

## 49. Über Oxidhydroxide des vierwertigen Mangans mit Schichtengitter

2. Mitteilung: Mangan(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

(21. I. 70)

*Summary.* The preparation and probable structure of manganese(III)-manganate(IV)  $\text{Mn}_7\text{O}_{13}, 5\text{H}_2\text{O}$  ( $a_0 = 2,84$ ,  $c_0 = 7,27$  Å) and manganous(II)-manganate(IV)  $\text{Mn}_7\text{O}_{12}, 6\text{H}_2\text{O}$  are described. Both consist of platelets. Digesting in diluted  $\text{HNO}_3$  leads to  $\gamma\text{-MnO}_2$  (nsutite). Manganese(III)-manganate(IV) is much less stable than the sodiummanganese(II,III)-manganate(IV) described earlier and loses water easily when heated or in vacuo. Water loss results in breaking down of the double layer lattice, and the product is only two-dimensionally ordered, producing only prism reflections on the X ray diagram. Heating results in a continuous transition to the two-dimensionally ordered phase, then to a finely divided and very disordered  $\gamma\text{-MnO}_2$ , and eventually to a finely divided and disordered  $\beta\text{-MnO}_2$  (pyrolusite). The transition is topotactical so far, but further heating produces  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  without obvious topotactical relations to the earlier products. The so-called ' $\delta\text{-MnO}_2$ ' (birnessite) appears to be a family of finely divided and very disordered varieties of such manganates(IV) with part of the  $\text{Mn}^{3+}$  substituted by  $\text{Mn}^{4+}$ . Since such products usually contain remarkable amounts of alkali ions, they are rather varieties of the earlier described sodiummanganese(II,III)-manganate(IV). A provisional explanation of the streaking in the electron diffractions of these manganates(IV) is given. With respect to these results the so-called ' $\delta\text{-MnO}_2$ ' can no longer be attributed to the true manganese dioxides.

**1. Einleitung.** – In einer ersten Mitteilung [1] berichteten wir über das Oxydationsprodukt einer  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ -Suspension durch  $\text{O}_2$ , mit Bruttוזusammensetzung  $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27}, 9\text{H}_2\text{O}$ . Beim Digerieren in verd.  $\text{HNO}_3$  erhielten wir daraus eine vom Ausgangsprodukt verschiedene Kristallart  $\text{Mn}_7\text{O}_{13}, 5\text{H}_2\text{O}$  gleicher Kristallgestalt, über die nachstehend berichtet wird.

**2. Experimentelles.** – 2.1. *Präparatives.* Mangan(III)-manganat(IV) entsteht am reinsten und in kristallinster Form aus 10 g Natriummangan(II,III)-manganat(IV) bei 20stündiger Umsetzung mit 0,8 l 0,5 N  $\text{HNO}_3$  in einem 1-l-Rundkolben unter Rückfluss bei 40°. Das nitratfrei gewaschene Produkt wird im Wasserstrahlpumpenvakuum über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet; bei schärferem Trocknen verliert es irreversibel einen Teil des Kristallwassers (unter Zersetzung). Das früher als « $\delta\text{-MnO}_2$ » bezeichnete Produkt wurde u. a. wie folgt dargestellt: Zu 5 g NaOH in 0,8 l  $\text{H}_2\text{O}$  werden 0,3 l 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  und nach Erwärmen auf 70° langsam 150 ml 3-proz.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung gegeben. Das abgenutzte und gründlich ausgewaschene Produkt wird bei 60° getrocknet. – Oder: Zu 50 g NaBr in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  werden 10 ml HAc und nach Erhitzen zum Siedepunkt 100 ml 2-proz.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung gegeben. Nach 5 Min. Kochen wird wie oben isoliert. – Oder: Eine siedende Lösung von 20 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  wird mit 100 ml 2-proz.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung versetzt, heiss abgenutzt und wie oben verarbeitet. – Andere Darstellungsverfahren sind von Glemser *et al.* [2] zusammengestellt worden.

2.2. *Röntgenographisches, Elektronenmikroskopie, spezifische Oberfläche, Analysenverfahren, Dichtebestimmungen und Thermoanalyse* siehe [1].

**3. Ergebnisse.** – 3.1. *Zusammensetzung, Morphologie und Strukturelles.* Das aus Natriummangan(II, III)-manganat(IV) erhaltene, verhältnismässig kristalline Mangan(III)-manganat(IV) ist natriumfrei. Analytisch wurde gefunden:

|   |                    | Atomverhältnisse         |
|---|--------------------|--------------------------|
| Formaler Oxydationsgrad O/Mn<br>(Mittel aus 7 Präparaten) | $1,864 \pm 0,004$  | O: 13,04                 |
| Mangangehalt  | 56,84%             | Mn: 7                    |
| Natriumgehalt   | 0,27%              | (Na: 0,08)               |
| Wassergehalt:   |                    |                          |
| Präparat A.35<br>(Mittel aus 32 Bestimmungen)             | $13,40 \pm 0,22\%$ | } H <sub>2</sub> O: 4,95 |
| Präparat A.43<br>(Mittel aus 42 Bestimmungen)             | $12,90 \pm 0,18\%$ |                          |
| Präparat A.44<br>(Mittel aus 23 Bestimmungen)             | $13,24 \pm 0,16\%$ |                          |

Analytische Zusammensetzung demnach  $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ . Das *Guinier-Röntgen*-Diagramm (Fig. 1) kann mit der einfach primitiven, hexagonalen Subzelle der in [1] beschriebenen Kristallart  $Na_4Mn_{14}O_{27} \cdot 9H_2O$  indiziert werden.  $a_0 = 2,84 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 7,27 \text{ \AA}$ , gemessene Dichte:  $3,66 \text{ g/cm}^3$  (Mittel aus 4 Bestimmungen bei  $20,0^\circ$ ).

