

- [4] C. Earland & J. P. P. Stell, *Biochim. biophys. Acta* **23**, 97 (1957); F. La Bella, P. Waycole & G. Queen, *Biochim. biophys. Res. Commun.* **30**, 333 (1968).
 [5] S. O. Andersen, *Acta physiol. scand.* **66**, Suppl. 263 (1966).
 [6] T. J. Painter & H. Neukom, *Biochim. biophys. Acta* **158**, 363 (1968).
 [7] S. Lissitzky, M. Rolland, J. Reynoud & S. Lasry, *Biochim. biophys. Acta* **65**, 481 (1962).
 [8] L. F. Fieser, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 5204 (1930).
 [9] E. Fischer & K. Hoesch, *Liebigs Ann. Chem.* **391**, 357 (1912).
 [10] B. H. Thewlis, *J. Food Technol.* **2**, 83 (1967).
 [11] E. Fischer, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41**, 2878 (1908).
 [12] V. Du Vigneaud & C. E. Meyer, *J. biol. Chemistry* **98**, 295 (1932).
 [13] K. Randerath, *Dünnschicht-Chromatographie*, S. 214 ff, Verlag Chemie, Weinheim 1965.
 [14] H. Corrodi & B. Werdinus, *Acta chem. scand.* **19**, 1854 (1965).
 [15] H. Richtzenhain, *Chem. Ber.* **82**, 447 (1949).
 [16] K. Elbs & H. Lerch, *J. prakt. Chem.* [2] **93**, 1 (1916).

114. Über Oxidhydroxide des vierwertigen Mangans mit Schichtengitter

3. Mitteilung

Reduktion von Mangan(III)-manganat(IV) mit Zimtalkohol

von R. Giovanoli, W. Feitknecht und F. Fischer

Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3000 Bern
und

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern, Freiestr. 3,
CH-3000 Bern

(2. IV. 71)

Summary. Manganese(III) manganate(IV), one of the synthetic varieties of the birnessite group, is readily reduced in xylene suspension by cinnamyl alcohol. At moderate temperatures, including room temperature, γ -MnOOH (manganite) forms topotactically in extremely thin needles and is therefore easily overlooked in the X-ray examination. At higher temperatures further reduction occurs ($\text{Mn}^{\text{III}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$), and Mn_3O_4 (hausmannite) appears in comparatively large, equant crystallites which are less distinctly oriented. For comparison $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, which has also been investigated, is much more stable than $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. The same holds for finely divided synthetic varieties of the birnessite group precipitated from KMnO_4 solutions; by their behaviour they are related to $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ rather than to $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ which is consistent with their substantial alkaline ion content.

These results raise the question: is the so-called 'todorokite' a pure crystal species. According to present data 'todorokite' could be regarded as a transition product, *i.e.* as half decomposed busserite admixed with birnessite and substantial amounts of manganite.

1. Einleitung. – Mangan tritt im *exogenen Stoffkreislauf* in Erscheinung. Chemische Verwitterung von Mineralen wie Braunit, Rhodonit u. a. m. setzt es in Form einfacherer Verbindungen frei. Das Mangan wird als Mn^{2+} (meist als Hydrogencarbonat) in wässriger Lösung transportiert. Im Gefolge von pH- und Eh-Schwankungen treten Anreicherungen bestimmter, meist feinteiliger oder kolloidaler Ausfällungen des Mangans mit den Oxydationsstufen +3 und +4 auf. Das Mangan bewegt sich mithin geochemisch mit dem Eisen.

Für die *Alterung* solcher Ausfällungen sind das pH, das Redoxpotential, die Temperatur, der Druck und zufällig anwesende Ionen (Li^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+}) massgeblich. Pyrolusit ($\beta\text{-MnO}_2$) ist in allen Fällen das thermodynamische stabile, fremdkationenfreie Endprodukt. Einer der Hauptgegenstände unserer Untersuchungen ist folgender Fragenkomplex: welche Zwischenstufen bei dieser Alterung werden durchlaufen, welche Reaktionsmechanismen sind wirksam und wie kommt die ausgeprägte Vorzugsorientierung des pseudomorphen Pyrolusits zustande.

Der zweite Hauptgegenstand unseres Interesses liegt auf dem Gebiet der organisch-präparativen Chemie: Für die *Oxydation von Allylalkoholen* zu den entsprechenden Aldehyden, ohne Angriff auf die Doppelbindung und ohne Weiteroxydation zur Carbonsäure, dienen zahlreiche empirisch ermittelte Manganoxidhydroxide [3, 4]. *Houben-Weyl* [5] gibt nur Rezepte an, und die mutmassliche Einordnung der verwendeten Manganverbindungen sowie der Reaktionsmechanismus scheinen bisher nicht untersucht worden zu sein. Bekannt ist nur die höchst unterschiedliche Eignung («Aktivität») der mit der Bruttoformel « $\approx \text{MnO}_2$ » bezeichneten Präparate. Unser Interesse gilt somit der *Struktur* und *Textur* dieser Manganverbindungen, während und nach der Reaktion, und dem Mechanismus ihrer Reduktion.

