

Oxide und Oxidhydroxide des drei- und vierwertigen Mangans*

Von R. GIOVANOLI und E. STÄHLI

Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

Abstract

The cryptocrystalline manganese oxides and oxidehydroxides have been investigated by means of focusing X ray cameras, electron microscopy, electron diffraction, thermoanalysis and classical analytical methods. Morphology, structure and reactivity of these products were compared.

The authors find that only two true MnO_2 modifications (mineral species) exist, namely, ramsdellite (no greek sign attributed), and pyrolusite (= polianite, $\beta\text{-MnO}_2$).

All other products do not have the analytical composition $\text{MnO}_{2,000}$, or they are varieties of the two modifications mentioned to which they can be attributed by means of MoK_α radiation patterns. A common series is known as the mineral nsutite ($\gamma\text{-MnO}_2$) which forms large deposits e.g. in Nsuta (Ghana).

Another group, known hitherto as " $\delta\text{-MnO}_2$ " or birnessite may be attributed to a layer structure hydroxide of the analytical composition $\text{Mn}_2\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ which differs distinctly from the mentioned true MnO_2 modifications. Disperse varieties approach the composition $\text{MnO}_{\approx 2}$ and may, incidentally, appear amorphous though they are not.

A third group may be distinguished from the second in that Na^+ ions are lattice constituents and cause a distortion of the basically hexagonal densest oxygen packing to at least orthorhombic structure. Disperse varieties may look similar to those of the second group, in terms of powder patterns, but are by far more stable towards, e.g., organic reducing agents, or thermal decomposition, or when subject to a vacuum.

1 Einleitung

Verbindungen, deren analytische Zusammensetzung auf eine Annäherungsformel MnO_2 hinausläuft, werden technologisch als «Braunsteine» zusammengefaßt, welcher Terminus unseres Wissens allerdings nur in der deutschen Sprache existiert. Wir werden nachstehend das Wort «Braunsteine» tunlichst umgehen und uns zunächst mit einer grob skizzierten Übersicht der Oxide und Oxidhydroxide des Mangans und verwandter, komplizierter Verbindungen im Sinne der KLOCKMANNschen Terminologie befassen. Im mineralogischen Schrifttum scheint sich die KLOCKMANNsche Terminologie durchzusetzen, wie sie z.B. von H.STRUNZ^{1,2} und weitgehend auch von A.G.BETECHTIN³ und I.KOSTOV⁴ gebraucht wird.

* Gekürzte Fassung der Habilitationsschrift (Universität Bern) des erstgenannten Autors (R.G.).

¹ H.STRUNZ, *Mineralogische Tabellen*, Leipzig 1966.

² P.RAMDOHR und H.STRUNZ, *Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie*, Enke, Stuttgart 1967.

³ A.G.BETECHTIN, *Mineralogia*, Moskau 1950, deutsch: A.G.BETECHTIN, *Lehrbuch der speziellen Mineralogie*, 3. Auflage, Leipzig 1964.

⁴ I.KOSTOV, *Mineralogia*, Sofia 1957, englisch: I.KOSTOV, *Mineralogy*, Edinburgh 1968.

Dieser Terminologie folgend, kann man für die «Braunsteine» etwa nachstehende Abgrenzungen treffen:

1. Die thermodynamisch stabile Phase der Zusammensetzung MnO_2 ist der Polianit (= Pyrolusit), der als primäre Bildung in sichtbaren Kristallen auftritt und ebenso synthetisierbar ist. Diese Kristallart wird allgemein als $\beta\text{-MnO}_2$ bezeichnet und besitzt den Rutiltyp.
2. Eine weitere, jedoch metastabile Kristallart derselben Zusammensetzung ist der Ramsdellit, der als Mineral sehr selten und dessen Synthese umstritten ist^{5,6,7,8,9}. Dieser Kristallart ist kein griechischer Buchstabe zugeordnet worden. – Sie besitzt den Diasportyp.
3. Alle übrigen Verbindungen besitzen nicht die Zusammensetzung $\text{MnO}_{2,000}$ und werden tunlichst als «Manganomelane» zusammengefaßt.
4. Die Manganomelane und ihre entsprechenden synthetischen Analoga können außer Mangan, Sauerstoff, Wasserstoff noch weitere Bestandteile enthalten.

Die Erscheinungsform der Minerale in dieser Gruppe hat mit derjenigen der synthetischen Produkte gemeinsam, daß sie weder morphologisch und kristalloptisch noch nach ihrem Elementenbestand, noch auf Grund ihres Röntgenpulverdiagramms allein hinreichend erfassbar ist. Ihr Aussehen kann braun bis schwarz sein, feinpulvrig oder lehmartig, dendritisch oder traubig-nierig. Die Produkte sind nicht selten scheinbar röntgenamorph.

2 Aus der Strukturchemie des drei- und vierwertigen Manganions

Der Ramsdellit, im Diasportyp kristallisierend, weist gegenüber dem Diasportyp eine Besonderheit auf, da er keine Wasserstoffbrücken enthält; die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung über eine H-Brücke ist im Diaspor 2,65 Å lang, im Ramsdellit dagegen mit 3,34 Å signifikant länger. – Der Ramsdellit bzw. der Diasportyp kann übrigens, so gut wie der Rutiltyp, als einigermaßen ideale

⁵ H.BODE und A.SCHMIER, *Naturwiss.* 49 (1962) 465.

⁶ C.KLINGSBERG und R.ROY, *Amer. Mineral.* 44 (1959) 819.

⁷ L.S.DENT GLASSER und I.B.SMITH, *Min. Mag.* 35 (1965) 327.

⁸ J.LIMA-DE-FARIA und A.LOPES-VIEIRA, *Min. Mag.* 33 (1964) 1024.

⁹ L.S.DENT GLASSER und I.B.SMITH, *Amer. Mineral.* 1968.

hexagonale dichteste Packung von O^{2-} -Ionen betrachtet werden, deren Oktaederlücken zur Hälfte mit Me^{4+} -Ionen besetzt sind. Die Belegung der Oktaederlücken liegt hier in einer Anordnung vor, welche alternierende und über Ecken miteinander verknüpfte Oktaeder-Doppelketten ergibt.

Im selben Gittertyp kristallisiert das seltene Mineral Groutit, das wir nachstehend jeweils als α - $MnOOH$ bezeichnen^{10,11*}. Hier liegt das Mangan als *dreiwertiges Ion* vor, welches in allen seinen Verbindungen eine an sich oktaedrische Umgebung *beträchtlich* deformiert. So ist auch im Groutit das Koordinationsoktaeder ziemlich stark gestreckt. Ähnliche Verhältnisse treffen wir im Manganit γ - $MnOOH$ ^{14,15} und im α - Mn_2O_3 ¹⁶ an, und besonders augenfällig ist diese Erscheinung schließlich im Hausmannit Mn_3O_4 ¹⁷.

Hausmannit gehört in die Gruppe der Spinelle und läßt kubische Symmetrie erwarten. Aus dem Elementenbestand kann die Verbindung sowohl als 2,4- als auch als 2,3-Spinell formuliert werden; doch hat sich inzwischen weitgehend die zweite Alternative eingebürgert (vgl. z.B. COTTON und WILKINSON¹⁸ oder PHILLIPS und WILLIAMS¹⁹; REMY²⁰ verwendet noch die alte Formulierung). Da nun in diesem Gitter jedes einzelne Mn^{3+} -Ion seine an sich oktaedrische Umgebung tetragonal deformiert, resultiert als Superposition daraus eine pseudokubische, tetragonale Verzerrung des Spinells Hausmannit. Diese als Jahn-Teller-Effekt bezeichnete Erscheinung läßt sich auf die d^4 -Elektronenkonfiguration des Mn^{3+} -Ions zurückführen und kann in Zweifelsfällen und unter gewissen Umständen als Nachweis für das Mn^{3+} -Ion neben gleichzeitig anwesendem vierwertigem Mangan herangezogen werden.

Die Verbindung $MnOOH$ tritt sowohl in der Natur als auch bei Syntheseversuchen fast immer als Manganit (γ - $MnOOH$) auf. Dieser kristallisiert – wohl wegen eben der besonderen strukturellen Verhältnisse des Mn^{3+} – in

einem sonst nirgends angetroffenen, eigenen Strukturtyp^{14,15}, den man als erheblich deformierte Abwandlung des Rutiltyps bezeichnen darf.

3 Problemstellung

Die Strukturen des Ramsdellits, des Pyrolusits β - MnO_2 , des Groutits α - $MnOOH$ und des Manganits γ - $MnOOH$ sind an Einkristallen vollständig aufgeklärt worden. Dasselbe gilt für die komplizierteren Kristallarten Chalkophanit $ZnMn_3O_7 \cdot 3 H_2O$ ²¹, Lithiophorit $(Al, Li) MnO_2(OH)_2$ ²² und Kryptomelan $K_2Mn_8O_{16}$ ²³ sowie für eine Reihe mit dem Kryptomelan isotypen Minerale (siehe hierzu STRUNZ¹), welche man der in der Einleitung genannten Gruppe der «Manganomelane» zu rechnen kann.

In der Natur wie in Synthesenversuchen tritt nun aber eine überaus verwirrlche Vielfalt weiterer mehr oder weniger ähnlich erscheinender Verbindungen auf. Der technologische Oberbegriff «Braunsteine» hat daher nur sehr begrenzten Aussagewert. Nun hat die der Bruttoformel MnO_2 oft nahe kommende Zusammensetzung vieler Produkte Anlaß dazu gegeben, eine Vielzahl von MnO_2 -Modifikationen aufzuzählen, so beispielsweise bei O.GLEMSER und Mitarbeiter²⁴.

In der vorliegenden Arbeit soll geprüft werden, inwieweit sich die vielen Modifikationen auf bloße Varietäten ein und desselben Strukturtyps oder allenfalls mehrerer Strukturtypen zurückführen lassen. Da von sämtlichen zu untersuchenden Verbindungen Einkristalle nicht zugänglich sind, muß über den Umweg chemischer Umsetzungen – tunlichst topochemischer oder topotaktischer Art – und unter Heranziehen von Elektronenmikroskopie, Elektronenbeugung, Röntgenpulvermethoden und Thermoanalyse vorgegangen werden.

4 Manganate(IV) mit Schichtengitter (« δ - MnO_2 »)

4.1 Allgemeines

Die eine der Hauptgruppen der synthetischen Manganoxide läßt sich auf ein *Schichtengitter* zurückführen, die andere auf *Kettengitter*. Die erstgenannte Verbindungsgruppe wurde in der Literatur teils als δ - MnO_2 , teils als Mangan(II)manganat(IV), auch als Manganomanganit oder kurz Manganit bezeichnet.