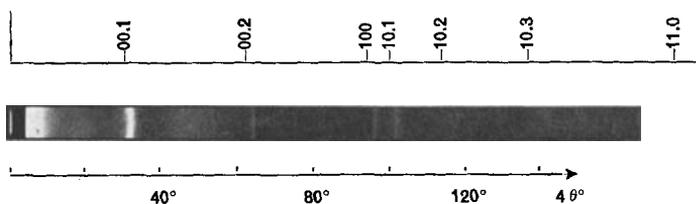


Fig. 1. *Guinier-Röntgen-Diagramm von Mangan(III)-manganat(IV), FeK<sub>α</sub>-Strahlung*  
Die über dem Diagramm angegebene Indizierung entspricht der hexagonalen Pseudozelle

Wegen der topotaktischen Bildungsreaktion [1] liegt es nahe, die beim Ausgangsprodukt gefundene, mehrfach primitive Elementarzelle anzuwenden, die hier ortho-

hex. Subzelle — rhomb. Ueberzelle

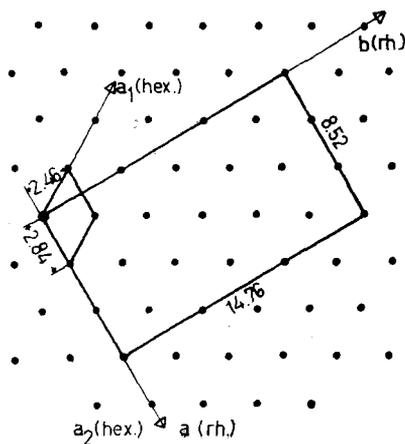


Fig. 2. *Zusammenhang zwischen der hexagonalen Subzelle und der wahren orthorhombischen Zelle des Mangan(III)-manganats(IV)*

hexagonal statt orthorhombisch wird. Den Zusammenhang zwischen beiden Zellen zeigt Fig. 2.  $a_0 = 8,52 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 14,76 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 14,54 \text{ \AA}$ . Volumen der Elementarzelle:  $1828,5 \text{ \AA}^3$ .  $z = 2,952$  (mit  $D_{\text{gemess.}} = 3,66 \text{ g/cm}^3$  und Bruttoformel  $\{3. [\text{Mn}_7\text{O}_{13}, 5\text{H}_2\text{O}]\}$  bzw. Formelgewicht 1365,3). Röntgenographische Dichte:  $3,72 \text{ g/cm}^3$  (mit  $z = 3$ ).

Mit dem Röntgen-Diagramm steht die Feinbereichs-Elektronenbeugung in Einklang, die starke Reflexe eines unverzerrt hexagonalen, reziproken Gitter mit  $a_0 = 2,84 \text{ \AA}$  zeigt, über die allerdings von Reflex zu Reflex durchlaufende, parallele reziproke Gitterstreifen («streaks») gelagert sind (Fig. 3).

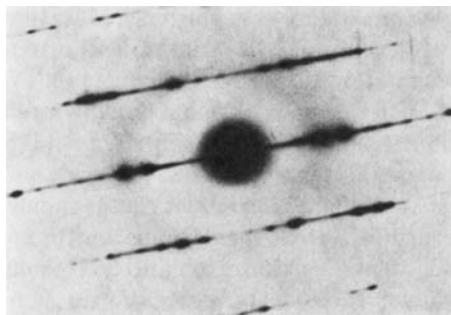
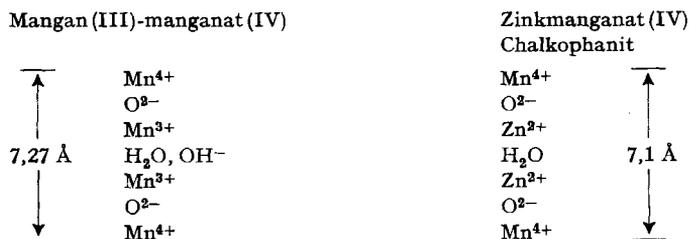


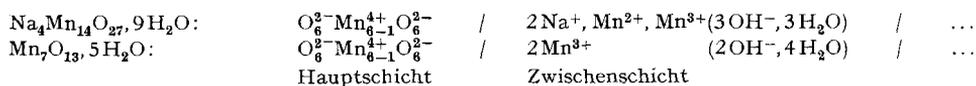
Fig. 3. Feinbereichselektronenbeugung von Mangan(III)-manganat(IV)

Der ausgeblendete Einkristall dürfte im Vakuum des Elektronenmikroskops entwässert worden sein (s. unten), was jedoch auf das Kreuzgitter der Plättchenzone laut dem röntgenographischen Befund ohne Einfluss bleibt. Das gezeigte Bild weist ausgeprägte reziproke Gitterstreifen auf. Häufig können diese gegenüber den intensiven Reflexen der hexagonalen Pseudozelle etwas zurücktreten, so dass dann Fig. 7 (links) resultiert.

Die strukturtreue Bildungsreaktion lässt auf Gitterverwandtschaft mit dem Ausgangsprodukt schliessen. Nimmt man wie in [1] Hauptschichten von  $\text{MnO}_6$ -Oktaedern mit Kantenberührung an, in denen jedes 6. Oktaeder unbesetzt ist, so ergibt sich die Zusammensetzung  $[\text{Mn}_6\text{O}_{12}]^{4-}$ . Befindet sich je ein  $\text{Mn}^{3+}$  oberhalb bzw. unterhalb des unbesetzten Hauptschichtoktaeders, so resultiert für Haupt- und Zwischenschicht gesamthaft  $[\text{Mn}_7\text{O}_{12}]^{2+}$ . Die positiven Überschussladungen werden durch zwei Hydroxid-Ionen kompensiert, die zugleich auch die koordinative Absättigung des  $\text{Mn}^{3+}$ , zusammen mit den analytisch gefundenen  $\text{H}_2\text{O}$ , ergeben. Die skizzierte Schichtabfolge ist wiederum (vgl. [1]) mit derjenigen des Chalkophanits verwandt:



In «strukturgerechter» Darstellung lässt sich dieser Befund demjenigen von [1] folgendermassen gegenüberstellen:



Damit fügt sich Mangan(III)-manganat(IV) in die Gruppe der Doppelschichtstrukturen ein. Weil die Herstellung genügend grosser Einkristalle nicht gelang, konnte diese Struktur nicht voraussetzungslos überprüft werden; immerhin ist sie die einfachstmögliche Lösung aller vorliegenden Daten.