2. Experimentelles. – 2.1. *Präparatives.* Mn_7O_{13} , $5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27}$, $9\text{H}_2\text{O}$ wurden nach *Stähli* [2] hergestellt. Durch Trocknen des ersteren im Hochvakuum stellten wir ein teilweise entwässertes Mangan(III)-manganat(IV) her, dessen *Röntgen*-Diagramm nur *hO.O*- und *hk.O*-Reflexe zeigt. Die Bruttoformel beträgt dann ca. Mn_7O_{13} , $1,6 \dots 1,9\text{H}_2\text{O}$, was der Formulierung

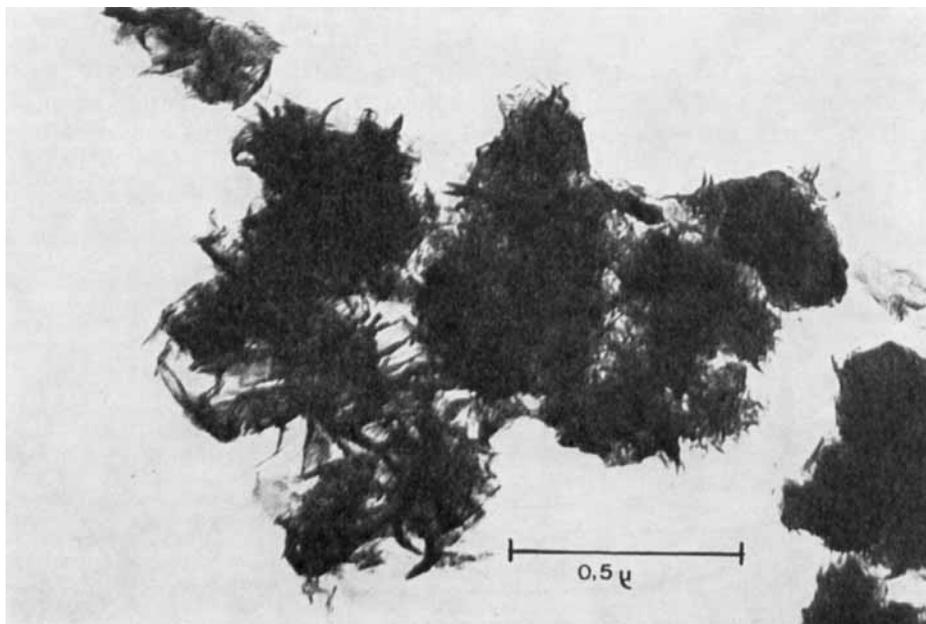
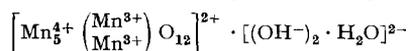
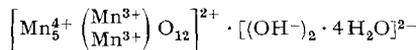


Fig. 1. Feinteiliges Natrium-Mangan(II, III)-manganat(IV), aus MnO_4^- -Lösung gefällt
Vergrösserung 60000fach

entspricht, wenn man in Anwendung der *Allmann*-Schreibweise [6] für $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ schreibt:



Besonders feinteilige Präparate der Birnessit-Familie wurden nach *Glemser*, [7] hergestellt; für Einzelheiten vgl. *loc. cit.* [2b] S.453. Diese Präparate bestehen aus Drusen feinsten Blättchen (Fig.1) und enthalten bis zu mehreren % Na^+ - und K^+ -Ionen: ca. 0,4–7% K^+ , ca. 0,1–0,4% Na^+ . Die *Röntgen*-Diagramme dieser Präparate zeigen Prismen-, Basis- und Pyramidenreflexe. Noch weniger kristalline Präparate, die nur noch Prismenreflexe erzeugen, haben wir vorerst nicht einbezogen.

2.2. *Röntgenographisches*, Elektronenmikroskopie und Analysenverfahren siehe *loc. cit.* [2b], S.209f.

2.3. *Reduktion der Manganoxidhydroxide mit Zimtalkohol*. In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurde je 1 g Manganverbindung in ein Gemisch von 20 ml Xylol und 1,2 g Zimtalkohol (ca. 50% Überschuss) eingebracht (wird der Zimtalkohol unverdünnt über die Manganverbindung gegossen, so reagiert er unter Umständen heftig unter Selbstentzündung). Dann wurde die Suspension zum Sieden erhitzt. Im Lauf einer Versuchsreihe wurden nach bestimmten Zeiten ml-Proben der Suspension abpipettiert und zentrifugiert. Das Überstehende wurde ins Reaktionsgefäss zurückgegeben und der Bodenkörper je einmal mit 10–15 ml einer Mischungsreihe Xylol-Äthanol (1:0, 3:1, 1:1, 1:3, 0:1) ausgewaschen und im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

3. **Ergebnisse.** – 3.1. *Reaktionsablauf*. Der massgebliche analytische Parameter, der formale Oxydationsgrad O/Mn, fällt für alle untersuchten Verbindungen anfangs rasch, dann langsamer auf einen Endwert, der durch die Temperatur und die Ausgangssubstanz gegeben ist (Fig.2 und 3).

Durch Evakuieren vorentwässertes Mangan(III)-manganat reagiert am schnellsten, gefolgt von $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Dagegen ist $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bemerkenswert reaktionsträg.

Die feinteiligen Varietäten, die aus MnO_4^- -Lösung gefällt wurden, und die man für besonders reaktiv halten sollte, reagieren nur unter verhältnismässig robusten Bedingungen (Fig. 3), was wir dem durchaus nicht vernachlässigbaren Alkaliionen-Gehalt zuschreiben.