Ohne auf die Vorgeschichte dieser Verbindungsgruppe in allen Einzelheiten einzugehen, wollen wir hier H.F. McMURDIE²⁵ nennen, auf den die Bezeichnung δ - MnO_2

* Wir verlassen damit, wie schon in¹², die Bezeichnungsweise von FEITKNECHT und MARTI¹³; das dort mit «a» bezeichnete $MnOOH$ ist also eine von Groutit verschiedene Kristallart. – α - $MnOOH$ (Groutit) erhält auf diese Weise denselben griechischen Buchstaben wie die isotypen Verbindungen des Eisens, Aluminiums und Galliums.

¹⁰ R.L. COLLIN und W.N. LIPSCOMB, *Acta Crystallogr.* 2 (1949) 104.

¹¹ L.S. DENT GLASSER und L. INGRAM, *Acta Crystallogr. B* 24 (1968) 1233.

¹² K. BERNHARD, Lizentiatsarbeit, Bern 1967.

R. GIOVANOLI, K. BERNHARD und W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 355.

¹³ W. MARTI, Dissertation, Bern 1944.

W. FEITKNECHT und W. MARTI, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 129, 149.

¹⁴ M.J. GARRIDO, *Bull. Soc. Franç. Minéral.* 58 (1935) 225.

¹⁵ M.J. BUERGER, *Z. Kristallogr.* 95 (1936) 163.

¹⁶ R. NORRESTAM, *Acta Chem. Scand.* 21 (1967) 2871.

¹⁷ J.B. GOODENOUGH und A.L. LOEB, *Physic. Rev.* 98 (1955) 391.

¹⁸ F.A. COTTON und G. WILKINSON, *Advanced Inorganic Chemistry*, New York 1962, S. 697.

¹⁹ C.S.G. PHILLIPS und R.J.P. WILLIAMS, *Inorganic Chemistry*, Oxford 1965, Band II, S. 197.

²⁰ H. REMY, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 9. Auflage, Leipzig 1959, Band II, S. 254 (vgl. hierzu ferner: J.D. DUNITZ und L. E. ORGEL, *J. Physic. Chem. Solids* 3 [1957] 20, 318).

²¹ A.D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* 8 (1955) 165.

²² ders., *l.c.* 5 (1952) 676.

²³ A. BYSTRÖM und A.M. BYSTRÖM, *Acta Crystallogr.* 3 (1950) 146. dies., *l.c.* 4 (1951) 469. A.McL. MATHIESON und A.D. WADSLEY, *Amer. Mineral.* 35 (1950) 99.

²⁴ O. GLEMSER, G. GATTOW und H. MEISIEK, *Z. anorg. allg. Chem.* 309 (1961) 1. G. GATTOW und O. GLEMSER, *l.c.* 309 (1961) 18, 121.

²⁵ H.F. McMURDIE, *Trans. Electrochem. Soc.* 86 (1944) 313. H.F. McMURDIE und E. GOLOVATO, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 41 (1948) 589.

zurückgeht und der eine bestimmte Varietät hievon in Kanada entdeckte, während wenig später W. BUSER und A. GRÜTTER andere Varietäten in Manganknollen der Tiefsee²⁶ und L. H. P. JONES und A. A. MILNE eine weitere Varietät in Schottland auffanden²⁷. Wir haben während der Niederschrift dieser Arbeit u. a. auf einer glas-kopffartigen Goethitstufe* ebenfalls Varietäten aus eben dieser Gruppe angetroffen.

W. FEITKNECHT und W. MARTI betrachteten das δ -MnO₂ bzw. das Mangan(II)manganat(IV) als aus einer Wechselstruktur aus geordneten Schichten oktaedrisch koordinierten 4-wertigen Mangans und ungeordneten Zwischenschichten aus Mn(OH)₂ und H₂O bestehend¹³. W. F. COLE, A. D. WADSLEY und A. WALKLEY²⁸ übernahmen im wesentlichen diese Deutung, während andere, hier nicht alle namentlich anzuführenden Autoren weitere Deutungsversuche unternahmen (vgl. ²⁴). O. GLEMSER²⁴ entschied sich für keine dieser Hypothesen.

Inzwischen hatten P. BRUNNER und W. FEITKNECHT²⁹ eine Verbindung Mn₅O₈ synthetisiert, deren Struktur H. R. OSWALD und M. WAMPETICH³⁰ unlängst beschrieben haben.

Da mithin außer dem Chalkophanit und dem Lithiophorit eine weitere von vierwertigem Mangan dominierte Kristallart eine durch Einkristall-Strukturaufklärung gesicherte Schichtstruktur zeigt, kann dieses Bauprinzip in der in diesem Kapitel zu beschreibenden Verbindungsgruppe kaum mehr als Ausnahme gelten.

4.2 Natriummangan (II,III)manganat (IV)

Wir konnten die von O. GLEMSER²⁴ in Frage gestellten Vorarbeiten²⁶ voll bestätigen³¹. Wir erhielten, wie schon MARTI¹³, bei der raschen Oxydation einer frisch hergestellten Mn(OH)₂-Suspension in alkalischem Milieu unter ganz bestimmten Bedingungen nach dem Trocknen eine definierte Kristallart der analytischen Zusammensetzung Na₄Mn₁₄O₂₇ · 9 H₂O. Auf Grund des Analysenbefundes muß es sich um ein Natriummangan (II, III)manganat (IV) handeln; der Vergleich mit früheren Autoren ergibt, daß diese Phase der früher als «7-Å-

Manganit» bezeichneten entspricht und im übrigen den verhältnismäßig gut kristallinen «Idealtyp» der ganzen Gruppe der « δ -MnO₂» darstellt.

Die Kristallart Na₄Mn₁₄O₂₇ · 9 H₂O bildet längliche Plättchen, die in der elektronenmikroskopischen Durchlichtaufnahme gerieft erscheinen, bei der Wiedergabe als Kohleüllabdruck jedoch eine glatte Oberfläche aufweisen.

Das Guinier-Röntgendiagramm dieser Kristallart kann mit folgender Zelle orthorhombisch indiziert werden:

$$\begin{aligned} a &= 8,54 \text{ Å} \\ b &= 15,39 \text{ Å} & \text{Dichte, berechnet: } 3,88 \text{ g/cm}^3 \\ c &= 14,26 \text{ Å} & \text{Dichte, gemessen: } 3,56 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Die genauere Prüfung zahlreicher Feinbereichselektronenbeugungen dieser Kristallart ergibt übrigens, daß die orthorhombische Überzelle in der (a,b)-Zone anhand der nicht selten auftretenden Überstruktureflexe verifiziert werden kann.

Im Gegensatz zu der weiter unten zu besprechenden Kristallart Mn₇O₁₃ · 5 H₂O scheint das Gitter des Natriummangan (II, III)manganats (IV) mithin zur Hauptsache geordnet zu sein, wenngleich auch hier keineswegs von einer vollkristallinen Substanz gesprochen werden darf.

Der wichtigste Unterschied dieser Verbindung gegenüber dem Mn₇O₁₃ · 5 H₂O sind die ins Gitter eingebauten Natriumionen, von dem zum Teil nur 2-wertigen Mangan abgesehen. Wir sind der Meinung, daß dieses Natrium für die Deformation des pseudohexagonalen Gitters einerseits und für die verhältnismäßig große, später genauer zu betrachtende Stabilität der Verbindung andererseits verantwortlich ist. Da es sich bei diesem Natrium somit um einen essentiellen Bestandteil der Elementarzelle handelt und nicht etwa nur um adsorbierte Fremdkationen oder leicht austauschbare, zeolithisch gebundene Bestandteile, muß die Bezeichnung δ -MnO₂ für diese Verbindung und alle ihre schlechter kristallinen Varietäten fallengelassen werden.

Da von der Verbindung Na₄Mn₁₄O₂₇ · 9 H₂O keine Einkristalle erhalten werden konnten, war eine vollständige Strukturaufklärung nicht möglich. Immerhin kann die ursprünglich von W. FEITKNECHT und W. MARTI¹³ vorgeschlagene Struktur auf Grund unserer Unterlagen³¹ in ihren wesentlichen Grundzügen bestätigt und darüber hinaus verfeinert werden. Im Hinblick auf die enge genetische Verwandtschaft zum Chalkophanit und Lithiophorit ebenso wie auf die Strukturverwandtschaft mit diesen Kristallarten sowie mit Mn₅O₈ und Cd₂Mn₃O₈ kommt dem Vorschlag von E. STÄHLI³¹ ein hoher Wahrscheinlichkeitsgehalt zu.

Projiziert man die von E. STÄHLI vorgeschlagene Struktur längs der c-Achse, so erhält man die Abb. 1, welche der Einfachheit halber in einer unverzerrt hexagonalen Metrik gezeichnet wurde.

Aus Abb. 1 geht der Zusammenhang zwischen hexagonaler Subzelle und orthorhombischer Überzelle hervor. Sicherlich unzutreffend sind jedoch beide dargestellten

* Für die Überlassung dieser Leihgaben aus dem Naturhistorischen Museum Bern sind wir Herrn Dr. H. A. STALDER zu Dank verpflichtet.

²⁶ A. GRÜTTER, Dissertation, Bern 1957. P. GRAF, Dissertation, Bern 1954. W. BUSER, P. GRAF und W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 2322. W. BUSER und P. GRAF, *l.c.* 38 (1955) 810. W. BUSER und A. GRÜTTER, *Schweiz. mineralog.-petrogr. Mit.* 36 (1956) 49. A. GRÜTTER und W. BUSER, *Chimia* 11 (1952) 132.

²⁷ L. H. P. JONES und A. A. MILNE, *Min. Mag.* 31 (1956) 283.

²⁸ W. F. COLE, A. D. WADSLEY und A. WALKLEY, *Trans. Faraday Soc.* 92 (1947) 133. A. D. WADSLEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 1781. A. D. WADSLEY und A. WALKLEY, *Res. Pure Appl. Chem.* 1 (1951) 203.

²⁹ P. BRUNNER, Dissertation, Bern 1962.

³⁰ H. R. OSWALD, W. FEITKNECHT und M. J. WAMPETICH, *Nature* 207 (1965) 72. H. R. OSWALD und M. J. WAMPETICH, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2023.

³¹ E. STÄHLI, Dissertation, Bern 1968. R. GIOVANNOLI, E. STÄHLI und W. FEITKNECHT, *Chimia* 23 (1969) 264 und *Helv. Chim. Acta* 53 (1970), im Druck.

