

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Contribution à l'étude des hydroxocomplexes du fer(III) en solution aqueuse*¹

Summary

The formation of hydroxo complexes of iron(III) has been studied by spectrophotometric, potentiometric and voltametric methods and also by measuring the magnetic susceptibility. The hydrolysis constants K_{11} and β_{22} have been determined. The magnetic moment of the dimer was found to be 3.66 ± 0.7 BM. For pH between 2-3 to 3 voltametric method indicates that the polymerised species are reduced at the mercury electrode. Finally the study of hydrolysis as a function of time shows that the ratio of the number of doubly bridged oxo to the number of single oxo bridge decreases with increase in time although the degree of polymerisation increases.

Mots-clefs: Iron(III) - Hydrolyse - Polymerisation

1 Introduction

La formation des hydroxocomplexes du fer(III), leur polymérisation et leur précipitation est intéressante à plus d'un titre, notamment dans le traitement tertiaire des eaux résiduaires².

Les complexes FeOH^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_3^{6+}$, $\text{Fe}_2\text{OH}^{5+}$ et un polymère d'un degré de polymérisation de 900 ont été étudiés^{3,4}.

Mulay et Selwood⁵, Broersma⁴ ont déterminé la susceptibilité magnétique de solutions de fer(III) à différentes températures et à différents pH et ont attribué au dimère un moment magnétique nul.

La cinétique de dimérisation et le mécanisme de polymérisation font l'objet d'études récentes^{6,7}. Selon Knight et Sylva, il en ressort que FeOH^{2+} peut précipiter comme hydroxyde cristallin en passant ou non par un stade de polymérisation, suivant les conditions⁸.

L'objet de ce travail consiste en l'étude de la formation des hydroxocomplexes, leur évolution en polymères ainsi que l'étude des équilibres de ces systèmes en solution aqueuse.

Les paramètres étudiés sont l'absorption dans l'UV et le visible, les vagues polarographiques d'espèces complexées du fer(III), le pH, et la susceptibilité magnétique.

2 Etude des paramètres physico-chimiques

2.1 Détermination des constantes de stabilité de FeOH^{2+} et de $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$

Les constantes de stabilité de FeOH^{2+} et $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ont été déterminées par spectrophotométrie dans différents domaines de concentration en fer total ($[\text{Fe}']$) et de forces ioniques (NaClO_4 ou KNO_3).

La constante de stabilité de FeOH^{2+} , K_{11} *, a été déterminée par les méthodes de Milburn et Vosburgh⁹ ainsi que par la méthode d'Olson-Simonson¹⁰ et de Turner-Miles¹¹ pour $[\text{Fe}'] = 8,9 \cdot 10^{-4}$ M. Les valeurs des constantes en fonction de la force ionique sont données dans la table suivante:

Pour $[\text{Fe}'] = 0,010$ M, $I = 1,0$ (milieu perchlorate) les spectres présentent une bande d'absorption due au dimère à 335 ± 1 nm: la densité optique à 335 nm augmente avec le pH selon une fonction quadratique. Du pH de 2,5 au pH de 2,7, elle reste constante: la concentration du dimère reste constante.

Pour un pH initial de 2,7 et pour $[\text{Fe}'] = 0,020$ M, une évolution dans le sens de la polymérisation est notable. La détermination de la constante β_{22} a été effectuée selon Mulay et Selwood⁵. Les constantes obtenues en milieu perchlorate sont: $-\log \beta_{22}$: +2,67 et 2,55 pour $I = 1,0$ et 3,0. En milieu nitrate on trouve une valeur de $-\log \beta_{22}$: +2,99.

2.2 Détermination des moments magnétiques des espèces en fonction du pH

Deux techniques basées sur des mesures RMN ont été utilisées: celle d'Evans¹² et celle de Frei et Mulay^{13,14}. Les conditions de pH et de concentration totale de fer

Force ionique	0,01	0,05	0,10	0,60	1,0
$-\log K_{11}$	$2,43 \pm 0,03$	$2,67 \pm 0,03$	$2,84 \pm 0,03$	$2,94 \pm 0,05$	$3,07 \pm 0,08$

* Communication présentée à l'Assemblée d'automne de la Société suisse de Chimie (le 11 octobre 1974, à Neuchâtel) par J.-Cl. Landry, J. Buffle et W. Haerdi.

* K_{11} est défini par $K_{11} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]}$, β_{22} par $\beta_{22} = \frac{[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]^2}$.

choisies ainsi que la stabilité des solutions au cours du temps permettent de dire qu'on se trouve dans un état de quasi-équilibre jusqu'à un pH de 2,3.

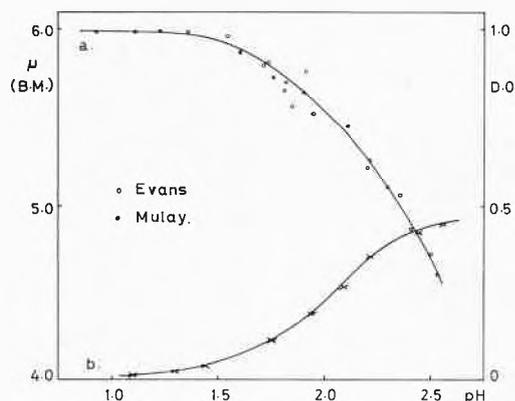


Fig. 1. Evolution (a) du moment magnétique μ (BM) et (b) de la densité optique à 335 nm d'une solution 0,020 M en fer(III) et de force ionique 1,0 M (KNO_3)

La figure 1 donne les valeurs du moment magnétique de la solution ainsi que sa densité optique à 335 nm en fonction du pH.

La corrélation entre les valeurs des moments magnétiques et les données spectrophotométriques disparaît au moment où une évolution dans le sens de la polymérisation devient notable (et spontanée), ceci dès le pH de 2,3. La densité optique à 335 nm reste constante entre les pH de 2,5 et 2,7 alors que le moment magnétique effectif diminue indiquant l'existence d'espèces plus polymérisées que $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$. On pourrait donc comparer cet état à un état pseudo-stationnaire durant lequel l'augmentation de concentration du dimère due à l'augmentation de pH est compensée par la formation de polymères plus complexes. Il faut pour cela admettre l'existence d'espèces complexes dans lesquelles le couplage fer-fer par double pont oxygène¹⁵ est plus important que dans celui du dimère. Dans les conditions expérimentales, la concentration et le moment magnétique des espèces monomères ont été assimilées à celles de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Le moment magnétique de cette dernière espèce a été déterminé en milieu très acide: il vaut $5,89 \pm 0,08$ MB. Le calcul du moment magnétique du dimère n'a été effectué que pour des pH inférieurs à 2,3. La valeur du moment magnétique μ_{22} est voisine de $3,66 \pm 0,07$ MB. Elle correspond à celle estimée par Shugar et coll. (3,7 MB) s'ils assignent une valeur de spin $S = 2$ au dimère¹⁶. Elle est nettement supérieure à celle déterminée par Mâthé et Bakk-Mâthé: 3,09 MB¹⁷.

Les données expérimentales tendent donc à confirmer la valeur de $S = 2$, à exclure la structure par simple pont oxo- pour le dimère et, par conséquent, à confirmer la structure par double pont.

2.3 Mesures voltamétriques

Le domaine de pH compris entre 2,3 et 3,0 a été plus particulièrement étudié par les méthodes voltamétriques.

En préparant une solution de fer(III), on constate une variation relativement importante du pH dans un premier temps assez bref – de l'ordre de quelques heures – puis une stabilisation ou évolution très lente. En effectuant pendant cette période des mesures polarographiques répétées, on obtient les courbes intensité-potential en fonction du pH représentées sur la figure 2.