Die Frage nach der Herkunft reziproker Gitterstreifen wie der in Fig. 3 beobachteten kann zwar auf mathematischem Weg beantwortet werden; dies ist aber sehr aufwendig [3]. Wir begnügten uns daher mit einigen qualitativen Überlegungen, lichtoptischen Diffraktionsversuchen und Ultramikrotomschnitten. Diese letztgenannten zeigen, dass die Plättchen des Mangan(III)-manganats(IV) nicht aus flossartig aggregierten, dünnsten Nadeln bestehen, obwohl Durchlichtaufnahmen im Elektronenmikroskop oft offenkundige Beschädigungen, Spalten und Risse aufweisen. Durch milde Reduktion des Mangan(III)-manganats(IV) können solche flossartigen Aggregationen (die dann aus äusserst feinteiligen, fast röntgenamorphen Manganit-Nadeln bestehen) hergestellt werden [4]. Stellt man Dünnschnitte von diesen dem Mangan(III)-manganat(IV) und dem Natriummangan(II,III)-manganat(IV) gegenüber (Fig. 4), so beobachtet man folgendes: Aggregationen von Nadeln werden beim Schneideprozess um geringfügige, aber gerade noch beobachtbare Distanzen auseinandergezerrt; kohärente Plättchen beider Manganate(IV) erleiden Brüche oder Verformungen, die sich aber von der ersten Erscheinung klar unterscheiden lassen.

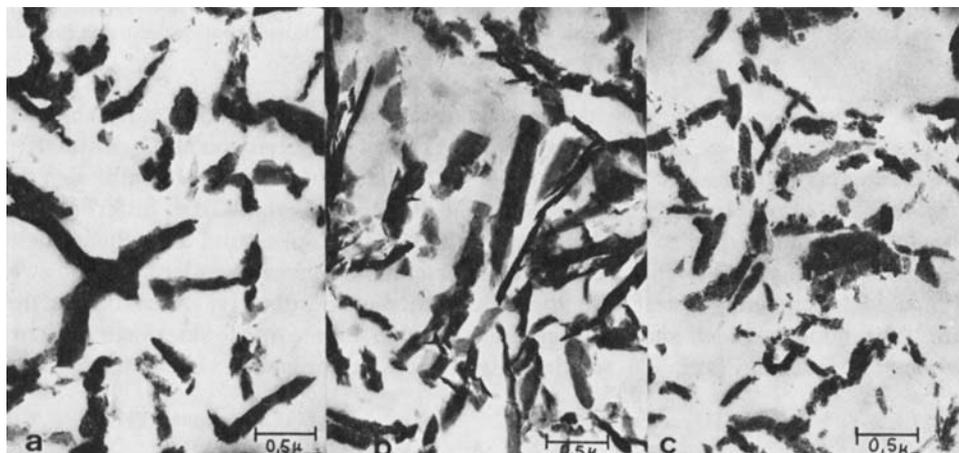


Fig. 4. Ultramikrotomschnitte folgender Produkte:

- a) Natriummangan(II,III)-manganat(IV); b) Mangan(III)-manganat(IV); c)  $\gamma$ -MnOOH; flossartige Aggregate dünner Nadeln, entstanden durch vorsichtiges Reduzieren von b) durch Zimtalkohol

Reziproke Gitterstreifen wie in Fig. 3 konnte *Taylor*<sup>1)</sup> [5] auf einem optischen Diffraktometer simulieren, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.

<sup>1)</sup> Wir sind Prof. *C. A. Taylor*, Department of Physics, University College of South Wales and Monmouthshire, Cardiff, für die Durchführung und Auswertung der Beugungsexperimente und für wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Der Befund spricht dafür, dass die schon in [1] beschriebene, am Mangan(III)-manganat(IV) noch ausgeprägtere Riefung der Kristalle durch Fehlordnungskontrast zustandekommt und mit den Schwärzungstreifen der Beugung zusammenhängt.

Schliesslich stellt sich die Frage, wie bei so schwerwiegenden Störungen der Elektronenbeugung überhaupt noch Röntgen-Diagramme von der in Fig. 1 gezeigten, verhältnismässig guten Qualität zustandekommen können. Zur Illustration unserer Antwort zeigt Fig. 5 eine Reihe von Elektronenbeugungen von ein und derselben Stelle des Präparats mit zunehmend grösserem Bildfeld. Die starken Reflexe des reziproken Gitters (hier von Natriummangan(II,III)-manganat(IV)) überlagern sich zum üblichen Ringdiagramm, und die Schwärzungstreifen bilden Kreuzungspunkte, die wiederum auf die Ringe des Subzellen-Diagramms fallen oder aber die diffuse Untergrundschwärzung erhöhen. Daher wird von Aufnahme zu Aufnahme in Fig. 5 die Qualität der Beugung insgesamt immer schlechter. Die beiden Manganate(IV) unterscheiden sich in erster Linie dadurch, dass sich beim natriumfreien Manganat(IV) die Prismenreflexe nicht (wie in Fig. 5) aufspalten. Gemeinsam ist ihnen der hohe diffuse Schwärzungsuntergrund; wer die zu den reziproken Schwärzungstreifen führende anisotrope Gitterstörung nicht im Elektronenmikroskop wahrnimmt, müsste auf einen beträchtlichen «amorphen Anteil» im Präparat schliessen, was den Sachverhalt völlig verfehlt.