Varianten für die Lage der unbesetzten Hauptstichtoktaeder. In 4.4 wird eingehender darauf eingegangen, daß die selektiven Reflexverbreiterungen bzw. die Fehlordnungsphänomene in der Elektronenbeugung eine vollständige Ordnung in dem in Abb. 1 dargestellten Sinn ausschließen.

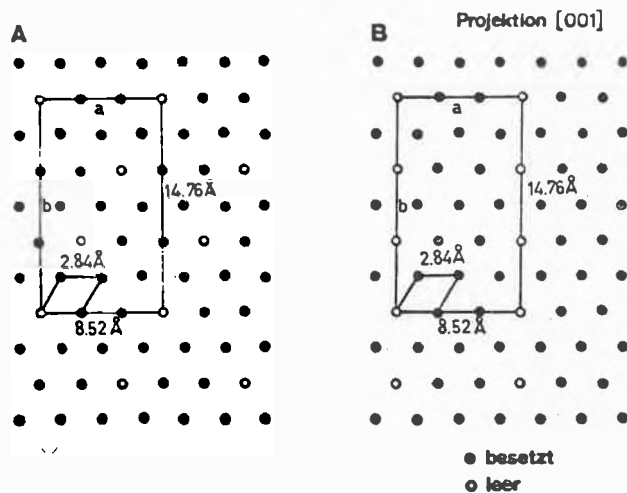


Abb. 1. Projektion längs der c -Achse von $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; zwei geordnete Verteilungen der unbesetzten Oktaeder der Hauptschicht sind gezeigt

4.3 Mangan(III)manganat(IV)

Seit W. FEITKNECHT und W. MARTI¹³ ist bekannt, daß Natriummangan(II,III)manganat(IV) in heißer, verdünnter Salpetersäure in $\gamma\text{-MnO}_2$ übergeht, worauf wir noch zurückkommen werden.

Im Laufe solcher Umsetzungen fanden wir nun als Zwischenprodukt eine neue Kristallart, die topotaktisch aus dem Ausgangsprodukt $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ entsteht, mithin von diesem morphologisch nicht zu unterscheiden ist, aber die analytische Zusammensetzung $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aufweist.

Das Röntgendiagramm (Abb. 2) läßt sich mit folgender hexagonaler Elementarzelle indizieren:

$$\begin{array}{ll} a = 2,84 \text{ \AA} & D_{\text{r.}} = 3,72 \text{ g/cm}^3 \\ c = 7,27 \text{ \AA} & D_{\text{gemess.}} = 3,66 \text{ g/cm}^3 \end{array}$$

Wir werden von hier an öfters von einem «formalen Oxydationsgrad» sprechen und meinen damit das Atomverhältnis $\frac{\text{O}}{\text{Mn}}$, welches übrig bleibt nach der Subtraktion aller übrigen Bestandteile. Beispielsweise hat die Verbindung MnOOH , die man formal auch als $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ schreiben kann, nach Subtraktion der Wassermolekel ein O : Mn-Verhältnis von 1,5, was wir mit dem Oxydationsgrad 1,5 vereinfachend angeben.

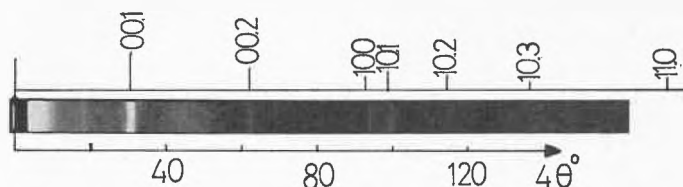


Abb. 2. Guinier-Röntgendiagramm von $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Die Indizierung bezieht sich auf die hexagonale Pseudozelle

Der Oxydationsgrad 2,000 gilt für reine Mangandioxide, der Oxydationsgrad 1,500 für reine Mangan(III)oxidhydroxide. Wo immer gekoppelter Ersatz von $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ und $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ auftritt oder neben 4- auch niedrigerwertiges Mangan in ein Gitter eingebaut ist, ist die Angabe des Oxydationsgrads nützlich.

Die Verbindung $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ weist einen analytisch bestimmten Oxydationsgrad von 1,864 und einen aus der Formel zurückgerechneten Oxydationsgrad von 1,857 auf, was im Rahmen der Analysengenauigkeit befriedigend übereinstimmt und darauf hinweist, daß – wie schon beim Natriummangan(II,III)manganat(IV) – außer 4wertigem Mangan noch niedrigerwertiges Mangan vorhanden sein muß.

Aus der außerordentlich strukturtreuen (im strengsten Wortsinn topotaktischen) Umsetzungsreaktion schließen wir auf eine Strukturverwandtschaft zwischen den beiden Manganaten, was übrigens auch aus den Elektronenbeugungen hervorgeht: Die Elementarzelle des natriumfreien Produkts ist die unverzerrt hexagonale Subzelle des orthorhombischen Ausgangsprodukts.

Aus der Ähnlichkeit der Elektronenbeugungen der beiden Manganate – die eine Beugung ist unverzerrt hexagonal, die andere um wenige % deformiert – folgt, daß man die beiden Verbindungen nur röntgenographisch in befriedigender Weise auseinanderhalten kann, zumal die Überstrukturreflexe der natriumhaltigen Verbindung in der Elektronenbeugung durchaus nicht immer auftreten. Um so stärker fällt in den Elektronenbeugun-

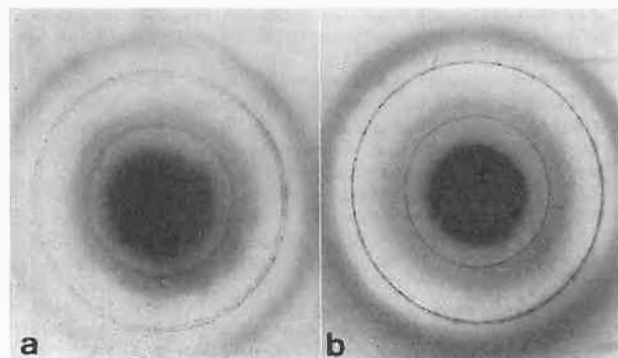


Abb. 3. Ringbeugung von Natriummangan(II,III)manganat(IV) mit Reflexaufspaltung (links) bzw. von Mangan(III)manganat(IV) ohne Reflexaufspaltung (rechts)

gen bei beiden Verbindungen ein Phänomen ins Gewicht, das im nächsten Abschnitt genauer beschrieben wird.

In der Elektronenbeugung können die beiden Kristallarten immerhin unter der Voraussetzung identifiziert werden, daß man nicht einen einzelnen Kristall ausblendet, sondern eine Ringbeugung des ganzen Gesichtsfeldes aufnimmt. Dann ist die Aufspaltung der $hk0$ -Reflexe bei der natriumhaltigen Kristallart nicht zu übersehen (Abb. 3).

4.4 Fehlordnung in Manganaten (IV) mit Schichtgitter

In den bisherigen Kapiteln wurde schon mehrfach darauf hingewiesen, daß die beiden Manganate (IV) mit Schichtgitterstruktur nicht vollkristallin sind.

Vor allem längs der c -Achse, aber auch innerhalb der Plättchenebenen (a, b) liegen Gitterstörungen vor. Diese äußern sich in einer sehr häufig beobachteten Schar paralleler, zum Teil durch das ganze Diagramm von einem Reflex zum nächsten durchlaufender Schwärzungsstreifen (Abb. 4).

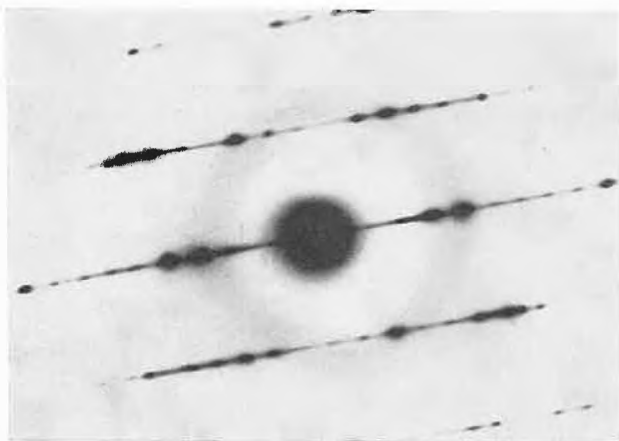


Abb. 4. Feinbereichselektronenbeugung eines einzelnen Plättchens von $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit streaks

Dieses in der Literatur mit dem englischen Terminus «*streaking*» bzw. «*streaks*» bezeichnete und wohlbekannte Phänomen scheint mit der eingangs genannten Riefung der Plättchen direkt zusammenzuhängen. Die Richtungen beider Erscheinungen stehen in der Plättchenzone senkrecht aufeinander.

Wir halten dafür, daß diese Riefung nicht Dickenunterschiede anzeigt, sondern durch Fehlordnungskontrast zustande kommt. Durchgehende reziproke Gitterstäbe solcher Art, die einem sonst ausgeprägten reziproken Gitter überlagert sind, können auf verschiedenartigen Ursachen zurückgehen.

Beispielsweise erzeugen Wechselstrukturen, im Extremfall sogar Phasengemenge mit lamellenartigen, parallelen, etwa 40 bis 100 Å schmalen, nahe verwandten Gefügen senkrecht zur Lamellenrichtung solche streaks. Aber auch eine Fehlordnung der Art, daß Gitterbausteine

um einen konstanten Betrag aus ihrer Ideallage in einer Richtung oder entgegengesetzt zu dieser Richtung herausgerückt sind, erzeugt gleiche Beugungsphänomene senkrecht zu dieser Richtung.

Auch die Zusammenlagerung von Punktfehlern – beispielsweise Vakanzen – längs einer Richtung zu Aggregaten von mehreren Einheitsperioden Ausdehnung in dieser Richtung und nur einer einzigen Elementarperiode Ausdehnung senkrecht dazu führt zu streaks ähnlich den beobachteten. Formal kann in diesem Falle die Punktfehleraggregation als Quasi-Bauelement eines Gitters betrachtet werden, das das Matrix-Gitter überlagert; derjenigen Richtung, in der dieses Quasi-Bauelement eine Ausdehnung von mehreren Elementarperioden der Matrix aufweist, entspricht im reziproken Raum eine kurze Ausdehnung, während der Richtung senkrecht dazu, in der dieses Quasi-Bauelement nur eine Ausdehnung einer einzigen Elementarperiode des Matrixgitters aufweist, eine unendlich große Ausdehnung im reziproken Raum entspricht³².