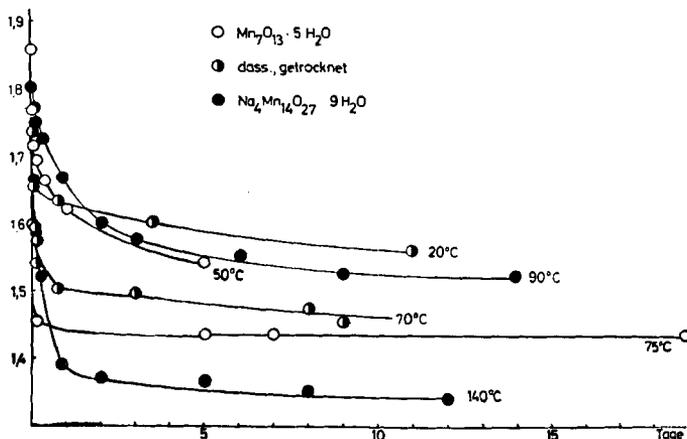


Fig. 2. *Formaler Oxydationsgrad als Funktion der Zeit, bei verhältnismässig gut kristallinen Manganaten(IV)*

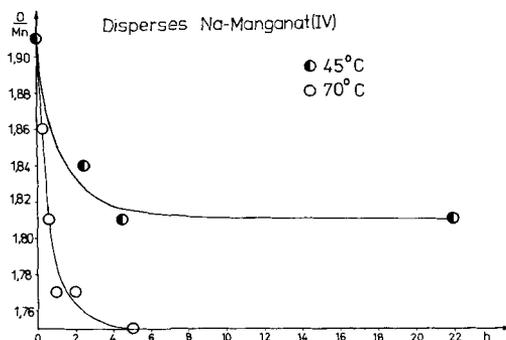


Fig. 3. Formaler Oxydationsgrad als Funktion der Zeit, bei feinteiligen Manganaten(IV)

3.2. Röntgen-Befund. Beim $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ zeigt sich der Reaktionsbeginn in einer Gitterkontraktion in *c*-Richtung und einer Gitteraufweitung in der Plattchenebene. Die Kontraktion dürfte der beginnenden Entwässerung der Zwischengitterschichten zuzuschreiben sein, die Aufweitung dagegen dem im Vergleich zum Mn^{4+} -Ion grösseren Mn^{3+} -Ion.

Der *d*-Wert des Schichtabstands geht von 7,27 Å auf ca. 7,0 Å zurück, und $d_{10,0}$ steigt von 2,46 Å auf ca. 2,48 Å, bevor die Reflexe zu verschwinden beginnen. Der formale Oxydationsgrad O/Mn ist in diesem Stadium (je nach Reaktionstemperatur) bereits von 1,86 auf 1,45–1,6 gefallen. Mit andern Worten liegt das Paradox vor, dass sich röntgenographisch nur geringfügige Veränderungen andeuten, während analytisch die Reaktion schon bis etwa zum halben Umsatz oder weiter fortgeschritten ist. Mithin muss eine neue Phase, die röntgenographisch erst später fassbar wird, schon hier in grossen Mengen vorliegen.

Nach diesem Anfangsstadium scheint das kristalline Material vollständig zu verschwinden: Die mit Eisenstrahlung erhaltenen Röntgen-Filme sind fast blank.

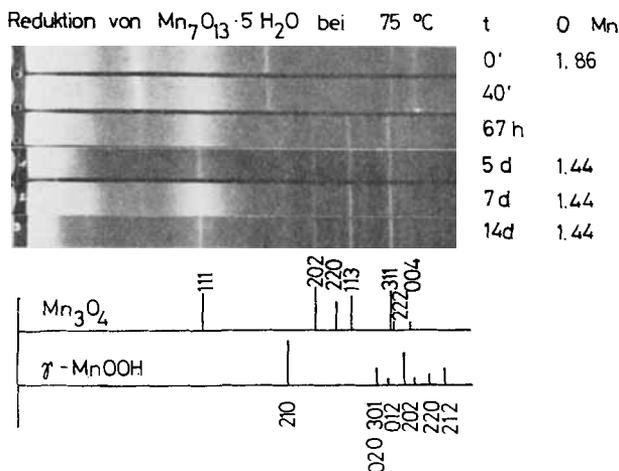


Fig. 4. Röntgen-Diagramme zur Reduktion von $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ bei 75°
Zuunerst zum Vergleich die Strichdiagramme der Endprodukte. Eisenstrahlung

Bei höheren Temperaturen, z.B. 75°, erscheinen indessen sehr schwache, aber scharfe Reflexe von Mn_3O_4 (Hausmannit), und bei genauerer Prüfung findet man daneben äusserst verbreiterte Reflexe von γ - $MnOOH$ (Manganit). Es muss also ausser verhältnismässig grobteiligem Mn_3O_4 (Kristallite von über 1000 Å) derart feinteiliges γ - $MnOOH$ entstanden sein, dass dieses fast an den röntgenamorphen Zustand grenzt (Fig. 4).

Die Neuüberprüfung der bei niedrigen Temperaturen erhaltenen Produkte mittels kurzwelliger Molybdänstrahlung zeigt, dass auch hier keineswegs eine «amorphe» Phase entsteht, sondern wiederum sehr feinteiliges γ - $MnOOH$ (Fig. 5).



Fig. 5. Typisches Röntgen-Diagramm eines bei Z.T. bis 40° erhaltenen Reaktionsprodukts (Molybdänstrahlung)
Darunter zum Vergleich γ - $MnOOH$

Figur 4 zeigt eindrücklich, dass nach 40 Min. Reaktionsdauer noch immer das Röntgen-Diagramm des Ausgangsprodukts erscheint, also in einem Zeitpunkt, wo laut Figur 2 der Umsatz schon fast vollständig ist. Der Hauptbestandteil des Präparats (γ - $MnOOH$) tritt röntgenographisch kaum in Erscheinung. Ein ähnliches Verhalten werden wir in der Elektronenbeugung beobachten.