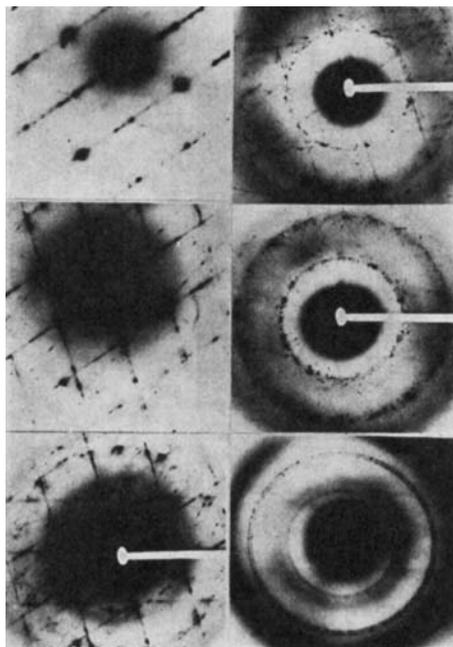


Fig. 5. Sechs Elektronenbeugungen mit reziproken Gitterstreifen, die den Übergang vom Einkristalldiagramm zur Ringbeugung darstellen

Der diffuse Schwärzungsuntergrund wird mit zunehmender Überschneidung der reziproken Gitterstreifen immer stärker

3.2. *Oxydation in Luft und Sauerstoff.* Die Thermoanalysekurven des Mangan(III)-manganats, die wir hier nicht wiedergeben, zeigen in allen Atmosphären eine raschere Gewichtsabnahme an als beim Natriummangan(II,III)-manganat(IV). Es wurde mit 2,2°/Min. aufgeheizt; dann ist bei 200° bzw. nach 91 Min. die Gewichtsabnahme mit rund 10% zur Hauptsache beendet. Die röntgenographische Untersuchung der

Produkte zeigt, dass in diesem Stadium ein sehr wenig kristallines  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  mit Oxydationsgrad ca. 1,86 vorliegt, das sowohl feinteilig als auch fehlgeordnet ist: Nur die Reflexe 021, 121, 221 und 002 der Ramsdellzelle treten auf, was die Gitterfehlordnung im Sinne von [6] anzeigt, und auch diese Reflexe sind stark verbreitert, was von der geringen Kristallitgrösse herrührt. Mit steigender Temperatur werden die genannten Reflexe schärfer, die Kristallite mithin grösser, und die Oxydation erreicht einen formalen Oxydationsgrad von ca. 1,90. An der Stelle des 110-Reflexes von Pyrolusit taucht in diesem Stadium eine diffuse Schwärzung auf, was auf den Übergang des  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  in Richtung eines gestörten  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  deutet. Unter unseren Bedingungen kann sich vollkristalliner Pyrolusit jedoch nicht herausbilden, da nach ca. 200 Min., in der Gegend um  $450$ – $550^\circ$ , die Umwandlung in  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  eintritt. Unter isothermen Bedingungen kann jedoch der stark gestörte Pyrolusit zweifellos zu einem kristallineren Produkt weiteroxydiert werden (vgl. hiezu *Laudy & de Wolff* [6]).

3.3. *Thermische Zersetzung in Stickstoff*. In inerter Atmosphäre spielen sich die oben genannten Gitterveränderungen ab; doch bleibt der formale Oxydationsgrad auf ca. 1,86 stehen, bis die Umwandlung zum  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  einsetzt.

In Fig. 6 sind die unter Stickstoff erhaltenen Produkte röntgenographisch wiedergegeben. Bis  $100^\circ$  (d. h. nach 54,5 Min.) ist der Basisreflex 00.1 unverändert. Bei  $150^\circ$  (nach 68 Min.) ist er zur Hauptsache verschwunden und ebenso die Pyramidenreflexe.

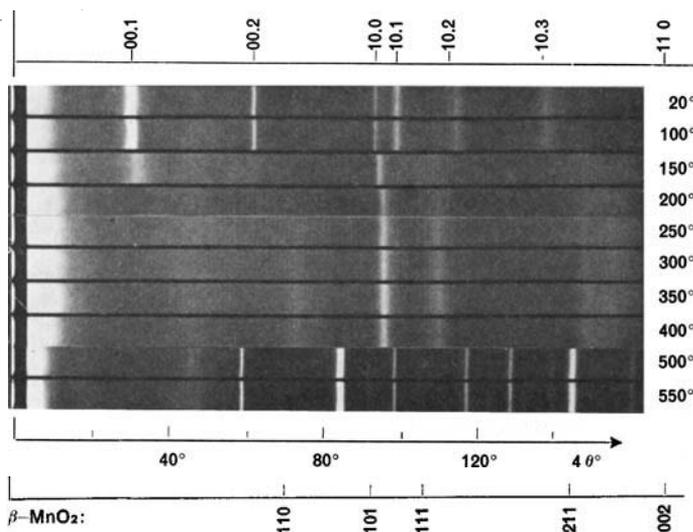


Fig. 6. *Thermische Zersetzung von Mangan(III)-manganat(IV)* (Guinier-Röntgen-Diagramme der Produkte bei verschiedenen Temperaturen)

Zuerst ist die Indizierung des Ausgangsprodukts, zuunterst sind die wichtigsten Reflexe des Pyrolusits gezeichnet

In einem hier nicht wiedergegebenen Zwischenstadium (ca.  $120^\circ$  bzw. 60 Min.) würden auf dem Guinier-Diagramm die Prismenreflexe 10.0 und 11.0 in der alten Lage verbleiben; dann bewegen sie sich in die Lage der Reflexe 021 bzw. 002 des Ramsdells und des Pyrolusits. Die erste wesentliche Veränderung ist demnach der Gitterzusammenbruch senkrecht zur Plattchenebene wegen des Wasseraustritts aus den

Zwischenschichten; innerhalb der Hauptschichten bleibt die Ordnung offenbar erhalten. Ein solches Produkt, das (siehe unten) auch im Vakuum erzeugt werden kann, wird gelegentlich mit feinteiligem und stark fehlgeordnetem  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  verwechselt, da eben dessen intensivste Reflexe 021 und 002 ziemlich genau mit den genannten Prismenreflexen zusammenfallen. Bei exakter Vermessung der Röntgenfilme lassen sich aber die beiden Kristallarten auseinanderhalten.