Schließlich ist noch die Möglichkeit zu erwägen, ob die beobachteten Plättchen am Ende gar nicht Einkristalle sind, sondern vollkommen parallel orientierte, floßartige Aggregationen dünnster Nadeln oder Lamellen. Dieweil die exakte mathematische Untersuchung der oben dargelegten Möglichkeiten ziemlich aufwendig ist³², kann diese letztgenannte Möglichkeit auf experimentellem Wege mittels Ultradünnschnitten näher beleuchtet werden:

Aus den Kristallen des Natrium(II, III)manganats(IV) bzw. des Mangan(III)manganats(IV) lassen sich durch geeignete, in einem späteren Abschnitt zu besprechende Umsetzungen aus $\gamma\text{-MnOOH}$ (Manganit) bestehende, floßartige Nadelbündel bei weitgehender äußerlicher Formerhaltung herstellen. Die Orientierung in diesen Faserbündeln geht so weit, daß die Feinbereichselektronenbeugung Einkristalldiagramme vortäuscht, und nur die sehr starke Reflexverbreiterung im Röntgendiagramm in Verbindung mit dem schließlichen Zerfall dieser Aggregate gibt einen Hinweis auf den wirklichen Sachverhalt.

Mikrotomschnitte solcher Produkte zeigen nun im Vergleich zu Dünnschnitten an der unveränderten Ausgangssubstanz, daß Aggregate paralleler Nadeln beim Schneideprozeß um geringfügige Beträge – aber doch merklich – auseinandergezerrt werden, daß dagegen die Ausgangssubstanz $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ das Schneiden anscheinend unversehrt übersteht (Abb. 5).

Aus dieser Gegenüberstellung darf geschlossen werden, daß die Riefung in der Direktaufnahme des Natriummangan(II, III)manganats(IV) wohl einem der erörterten Fehlordnungskontrastphänomene zugeschrieben

³² R. HOSEMAN und S. N. BAGCHI, *Direct Analysis of Diffraction by Matter*, Amsterdam 1962. C. A. TAYLOR und H. LIPSON, *Optical Transforms*, London 1964. C. A. TAYLOR, *2nd Prague Microsymposium on the Structure of Organic Solids 1968*, Butterworths, London 1969, S. 533.

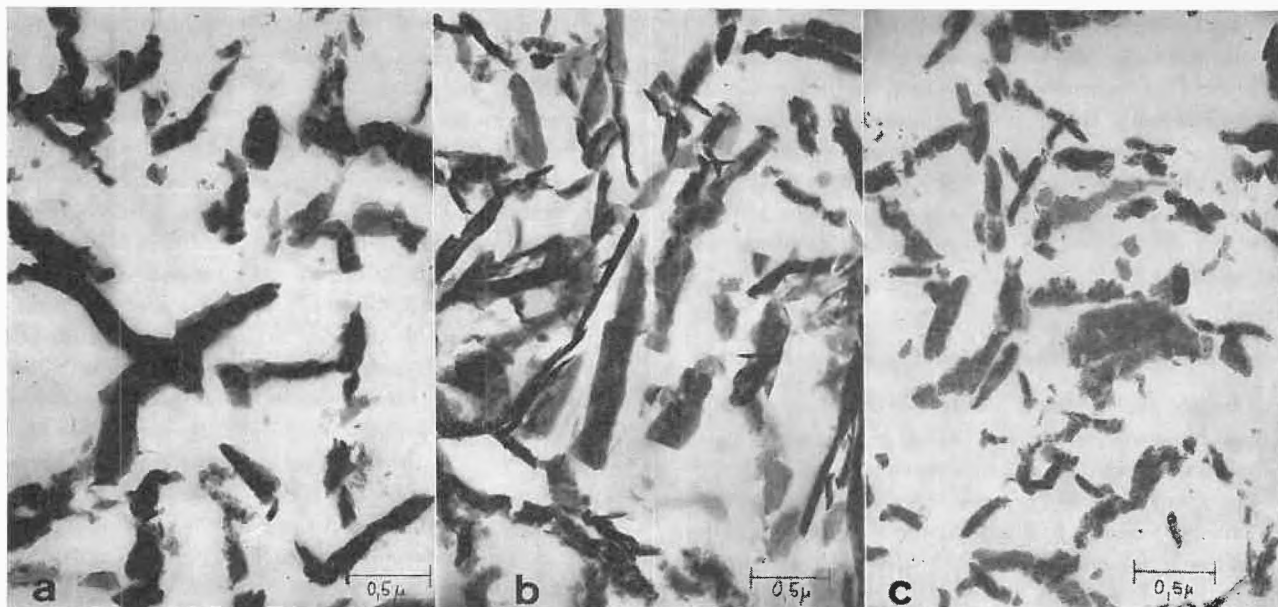


Abb. 5. Ultramikrotomschnitte von $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (a), $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (b) sowie von topotaktisch und unter sehr milden Bedingungen entstandenen $\gamma\text{-MnOOH}$ -Aggregaten (c)

werden muß. Dasselbe wird im wesentlichen für das Mangan(III)manganat(IV) Gültigkeit besitzen, wenngleich diese Verbindung gelegentlich etwas angegriffen ist und echte Beschädigungen der Kristalle vorkommen.

Man kann abschließend noch die naheliegende Frage aufwerfen, auf welche Weise ein verhältnismäßig gutes Guinier-Röntgendiagramm zustande kommen kann, wenn schon die Elektronenbeugung eines Einkristalls so ausgesprochene Reflexdeformation aufweist. Zur Beantwortung dieser Frage sind in Abb. 6 mehrere Elektronenbeugungen zusammengestellt, die ein und dieselbe Stelle eines bestimmten Präparats bei verschiedenem Bildausschnitt repräsentieren. Die Beugungsreihe zeigt, wie aus der Superposition mehrerer Plättchen von Natriummangan(II,III)manganat(IV) am geometrischen Ort aller Kreuzungspunkte der *streaks* ein Beugungsring entsteht. Das letzte Diagramm aus der Reihe, im Breitstrahl entstanden, unterscheidet sich scheinbar nicht von einem normalen Ringdiagramm eines ungestörten Gitters. Bei vergleichender Betrachtung der ganzen Bildreihe kann aber unschwer die *extreme Zunahme des diffusen Untergrunds* beobachtet werden; je größer man den Bildfeldausschnitt wählt, desto schlechter wird das Kontrastverhältnis zwischen Reflexen und Untergrundschwärzung. Im vollständigen Ringdiagramm ebenso wie im Guinier-Röntgendiagramm würde man, konnte man nicht den Sachverhalt auf Grund der Feinbereichselektronenbeugung, auf einen erheblichen «amorphen Anteil» schließen, der die Untergrundschwärzung erzeugt.

(Der Vollständigkeit halber sei noch vermerkt, daß zufolge der vollkommenen Ausrichtung aller Plättchen senkrecht zur Einfallrichtung des Elektronenstrahls nur die $h0.0$ - und die $hk.0$ -Reflexe beobachtbar sind, in

Analogie beispielsweise zu Elektronenbeugungen an Tonmineralen.)

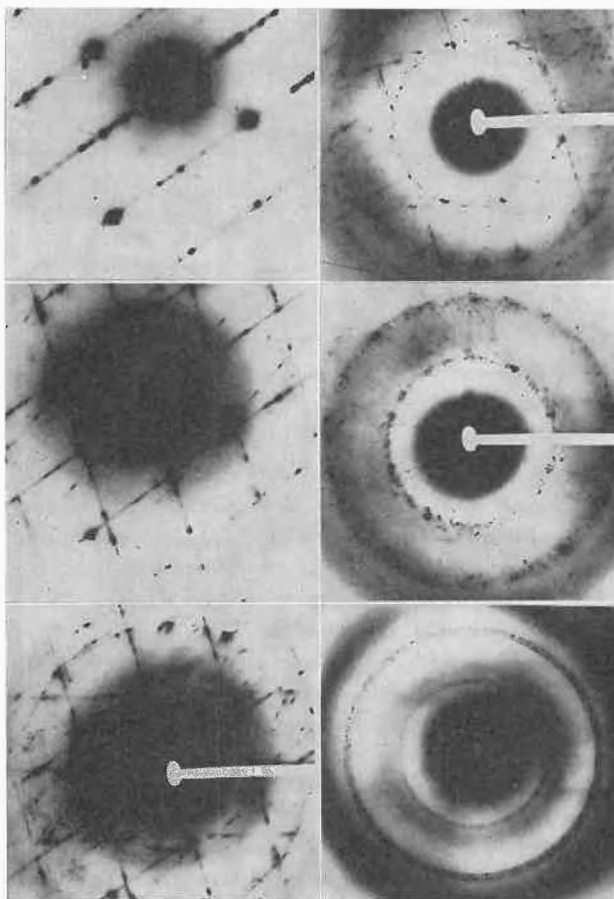


Abb. 6. Elektronenbeugungsreihe von Natriummangan(II,III)manganat(IV) mit von oben links nach unten rechts zunehmendem Bildfeldausschnitt

4.5 Thermisches Verhalten des $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Die Gewichtsabnahme auf der Thermowaage verläuft rascher als beim Natriummangan(II,III)manganat(IV); dabei bricht das Gitter (anders als bei jenem) vollkommen auseinander, und es entsteht ein äußerst feinteiliges Produkt mit rudimentärem Kettengitter, das der im nächsten Hauptkapitel näher beschriebenen Wechselstruktur β - γ - MnO_2 zugeordnet werden muß. Das Pulver-Röntgendiagramm zeigt wenige, stark verbreiterte Reflexe und gibt schließlich die Herausbildung der zunehmend besser kristallinen Phase β - MnO_2 (Pyrolusit) wieder (Abb. 7).

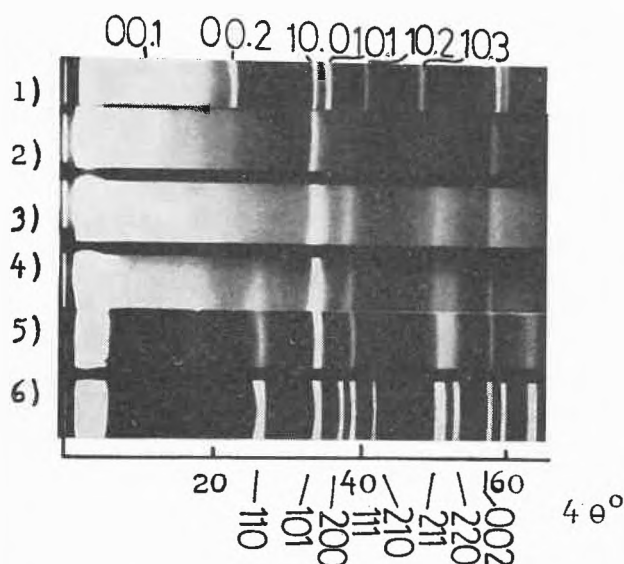


Abb. 7. Guinier-Röntgendiagramme (MoK_α -Strahlung) der Thermo-lyseprodukte von $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Zuunterst β - MnO_2 (zum Vergleich)

Elektronenmikroskopisch sind an den Plättchen des Ausgangsmaterials zunächst fast keine Veränderungen zu beobachten. Die Feinbereichselektronenbeugung (Abb. 8) zeigt einen mehr oder weniger strukturtreuen Übergang zu einem streng orientierten Texturdiagramm vorerst der β - γ -Wechselstruktur, dann der Kristallart β - MnO_2 an. Bemerkenswert ist die ausgeprägte, anisotrope Streuung senkrecht zur c -Achse des Pyrolusits; auch das mit Eisenstrahlung aufgenommene Röntgendiagramm weist eine intensive Kleinwinkelstreuung auf. Es muß in diesem Produkt mithin ein beträchtlicher Anteil anisotroper und zugleich röntgenamorpher Bereiche vorliegen.