Analytisch unterscheidet sich ein solches Gemenge vom Ausgangsprodukt nur durch seinen tieferen Oxydationsgrad. Der Wassergehalt ändert sich nicht sehr wesentlich (Tabelle 1).

Tabelle 1. Analysendaten, berechnet aus den Formeln für $Mn_7O_{13}, 5H_2O$ und γ - $MnOOH$

	$Mn_7O_{13}, 5H_2O$	γ - $MnOOH$ (= Mn_2O_3, H_2O)
Oxydationsgrad O/Mn	1,86	1,50
Wassergehalt	13,2%	10,2%

Aus dieser Beobachtung schliessen wir, dass die analytische Untersuchung von «röntgenographisch reinen» Manganat-Mineralien zu schwerwiegenden Irrtümern führen kann, wenn deren Hauptbestandteil ein feinteiliges Zersetzungsprodukt ist. Besonders die Mittelwertbildung über die Analysendaten verschiedener Fundproben kann dann sehr irreführende Ergebnisse liefern, da nicht bekannt ist, wie weitgehend die Zersetzung in den einzelnen Proben fortgeschritten ist.

Während die fremdkationenfreien Manganate (IV) also zu feinteiligen γ - $MnOOH$ und bei höheren Temperaturen zu γ - $MnOOH$ und Mn_3O_4 reduziert werden, reagieren die andern untersuchten Verbindungen erst bei höheren Temperaturen und ergeben dann vorzugsweise Mn_3O_4 .

3.3. *Elektronenmikroskopie.* Die morphologische Beobachtung der Reduktion von $Mn_7O_{13}, 5H_2O$ mittels Elektronenmikroskopie erwies sich bemerkenswerterweise als empfindlicheres Werkzeug als die Röntgen-Beugung. Fig. 6 zeigt, wie die Plättchen

des Ausgangsprodukts in Aggregationen parallel orientierter γ -MnOOH-Nadeln übergehen. Die Nadelbündel können zum Teil auch um 60° bzw. 120° gegeneinander versetzt sein, was mit der vermuteten Struktur des $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ vereinbar ist (Näheres siehe 4.1). Wesentlich für die Erhaltung dieser pseudomorphen Gebilde ist eine niedrige Reaktionstemperatur und vorsichtiges Präparieren für das Elektronenmikroskop.

Aus der Form dieser γ -MnOOH-Nadeln ist ohne weiteres ersichtlich, weshalb sie röntgenographisch nur schwer fassbar sind: Die Nadeln sind nur wenige Elementarzellen breit und dick, jedoch so lang wie das Plättchen des Ausgangsprodukts. Der die Nadelachse repräsentierende Reflex des γ -MnOOH fällt indessen gerade mit einem starken Reflex des $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ und des Mn_2O_4 zusammen.

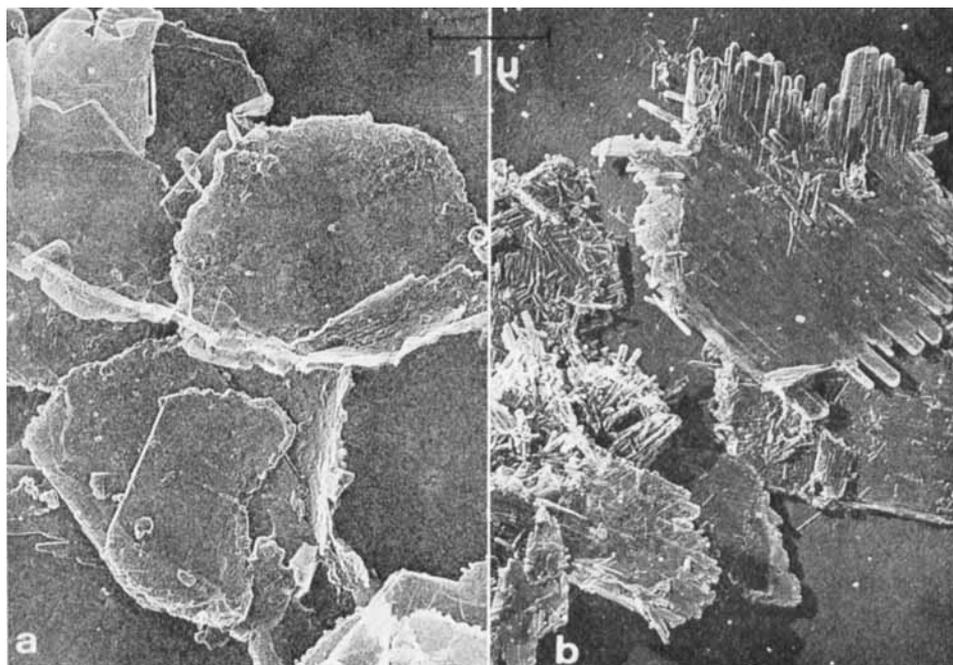


Fig. 6. Links $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ und rechts das bei niedriger Temperatur erhaltene Reaktionsprodukt (γ -MnOOH)

Elektronenmikroskopischer Kohlehüllabdruck, chrombeschattet, 15000fach

Auch mittels Feinbereichselektronenbeugung ist der Übergang vom Manganat(IV) zum γ -MnOOH verfolgbar, worauf an anderer Stelle bereits hingewiesen wurde [8]; doch ist auch diese Beobachtungsmethode hier merklich unempfindlicher als die Morphologie. Fig. 7 zeigt die Feinbereichselektronenbeugung eines einzelnen, ausgeblendeten Plättchens im Ausgangs- bzw. Endzustand. Da das entstehende γ -MnOOH fast vollkommen orientiert ist, entsteht ein ausgesprochenes Fasertexturdiagramm, das mit einer Einkristallelektronenbeugung (reziproke Gitterzone a^*c^*) verwechselt werden könnte, wenn nicht die Verletzung der Auslöschungsgesetze für die Manganit-typ-Raumgruppe auf den wahren Sachverhalt hinwies.