Zwischen 150 und 200° (bzw. nach 68 und 91 Min.) vollzieht sich die Umwandlung in das vorerst rudimentäre, dann besser ausgebildete Kettengitter der  $\gamma$ - $\beta$ -Wechselstruktur. Wie Fig. 7 allerdings zeigt, verschwindet der 110-Reflex des Pyrolusits noch bei 400° (182 Min.) wegen der sehr starken Verbreiterung fast vollständig in der Untergrundschwärzung, so dass zweifellos ein stark gestörtes Gitter mit Ramsdellit-mikrodomänen in einer Pyrolusitmatrix vorliegt.

Zusammenfassend darf man mithin sagen, dass Mangan(III)-manganat(IV) beim thermischen Abbau – anders als das durch die Fremdkationen stabilisierte Natriummangan(II, III)-manganat(IV) – wegen des Wasseraustritts sofort zusammenbricht, zuerst eine zweidimensional geordnete Struktur bildet, dann in ein äusserst gestörtes und feinteiliges  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  und zuletzt in ein ebensolches  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  übergeht. Bei noch höherer Temperatur entsteht  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

3.4. *Mechanismus der Oxydation und des thermischen Abbaus.* Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass bei 500° oxydierte Plättchen noch weitgehend intakt vorliegen, obwohl längst der oben röntgenographisch beschriebene Reaktionsablauf stattgefunden hat. Erst wenn  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  vorliegt, zerfallen die Plättchen in kleinere Teilchen. Dem entspricht der Befund der Feinbereichs-Elektronenbeugung einzelner, ausgeblendeter Plättchen (Fig. 7).

Die Figur 7 wurde so ausgewählt und kopiert, dass die Beugung des Ausgangsprodukts die in Fig. 3 besonders hervorgehobenen durchlaufenden Schwärzungs-

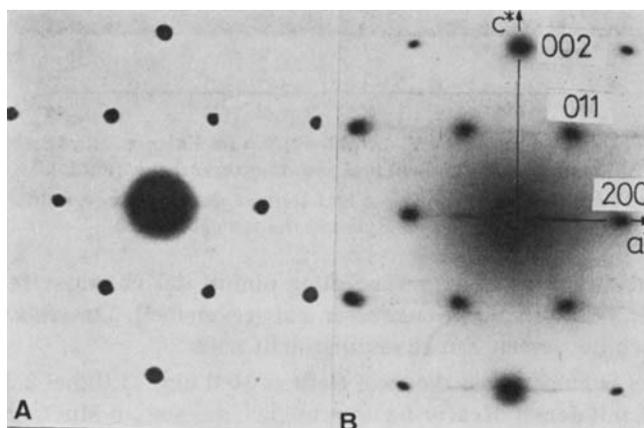


Fig. 7. Feinbereichselektronenbeugung je eines Plättchens folgender Präparate:

a) Mangan(III)-manganat(IV) vor der Reaktion; b)  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ , Oxydationsprodukt von a), entspricht in Fig. 7 dem Röntgen-Diagramm bei 400°C (hier nach dem Aufheizen auf 500° in  $\text{O}_2$ , nach 227 Min.)

Anmerkung: Häufig liegen über den starken Reflexen in a) durchgehende reziproke Schwärzungstreifen wie in Fig. 3

streifen («streaks») nicht zeigt, sondern nur die starken, hexagonalen Reflexe. Beim Oxydieren wandern diese Reflexe nun kontinuierlich von der ursprünglichen Lage in die Lage der  $b^*c^*$ -Zone des Diasportyps und zuletzt in die Lage der  $a^*c^*$ -Zone des Pyrolusits; die Unterschiede der beiden letztgenannten Reflexlagen sind allerdings geringfügig. Die Veränderungen verlaufen somit *strukturtreu* oder *topotaktisch*. Daraus darf man für den Mechanismus dieser Abbau- bzw. Oxydationsreaktion den Schluss ziehen, dass verhältnismässig geringfügige Gitterbewegungen stattfinden. Die Mangan-Ionen wechseln offenbar höchstens in eine benachbarte Oktaederlücke, und dies ziemlich geordnet; sonst müsste röntgenographisch ein Stadium fassbar sein, in welchem Röntgenreflexe überhaupt fehlen. Die Oxydation bzw. der thermische Abbau in oxydierender Atmosphäre dürfte darin bestehen, dass Protonen von einer Wasserstoffbrücke zur andern wandern, bis an einer Phasengrenze der Austritt in Form von Wasser möglich ist.

3.5. *Verhalten im Vakuum.* In einem Vakuum von  $10^{-2}$  Torr ist Mangan(III)-manganat(IV) nicht beständig, d. h. es gibt Wasser ab und bricht dabei in  $c$ -Richtung zu einem nur noch zweidimensional geordneten Gitter zusammen. Basis- und Pyramidenreflexe des Röntgen-Diagramms verschwinden weitgehend, und in einem Vakuum von  $10^{-5}$  Torr sogar vollständig (Fig. 8). Nur noch der 10.0- und der 11.0-Reflex verbleiben in unveränderter Lage; auch ihr Profil bleibt gleich. Versuche auf einer Cahn-Elektrowaage ergaben, dass der Gitterzusammenbruch irreversibel ist, wohl weil in den Zwischenschichten keine abstützenden Natrium-Ionen vorliegen wie z. B. im  $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{25} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