Die Ausdrücke «anisotrop» und «amorph» brauchen einander nicht notwendigerweise auszuschließen. Nichtkristalline Bereiche ohne Fernordnung, die in bezug auf das Nachweisinstrument Röntgenbeugung «amorph» erscheinen, können sehr wohl ungleiche Ausdehnung bezüglich zweier oder dreier Raumrichtungen aufweisen. Sofern diese Bereiche gleichsinnig orientiert sind, machen sie sich in anisotroper Streuung im Elektronen-

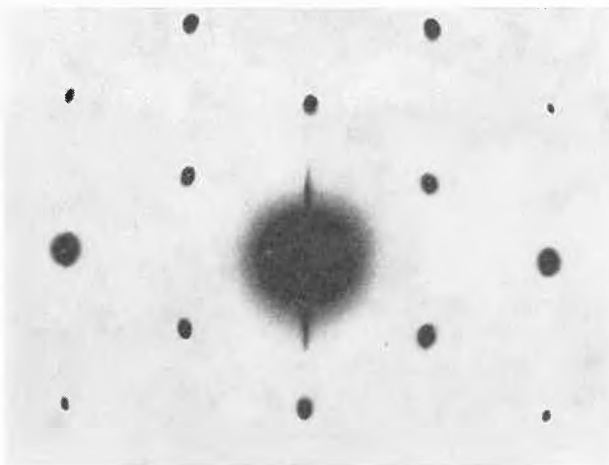


Abb. 8. Feinbereichselektronenbeugung des Thermo-lyseprodukts aus $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3 Std., 500°C). Analytisch: $\text{MnO}_{1,86} \dots 1,88$

strahl bemerkbar, wie RULAND unlängst an «amorphen», nicht graphitisierbaren Kohlefasern zeigen konnte³³.

Zusammenfassend halten wir fest, daß bei der «thermischen Aktivierung» des $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dieses – anders als das Natriummangan(II,III)manganat(IV) – strukturell vollständig zusammenbricht und unter weitgehend strukturtreuer Ausbildung

- ein feinkristallines Kettengitter der β - γ -Wechselstruktur liefert,
- analytisch wenig oder gar nicht oxydiert wird,
- einen erheblichen Anteil nichtkristalliner, aber anisotrop ausgerichteter Bereiche ausbildet.

Im ganzen gesehen ist das Natriummangan(II,III)manganat(IV) thermisch bedeutend stabiler als das Mangan(III)manganat(IV), was mit der höheren Gitterordnung im Einklang steht.

4.6 Reduktion von Manganaten(IV) durch milde Reduktionsmittel

Für präparative Synthesevorschriften in der organischen Chemie werden häufig Mangandioxide als selektive Oxydationsmittel zur Überführung von Allylalkoholen in die entsprechenden Aldehyde oder Ketone empfohlen³⁴. Die daselbst angegebenen Vorschriften zur Darstellung der Mangandioxide sind anscheinend empirisch zustande gekommen und geben, mit seltenen Ausnahmen, keinerlei Hinweise auf Struktur und Textur der erhaltenen Substanzen.

Wir untersuchten daher eine Modellreaktion, nämlich die Oxydation von Zimtalkohol zum entsprechenden Aldehyd, vom Standpunkt des daran beteiligten Oxydationsmittels aus, worüber in diesem Abschnitt berichtet

³³ W. RULAND, 2nd Prague Microsymposium on the Structure of Organic Solids 1968, Butterworths London 1969, S. 489.

³⁴ HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Thieme, Stuttgart 1954, Band 7/I, S. 139 ff. und 177 ff.

wird³⁵. Die beiden Kristallarten $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und Natriummangan (II, III) manganat (IV) wurden parallel untersucht; als drittes Oxydationsmittel prüften wir im Hochvakuum scharf getrocknetes Mangan (III) manganat (IV), welches (wegen Verlusts der Wassermolekeln in den Zwischenschichten) keine Periodizität in *c*-Richtung mehr aufweist und mithin nur noch ein zweidimensionales Gitter besitzt.

Die Reaktion wurde in Zimtalkohol/Xylol-Suspension bei Temperaturen zwischen etwa 100°C und Raumtemperatur untersucht, wobei die organischen Reaktionsprodukte unbeachtet blieben und das Hauptaugenmerk auf die Veränderungen am Festkörper gerichtet wurde.

Bei höheren Temperaturen, z. B. 90°C, findet man als Endprodukt, beispielsweise des Natriummangan (II, III) manganats (IV), die Verbindung Mn_3O_4 . Bei Temperaturen unterhalb 75°C, wo sich nur noch $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit oder ohne vorgängiges Trocknen hinreichend rasch und vollständig umsetzt, tritt dagegen vorwiegend $\gamma\text{-MnOOH}$ (Manganit) auf. Diese Kristallart ist dabei im Endprodukt derart feinteilig, daß sie röntgenographisch zunächst gar nicht nachweisbar war; auf den ersten Blick scheint das Ausgangsprodukt röntgenographisch einfach zu verschwinden bzw. in eine «amorphe» Phase überzugehen.

Sowohl durch Elektronenbeugung als auch durch Anwendung der kürzerwelligen Molybdän-Röntgenstrahlung läßt sich aber zeigen, daß keineswegs eine nicht-kristalline Phase auftritt, sondern daß ganz im Gegenteil die wohldefinierte, bereits genannte Kristallart $\gamma\text{-MnOOH}$ in sehr feinen Nadelchen topotaktisch aus den Plättchen des Manganats herauswächst (Abb. 9).

Im Endstadium bilden die äußerlich erhalten gebliebenen Plättchen floßartige Aggregate dieser Manganitnadeln, die so ausgesprochen orientiert sind, daß das Texturdiagramm einem Einkristall-Elektronenbeugungs-

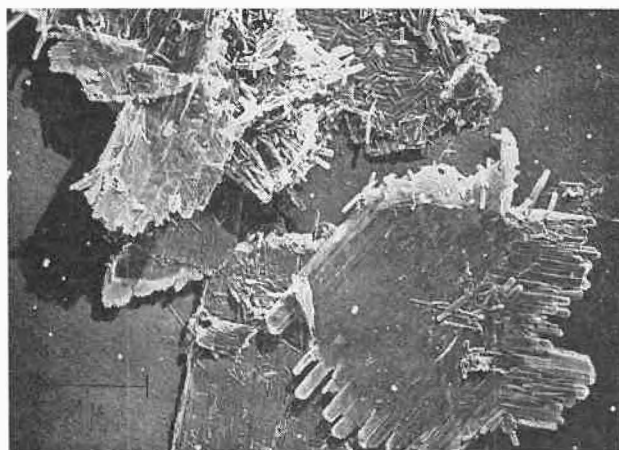


Abb. 9. Bei milden Reduktionsbedingungen (unter 70°C) entstandenes $\gamma\text{-MnOOH}$

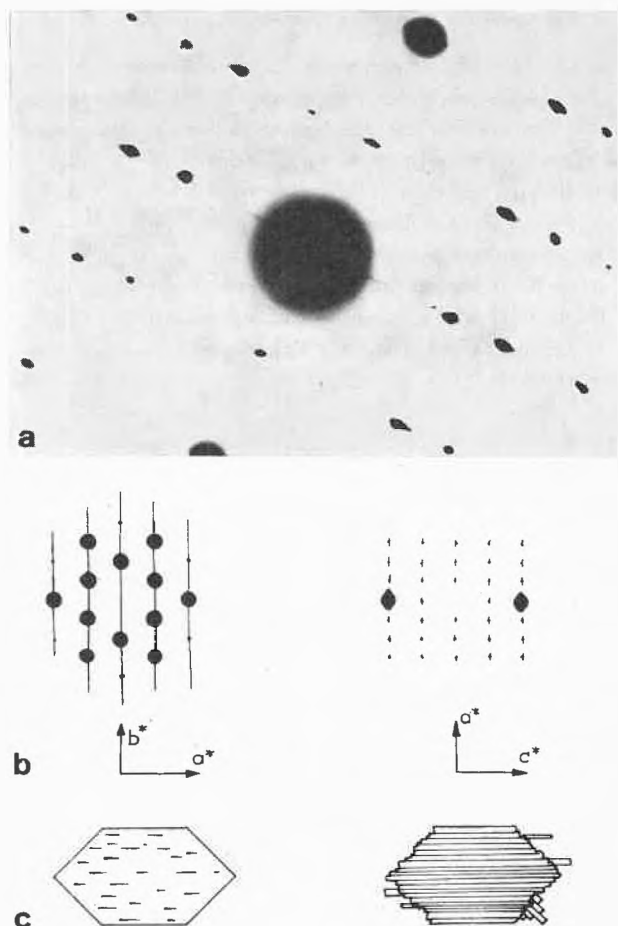


Abb. 10. Feinbereichselektronenbeugung des aus Mangan (III) manganat (IV) entstandenen, hochorientierten $\gamma\text{-MnOOH}$ (a); schematisierte reziproke Gitter (b) und Morphologie (c) zu Ausgangs- und Endprodukt

diagramm zum Verwechseln ähnlich sieht. Es handelt sich demnach um eine ausgesprochene Faserstruktur.

Abb. 10 zeigt die beiden Feinbereichselektronenbeugungen von Ausgangs- und Endprodukt (a), die schematisierten zwei Beugungen mit den Gitterbeziehungen (b) und schließlich die schematisch vereinfachten Veränderungen in der Morphologie. Es ist zu beachten, daß das Gitter des Ausgangsprodukts (wenn man von den streaks absieht) in der Elektronenbeugung identisch mit dem um 60° rotierten Gitter ist; in der Tat findet man gelegentliche Kristallbündel, aus denen im Winkel von 60° zueinander verdrehte Manganitnadeln herausragen. – Nach vollständigem Reaktionsablauf neigen die Nadelbündel zum Auseinanderfallen und bilden bei unsachgemäßer Präparation regellose Haufwerke.