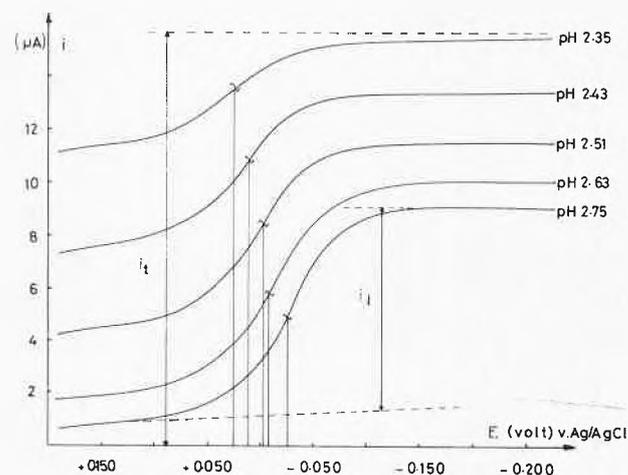


Fig. 2. Mesures voltamétriques. Influence du pH sur les courbes intensité, i (μA), - potentiel, E (volt), v. Ag/AgCl pour des solutions $[\text{Fe}^{3+}] = 5,0 \cdot 10^{-3}$ M, de force ionique = 0,10

i_t est le courant total de la vague polarographique en milieu très acide et i_l , le courant de la vague polarographique qui apparaît à des valeurs de $E_{1/2}$ voisines de 0 volt par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl en $\text{pH} > 2$.

Le courant observé aux potentiels plus positifs que les potentiels $E_{1/2}$ correspond à la réduction des mono- et dimères ou de particules très peu polymérisées: il n'apparaît que pour des pH relativement faibles où les particules simples prédominent et pour des potentiels d'oxydo-réduction très positifs ($> +0,5$ volt). Par contre, les courants observés aux potentiels plus négatifs que $E_{1/2}$ correspondent à la réduction d'un polymère comme semble le confirmer une étude voltamétrique détaillée. Ceci est confirmé par les faits suivants:

- Le rapport i_l/i_t peut être considéré comme représentatif du rapport entre la concentration de la particule qui est à l'origine de la vague polarographique et la concentration totale en fer. Ce rapport évolue en fonction du pH d'une manière analogue aux courbes de formation, à l'équilibre, de FeOH^{2+} , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ et

d'autres polymères dont les courbes de formation ont la même allure dans le domaine de pH étudié.

- D'autre part, à pH constant, on constate que le rapport i_l/i_t diminue fortement lorsque la concentration totale en fer diminue.
- Enfin, la solution commence à acquérir de fortes propriétés tensio-actives pour des valeurs de pH supérieures à 2, c'est-à-dire lorsque la vague polarographique commence à apparaître. Or il est connu que les polymères d'hydroxydes de fer(III) possèdent de telles propriétés.

3 Etude en fonction du temps et du rapport molaire base totale/fer total OH/Fe'

Les équations d'hydrolyse et de polymérisation^{8,9} montrent qu'il y a une libération de protons au cours de ces réactions. De ce fait, le seul paramètre indépendant est le rapport molaire base totale/fer total.

La figure 3 donne les variations du pH , du moment magnétique et du courant limite en fonction du rapport

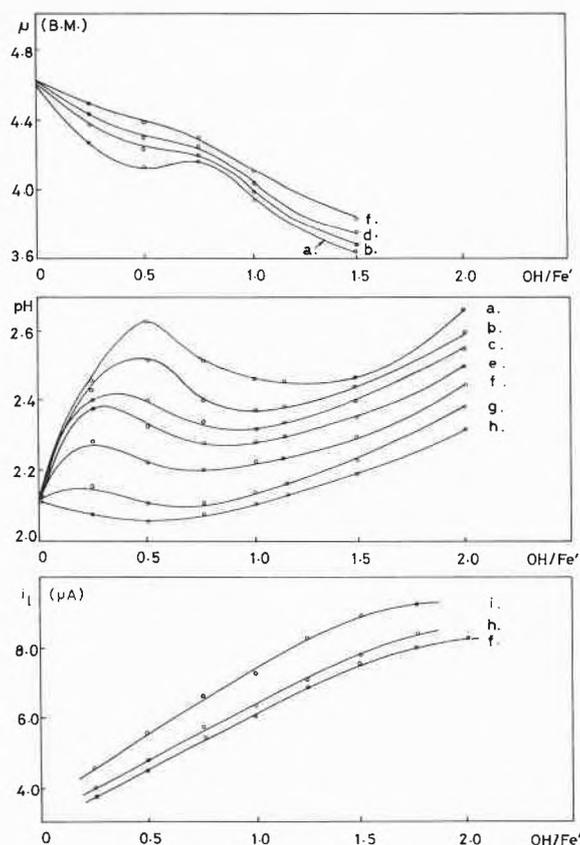


Fig. 3. Evolution du moment magnétique μ (B.M.), du pH et du courant limite i_l (μA) en fonction du rapport OH/Fe' après a) 5 min; b) 30 min; c) 90 min; d) 120 min; e) 4 heures; f) 24 heures; g) 60 heures; h) 5 jours; i) 11 jours. - Les courbes du moment magnétique et du pH ont été établies pour $[Fe'] = 2,0 \cdot 10^{-2} M$ et une force ionique $I = 1,0$; les courbes voltamétriques pour $[Fe'] = 5,0 \cdot 10^{-3} M$ et $I = 0,10$

OH/Fe' pour des temps de réaction donnés. Un vieillissement des solutions de quelques jours conduit, quelque soit le rapport OH/Fe' à une augmentation du moment magnétique et à une diminution de pH . Il en va de même pour le courant limite représenté (fig. 3). On remarque l'existence d'extremum (courbes μ et pH), et ceci pour la même valeur du rapport OH/Fe' .

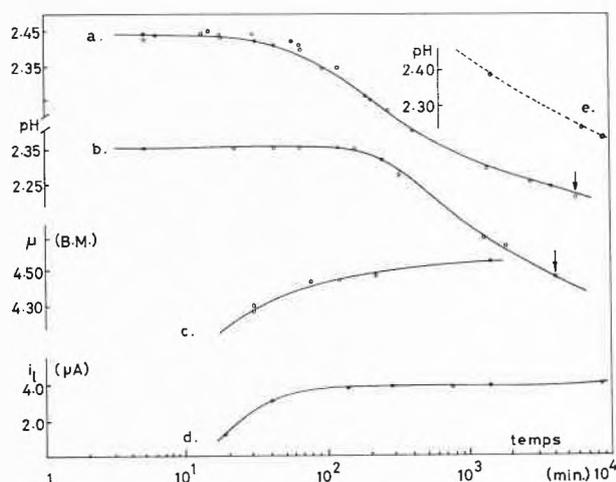


Fig. 4. Evolution du pH , du moment magnétique μ , du pH et du courant limite i_l . Pour un rapport $OH/Fe' = 0,5$; courbes a, c $[Fe'] = 2,0 \cdot 10^{-2} M$, force ionique $I = 1,0$; courbe b $[Fe'] = 4,0 \cdot 10^{-2} M$, $I = 1,0$; courbes d et e $[Fe'] = 5,0 \cdot 10^{-3} M$, $I = 0,10$

La figure 4 a été établie pour un rapport $OH/Fe' = 0,5$. La force ionique de solutions est de 1,0 sauf pour celles des mesures voltamétriques (0,10). Après une période d'induction d'autant plus grande que la concentration totale de fer est élevée, le pH diminue au cours du temps. Le moment magnétique, lui, accuse une légère augmentation. La courbe donnant le courant limite pour une solution plus diluée montre une stabilisation de celui-ci après une augmentation sensible et rapide.