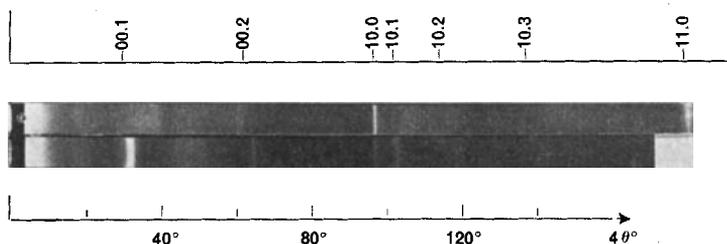


Fig. 8. Guinier-Röntgen-Diagramm ( $\text{FeK}_\alpha$ -Strahlung) von im Vakuum entwässertem Mangan(III)-manganat(IV) (oben) und vom Ausgangsprodukt (unten)

Im entwässerten Produkt sind die  $00.l$  und  $hk.l$ -Reflexe des Ausgangsprodukts verschwunden, aber die  $hk.o$ -Reflexe erhalten geblieben

Trotz der irreversiblen Gitterveränderung nimmt das entwässerte Produkt beim Belüften wieder teilweise Sorptionswasser auf (reversibel). Das Röntgen-Diagramm ändert aber nach der ersten Entwässerung nicht mehr.

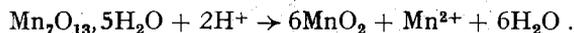
Nebenbei sei bemerkt, dass die zwei Reflexe 10.0 und 11.0 (bei 2,39 bzw. 1,40 Å) diejenigen sind, mit denen *McMurdie* ursprünglich das sog. « $\delta$ - $\text{MnO}_2$ » charakterisierte [7]. Dieselben Reflexe fanden wir unlängst in drei Proben von Tiefsee-Mangan-konkretionen<sup>2)</sup>, die *Glemser et al.* [2] ebenfalls untersucht hatten und als  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  (Nsutit) identifiziert haben wollen. Es wurde schon auf die leichte Verwechselbarkeit

<sup>2)</sup> Für die Überlassung der Tiefsee-Mangankonkretionen sind wir Herrn Professor *Wedepohl*, Geochemisches Institut der Universität Göttingen, zu grossem Dank verpflichtet.

von feinteiligem und fehlgeordnetem  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  (Nsutit) mit in der  $c$ -Richtung total ungeordnetem Mangan(III)-manganat(IV) weiter oben in dieser Arbeit hingewiesen. Genaue Vermessungen ergeben aber eindeutig das Vorliegen von Manganat(IV) mit zusammengebrochenem Schichtengitter; Einzelheiten sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden. Wir benutzen aber die Gelegenheit zum Hinweis, dass die Ergebnisse von *Buser & Grüter* [8] vollumfänglich bestätigt werden konnten.

3.6. *Verhalten von Mangan(III)-manganat(IV) in Säure*. Wie nach den Ergebnissen von [1] zu erwarten, setzt sich Mangan(III)-manganat(IV) in 2N  $\text{HNO}_3$  beim Digerieren bei 60° zu  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  (Nsutit) um. Schon nach drei Std. erscheinen unter diesen Bedingungen die ersten Reflexe des Endprodukts, welches im Vergleich zu andern Produkten [1] verhältnismässig wenig kristallin anfällt.

In wässrigem, saurem Milieu ist das  $\text{Mn}^{3+}$ -Ion thermodynamisch nicht stabil, sondern disproportioniert sich in  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{MnO}_2$ . Der Umsatz unserer Kristallart in Säure dürfte daher eine Disproportionierung darstellen, die bei stöchiometrischer Zusammensetzung der Endprodukte folgendermassen zu formulieren wäre:



Da der Oxydationsgrad der ausfallenden festen Phase im Mittel aber nur 1,96 beträgt, mit andern Worten ein geringfügiger Teil der  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen in den Festkörper übertritt ohne disproportioniert zu werden, muss die Umsetzung *per saldo* wie folgt korrigiert umschrieben werden: Aus einem Mol  $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  entstehen 6,24 Mol  $\text{MnO}_{1,96}$  und 0,76 Mol  $\text{Mn}^{2+}$ ; d. h. 87,8% des Gesamt Mangans sollten im Nsutit ausgewogen und 12,2% in der wässrigen Phase titriert werden können. Gefunden haben wir (Mittel aus 5 Versuchen):  $87,1 \pm 3,4\%$  in der festen Phase,  $11,3 \pm 2,4\%$  in der wässrigen Phase, total 98,4%, was innerhalb der Fehlergrenzen mit den berechneten Werten befriedigend übereinstimmt.

Im Gegensatz zu den verhältnismässig geringfügigen Bewegungen, die die Mangan-Ionen bei den weiter oben besprochenen Reaktionen an der festen, mit Gasen reagierenden Substanz ausführen, handelt es sich hier, d. h. in Suspension, um beträchtliche Gittereingriffe. Aus der Morphologie schliessen wir, dass das sich bildende  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  nicht topotaktisch, sondern über die Lösung entsteht.

3.7. *Mangan(II)-manganat(IV)*. Rein formal lässt sich aus der Existenz der beiden bisher beschriebenen Manganate(IV) noch auf eine dritte Verbindung schliessen, bei der die Zwischenschicht-Mn-Ionen 2-wertig (statt 3-wertig) sind. Ihre Bruttozusammensetzung müsste  $\text{Mn}_7\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  lauten. Es gelang in der Tat, durch  $\frac{1}{2}$ -stündiges Aufschlännen von frisch hergestelltem, gut ausgewaschenem Natriummangan-(II, III)-manganat(IV) mit 0,5M  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ein Produkt folgender Zusammensetzung zu erhalten: Formaler Oxydationsgrad 1,702 (berechnet 1,714); Natriumgehalt 0,60% (kann durch längeres Aufschlännen bis 0,07% vermindert werden).