Eine derart strukturtreu verlaufende Reaktion deutet auf Gitterbeziehungen zwischen Ausgangs- und Endprodukt. In Abb. 11 sind diese schematisch dargestellt.

Aus Abb. 11 sowie aus den nachstehend tabellierten Gitterkonstanten geht einigermaßen deutlich hervor, welche Bauelemente bei der Reaktion zum Manganit erhalten bleiben und welche nicht. Erhalten bleibt offen-

³⁵ F. FISCHER, Lizentiatsarbeit, Bern 1969.

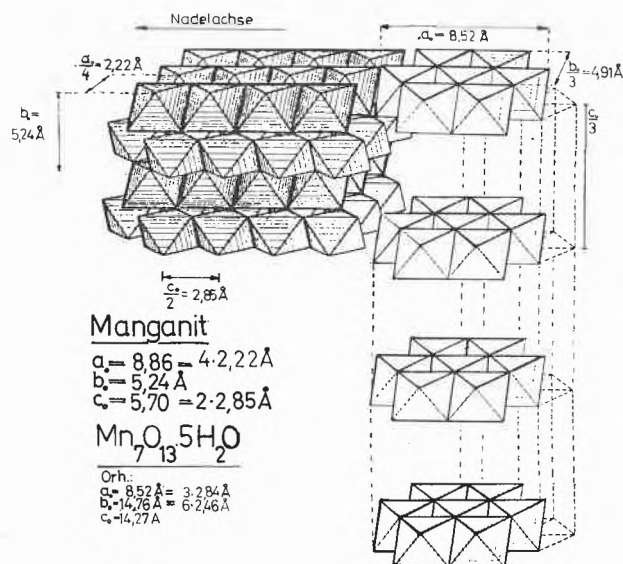


Abb. 11. Gitter des $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, stark vereinfacht (rechts), und des sich daraus bildenden $\gamma\text{-MnOOH}$ (links)

bar die Richtung der Nadelachse im Manganit, d.h. die Richtung der Beugungskontraststreifen («Riefung») in den Plättchen des Ausgangsprodukts. Senkrecht zu dieser Richtung innerhalb der Plättchenebene und erst recht senkrecht zur Plättchenebene passen die Gitterdaten schlecht oder gar nicht aufeinander.

Tabelle 1. Gitterdaten von $\gamma\text{-MnOOH}$ und $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

	$\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}^*$	$\gamma\text{-MnOOH}$	Bemerkungen
Oktaederkante	$\frac{a}{3} = 2,84 \text{ \AA}$	$\frac{c}{2} = 2,85 \text{ \AA}$	Praktisch identisch
Distanz senkrecht dazu in der Plättchenebene, von einer Oktaederkette zur benachbarten	$\frac{b}{6} = 2,46 \text{ \AA}$	$\frac{a}{4} = 2,22 \text{ \AA}$	Schrumpfung 10%
Distanz senkrecht zur Plättchenebene von einer Oktaederkette zur nächsten	$\frac{c}{2} = 7,135 \text{ \AA}$	$b = 5,24 \text{ \AA}$	Keine Übereinstimmung

* Orthorhombische Zelle mit $a = 8,52$, $b = 14,76$ und $c = 14,27 \text{ \AA}$. – Die einfachere hexagonale Zelle lautet $a = 2,84$ und $c = 14,27 \text{ \AA}$ in Analogie zur c-Achse des $\text{Na}_4\text{Mn}_4\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; in der Regel benutzen wir hier die halb so lange c-Achse.

4.7 Kryptokristalline Varietäten der Manganate (IV)

GLEMSER²⁴ zählt eine Unmenge von Vorschriften verschiedener Autoren auf, die wir hier nicht wiedergeben wollen und die zu sehr feindispersen Produkten mit Bezeichnungen wie δ -, δ' -, δ'' - MnO_2 führen. Analytisch stellt man dabei Oxydationsgrade fest, die zum Teil nahe an die 2 herankommen und dann besonders wenig kristallinen Produkten entsprechen, die aber auf der andern Seite erheblich von 2 abweichen können; in

diesem Falle treten etwas schärfere Röntgenreflexe auf. Zudem wird immer wieder die Anwesenheit von Kationen, vor allem Natrium und Kalium, beschrieben.

Nachdem es uns gelungen war, aus dem Natriummangan (II, III) manganat (IV) ein fremdionenfrees Mangan(III)manganat(IV) herzustellen, dessen Zusammensetzung einigermaßen reproduzierbar ist, versuchten wir, dieses Produkt mit den zahlreichen « $\delta\text{-MnO}_2$ » zu vergleichen. Röntgenographisch handelt es sich bei allen von uns nachgearbeiteten « $\delta\text{-MnO}_2$ » (soweit überhaupt diese Produkte und nicht $\alpha\text{-MnO}_2$ und dergleichen entstanden) um sehr feindisperse Varietäten, die ohne weiteres entweder dem Mangan(III)manganat(IV) oder dem Natriummangan(II,III)manganat(IV) zugeordnet werden können. In Abb. 12 sind Densitometerdiagramme von Pulver-Röntgenaufnahmen (mittels MoK_α -Strahlung aufgenommen) wiedergegeben, die zeigen, daß die Reflexe der feinteiligen Produkte in Lage und Profilform den von uns beschriebenen Idealtypen vollständig entsprechen, und zwar am besten dem Mangan(III)manganat(IV).

Aus dem Analysenbefund geht andererseits hervor, daß wenig oder kein Mn^{2+} im Gitter vorliegt, was wir mit

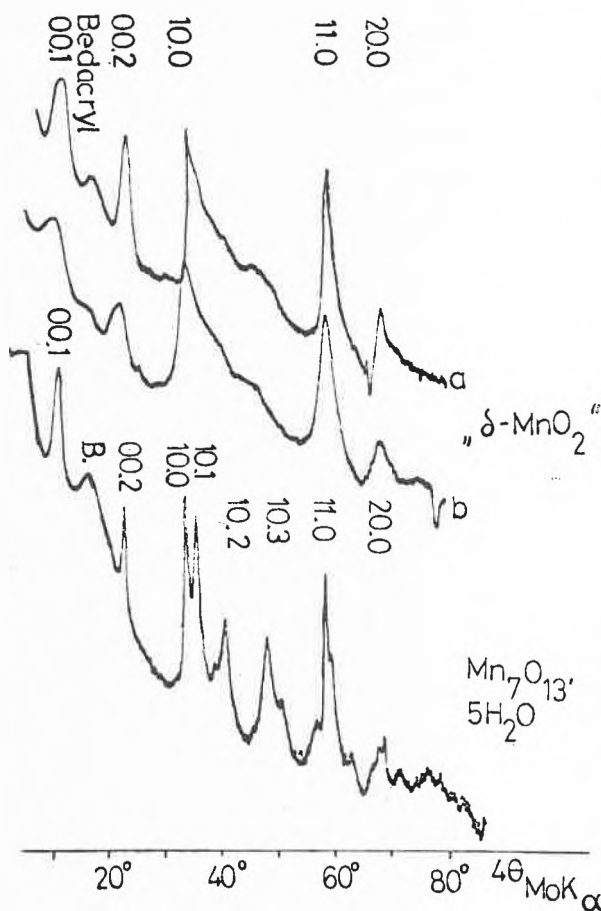


Abb. 12. Densitometerkurven von Guinier-Diagrammen zweier « $\delta\text{-MnO}_2$ » sowie von Mangan(III)manganat(IV). MoK_α -Strahlung. a = aus $\text{KMnO}_4 + \text{NaBr}$; b = aus $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ hergestellt. Zur Herkunft der intensiven Kleinwinkelstreuung siehe S. 54

der Reflexverbreiterung, die nicht allein auf Kristallitgrößeneffekte zurückführbar ist, in Verbindung bringen; wie schon FEITKNECHT und BUSER²⁶ beschrieben, nimmt mit steigendem Ersatz des Mn^{2+} durch Mn^{3+} und/oder Mn^{4+} in den Zwischenschichten die Gitterordnung rapid ab, so daß die orthorhombischen Überstrukturreflexe gar nicht mehr in Erscheinung treten und nur noch die hexagonale Subzelle im Pulverdiagramm manifest wird.

Morphologisch handelt es sich bei allen bisher von uns untersuchten Produkten um Aggregationen feinsten Blättchen, die je nach Herstellungsvorschrift im Durchmesser und der Plättchendicke etwas variieren. Damit steht die in Abb. 12 erkennbare, im Vergleich zu den $hk.0$ -Reflexen stärkere Verbreiterung der $00.l$ und der $hk.l$ -Reflexe im Einklang.

4.8 Einordnung der Manganate (IV) mit Schichtgitter

Obwohl feinteilige Varietäten der beiden Kristallarten $Na_4Mn_{14}O_{27} \cdot 9H_2O$ und $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ nahe an die Zusammensetzung MnO_2 herankommen können, muß die Bezeichnung « δ - MnO_2 » fallengelassen werden. Als «Idealtypen» wurden bisher einzig die zwei genannten Verbindungen definiert. Sie sind nicht stöchiometrisch und gehören nicht in die Reihe der echten MnO_2 -Modifikationen.

5 Mangandioxide mit Kettengitter

5.1 Allgemeines

Unter den Mangandioxiden mit Kettengitter nimmt einzig der Pyrolusit (auch Polianit) β - MnO_2 eine unumstrittene Stellung ein, wenn man von dem bisher nicht ohne weiteres zugänglichen Ramsdellit absieht. Die ganze Vielzahl der übrigen hierher gehörenden MnO_2 wird dagegen je nach Autor verschieden aufgeteilt, und mit jeder neuen Publikation nimmt der Wirrwarr weiter zu. So wurde, um nur ein Beispiel zu zitieren, von einem Beschaffungsamt eine bestimmte Varietät des γ - MnO_2 kurzerhand zum ρ - MnO_2 erklärt³⁶.

Während einerseits schon frühzeitig die Beziehung aller dieser MnO_2 mit Kettengitter zum Ramsdellit hervorgehoben wurde³⁷, konnte später noch lange immer wieder das Gegenteil gelesen werden³⁸, sogar in einer ausführlichen Untersuchung der Erzlagerstätten von Nsuta (Ghana), welche zur Namengebung dieser Wechselstruktur diente: SOREM und CAMERON³⁹ geben mehr oder weniger kritiklos Strichdiagramme eigener und

fremder Röntgenaufnahmen wieder, darunter das Diagramm des ρ - MnO_2 (!), und auch ZWICKER und Mitarbeiter⁴⁰ deuten ihre analytischen Befunde, die sich auf die Materialien von SOREM und CAMERON beziehen, unserer Meinung nach unrichtig.