Das Fortschreiten der Reaktion äussert sich in der Elektronenbeugung darin, dass die Streifen («streaks») zwischen den Reflexen des $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ schwächer werden. Zugleich tauchen neue, schwache Reflexe auf diesen Streifen auf, welche den reziproken Abstand in dieser Richtung halbieren. Die starken Reflexe des anfänglichen Beugungsdiagramms und die neuen Reflexe wandern mit fortschreitender Reaktion an die Stelle der γ - $MnOOH$ -Reflexe. Der im ursprünglichen Diagramm mit $2\bar{1}.0$ bzw. $2\bar{1}.0$ bezeichnete Reflex wird auffällig intensiv (es handelt sich um den 004- bzw. 00 $\bar{4}$ -

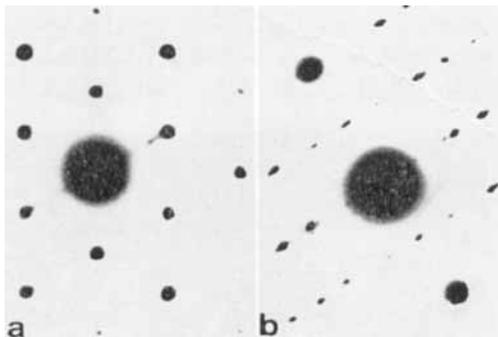


Fig. 7. Feinbereichs-Elektronenbeugung eines ausgeblendetes Plättchens vor (links) bzw. nach der Reaktion (rechts) mit Zimtalkohol

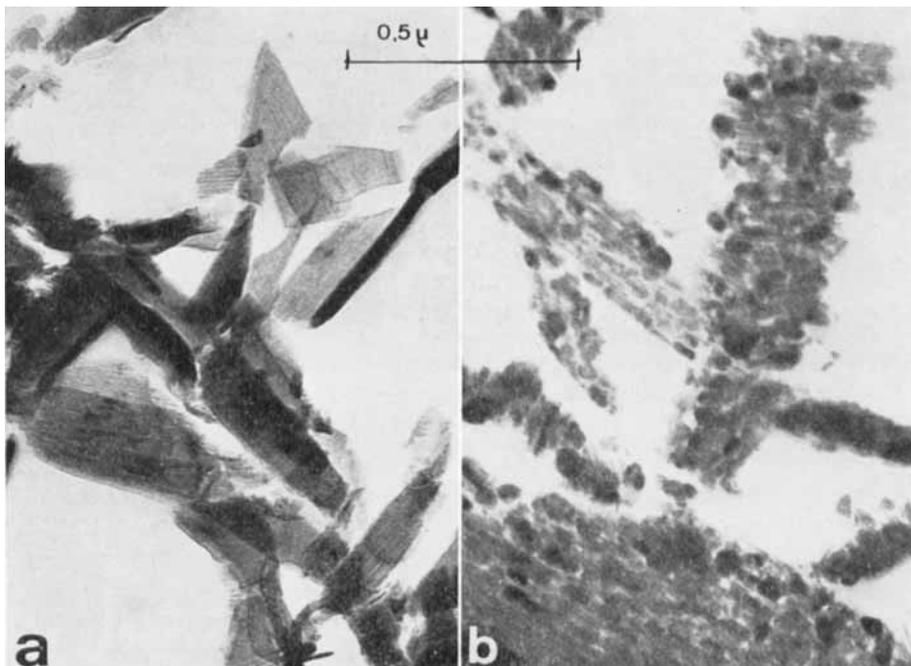


Fig. 8. $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ -Plättchen als Ultramikrotomschnitt (links), und die daraus entstandenen Aggregate aus grobteiligem Mn_3O_4 und feinteiligem γ - $MnOOH$ (rechts)
Vergrößerung 60 000fach

Reflex des γ -MnOOH), und zum Abschluss der Reaktion verschwinden die reziproken Gitterstreifen vollständig. Der intensive 004-Reflex deutet auf sehr lange Manganit-Nadelchen schon in der Entstehungsphase.

Bei höheren Temperaturen tritt, wie schon erwähnt, neben dem γ -MnOOH auch Mn_3O_4 auf. Dieses ist ungefähr kugelig ausgebildet, wie Ultramikrotomschnitte zeigen (Fig. 8). Die Kristallite des Mn_3O_4 entstehen anscheinend sehr rasch und sind vergleichsweise gross; daher die scharfen Röntgen-Reflexe. Ihre Grössenverteilung scheint ziemlich eng zu sein. Es sei zur Figur 8 daran erinnert, dass vollkommen gleiche Kugeln im Dünnschnitt Scheiben verschiedener Durchmesser ergeben, so wie ein und dieselbe Tomate beim Schneiden höchst unterschiedlich grosse Scheiben liefert.

Die Feinbereichs-Elektronenbeugung eines sehr engen Ausschnitts eines zu Mn_3O_4 reduzierten Plättchens (Fig. 9) zeigt eine recht ausgeprägte Orientierung der wenigen hierbei erfassten Mn_3O_4 -Kristallite. Die von einem ganzen, umgewandelten Plättchen erzeugte Ringbeugung (Fig. 10), die in bezug auf den erfassten Teil des Kristalls mit Fig. 7 verglichen werden kann, belegt dagegen, dass die Orientierung auf kleine Bezirke beschränkt ist.