L'ensemble de ces résultats semble indiquer que pendant le vieillissement:

- le rapport moyen du nombre de double ponts oxo/ nombre de simples ponts, diminue (ce qui correspond à une augmentation du moment magnétique),
- le degré de polymérisation continue cependant à augmenter (diminution du pH),
- certaines des particules produites par l'hydrolyse se trouvent dans un état quasi-stationnaire pendant ce vieillissement (variation très faible de i_l).

4 Conclusion

Nos constatations peuvent s'insérer dans le modèle de polymérisation de Knight et Sylva⁸: les hydroxoisopolymères seraient les agents de stabilisation des solutions de fer(III).

La complémentarité des deux types de méthodes décrites dans ce travail, soient les méthodes de mesure de susceptibilité magnétique par RMN et les méthodes voltamétriques devraient faciliter l'étude des propriétés des espèces chimiques polymérisées en solution et donc permettre de suivre leur polymérisation.

Bibliographie

- 1 Thèses de MM. M. Levental et G. Nembrini, en cours.
- 2 W. Stumm et C. R. O'Melia, *J. AWWA* 60 (1968) 514.
- 3 R. N. Sylva, *Rev. Pure & Appl. Chem.* 22 (1972) 115.
- 4 S. Broersma, *J. Chem. Physics* 26 (1957) 1405.
- 5 L. N. Mulay et P. W. Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 2693.
- 6 B. Lutz et H. Wendt, *Ber. Bunsen-Ges.* 74 (1970) 372.
- 7 A. B. Sommer, Thesis, Purdue University, 1970.
- 8 R. J. Knight et R. N. Sylva, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36 (1974) 591.
- 9 R. M. Milburn et W. C. Vosburgh, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1352.
- 10 A. R. Olson et T. R. Simonson, *J. Chem. Physics* 17 (1949) 1167 et 348.
- 11 R. C. Turner et K. E. Miles, *Can. J. Chem.* 35 (1957) 1002.
- 12 D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* 1959, 2003.
- 13 K. Frei et H. J. Bernstein, *J. Chem. Physics* 37 (1962) 1891.
- 14 L. N. Mulay et M. Haverbusch, *Rev. Sci. Instr.* 35 (1964) 756.
- 15 D. L. Kepert, *Proceedings of the Royal Australian Chemical Institute* 1970, 135.
- 16 H. Shugar, C. Walling, R. B. Jones et H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 3712.
- 17 J. Máthé et E. Bakk-Máthé, *Rev. Roum. Chim.* 11 (1966) 225.

J.-Cl. Landry, J. Buffle, W. Haerdi,
M. Levental et G. Nembrini

Département de Chimie minérale et analytique,
Université de Genève, Sciences II,
30, quai Ernest-Ansermet, 1211 Genève 4

Asymmetric Synthesis by Chiral Ruthenium Complexes, I : Enantioselective Hydrogenation of Ketones and Ketoximes Catalyzed by $H_4Ru_4(CO)_8[(-)-DIOP]_2^*$

Summary

$H_4Ru_4(CO)_8[(-)-DIOP]_2$ catalyzes asymmetric hydrogenation of carbon-oxygen and carbon-nitrogen double bond at high temperature and pressure. For the case of *t*.butylphenylketoxim the degree of asymmetric induction reaches 14.5%.

Ruthenium phosphine complexes are very effective catalysts for the homogeneous hydrogenation of unsaturated hydrocarbons¹. Preliminary studies on the catalytic activity of some cluster ruthenium-carbonylhydrides have shown that, besides unsaturated hydrocarbons, also carbonyl and nitrogroups can be reduced with hydrogen under pressure using $H_4Ru_4(CO)_{12}$ and its phosphine derivatives at 100 to 150 °C².

In the present paper we wish to report the preliminary results obtained in the asymmetric hydrogenation of ketones and ketoximes using $H_4Ru_4(CO)_8[(-)-DIOP]_2^{**}$ as the catalyst.

Although several examples of asymmetric hydrogenation of ketones with chiral phosphine complexes of rhodium have been described³, up to now no experiment using ruthenium catalysts has been reported; moreover,

there are only a few reports on the asymmetric reduction of a carbon-nitrogen double bond using homogeneous transition metal catalysts^{4, 5, 6}.

Ketones and ketoximes were used as the prochiral substrates. For solid substrates, the reaction was carried out in toluene, which has proved to be good solvent for the catalyst, the substrates and the products.

The catalyst was prepared from $H_4Ru_4(CO)_{12}$ and $(-)-DIOP^7$ [$(-)-2,3-O$ -isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butane] following the procedure described for the corresponding $P(C_6H_5)_3$ complex⁸ and was purified by crystallization from ethyl alcohol.

In table 1 are summarized reaction conditions and the chemical and optical yields obtained in our experiments. The reductions were carried out in an autoclave heated in an oil-bath. Rather high temperatures and pressures (Table 1) were necessary to achieve reasonable reaction rates; for the ketoximes a temperature about twenty degrees higher than in the case for ketones was normally required.

Experiments were run in duplicate: one with no addition of excess DIOP and a second time with the addition of 0.28 mmole DIOP/0.061 mmole of complex.

Also with this catalytic system, as in others¹, the presence of an excess of phosphine considerably reduces the reaction rate.

No significant amounts of by-products were found in the reaction mixtures. The alcohols obtained were puri-

* Received april 24, 1975.

** The elemental analysis and the determination of the molecular weight are in agreement with the $H_4Ru_4(CO)_8(DIOP)_2$ formula. The NMR spectrum shows two hydride resonances at 25.1 and 26.2 due to 4 hydride hydrogens. The I.R. spectrum of this complex in the carbonyl stretching region shows three bands at 2009 (v s), 1979 (m) and 1949 (s) cm^{-1} . The rotatory power is $[\alpha]_{D}^{25} - 49.1^\circ$ (c 0.576, toluene).

Table 1: Asymmetric Hydrogenation of Ketones and Ketoximes to Alcohols and Amines respectively Using $H_4Ru_4(CO)_8$ [(-)-DIOP]₂ as Catalyst

Substrate: 5 g in 15 ml toluene or without solvent for liquids; catalyst: 0.061 mmoles/5 g substrate

Substrate	(-)-DIOP ^a mmoles	Reaction Conditions				Reaction Products			
		Temperature °C	Pressure, at (at room temperature)	Time, hr.	Yield, %	$[\alpha]_D^{25}$, neat	Configuration of prevailing enantiomer	Optical Yield, %	
$C_2H_5-C(=O)-CH_3$	{ - 0.28	130	100	8	95	~0	n. d.	~0	
		130	100	30	60	0.13 ^b	(R)	1.0 ^c	
$C_6H_5-C(=O)-CH_3$	{ - 0.28	130	100	14	96	+ 0.55	(R)	1.3 ^d	
		130	100	5	40	- 3.55	(S)	8.1 ^d	
$C_2H_5-C(=NOH)-CH_3$	{ - 0.28	130	100	21	24	+ 0.06	(S)	< 1 ^e	
		150	100	22	72	+ 0.21	(S)	2.6 ^e	
$C_6H_5-C(=NOH)-CH_3$	{ - 0.28	150	150	10	95	+ 0.97	(R)	2.4 ^f	
		150	100	20	50	- 1.58	(S)	4.0 ^f	
$C_6H_5-C(=NOH)-C(CH_3)_3$	{ - 0.28	150	150	10	90	+ 0.81 ^g	(R)	14.5 ^h	
		150	100	48	60	+ 0.74 ^g	(R)	13.2 ^h	

^a (-)-DIOP was considered ~100% optically pure⁹^b Measured at 20°C^c Maximum rotation, $[\alpha]_D^{20} + 13.83$ ¹⁰^d Maximum rotation, $[\alpha]_D + 43.6$ ¹¹^e Maximum rotation, $[\alpha]_D^{25} + 8.1$ ¹²^f Maximum rotation, $[\alpha]_D^{25} - 40.14$ ¹³^g Measured at 21°C^h Maximum rotation, $[\alpha]_D^{21} + 5.6$ ¹⁴

fied by careful distillation; the amines were purified through their hydrochlorides.