So erklärt sich die Unzahl der Bezeichnungen für die in dieses Kapitel gehörenden Phasen, Mischphasen und Wechselstrukturen nur zum Teil aus der Sache und zu einem größeren Teil aus der mangelnden Kommunikation verschiedener Autoren untereinander.

5.2 Darstellung und Gitterbau von γ - MnO_2 (Nsutit)

γ - MnO_2 entsteht in der Regel bei der Oxydation von Mn^{2+} -Lösungen, so mit Ammoniumperoxodisulfat nach GLEMSER⁴¹, durch Einleiten von Ozon nach MAURER⁴² usw. Es kann außerdem durch langsame Oxydation von Mn_3O_4 in salpetersaurer Suspension nach MAURER⁴² und durch Umsetzung von Manganaten (IV) mit Salpeter- oder Perchlorsäure dargestellt werden. Es ist nie ganz stöchiometrisch, d. h. es muß teilweise niedrigerwertiges Mangan sowie OH^- an Stelle von O^{2-} enthalten. Seine Morphologie kann von feinsten, zu Drusen aggregierten Blättchen bis zu prismatischen Ausbildungsformen reichen, worauf wir im Anschluß an MAURER⁴² ausdrücklich in¹² hingewiesen haben.

DE WOLFF und anschließend LAUDY und DE WOLFF waren die ersten, die sich ernsthaft mit der Struktur des γ - MnO_2 befaßten. Sie griffen einen schon früher da und dort geäußerten Gedanken wieder auf³⁷ und legten diesen einem Wechselstrukturmodell zugrunde, welches die selektive und anisotrope Reflexverbreiterung der besten erhältlichen γ - MnO_2 -Röntgen-Pulverdiagramme befriedigend und quantitativ zu deuten vermag⁴³.

Zusammenfassend kann aus⁴² berichtet werden, daß γ - MnO_2 aus einer Matrix von Ramsdellit besteht, in die kohärente Mikrodomänen des Rutiltyps schichtweise (parallel a) und statistisch (in bezug auf die Anordnung der Schichten in b -Richtung) eingebaut sind. Die Domänen der Gaststruktur übersteigen dabei in b -Richtung die Abmessung einer einzigen Elementarzelle des Rutiltyps nicht.

Es gibt nun nicht nur diesen Fall einer nahe dem Ramsdellit stehenden Wechselstruktur, sondern auch das Gegenstück einer nahe dem Pyrolusit stehenden. LAUDY und DE WOLFF⁴³ haben darauf hingewiesen, daß bei geeigneter thermischer Behandlung Nsutit in dieses Gegenstück und schließlich in Pyrolusit übergeht. Einen ganz analogen Übergang – wenn auch nicht bis zum vollkristallinen Pyrolusit – haben wir in 4.5 bei der Thermolyse des Mangan(III)manganats (IV) beobachtet (vgl. Abb. 7).

³⁶ W. F. NYE, Report of the subcommittee on structure and morphology, Battery Grade MnO_2 Committee, U.S. Army Signal Engineering Laboratories, 1958.

³⁷ A. M. BYSTRÖM, Acta Chem. Scand. 3 (1949) 163.

³⁸ O. GLEMSER und H. MEISIEK, Naturwiss. 44 (1957) 614 sowie ²⁴ und in ²⁴ genannte weitere Autoren; auch ³⁹ und ⁴⁰.

³⁹ R. K. SOREM und E. N. CAMERON, Econ. Geol. 55 (1960) 278.

⁴⁰ W. ZWICKER, G. MEIJER und H. JAFFE, Amer. Mineral. 47 (1962) 246.

⁴¹ O. GLEMSER, Ber. dtsh. chem. Ges. 72 (1939) 1879.

⁴² R. MAURER, Dissertation, Bern 1967.

⁴³ P. M. DE WOLFF, Acta Crystallogr. 12 (1959) 341. J. H. A. LAUDY und P. M. DE WOLFF, Appl. Sci. Res. B 10 (1962) 157.

5.3 Reduktion von γ - MnO_2 mit Zimtalkohol und Reoxydation der Produkte

Die von BERNHARD ausgeführten Versuche zeigten, daß je nach Kristallinität zwei unterschiedliche Reaktionen auftreten¹². Das aus Mn(II) -Lösung mit Ozon ausgefällte, äußerst feinteilige Produkt führt nicht zum α - MnOOH , sondern wider Erwarten zum Manganit γ - MnOOH .

Die Rückoxydation sowohl des α - als auch des γ - MnOOH im Sauerstoffstrom haben wir mit LEUENBERGER untersucht⁴⁴. Während γ - MnOOH stets ohne Komplikationen zu β - MnO_2 oxydiert wird, erwies sich die Oxydation des α - MnOOH ebenso wie schon die zu diesem führende Reduktion als *teilchengrößenabhängig*. Bei hinreichend feindispersen Ausgangsmaterial bildet sich Mn_5O_8 , welches anscheinend außerordentlich stabil ist und erst bei so hohen Temperaturen weiteroxydiert werden kann, daß nicht mehr γ -, sondern β - MnO_2 entsteht. Genügend grobteiliges α - MnOOH dagegen wird ohne Zwischenfall zum γ - MnO_2 rückoxydiert (Abb. 13).

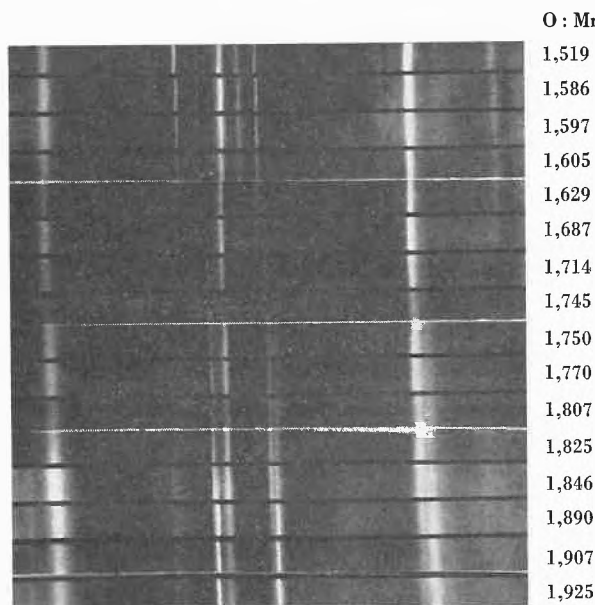


Abb. 13. Rückoxydation von α - MnOOH (Guinier-Diagramme)

Bei genauerer Prüfung geht aber außerdem aus Abb. 13 hervor, daß die Reaktion, anders als von uns zuerst ge- deutet, durchaus nicht einphasig verläuft, sondern in einem Zwischenstadium bei etwa $\text{MnO}_{1,8 \dots 1,9}$ die Reflexe beider Kristallarten (α - MnOOH und γ - MnO_2) auftreten läßt. Entgegen unserer früher geäußerten Anschauung braucht demnach eine streng topotaktisch ablaufende Festkörperreaktion nicht notwendig einphasig (bezüglich des Festkörpers) zu sein. Feinbereichselektronen-

beugungen haben, soweit wir bisher die Reaktion in zahlreichen Zwischenstadien untersucht, stets Einkristalldiagramme ergeben; insofern schien bisher die Bezeichnung «einphasig» und «topotaktisch» gerechtfertigt. Auf Grund der inzwischen vorliegenden, in Abb. 13 dargestellten Röntgendiagramme des Stadiums bei etwa $\text{MnO}_{1,8 \dots 1,9}$ müssen wir diese Ansicht aufgeben.

Unter diesen Umständen ist es wohl gerechtfertigt, die Bezeichnung «topotaktisch» weniger streng anzuwenden, wovon wir in dieser ganzen Arbeit bereits Gebrauch gemacht haben, indem wir sie als gleichbedeutend mit «strukturtreu» setzten.

5.4 Besonderheiten des dreiwertigen Mangans im α - MnOOH

FEITKNECHT hatte als erster darauf hingewiesen⁴⁵, daß beim Anreduzieren von γ - MnO_2 das Koordinationsoktaeder um das Manganion eine Streckung durchläuft. Als Maß für diese Gitterverzerrung können die Längenverhältnisse bei Oktaederkanten dienen. In erster Näherung kann man die eine Oktaederkante der c -Achse des Diasporotyps (= a') gleichsetzen, während die andere (ungleichwertige) Oktaederkante die Länge

$$a'' = 1/2 \sqrt{\frac{b^2}{4} + c^2}$$

aufweist. Das Verhältnis $a'' : a'$ wird um so größer, je langgestreckter das Koordinationsoktaeder ist. Da es FEITKNECHT in⁴⁵ nicht gelungen ist, die Reduktionsreaktion bis zum α - MnOOH zu treiben, konnte er nur die beginnende Verzerrung des Oktaeders mit sinkendem formalem Oxydationsgrad beobachten. GABANO⁴⁶, dem als erstem die ganze Reduktionsreaktion gelang, stellte bei $\text{MnO}_{1,7}$ einen Knick in der Funktion a''/a' in Abhängigkeit des Oxydationsgrads fest.

Wir haben diese Funktion näher untersucht und dabei die Angaben von GABANO weitgehend bestätigen können. GABANO unterstellt dieser Diskontinuität als Ursache die Existenz zweier ungleichwertiger Manganionen, wovon eins im Zentrum der Diasporzelle und eins in der Ecke. Dieser Deutung können wir uns nicht anschließen; wie wir bereits in¹² ausgeführt haben, sind in der Diasporzelle strukturell durchaus *alle Kationen gleichwertig*, im Gegensatz zu den O^{2-} bzw. OH^- -Ionen. Im Hinblick darauf, daß es inzwischen wenigstens bei der Rückoxydation gelungen ist, beide Kristallarten nebeneinander nachzuweisen, bietet sich nunmehr eine einfachere Deutung dieser Diskontinuität an: von einem Oxydationsgrad 1,5 bis etwa 1,7 mißt man die linear abnehmende Verzerrung des Oktaeders in der Kristall-

⁴⁴ U. LEUENBERGER, Lizentiatsarbeit, Bern 1967. R. GIOVANOLI, K. BERNHARD, U. LEUENBERGER und W. FEITKNECHT, *4th European Region Conference Electron on Microscopy, Rome 1968*, Vol. I, S. 325. R. GIOVANOLI und U. LEUENBERGER, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2333.