Fig. 9. Feinbereichs-Elektronenbeugung eines sehr engen ausgeblendeten Ausschnitts eines zu Mn_3O_4 reduzierten Manganan(III)-manganat(IV)-Plättchens

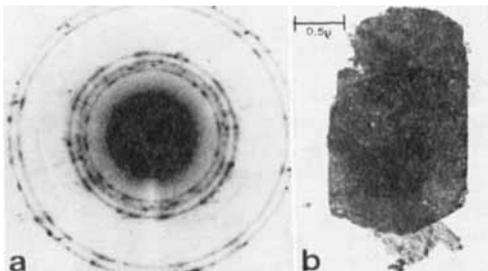


Fig. 10. Wie Fig. 9, aber Beugung am ganzen ursprünglichen Plättchen

4. Diskussion. – 4.1. *Gitterbeziehungen.* Eine Festkörperreaktion mit so ausgeprägter Topotaxie, wie sie Fig. 5 zeigt, muss durch gemeinsame Gitterbestandteile im Ausgangs- und Endprodukt gelenkt sein. In Figur 11 sind die Gitterelemente des $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ (soweit bekannt) und das Gitter des γ -MnOOH nebeneinander angeordnet, und zwar in der Darstellung der Koordinationsoktaeder um das Mn^{4+} - bzw. Mn^{3+} -Ion.

Aus dieser Figur und der Tabelle 2 ist ersichtlich, welche Gitterbestandteile bei der Reaktion bewahrt werden, und wo der Passfehler («misfit») der zwei Gitter zu gross ist. Figur 11 veranschaulicht ferner, wie die γ -MnOOH-Nadeln in bezug auf das ursprüngliche $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ -Plättchen liegen.

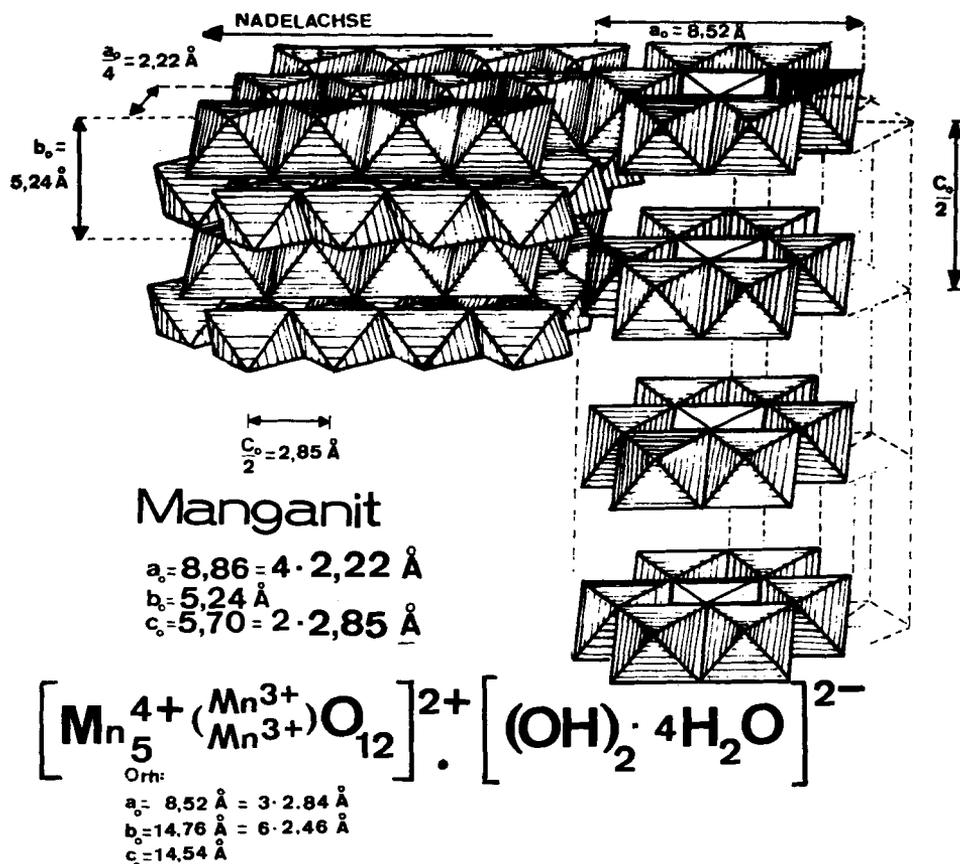


Fig. 11. Schematische Darstellung des vermutlichen $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -Gitters (rechts) und des Manganittyps (links)

Ober- und unterhalb der nichtschraffierten Oktaeder befinden sich wahrscheinlich die Mn^{3+} -Ionen

Die Nadelachse des γ - MnOOH ist somit im $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bereits vorhanden, während in den beiden andern Raumdimensionen schlechte oder gar keine Übereinstimmung besteht. Dies stimmt mit der Morphologie insofern überein, als die γ - MnOOH -Nadeln äusserst dünn und schmal, aber sehr lang sind. Ein Kristallwachstum wurde beim γ - MnOOH nicht beobachtet.

Bei etwas höheren Temperaturen, z. B. 75° , geht die Reduktion über Mn^{3+} hinaus bis zu Mn^{2+} . Dieses wird anscheinend sofort von Mn^{3+} unter Bildung des Mn_3O_4 -Gitters abgefangen, sodass ein grosser Teil des Mn^{3+} unter den gegebenen Bindungen nicht weiterreduziert werden kann.