Each reaction product was identified by comparison with authentic samples or by NMR analysis.

In general optical yields were not very high. For ketones the best result (8.1% o. y.) was obtained with acetophenone in the presence of an excess of DIOP, and for ketoximes (14.5% o. y.) with phenyl *t*. butylketoxime with no excess of the chiral ligand. Only in the latter case did an excess of DIOP not increase the optical yield to any great extent.

As seen in table 1, the configuration of the hydrogenation product, alcohol and amine respectively, depends on the presence of an excess of the ligand and on the structure of the prochiral substrate¹⁵.

For example, methylethylketone oxime was reduced to (+)(S)-*s*.butylamine and acetophenone oxime to (+)(R)-2-methylbenzylamine using the same catalytic system and similar reaction conditions.

On the other hand, an excess of ligand promoted no configuration change in the first case, while in the second one, an amine with the opposite configuration was obtained.

Contrary to the results obtained in other asymmetric addition reactions of the double bond catalyzed by rhodium-complexes containing DIOP as chiral ligand^{6,9}, our findings showed the same prochiral face of the

double bond is not always attacked by hydrogen in the presence of the ruthenium complex.

It appears very difficult at this point to rationalize the above results, as different catalytic species can be involved in the catalytic process. Moreover, the mechanism of the reduction of oximes with homogeneous catalysts is not yet well understood; it is unknown which step, namely the reduction of the double bond and/or the splitting of water from the primary reduction product introduces asymmetry using chiral complexes as catalysts.

More experiments, now in progress, are necessary to gain an understanding of the course of this reaction.

The authors wish to thank Professor Piacenti and Professor Pino for their useful advice and comments about the manuscript and Mr. Mauro Marchetti for his technical assistance.

Literature

- 1 R. E. Harmon, S. K. Gupta, and D. J. Brown, *Chem. Rev.* 73 (1973) 21 and references therein.
- 2 P. Frediani, M. Bianchi and F. Piacenti, *Chim. e Ind.* 53 (1971) 80; *ibidem* 55 (1973) 543.
- 3 J. W. Scott and D. Valentine, *Science* 184 (1974) 943.
- 4 P. H. Boyle and M. T. Keating, *Chem. Commun.* 1974, 375.
- 5 N. Langlais, T. P. Dang and H. B. Kagan, *Tetrahedron Letters* 1973, 4865.

- 6 A. Levi, G. Modena and G. Scorrano, *Chem. Commun.* 1975, 6.
- 7 H. B. Kagan and T. P. Dang, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 6429.
- 8 F. Piacenti, M. Bianchi, P. Frediani and E. Benedetti, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2759.
- 9 P. Pino, G. Consiglio, C. Botteghi and C. Salomon, *Advances Chem. Ser., Homogeneous Catalysis* 2 (1974) 295 and references therein.
- 10 J. Kenyon, H. Phillips and V. P. Pittmann, *J. Chem. Soc.* 1972, 1935.
- 11 E. Eliel, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 3970.
- 12 G. P. Giacomelli, L. Lardicci and P. Salvadori, *Chim. e Ind.* 52 (1970) 82.
- 13 W. Theilacker and H. G. Winkler, *Chem. Ber.* 87 (1954) 690.
- 14 M. E. Warren and H. E. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 1757.
- 15 M. Tanaka, Y. Watanabe, T. Mitsudo, H. Iwane and Y. Takegami, *Chem. Letters* 1973, 239.

Carlo Botteghi*, Mario Bianchi**,
Enzo Benedetti*** and Ugo Matteoli**

* Author to whom correspondence may be addressed:
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich,
Technisch-Chemisches Laboratorium,
Universitätstraße 6, 8006 Zürich.

** Cattedra di Chimica Organica Industriale,
Università di Firenze,
Florence, Italy.

*** Istituto di Chimica Organica Industriale,
Centro di Studi per la sintesi, le proprietà chimiche
e la proprietà fisiche di macromolecole stereordinate
ed otticamente attive del C.N.R.,
Pisa, Italy.

Dissolution périodique du nickel dans l'acide nitrique en présence de chlorures

Communication préliminaire*

Summary

In the presence of Cl^- , nickel dissolves periodically in HNO_3 for normalities between $9 \leq N \leq 17$. This phenomenon is investigated by potentiometry and thermometry.

1 Introduction

La dissolution de certains métaux dans des réactifs appropriés (acides, mélanges d'acides, bases...) se déroule d'une manière périodique comme l'ont montré entre autres Ostwald¹ et Hedges². En ce qui concerne la dissolution périodique du Nickel (Ni) dans l'acide nitrique (HNO_3), T. G. Berg³ a signalé que le Ni se passive périodiquement 4 fois par minute dans HNO_3 10 N. Notre étude a montré qu'en présence d'halogénures, en l'occurrence de chlorures (Cl^-), le Ni se dissout périodiquement dans HNO_3 dans un intervalle de normalité assez étendu; le dégagement gazeux concomittant** est également périodique. De plus, les mesures potentiométriques et thermométriques révèlent que la période et l'amplitude des oscillations varient avec la concentration d' HNO_3 , de Cl^- ainsi qu'avec la température et l'agitation de la solution.

2 Partie expérimentale

2.1 Produits

- a) Ni 201, 99 à 100% de Ni (Nickel Contor, Zurich).
Dimension de la partie de la plaque immergée dans la solution:
 $34 \times 23 \times 1$ mm.

* Reçu avril 25, 1975.

** Notamment NO_2 .

Dimension de la partie du cylindre immergée dans la solution:
 $d_{\text{int}} = 3,8$ mm; $d_{\text{ext}} = 5$ mm; $h = 40$ mm; épaisseur du fond:
1 mm.

- b) HNO_3 d: 1,42 et d: 1,52 Merck pr. anal.

- c) KCl Merck pr. anal.

2.2 Appareillage

- a) Potentiographe Metrohm type E436.
- b) Enregistreur X-Y Hewlett-Packard 7046 A.
- c) Appareil universel pour la mesure de la température: Knauer.
- d) Thermistance: $1595 \Omega \pm 0,1\%$ à 25°C .

3 Mode opératoire

3.1 Mesure potentiométrique

La dissolution périodique est suivie par la variation du potentiel de l'électrode de Ni par rapport à une électrode de Pt. Le volume de la solution était de 100 cm^3 . Les meilleurs résultats ont été obtenus en plongeant la plaque de Ni verticalement dans la solution. La température de la solution au départ était de $20^\circ\text{C} \pm 0,5$. Cette partie de l'étude a été effectuée pour les normalités: (1,2, ... 24 N).

3.2 Mesures thermométriques

Ce phénomène a été également détecté thermométriquement au moyen d'un cylindre de Ni (décrit plus haut) dans lequel on avait introduit une thermistance reliée à l'appareil universel pour la mesure de la température. Afin d'assurer le meilleur contact possible entre le Ni et la thermistance, deux gouttes d'huile de silicone ont été ajoutées à l'intérieur du cylindre.

Il nous a paru intéressant de suivre simultanément la variation du potentiel et de la température de l'électrode cylindrique. Dans ce but, nous avons choisi, comme exemple, la solution de HNO_3 11N en présence de $5 \cdot 10^{-3}$ Mole/litre de KCl. Le volume de la solution était de 50 cm^3 .