Die Verbindung enthält mithin keine  $\text{Na}^+$ -Ionen im Gitter und entspricht einem Manganat(IV) mit  $\text{Mn}^{2+}$  in den Zwischenschichten. Röntgenographisch ist das Produkt vom Mangan(III)-manganat(IV) nicht unterscheidbar, abgesehen von einer geringfügigen Reflexverschiebung nach kleineren Glanzwinkeln (wegen des grösseren Ionenradius des  $\text{Mn}^{2+}$  im Vergleich zum  $\text{Mn}^{3+}$ ). – Diese Kristallart wurde nicht eingehender untersucht.

**4. Disperse Varietäten der Manganate(IV) mit Schichtengitter.** – 4.1. *Zusammensetzung, Morphologie und Strukturelles.* Die Untersuchung einiger unter den zahlreichen Präparationsverfahren, die zu den früher als « $\delta$ - $\text{MnO}_2$ » bezeichneten Produkten führen, bestätigte vollauf die Ergebnisse von *Buser et al.* [8], weshalb wir auf eine detaillierte Wiedergabe verzichten. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen Drusen dünnster Blättchen (Fig. 9), und es handelt sich offenkundig um dieselbe Kristallgestalt wie bei den in [1] und oben besprochenen Manganaten(IV).

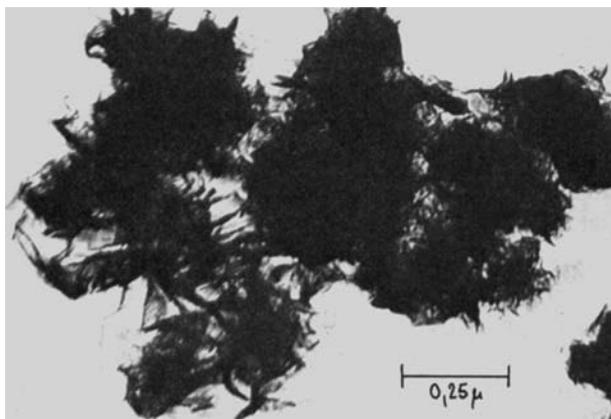


Fig. 9. Äusserst feinteiliges und fehlgeordnetes Mangan(III)-manganat(IV), dessen  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen weitgehend durch  $\text{Mn}^{4+}$  ersetzt sind

Aggregationen dünnster Blättchen. Nach dem Verhalten eher als Natriummangan(II, III)-manganat(IV)-Varietät anzusprechen. Analytisch: Natrium- und kaliumhaltig. Früher als « $\delta$ - $\text{MnO}_2$ » bezeichnet

Der Vergleich der *Guinier-Röntgen*-Diagramme dieser auf verschiedenartigste Weise (vgl. 2.1, sowie [2]) dargestellten Produkte mit dem *Röntgen*-Diagramm des Mangan(III)-manganats(IV) (Fig. 1) ergibt Übereinstimmung der Reflexe in Lage und Profilform, auch wenn die feinteiligen Produkte oft ausserordentlich verbreiterte Reflexe aufweisen. Besonders schlagend wird die Übereinstimmung bei Aufnahmen auf Molybdänstrahlung bzw. deren Densitometerdiagrammen (Fig. 10). Beispielsweise kann in dispersen Produkten der genannten Art der Basisreflex auf Eisenstrahlung in der Untergrundschwärzung fast verschwinden; bei Molybdänstrahlung gelingt es, den Reflex wenigstens andeutungsweise sichtbar zu machen. Für die Pyramidenreflexe gilt dasselbe: Die feinteiligen und zudem in der *c*-Richtung offenkundig fehlgeordneten Produkte zeigen einen steilen Anstieg auf der linken Seite des 10.0-Reflexes in Fig. 10, aber einen flachen Abfall auf der rechten Seite; darunter verbergen sich die sehr stark verbreiterten Reflexe 10.1, 10.2 und 10.3. Je nach Art der Darstellung können gelegentlich auch nur noch die Prismenreflexe auftreten, wodurch dann die Gefahr auftritt, dass man solche Produkte mit einem feinteiligen und fehlgeordneten  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  (Nsutit) verwechselt.

Wie schon andere Autoren fanden [2] [8], enthalten diese Varietäten nur noch wenig dreiwertiges Mangan, was nach übereinstimmender Ansicht [2] [8] mit der Reflexverbreiterung zusammenhängt. Zum Unterschied vom Mangan(III)-manganat-

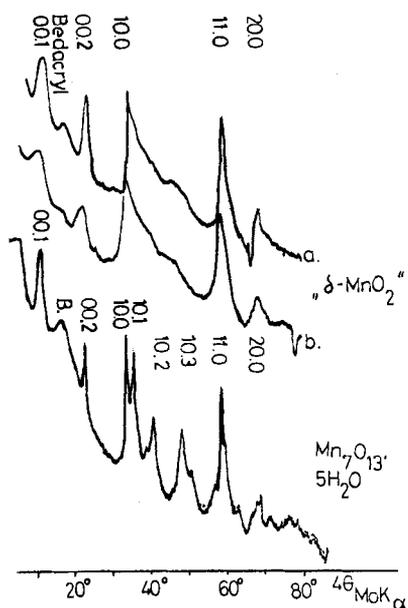


Fig. 10. Densitometerdiagramme der Guinier-Röntgen-Filme (Molybdänstrahlung) zweier « $\delta$ - $MnO_2$ » (a und b) sowie von Mangan (III)-manganat (IV) Die mit «B.» bzw. «Bedacryl» bezeichneten Auslenkungen gehören nicht zum Präparat, sondern rühren vom Trägermaterial her

(IV) kann aber keine der von uns untersuchten Varietäten alkalifrei gewaschen werden. Dieser Umstand und die bemerkenswerte Reaktionsträgheit dieser Varietäten gegenüber milden organischen Reduktionsmitteln [4] hat uns bewogen, sie nicht als Varietäten des Mangan(III)-manganat(IV) anzusprechen, sondern dem Natrium-mangan(II, III)-manganat(IV) zuzuordnen, welches sich ebenfalls als bemerkenswert reaktionsträge erwiesen hat. Wegen der geringen Kristallitgrösse und der hochgradigen Gitterfehlordnung wird röntgenographisch die orthorhombische Überstrukturzelle nicht manifest; vielmehr fällt diese mit der hexagonalen Subzelle zusammen.