Zur Vervollständigung der Darstellung der Gitterbeziehungen sind in Figur 12 die Elektronenbeugungen von Ausgangs- und Endprodukt in idealisierter Form zusammengestellt, sodass sie direkt mit Figur 11 verglichen werden können.

4.2. *Reaktionsmechanismus.* Es wurde oben darauf hingewiesen, dass Mn_3O_4 trotz grösseren Gitterumlagerungen schnelleres Kristallitwachstum als γ - MnOOH aufweist.

Tabelle 2. Dimensionen in der Elementarzelle von $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ und γ -MnOOH

Geometrisches Element	$Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O^a)$	γ -MnOOH	Bemerkung	
Oktaederkante in der Plättchenebene bzw. Nadelachse	2,84 Å	$c/2 = 2,85$ Å	miteinander praktisch identisch	
Distanz von einer Oktaederkette zur nächsten	innerhalb der Plättchenebene senkrecht zur Nadelachse (a – Richtung) des γ -MnOOH	2,46 Å	$a/4 = 2,22$ Å	Passfehler – 10%
	senkrecht zur Plättchenebene, im γ -MnOOH von einer Oktaederkette zur nächsten ober- oder unterhalb	7,27 Å	$b = 5,24$ Å	keine Beziehung

a) Die hexagonale Zelle mit $a = 2,84$ Å und $c = 7,27$ Å kann hier verwendet werden; möglicherweise ist die wahre Symmetrie aber wie beim $Na_4Mn_{14}O_{27} \cdot 9H_2O$ niedriger.

Zwecks Deutung dieses Umstands im Hinblick auf mögliche Reaktionsschritte vergleichen wir diese nachstehend mit bekannten Daten der verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans.

Zunächst darf zweifellos angenommen werden, dass der Schritt vom Mn^{4+} zum Mn^{3+} beträchtliche Teile der ursprünglichen Oktaederschichten intakt lässt. Dabei erleidet allerdings jedes einzelne Oktaeder eine merkliche Dehnung längs der Tetragyre, wie wir das an Hand einer anderen Festkörperreaktion zeigen konnten [9]. Die Mn^{3+} -Ionen des $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$, die vermutlich – wie die Zn^{2+} -Ionen im Chalkophanittyp – ober- und unterhalb der Mn^{4+} -Hauptschichten angeordnet sind, brauchen mithin keine grosse Entfernung zur Bildung der γ -MnOOH-Oktaederketten zurückzulegen. Dies steht im Einklang mit der bekannten Abneigung des Mn^{3+} -Ions, die Koordination zu wechseln, wie dies z. B. der Eintritt in einen geeigneten Komplex und der Transport zum Keim einer neuen Kristallart erforderlich machen würden. Mit anderen Worten, die Mn^{3+} -Ionen verlassen das Gitter überhaupt nicht, sondern treten bloss in die nächstliegende Oktaeder-Leerstelle der Hauptschicht ein. Eine Keimbildung ist für diesen Reaktionsschritt also gar nicht notwendig; er ist topotaktisch im strengsten Sinn des Wortes [9]. Zu dieser Deutung passt unsere Beobachtung, dass bei γ -MnOOH kein Kristallitwachstum auftritt.

Der Schritt zum Mn^{2+} ist, wie gezeigt, mit weitreichenden Gitterbewegungen gekoppelt, und wir haben dabei rasches Wachstum des Kristallits der neuen Phase beobachtet. Dies führt uns zur Beobachtung von *Eigen* [10], wonach das Mn^{2+} -Ion (anders als das Mn^{3+} -Ion) beträchtlich leichter bzw. rascher aus einem Koordinationspolyeder in ein anderes wechseln kann. Ein Eintritt des Mn^{2+} z. B. in einen Hexaquo-komplex (oder einen andern geeigneten Komplex) an der Kristalloberfläche, in Spalten, Poren usw. würde dem Mn^{2+} -Ion gestatten, viel grössere Distanzen als das Mn^{3+} -Ion zurückzulegen.

Andererseits kann das Mn^{2+} -Ion eine solche Koordination ebenso rasch wieder verlassen, um in einem weiteren Reaktionsschritt in ein drittes Koordinationspolyeder

die Verzerrung als Superposition der einzelnen Koordinationspolyder ohne weiteres. Der Effekt ist in der Koordinationschemie als «*Jahn-Teller-Effekt*» bekannt [11]. Für den Reaktionsbeginn gilt mithin ein einphasiger, topotaktischer Mechanismus, für die nachfolgende zweite Stufe ein *zwei*phasiger topotaktischer und schliesslich für die Bildung des Mn_3O_4 ein *zwei*phasiger, unvollkommen topotaktischer Mechanismus.

Dass das Reaktionsprodukt wegen Volumenänderungen porös ist und in diesen Poren bei der Reaktion frei werdendes Wasser wenigstens bei den tieferen Temperaturen enthält, darf man aus Tabelle 3 schliessen.

Tabelle 3. *Volumenänderungen*

	$Mn_7O_{13}, 5H_2O$	Mn_3O_4	γ - $MnOOH$
Molmasse (g)	782,6	228,8	87,9
Röntgenographisch berechnete Dichte g/cm^3	3,72	4,84	4,30
Molvolumen (cm^3)	2,10	4,73	2,04

5. Folgerungen. – 5.1. *Eignung der Manganoxidhydroxide in der organisch-präparativen Chemie.* Die Manganate(IV), deren Gruppe wir nach dem Mineral als Birnessit-Gruppe oder -familie bezeichnet haben [1], reagieren umso heftiger mit Allylalkoholen, je weniger ihr Kristallgitter durch eingebaute Na^+ -Ionen stabilisiert wird. Die beobachteten Grenzfälle sind $Na_4Mn_{14}O_{27}, 9H_2O$ einerseits und vorentwässertes Mangan(III)-manganat(IV) andererseits; das zweite reagiert schon bei Zimmertemperatur und beschädigt möglicherweise die organische Molekel. Die äusserst feinteilige, aus MnO_4 -Lösung gefällte, fehlgeordnete, früher auch als « δ - MnO_2 » bezeichnete Varietät des ersten scheint besonders gut geeignet zu sein, falls das Produkt nach *Goldman* [4] durch azeotrope Destillation entwässert wird, ohne einzutrocknen und zusammenzubacken.