4 Résultats et discussions

En présence de $5 \cdot 10^{-3}$ Mole/litre de KCl, les oscillations se produisent dans un intervalle de normalité de HNO_3 compris entre 10 et 17 N. Cependant, la limite inférieure de 10 N peut être abaissée à 9 N en diminuant la concentration de KCl. Ainsi, il existe une concentration minimum de Cl^- à partir de laquelle on observe une périodicité dans la dissolution du Ni. Cette concentration minimum est située entre $2,5 \cdot 10^{-4}$ et $5 \cdot 10^{-4}$ Mole/litre de KCl. Par contre, même en faisant varier la concentration de KCl, les oscillations ne se produisent pas lorsque $N \leq 8$ et $N \geq 18$.

Tableau I: Dissolution périodique de Ni dans HNO_3 en présence de $5 \cdot 10^{-3}$ Mole/litre de KCl. Température de la solution au départ: $20^\circ\text{C} \pm 0,5$

HNO_3 (N)	$(\Delta E)_{\text{max}}$ (mV)	Δt (secondes)
10	200	70-80
11	192	50-60
12	184	40-50
13	160	35-45
14	128	35-40
15	112	45-50
16	84	25-38
17	66	15-18

Dans le tableau I on a consigné les valeurs de l'amplitude $(\Delta E)_{\text{max}}$ et la période Δt des oscillations pour différentes normalités d' HNO_3 en présence de $5 \cdot 10^{-3}$ Mole/litre de KCl. La durée de chaque essai a été volontairement limitée à 25 minutes. Pour $\text{HNO}_3 = 9\text{N}$ et $|\text{Cl}^-| = 2,5 \cdot 10^{-4}$ Mole/litre on a obtenu l'amplitude la plus grande ($\Delta E = 244$ mV) et la période la plus longue ($\Delta t > 4$ minutes). La figure 1 représente la variation du potentiel et de la température pour le cylindre de Nickel

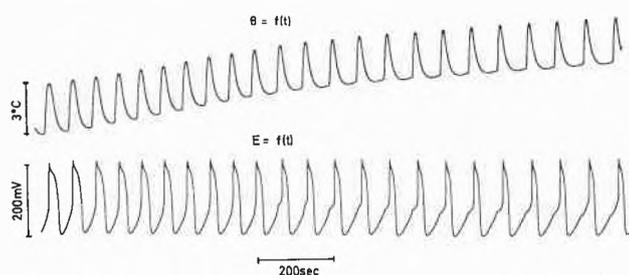


Fig. 1. Variation simultanée de la température (θ) et du potentiel (E) du Ni en fonction du temps (t) dans une solution HNO_3 11N en présence de $5 \cdot 10^{-3}$ Mole/l de KCl

dans une solution HNO_3 11 N en présence de $5 \cdot 10^{-3}$ Mole/litre de KCl. La figure 2a indique la variation de la température en fonction du potentiel pour les 7 premières

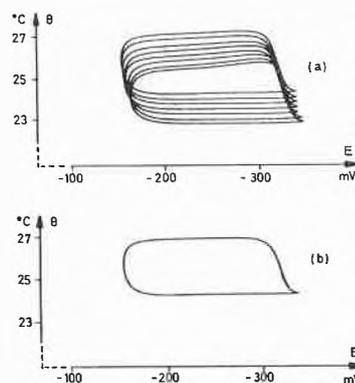


Fig. 2
Variation de la température (θ) en fonction du potentiel (E) du Ni dans une solution HNO_3 11 N en présence de $5 \cdot 10^{-3}$ Mole/l de KCl:
a) pour les 7 premières périodes
b) pour la 8^e période

périodes et la figure 2b pour la 8^e période d'une autre réaction ayant les mêmes conditions que précédemment. L'agitation de la solution fait diminuer et perturber fortement la période et l'amplitude des oscillations et ceci d'autant plus que la normalité de HNO_3 est petite. La température de départ de la solution influence aussi le phénomène.

5 Conclusions

Sans entrer dans les détails, l'ensemble des mesures effectuées nous permet de dire actuellement que:

- Il existe une limite inférieure et une limite supérieure de concentration en Cl^- pour une normalité de HNO_3 donnée ($9 \leq N \leq 17$) où se produisent les oscillations.
- L'amplitude et la période sont d'autant plus grandes que la concentration de HNO_3 est faible.
- La période augmente au cours du temps quelque soit la concentration de HNO_3 .
- Le phénomène d'oscillation cesse après un certain nombre de périodes et cela d'autant plus vite que la concentration de HNO_3 est faible.
- La vitesse de réaction est d'autant plus rapide que la concentration en Cl^- est grande.

L'étude décrite ci-dessus se poursuit, notamment en ce qui concerne l'influence des divers ions sur ce phénomène d'oscillation.

Bibliographie

- Ostwald, *Z. physik. Chem.* 35 (1900) 33, 204.
- Hedges, *J. Chem. Soc.* 125 (1924) 604, 1282, 127 (1925) 445.
- T.G. Berg, *J. Chim. Physique* 53 (1966) 154.

Vincent J. Farage, J.-J. Schaer et D. Janjic

Département de Chimie Physique
de l'Université de Genève,
30, quai Ernest-Ansermet,
1211 Genève 4

Notiz zur Synthese von 3-Aminotoluol-2-sulfonsäure*

Summary

3-Aminotoluene-2-sulfonic acid (**1**) was prepared by the reduction of 3-nitrotoluene-2-sulfonic acid (**9**). The precursor of **9**, 3-nitrotoluene-2-sulfonylchloride (**5**), was synthesized from 2-amino-3-nitrotoluene (**6**) by two routes: directly, via successive diazotization and reaction with $\text{SO}_2/\text{CuCl}_2$; and indirectly, by diazotization and substitution to 3-nitro-2-thiocyanotoluene (**7**), followed successively by reductive dimerization to the disulfide **8** and oxidative chlorination.

Von den vier isomeren Aminotoluol-2-sulfonsäuren sind die Synthesen von 4-Aminotoluol-2-sulfonsäure (**2**) und 5-Aminotoluol-2-sulfonsäure (**3**) bestens bekannt. Die Säure **2** wird meist durch Sulfonierung von 4-Nitrotoluol zu 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure^{1,3} mit anschließender Reduktion^{2,3} dargestellt, während **3** mittels Backprozeß^{4,5} des sauren Sulfats von *m*-Toluidin synthetisiert werden kann. Über die Synthese von 2-Aminotoluol-6-sulfonsäure (**4**) sind in der Literatur nur wenig Angaben zu finden, doch wurde kürzlich ein eindeutiger Herstellungsweg publiziert⁶.

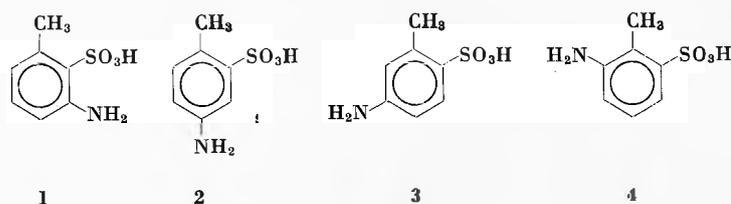
Eine Synthese für das letzte Isomere dieser Reihe, für 3-Aminotoluol-2-sulfonsäure (**1**), konnte in der Literatur nicht aufgefunden werden. Wohl fand sich eine Literaturstelle⁷, in der dem aus dem Backprozeß des sauren Sulfats von *m*-Toluidin erhaltenen Produkt die Struktur **1** zugeordnet wurde, doch war nach Studium dieser Angaben klar, daß ein Fehlschluß un'erlaufen war. Bekannt war jedoch eine Herstellungsmethode für 3-Nitrotoluol-2-sulfonylchlorid (**5**)⁵, welche als Basis für die Synthese von **1** denkbar war.