Versuche, die feinteiligen Varietäten der Manganate(IV) durch Digerieren in Säure von den Alkali-Ionen zu befreien, schlugen fehl. Durchwegs traten die schon früher

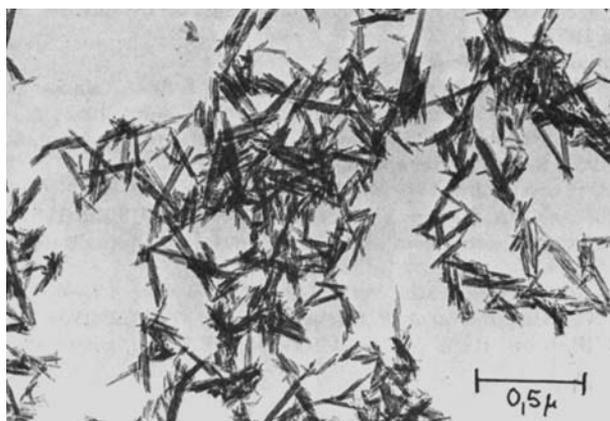


Fig. 11. Kryptomelan-Nadeln, entstanden aus dem in Fig. 9 gezeigten Produkt beim Digerieren in Säure

beobachteten Umwandlungen auf [2] [8] [9], indem bei Abwesenheit von  $K^+$  Nsutit und bei Anwesenheit einer gewissen Minimalkonzentration von  $K^+$  Kryptomelan entsteht. Fig. 11 zeigt das aus dem in Fig. 9 gezeigten Produkt entstandene Kryptomelan-Endprodukt (8 Tage bei  $60^\circ$  in  $2N$   $HNO_3$ ).

**5. Schlussfolgerungen.** – Bei geeigneten Oxydationsbedingungen entstehen aus  $Mn(OH)_2$ -Suspension Manganate(IV) mit Schichtengitter, die auch in der Natur auftreten (vgl. hierzu [1], Einleitung) und mehr oder weniger gut geordnet bzw. feinteilig sein können. Sie werden als Mineral mit «Birnessit» bezeichnet, bilden aber nicht nur eine einzige, unveränderliche Kristallart, sondern vielmehr eine ganze Gruppe verschiedenster Varietäten, deren Pulver-Röntgen-Diagramme erheblich voneinander abweichen können, obwohl sie im wesentlichen von ein und derselben Mutterstruktur (einer bis jetzt noch nicht vollkristallin erhaltenen, dem Chalkophanit verwandten Doppelschichtstruktur) ableitbar sind.

Die zwei von uns hergestellten, verhältnismässig wenig fehlgeordneten Verbindungen (Kristallarten)  $Na_4Mn_{14}O_{25} \cdot 9H_2O$  bzw.  $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$  betrachten wir mangels noch besserer Präparate (d. h. in Ermangelung von Einkristallen) als Idealtypen für die vielerlei Varietäten von Manganoxidhydroxiden, die bisher summarisch mit « $\delta$ - $MnO_2$ » bezeichnet wurden. Wegen der leicht möglichen Substitution der Zwischenschichten-Kationen ist die ganze Gruppe dieser Manganate(IV) nichtstöchiometrisch. Ihre Zurechnung zu den echten Mangandioxidmodifikationen muss im Lichte dieser Ergebnisse dahinfallen.

Die Autoren sind Herrn Dr. H. Bürki, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Bern, Abteilung für Kristallographie, für strukturelle Ratschläge, Fr. R. Hug für präparative Arbeiten und Fr. E. Ettinger für photographische Arbeiten sehr zu Dank verpflichtet. Herrn W. Fahrver danken sie für elektronenmikroskopische Hilfe und dem Schweizerischen Nationalfonds für finanzielle Unterstützung.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Giovanoli, E. Stähli & W. Feitknecht, *Helv. 53*, 209 (1970).
- [2] O. Glemser, G. Gattow & H. Meisiek, *Z. anorg. allg. Chemie 309*, 1 (1961), G. Gattow & O. Glemser, *ibid.* 309, 18, 121 (1961).
- [3] R. Hosemann & S. N. Bagchi, «Direct Analysis of Diffraction by Matter», North Holland Publ. Co., Amsterdam 1962.
- [4] F. Fischer, Lizentiatsarbeit, Bern 1969.
- [5] C. A. Taylor & H. Lipson, «Optical Transforms», G. Bell & Sons, London 1964; *idem*, *Fourier Transforms and X-Ray Diffractions*, G. Bell & Sons, London 1958; C. A. Taylor, «Optical Methods as an Aid in Structure Determination», in: 2nd Microsymposium, Structure of Organic Solids, Prague 1968, S. 533, Butterworths, London 1969.
- [6] P. M. de Wolff, *Acta cryst.* 12, 341 (1959); J. H. A. Laudy & P. M. de Wolff, *Appl. Sci. Res. B 10*, 157 (1962); R. Giovanoli, R. Maurer & W. Feitknecht, *Helv.* 50, 1072 (1967).
- [7] H. F. McMurdie, *Trans. Electrochem. Soc.* 86, 313 (1944); (weitere Zitate über Naturprodukte in [1]).
- [8] W. Buser & A. Grütter, *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 36, 49 (1956); A. Grütter & W. Buser, *Chimia* 11, 132 (1952); W. Buser, P. Graf & P. Feitknecht, *Helv.* 37, 2322 (1954).
- [9] W. Feitknecht & W. Marti, *Helv.* 28, 129, 149 (1945); W. Marti, Dissertation, Bern 1944.