Wir haben zur Bestätigung sowohl ein von *I.M. Goldman* freundlicherweise zur Verfügung gestellte als auch ein nach [4] nachgearbeitetes Produkt¹⁾ untersucht. Beide erwiesen sich röntgenographisch wie erwartet als eine Manganat(IV)-Varietät von sehr geringer Kristallitgrösse und Gitterordnung. Als geringfügige Nebenbestandteile wurden im *Röntgen*-Diagramm Mn_3O_4 und im elektronenmikroskopischen Bild dünne, nadelige Gebilde (wahrscheinlich γ - $MnOOH$) beobachtet, was für die Wirksamkeit des Präparats ohne Belang sein dürfte. Damit scheint uns die Einordnung dieser in der Literatur oft zitierten Manganoxidhydroxide [3] endgültig geklärt zu sein, nachdem noch *Goldman* ihre Struktur als «ein Rätsel» (enigma) bezeichnet hatte [4].

5.2. *Zur Paragenese der Manganit-Lagerstätten.* Pyrolusit (β - MnO_2) tritt meist pseudomorph nach Manganit (γ - $MnOOH$) auf. Dieser schon länger bekannte Übergang wurde unter anderem von uns näher untersucht [9]. Die hier berichteten Ergebnissen legen unseres Erachtens folgende Erklärung der Entstehung von Lagerstätten hochorientierter Manganite nahe: Diese Manganite sind offenbar das Reduktionsprodukt von Birnessit, dessen Zusammensetzung sich derjenigen des

¹⁾ Wir danken Herrn *K. Binggeli*, Institut für organische Chemie der Universität Bern, für die Durchführung der Präparation.

$Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ bzw. einer Na-ärmeren Varietät (etwa $NaH_3Mn_{14}O_{27} \cdot 9H_2O$) mehr oder weniger annähert.

Birnessit seinerseits dürfte in der Natur das Folgeprodukt von Buserit²⁾ sein, welches bei der Oxydation Mn^{2+} -haltiger Wässer ausfällt und zu Birnessit entwässert wird. Der plättchenförmig ausgebildete Buserit bildet bei der Sedimentation naturgemäss geschichtete, d.h. orientierte Ablagerungen. Diese Orientierung bleibt beim Übergang zum Birnessit und weiter zum Manganit und Pyrolusit erhalten.

Wir untersuchen zur Zeit natürlichen und synthetischen Buserit, der ebenso wie der Birnessit eine ganze Familie von Varietäten ähnlicher Zusammensetzung umfasst und dabei die verschiedensten Kationen ins Gitter aufnehmen kann. Über die Ergebnisse und insbesondere über das Verhältnis von Buserit zum Mineral «Todorokit» soll an anderer Stelle berichtet werden.

Die Autoren danken FrI. Hug, FrI. Ettinger und Herrn Fahrver für wichtige Beiträge und dem Schweizerischen Nationalfonds für finanzielle Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Giovanoli, *Chimia* 23, 470 (1969); R. Giovanoli & E. Stähli, *ibid.* 24., 49 (1970).
- [2] a) R. Giovanoli, E. Stähli & W. Feitknecht, *Chimia* 23, 264 (1969); b) *idem.* *Helv.* 53, 209, 453 (1970).
- [3] L. F. Fieser & M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, p. 637, Bibliographic daselbst. Wiley, New York 1967.
- [4] I. M. Goldman, *J. org. Chemistry* 34, 1979 (1969).
- [5] Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Auflage, Bd. 7/1, p. 139 & 177, Thieme, Stuttgart 1954.
- [6] R. Allemann, *Chimia* 24, 99 (1970).
- [7] O. Glemser, G. Gattow & H. Meisiek, *Z. anorg. allg. Chem.* 309, 1 (1961).
- [8] R. Giovanoli & F. Fischer, 7th Int. Conference Electron Microscopy, Ed.: Soc. Franc. de Microsc. électronique, Vol. II, p. 415, Grenoble 1970.
- [9] R. Giovanoli & U. Leuenberger, *Helv.* 52, 2333 (1969).
- [10] M. Eigen, *Ber. Bunsenges.* 67, 753 (1963).
- [11] J. D. Dunitz & E. Orgel, *J. physic. Chemistry Solids* 3, 20, 318 (1957).
- [12] A. Grütter & W. Buser, *Chimia* 11, 132 (1952); W. Buser, P. Graf & W. Feitknecht, *Helv.* 37, 2322 (1954); W. Buser & P. Graf, *Helv.* 38, 810, 830 (1955); W. Buser & A. Grütter, *Schweiz. min.-petr. Mitteil.* 36, 49 (1956).

²⁾ Von der International Mineralogical Association angenommener Vorschlag (1970) für die von W. Buser erstmals in Manganknollen des Moeres gefundene und synthetisierte, seinerzeit als «10 Å-Manganit» bezeichnete Kristallart [12]. – Publikation über Buserit in Vorbereitung.