Das als Edukt benötigte 2-Amino-3-nitrotoluol (**6**) konnte mit einer Ausbeute von 71 % aus 2-Acetylaminotoluol^{8,9} durch Nitrieren^{5,9,10} erhalten werden. Für die anschließende Substitution des Diazoniumsalzes von **6** durch den Rhodanidrest zu 3-Nitro-2-thiocyanotoluol (**7**) standen dann verschiedene Methoden zur Verfügung. Der Austausch erfolgte unter Katalyse von Kupfer-I-rhodanid¹¹, Mohrschem Salz¹² oder Kobalt-II-chlorid^{5,13}, wobei schließlich die letztere Methode wegen der besseren Reinheit des anfallenden Materials vorgezogen wurde. Die nachfolgende Umwandlung von **7** zu Bis-(6-nitro-*o*-tolyl)-disulfid (**8**) konnte nun durch Einwirken einer Lösung von Natriumsulfid in Äthanol erzielt werden^{5,12}. Andere Methoden, wie z. B. Reaktion mit Ammoniak¹³, ergaben zu geringe Ausbeuten. Nach Literaturangaben^{5,15} wurde nun **8** mittels Salpetersäure und Chlor zu **5** umgewandelt. Später gelang dann die direkte Substitution des Diazoniumchlorids von **6** durch Schwefeldioxid in Eisessig nach Meerwein¹⁶ zu **5**. Nach Hydrolyse von **5** zu 3-Nitrotoluol-2-sulfonsäure (**9**) und abschließender Béchamp-Reduktion lag dann die angestrebte Verbindung **1** vor.

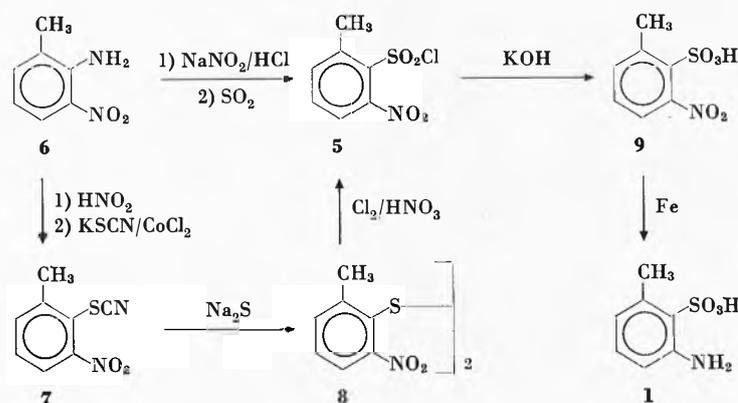
Elementaranalysen: Die Analysen der hier beschriebenen Verbindungen stimmen innerhalb der normalen Fehlergrenzen mit den Bruttoformeln überein.

3-Nitro-2-thiocyanotoluol (7): Nach Literaturangaben⁵ werden 76 g 2-Amino-3-nitrotoluol^{5,9,10} (**6**; NMR-Spektrum in CDCl_3 : 8,04 δ (dd, $J = 9$ Hz und 1 Hz, 1H), 7,32 δ (dd, $J = 7,5$ Hz und 1 Hz, 1H), 6,63 δ (dd, $J = 9$ Hz und 7,5 Hz, 1H), 6,37 δ (2H), 2,26 δ (s, 3H)

Schema 1



Schema 2



* Eingegangen am 30. April 1975.

diazotiert sowie die entstehende Lösung neutralisiert und geklärt. Das Filtrat wird dann mit einer Lösung von 150 g Kaliumrhodanid in 100 ml Wasser versetzt. Eine Lösung von 66 g Kobalt-II-chlorid in 250 ml Wasser wird nun in einem Sulferkolben vorgelegt und unter starkem Rühren die Diazoniumsalz-Lösung zugepumpt. Sofort entsteht ein dunkles Harz, welches bald fest wird und aus dem Stickstoff entweicht. Der Kolbeninhalt wird nun 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit hat sich die gesamte dunkle Abscheidung in braunes Produkt umgewandelt. Man erhält so 116,6 g rohes, feuchtes **7** mit einem Schmelzpunkt von 43 bis 46°, welches direkt in der nächsten Stufe eingesetzt werden kann. Dreimalige Umkristallisation einer Probe in Äthanol bewirkt einen Anstieg des Schmelzpunktes auf 47 bis 48° (Lit.⁵: 43 bis 45°). NMR-Spektrum in CDCl₃: 7,94 bis 7,45 δ (m, 3H), 2,74 δ (s, 3H).

Bis-(6-nitro-o-tolyl)-disulfid (8): 116,6 g feuchtes 3-Nitro-2-thiocyanotoluol (**7**) werden zu einer Lösung von 23,3 g kristallinem Natriumsulfid in 700 ml Äthanol gegeben und die resultierende Suspension zwei Stunden kräftig gerührt. Nach dieser Zeit schmilzt eine isolierte Probe über 140° und eine erste Fraktion des Produktes mit einem Schmelzpunkt von 143 bis 145° wird isoliert. Eine zweite Fraktion mit einem Schmelzpunkt von 142 bis 145° fällt beim Einengen des Filtrats am Vakuum auf ein Viertel an. Man erhält so 42,5 g rohes **8**. Nach zweimaliger Umkristallisation einer Probe in Eisessig liegt der Schmelzpunkt bei 148 bis 149° (Lit.¹²: 149°). NMR-Spektrum in CDCl₃: 7,60 bis 7,24 δ (m, 6H), 2,54 δ (s, 6H).

3-Nitrotoluol-2-sulfonylchlorid (5) aus Bis-(6-nitro-o-tolyl)-disulfid (8): Aus 136 g **8** können durch Oxidation mittels Salpetersäure und Chlor nach bekannter Methode^{5, 6, 15} und Umkristallisation des erhaltenen Rohproduktes in Tetrachlorkohlenstoff 137,8 g **5** (Ausbeute 73%) mit Schmelzpunkt 95 bis 97° erhalten werden. Die nochmalige Umkristallisation einer Probe ergibt feine Nadeln vom Schmelzpunkt 95,5 bis 97° (Lit.⁵: 80 bis 90°). NMR-Spektrum in CDCl₃: 7,94 bis 7,39 δ (m, 3H), 2,88 δ (s, 3H).

3-Nitrotoluol-2-sulfonylchlorid (5) aus 2-Amino-3-nitrotoluol (6): 152 g **6** (1 Mol) werden in 500 ml Salzsäure 38% suspendiert. Durch Zutropfen einer Lösung von 75 g Natriumnitrit in 100 ml Wasser unter die Oberfläche der gut gerührten und auf 0 bis 5° gekühlten Suspension wird nun diazotiert und die resultierende Diazoniumsalzlösung geklärt. Eine Lösung von 36 g Kupfer-II-chlorid in 40 ml Wasser wird nun zu 800 ml mit Schwefeldioxid gesättigtem Eisessig gegeben und dazu die geklärte Diazoniumsalzlösung getropft. Starke Stickstoffentwicklung wird beobachtet. Nach zwei Stunden gutem Rühren wird das angefallene Rohprodukt isoliert, gut mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum bei 60° getrocknet. Man erhält so 200 g (Ausbeute 85%) Rohprodukt mit einem Schmelzpunkt von 94 bis 96°.