⁴⁵ URSULA FEITKNECHT-STEINMANN, Lizentiatsarbeit, Bern 1960. W. FEITKNECHT, H. R. OSWALD und URSULA FEITKNECHT-STEINMANN, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1947.

⁴⁶ J. P. GABANO, B. MORIGNAT, E. FIALDES, B. EMERY und J. F. LAURANT, *Z. physik. Chem. N. F.* 46 (1965) 359.

art α -MnOOH, und von etwa 1,7 bis 1,96 stellt man die sich nur noch wenig verändernde Verzerrung in der Kristallart γ -MnO₂ fest. Da GABANO ein elektrolytisch hergestelltes, also weniger kristallines γ -MnO₂ untersucht hat, konnte er die Reflexaufspaltung bei etwa halbem Umsatz kaum beobachten.

Die Gitterverzerrung entspricht einer Elongation des Koordinationsoktaeders längs der Tetragyre, wodurch die Symmetrie O_h zu einer tetragonalen Symmetrie erniedrigt wird. Man könnte den Quotienten daher als «Tetragonalität» bezeichnen. Wir haben mit BERNHARD¹² Bezug darauf genommen, daß die betrachteten Gitter mehr oder weniger deformierte hexagonale, dichteste Packungen seien, und daraus den genannten Quotienten als «Hexagonalität» des Gitters bezeichnet. Obwohl naturgemäß die Gitterpackung von der Form des Koordinationspolyeders nicht unabhängig ist, scheint uns die in ¹² gewählte Bezeichnung heute nicht mehr besonders glücklich, und wir kehren daher zum weniger belasteten Terminus «Deformation des Oktaeders» zurück, wie er eigentlich schon aus dem Quotienten $a'' : a'$ bei FEITKNECHT⁴⁵ hervorgeht.

Diese Deformation ist eine *Besonderheit des Mn³⁺-Ions* und wird, wie wir weiter oben vermerkt haben, von der nicht-kugelsymmetrischen Elektronenkonfiguration dieses Ions erzwungen. Wenn man die ganze Reihe der MnOOH sowie vergleichbarer weiterer Verbindungen überblickt, findet man praktisch durchwegs einen Wert von wenig unter 1 für diese Deformation; d. h. das Oktaeder ist geringfügig gestaucht. Wo überall jedoch das dreiwertige Mangan in den Gitterverband eintritt, springt $a'' : a'$ auf einen mehrere Prozent höheren Wert; das Oktaeder ist mithin signifikant gedehnt:

außer dem eigentlichen Nsutit γ -MnO₂ noch ein Mineral mit etwas niedrigerem Oxydationsgrad auftritt, das er als «Manganoan Nsutite» vom ersten unterscheidet. Er stellt ferner fest, daß das zweite durch Erhitzen ins erste übergehen kann, und kam außerdem zum Ergebnis, daß das zweite Produkt gegenüber dem Nsutit ein etwas aufgeweitetes Gitter besitzt.

ZWICKER konnte, ausschließlich auf Analysendaten gestützt, vorerst nicht entscheiden, ob der Oxydationsgrad des zweiten Minerals durch die Anwesenheit von Mn³⁺- oder von Mn²⁺-Ionen herabgedrückt wird. Er erwog, unter reichlichem Zitieren von Autoren für die beiden Varianten, sowohl das eine wie das andere. Besonders irritierend sei, so ZWICKER, daß entgegen allen Erwartungen die thermische Behandlung von Nsutit nicht zu schärferen Röntgenreflexen, sondern ganz im Gegenteil zu stärkerer Reflexverbreiterung führe. ZWICKER gibt schließlich, nach reiflichen Erwägungen aller – unserer Meinung nach allerdings irrelevanten – ihm vorliegenden Daten dem zweiwertigen Mangan den Vorzug.

Im Hinblick auf die tabellarische Übersicht scheint uns nun die Möglichkeit gegeben, durch alleinigen Verweis auf den Jahn-Teller-Effekt die Frage im gegenteiligen Sinne als ZWICKER zu beantworten. Zweiwertiges Mangan kann nach allen bisherigen Kenntnissen keine Jahn-Teller-Verzerrung bewirken, so daß die Substitution beim Reduzieren von Nsutit bzw. γ -MnO₂ mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit durch dreiwertiges Mangan erfolgt. Es existiert demnach sowohl die Kristallart γ -MnO₂ als auch die Kristallart α -MnOOH mit einer gewissen Phasenbreite, die sich – bei beiden Kristallarten – in einer entsprechenden Gitteraufweitung bzw. Schrumpfung sowie einer Dehnung

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$a'' : a'$	Quelle
α -AlOOH Diaspor	4,396	9,426	2,844	0,968	ASTM 5-355 (1953)
α -VOOH Montroseit	4,54	9,97	3,03	0,963	ASTM 11-152 (1935)*
α -FeOOH Goethit	4,596	9,957	3,021	0,964	ASTM 8-97 (1942)**
α -GaOOH	4,49	9,78	2,97	0,963	Bull. bibliogr. (1966)
Ramsdellit	4,440	9,351	2,849	0,961	⁴⁸
(β -MnO ₂) Pyrolusit	4,42	–	2,87	0,918)	ASTM 12-716 (1960)
α -MnOOH Groutit	4,560	10,700	2,870	1,058	¹¹
(Sb, Mn) OOH	4,568	10,581	2,885	1,044	⁴⁷
γ -MnOOH Manganit	4,43	10,48	2,85	1,046	15 ***

* EVANS und BLOOCK, *Amer. Min.* 38 (1935) 1242. – Die Karte gibt noch eine zweite, fast gleiche Elementarzelle an.

** PEACOCK, *Trans. Roy. Soc. Canada* 36 (1942) 116. – Die Zelle von W. HOPPE, *Z. Kristallogr.* 104 (1942) 11, ist fast gleich.

*** Die Daten wurden folgendermaßen verändert, um mit denen des Diasporotyps verglichen werden zu können: *a* wurde halbiert, *b* verdoppelt, *c* bleibt unverändert.

Damit sind wir nun in der Lage, zu den Angaben z. B. von ZWICKER⁴⁰ Stellung zu nehmen. Dieser hatte, im Anschluß an Arbeiten von SOREM³⁹, die Lagerstätten von Nsuta (Ghana) untersucht und festgestellt, daß

bzw. Stauchung des Koordinationsoktaeders bemerkbar macht.

⁴⁷ C. KLEIN und C. FRONDEL, *Amer. Mineral.* 52 (1967) 858.

5.5 Kryptokristalline Varietäten der Mangandioxide mit Kettengittern

Außer der Kristallitgröße und der Gitterfehlordnung kommt in dieser Gruppe der Mangandioxide der Oxydationsgrad ins Spiel, der, mit seltenen Ausnahmen, bei Abweichungen von 2,00 nach unten hin sowohl eine zusätzliche Reflexverbreiterung als auch eine merkliche Gitteraufweitung im Gefolge hat.

Durch die drei Einflüsse können die *Pulver-Röntgendiagramme* der zwei Idealtypen dieser Gruppe – des Ramsdellits und des Pyrolusits – *bis fast zur Unkenntlichkeit verändert werden*. Es gelingt aber, alle bisher beschriebenen Varietäten dem einen oder dem andern Idealtyp zuzuschreiben oder dann der Wechselstruktur beider Idealtypen.

Im Lichte dieser Ergebnisse müssen die Modifikationsbezeichnungen γ' -, γ'' -, η -, η' -, η'' -, ρ - MnO_2 usw. fallengelassen werden.

5.6 Einordnung der Mangandioxide mit Kettengitter

Die mit Ramsdellit bzw. Polianit und Pyrolusit bezeichneten, vollkristallinen Minerale bilden die beiden einzigen fremdionenfrenen Idealtypen unter den Mangandioxiden. Die sich von ihnen ableitenden Varietäten können mehr oder weniger feinteilig und fehlgeordnet sein und sind zudem nicht immer stöchiometrisch zusammengesetzt. Sie enthalten jedoch ebenfalls keine Fremdionen und müssen – im Gegensatz zu den Manganaten (IV) mit Schichtgitter – noch zu den Mangandioxiden im strengen Sinn gerechnet werden. Es existieren die beiden Modifikationen β - MnO_2 und Ramsdellit sowie die Wechselstruktur γ - MnO_2 (Nsutit). Vom Nsutit leitet sich ferner eine Mischphase mit aufgeweitetem Gitter, gedehntem Koordinationsoktaeder und niedrigerem Oxydationsgrad ab, in der beträchtliche Teile des Mn^{4+} durch Mn^{3+} und O^{2-} durch OH^- ersetzt sind.

6 Einordnung der untersuchten Kristallarten und Zusammenfassung

Die Untersuchung der bisher ungenügend definierten höheren Oxide des Mangans ergab, daß einzig in der Reihe der Verbindungen mit Kettengitterstrukturen echte Mangandioxide vorliegen, die auf die beiden Idealtypen *Ramsdellit* und *Pyrolusit* zurückführbar sind oder eine Wechselstruktur bilden mit einer Gittermatrix des einen Idealtyps und Mikrodomänen des andern; hierauf wurde in einer kurzen Mitteilung⁴⁸ bereits aufmerksam gemacht.

Die Bezeichnungen η -, η' -, η'' -, γ' -, γ'' -, ρ - MnO_2 sind nicht gerechtfertigt; sie sind zugunsten der Bezeichnung γ - MnO_2 oder, wenn ein Mineral vorliegt, Nsutit, fallenzulassen.

Die gesamte Gruppe der bisher als δ -, δ' -, δ'' - usw. bezeichneten Mangandioxide sind feinteilige und fehlgeordnete Varietäten der beiden Kristallarten Natriummangan (II, III) manganat (IV) und Mangan (III) manganat (IV) und gehören damit überhaupt nicht zu den Modifikationen des MnO_2 . Diese Bezeichnungen sind demnach ebenfalls alle fallenzulassen.

Für die Varietäten der Manganate (IV) wurde ein gegenüber früher verfeinerter Strukturvorschlag vorgelegt, die außergewöhnlich hohe Kleinwinkelstreuung als Fehlordnungsphänomen nachgewiesen und dieses vermittelt eines Fehlordnungsmodells zu erklären versucht.

Für die Varietäten des γ - und β - MnO_2 wurde ein bereits vorliegendes Fehlordnungsmodell übernommen, das die sehr unterschiedlichen Erscheinungen auf den Pulver-Röntgendiagrammen halbquantitativ zu deuten vermag.

Alle übrigen, bisher zu den MnO_2 gerechneten Modifikationen sind nicht fremdionenfren und gehören zu den Einschlußverbindungen.

⁴⁸ R. GIOVANELLI, *Chimia* 23 (1969) 470.