die in HNO_3 eingehend durchgeführte Umwandlung lässt sich auch in H_2SO_4 und HClO_4 durchführen. Allerdings ist uns in diesen Säuren die Isolierung des Zwischenprodukts $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nicht gelungen.

4. Schlussfolgerungen. – Die in früheren Arbeiten bereits mehrfach untersuchte und je nach Autor verschieden benannte, nichtstöchiometrisch zusammengesetzte Kristallart, die wir Natriummangan (II, III) manganat (IV) nennen, kann in einem genügend zuverlässigen Verfahren aus $\text{Mn}(\text{OH})_2$ reproduzierbar hergestellt werden und ist dann verhältnismässig kristallin und von ziemlich konstanter analytischer Zusammensetzung entsprechend der Formel $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Die bereits bestehenden Gittervorschläge konnten verfeinert und stückweise untermauert werden, so dass die Auffassung eines Doppelschichtengitters als gesichert betrachtet werden darf. Die Natrium-Ionen sind in dieses Gitter eingebaut und bewirken eine bemerkenswerte Stabilität sowie eine orthorhombische Deformation dieses Gitters. In Säure entsteht bei milden Bedingungen eine von uns Mangan (III) manganat (IV) genannte Kristallart, deren analytische Zusammensetzung $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ beträgt und über die in einer 2. Mitteilung berichtet werden soll.

Die Autoren danken Fräulein *R. Hug* für präparative und analytische Arbeiten, Fräulein *E. Ettlinger* für photographische Arbeiten, Herrn Dr. *H. Bürki* (Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Bern, Abteilung für Kristallographie) für strukturelle Ratschläge, Herrn *H. G. Wiedemann* (*Mettler*, Greifensee) für Thermoanalysen und dem *Schweizerischen Nationalfonds* für finanzielle Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. Feitknecht & W. Marti*, *Helv.* 28, 129, 149 (1945); *W. Marti*, Dissertation, Bern 1944.
- [2] *W. Buser, P. Graf & W. Feitknecht*, *Helv.* 37, 2322 (1954); *P. Graf*, Dissertation, Bern 1954; *A. Grütter*, Dissertation, Bern 1957.
- [3] *H. F. McMurdie*, *Trans. electrochem. Soc.* 86, 313 (1944); *H. F. McMurdie & E. Golovato*, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 41, 589 (1948); vgl. auch: *L. H. P. Jones & A. A. Milne*, *Min. Mag.* 31, 283 (1956).
- [4] *O. Glemser, G. Gattow & H. Meisiek*, *Z. anorg. allg. Chemie* 309, 1 (1961); *G. Gattow & O. Glemser*, *ibid.* 309, 18, 121 (1961).
- [5] *W. F. Cole, A. D. Wadsley & A. Walkley*, *Trans. Farad. Soc.* 92, 133 (1947); *A. D. Wadsley*, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 1781 (1950); *A. D. Wadsley & A. Walkley*, *Pure appl. Chemistry* 1, 203 (1951).
- [6] *G. Gattow & H.-G. Wendlandt*, *Z. anal. Chem.* 174, 15 (1960).
- [7] *L. Reimer & Chr. Schultze*, *Naturwiss.* 53, 489 (1966).
- [8] *I. Kostov*, «*Mineralogy*», p. 238, Oliver & Boyd, Edinburgh 1968.
- [9] *Ju. D. Kondrashew & A. J. Saslawskij*, *Isv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Phys.* 15, 179 (1951).
- [10] *A. D. Wadsley*, *Acta cryst.* 8, 165 (1955).
- [11] *H. R. Oswald & M. J. Wampetich*, *Helv.* 50, 2023 (1967).
- [12] *R. Giovanoli & U. Leuenberger*, *Helv.* 52, 2333 (1969).
- [13] *R. Giovanoli, R. Maurer & W. Feitknecht*, *Helv.* 50, 1072 (1967).