3-Nitrotoluol-2-sulfonsäure (9, Kaliumsalz): 137,8 g 3-Nitrotoluol-2-sulfonylchlorid (**5**) werden unter gutem Rühren zu einer Lösung von 112 g Kaliumhydroxid in 1000 ml Wasser gegeben und das Reaktionsgemisch für 5 Minuten auf 95° erhitzt. Nun wird geklärt, das resultierende Filtrat mit Salzsäure auf pH 4 gestellt und am Vakuum auf 700 ml eingeeengt. Durch Versetzen des Konzentrats mit 140 g Kaliumchlorid und Kühlen auf 0 bis 5° fällt **9** in roher, salzhaltiger Form an. Nach der Isolierung wird das Rohprodukt direkt der nachfolgenden Béchamp-Reduktion zugeführt. Mehrmalige Umkristallisation einer Probe in wässrigem Äthanol ergibt ein analysenreines, salzfreies Präparat. NMR-Spektrum in (CD₃)₂SO: 7,44 bis 7,20 δ (m, 3H), 2,62 δ (s, 3H).

3-Aminotoluol-2-sulfonsäure (1): Das oben beschriebene, aus 137,8 g 3-Nitrotoluol-2-sulfonylchlorid (**5**) hergestellte feuchte, rohe Kaliumsalz von 3-Nitrotoluol-2-sulfonsäure (**9**) wird in eine aus 1000 ml Wasser, 100 ml Salzsäure 30% und 200 g Eisenpulver durch Erhitzen auf 90° vorbereitete Béchamp-Suspension portionenweise eingetragen. Die Reduktion ist anfangs leicht exotherm. Nach 4 Stunden

Rückfluß wird mit 60 g Natriumcarbonat alkalisch gestellt, heiß vom Eisenschlamm abfiltriert, das anfallende Filtrat mit 65 ml Salzsäure 38% angesäuert und auf 10° gekühlt. Man erhält so 72 g **1** mit einem Nitritgehalt von 99%, was einer Ausbeute von 65%, bezogen auf die zur Hydrolyse eingesetzte Verbindung **9**, entspricht. Ein analysenreines Muster ist durch zweimalige Umkristallisation in viel Wasser darstellbar. NMR-Spektrum in D₂O + NaOD: 7,18 δ (dd, J = 8,5 Hz und 9 Hz, 1H), 6,83 bis 6,62 δ (m, 2H), 4,82 δ (s, 3H), 2,55 δ (s, 3H).

Diäthylammoniumsalz¹⁷: Smp. 193°. Im Vergleich dazu liegen die Schmelzpunkte der Diäthylammoniumsalze von 4-Aminotoluol-2-sulfonsäure (**2**) bei 188 bis 190° und von 5-Aminotoluol-2-sulfonsäure (**3**) bei 244 bis 249°.

Mein Dank gebührt Herrn Dr. Hans-Rudolf von Tobel für wertvolle Anregung und Unterstützung, Herrn Dr. Emilio Moriconi für die Mithilfe bei der Abfassung des Manuskripts sowie den Herren Jakob Hartmann und Markus Binkert für die tatkräftige Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

Literatur

- 1 BIOS, Final Report 1440/1122. Brit. P. 1164752 (1969). S. van Dorssen und A. F. Holleman, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 29 (1910) 268.
- 2 BIOS, Final Report 1153/174.
- 3 F. Beilstein und A. Kuhlberg, *Liebigs Ann. Chem.* 155 (1870) 1. F. Jøensen, *Liebigs Ann. Chem.* 172 (1874) 230. A. T. Neale, *Liebigs Ann. Chem.* 203 (1880) 73.
- 4 M. S. Shah, C. T. Bhatt und D. D. Kanga, *J. Chem. Soc.* 1934, 2010. BIOS, Final Report 986/399. D. W. Hein und E. S. Pierce, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 2725. S. Ueno und T. Tominaga, *Bull. Tokio Univ. Eng.* 12 (1943) 57; *Chem. Abstr.* 46 (1952) 9071 c.
- 5 L. Szabo, *Bull. Soc. Chim. France* 1953, 771.
- 6 A. Courtin, *Chimia* 29 (1975) 168.
- 7 A. Lorenz, *Liebigs Ann. Chem.* 172 (1874) 185.
- 8 A. Kaufmann, *Chem. Ber.* 42 (1909) 3481. I. S. Ioffe, *J. Gen. Chem.* 14 (1944) 812; *Chem. Abstr.* 39 (1945) 3786.
- 9 J. Meisenheimer und E. Hesse, *Chem. Ber.* 52 (1919) 1161.
- 10 F. Reverdin und P. Crépeux, *Chem. Ber.* 33 (1900) 2498. J. B. Cohen und H. D. Dakin, *J. Chem. Soc.* 79 (1901) 1111. S. Gabriel und A. Thieme, *Chem. Ber.* 52 (1919) 1079. G. Kyryacos und H. P. Schultz, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 3597. J. C. Howard, *Organic Synthesis* 35 (1955) 3. DeLos F. DeTar und J. C. Howard, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 4393.
- 11 K. Pilgram und F. Korte, *Tetrahedron* 20 (1964) 177.
- 12 I. I. Levkoev, N. N. Sveshnikov, E. Z. Zulik und T. V. Krasnova, *J. Gen. Chem.* (englische Übersetzung) 27 (1957) 3138.
- 13 M. T. Bogart und R. W. Allen, *J. Amer. Chem. Soc.* 49 (1927) 1315.
- 14 K. Pilgram, D. D. Phillips und F. Korte, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 1844. K. Brand und H. W. Leyerzapf, *Chem. Ber.* 70 (1937) 284.
- 15 H. E. Fierz, E. Schlittler und H. Waldmann, *Helv. Chim. Acta* 12 (1928) 663.
- 16 H. Meerwein, G. Dittmar, R. Göllner, K. Hafner, F. Mensch und O. Steinfurt, *Chem. Ber.* 90 (1957) 841. G. F. D'Alelio, W. A. Febler und D. M. Feigl, *J. Macromol. Sci. - Chem.* A3 (1969) 941. V. Petrow, O. Stephenson und A. M. Wild, *J. Pharm. & Pharmacol.* 12 (1960) 648.
- 17 S. Morita und M. Sugahara, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* 72 (1951) 621; *Chem. Abstr.* 46 (1952) 6039h. A. Courtin und K. Brenneisen, *Chimia* 26 (1972) 307.

Alfred Courtin

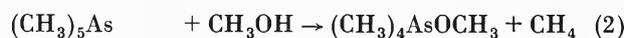
Farbstoff-Forschung SANDOZ AG, CH-4002 Basel

Tetramethylarsenverbindungen mit kovalenter Molekülstruktur*¹

Summary

The preparation and the properties of tetramethyl arsenic derivatives of some hydroxylamines [HONH₂, HONHCH₃, HON(CH₃)₂] and oximes [HON=CHCH₃, HON=C(CH₃)₂] are described. The IR-, Raman- and ¹H-NMR-spectra of these monomeric compounds prove a non-ionic trigonal bipyramidal molecular structure.

Alle bis vor kurzem bekannten Tetramethylarsoniumderivate der Zusammensetzung (CH₃)₄AsX – die formal durch Austausch einer Methylgruppe des Arsenpentamethyls gegen einen Rest X zu erhalten sind – weisen ein streng ionisches Strukturprinzip auf². Die Reihe der sehr seltenen Organyle des fünffach koordinierten Arsens mit kovalenter Struktur konnte nun durch das im Arbeitskreis von Schmidbaur³ synthetisierte Tetramethylmethoxyarsoran erweitert werden: die Verbindung kann durch Addition von Methanol an Trimethylmethylenarsoran nach Gleichung (1) dargestellt werden, sie ist aber auch durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen Arsenpentamethyl und CH₃OH nach Gleichung (2) zugänglich.

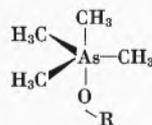


Der zweite, bei den Trialkylen des Aluminiums, Galliums und Indiums in mannigfaltiger Weise erprobte Reaktionsweg⁴ läßt sich auch im Falle des Arsenpentamethyls auf andere H-acide Reaktionspartner HX ausdehnen. Zwar resultierten bei den von uns durchgeführten Umsetzungen nach Gleichung (2) hauptsächlich ionisch gebaute Tetramethylarsoniumverbindungen, doch gelang auf diesem Wege auch die Synthese einiger neuer Produkte mit kovalenter Struktur. Hierzu gehören die Derivate von HONH₂, HONHCH₃ und HON(CH₃)₂ sowie diejenigen der einfachen Oxime HON=CHCH₃ bzw. HON=C(CH₃)₂. Die Umsetzungen wurden in Diäthyläther bei Temperaturen um 5 bis 10°C durchgeführt, wobei zur Vermeidung eventueller Folgereaktionen stets ein Überschuß von 2 bis 3% Pentamethyl angebracht ist. Nach beendeter Zugabe der aciden Komponente erwärmt man unter fortgesetztem Rühren auf Raumtemperatur, entfernt das Lösungsmittel bei knapp 200 mmHg und reinigt die resultierenden Verbindungen durch Destillation oder Sublimation.

Die drei Tetramethylarsenhydroxylamine sind bei Raumtemperatur farblose, etwas ölige Flüssigkeiten, die sich in Benzol, Toluol oder Äther gut lösen. Mit chlorierten Kohlenwasserstoffen, wie CCl₄ oder CH₂Cl₂, tritt eine fast explosionsartige Zersetzung ein. Die

Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff und Wasser entspricht den Verhältnissen beim Methoxid (CH₃)₄AsOCH₃³. Auch die festen Oxime lassen sich ohne Zersetzung nur in einer Reinststickstoffatmosphäre handhaben, obgleich diese Verbindungen etwas beständiger sind als die oben erwähnten Produkte. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergaben ausnahmslos für alle Tetramethylarsenderivate das einfache Formelgewicht. In Tabelle 1 sind die wichtigsten physikalischen und einige analytische Daten zusammengestellt.

Der Nachweis des kovalenten Bauprinzips ist sowohl mit Hilfe der IR- und Raman-Spektren als auch ¹H-NMR-spektroskopisch durchzuführen. Für alle in Tabelle 1 genannten Verbindungen darf für die Arsenliganden eine trigonal-bipyramidale Anordnung postuliert werden:



Dieses Modell weist streng genommen die Symmetrie C_s (oder sogar nur C₁) auf, bei freier Drehbarkeit des –O–R-Rests kann (zumindest bei kleinen Gruppierungen R) von einer pseudo-C_{3v}-Symmetrie gesprochen werden. Nach der Theorie sind für das C₄AsO-Grundgerüst drei Arsen-Kohlenstoff- und eine Arsen-Sauerstoff-Valenzschwingung zu erwarten.

Für die AsC₃-Basisfläche werden die zugehörigen Valenzen relativ lagekonstant und unabhängig von der Art des Rests R zwischen 620 und 635 cm⁻¹ (ν_{as}AsC₃) bzw. zwischen 560 und 570 cm⁻¹ (ν_sAsC₃) beobachtet. Sie stimmen weitgehend mit den entsprechenden Vibrationen des Trimethylarsendimethoxids bei 640 und 570 cm⁻¹ überein, unterscheiden sich aber in ihrer Frequenzlage deutlich von den Valenzbewegungen des (CH₃)₄As⁺-Kations bei 655 cm⁻¹ (ν_{as}AsC₄ im IR + RE) und 593 cm⁻¹ (ν_sAsC₄ nur RE). Die Valenzschwingungen der beiden axialen Arsenliganden entsprechen den asymmetrischen AsC₂- oder AsO₂-Bewegungen des (CH₃)₅As oder des (CH₃)₃As(OCH₃)₂. Auf Grund der starken Kopplung der νAsC'- und νAsO-Teilschwingungen ist aber ein gegenüber den Vergleichssubstanzen vergrößerter Erwartungsbereich anzunehmen.

Die frequenzhöhere der beiden in Frage kommenden Banden tritt zwischen 520 und 540 cm⁻¹ auf und hat im wesentlichen As–C-Charakter. Da sie im Raman-Spektrum stets nur einen Depolarisationsgrad von etwa 0,5 aufzuweisen hat, darf sie durchaus als ν_{as}OAsC' be-

* Eingegangen am 5. Mai 1975.

Tabelle 1. Physikalische und analytische Daten

Verbindung	Fp (°C)	Kp [Sublim.] (°C/mmHg)	Analysenwerte gef. (ber.) in %		
			C	H	N
(CH ₃) ₄ AsONH ₂	–	61 bis 63/5	28,25 (28,75)	8,09 (8,45)	8,28 (8,38)
(CH ₃) ₄ AsONHCH ₃	–	70 bis 71/10	33,0 (33,16)	8,45 (8,90)	7,33 (7,73)
(CH ₃) ₄ AsON(CH ₃) ₂	–	60 bis 62/10	36,0 (36,93)	9,08 (9,30)	6,98 (7,18)
(CH ₃) ₄ AsON=CHCH ₃	86 bis 90 (Zers.)	[40 bis 45/10 ⁻⁴]	36,94 (37,32)	8,27 (8,35)	7,08 (7,25)
(CH ₃) ₄ AsON=C(CH ₃) ₂	76 bis 78	[45 bis 50/10 ⁻¹]	40,2 (40,58)	8,80 (8,76)	6,66 (6,76)

zeichnet werden. Die zugehörige symmetrische Bewegung, der ein höherer As–O-Anteil zukommt, wird als einzige Valenzschwingung des C₄AsO-Grundgerüsts in ihrer Frequenzlage stark von der Art des Rests R beeinflusst: mit zunehmender Masse dieses Rests geht eine deutliche Frequenzabnahme der ν_s OAsC' parallel.

In Tabelle 2 sind die Valenzfrequenzen des C₄AsO-Grundgerüsts sowie die Frequenzwerte der –O–R-Schwingungen zusammengestellt.

Bei Raumtemperatur ist ¹H-NMR-spektroskopisch die Verteilung der vier arsenständigen Methylgruppen auf drei äquatoriale und eine axiale Position nicht nachweisbar, da rasche Ligandenwechsel⁶ eine Äquivalenz dieser CH₃-Gruppen vortäuschen. Es ist also neben der Protonen-Resonanzsignalen des vierten Liganden (–ONR₂ oder –ON=CR₂) jeweils nur ein scharfes Singulettsignal der As–CH₃-Gruppen zu beobachten. Erst bei Temperaturen zwischen –70 und –100°C tritt

Tabelle 2. Wichtige schwingungsspektroskopische Daten

Verbindung		ν_{as} AsC ₃	ν_s AsC ₃	ν_{as} OAsC' (XAsX)	ν_s OAsC' (XAsX)	ν O–R
(CH ₃) ₅ As ^{1,3}	IR	582	ia	458	ia	–
	RE	580	532	ν	418	–
(CH ₃) ₄ As ^{1,5}	IR	655	ia	–	–	–
	RE	652	593	–	–	–
(CH ₃) ₃ As(OCH ₃) ₂ ^{1,5}	IR	640	ia	480	ia	1065, ia
	RE	639	570	ν	457	(1068), 1047
(CH ₃) ₄ AsOCH ₃ ^{1,3}	IR	625	560	525	385	1068
	RE	628	562	526	384	1071
(CH ₃) ₄ AsONH ₂	IR	622	560	522	426	882
	RE	626	562	525	426	885
(CH ₃) ₄ AsONHCH ₃	IR	622	563	521	385	836
	RE	626	567	526	386	840
(CH ₃) ₄ AsON(CH ₃) ₂	IR	621	567	535	349	823
	RE	625	565	538	352	823
(CH ₃) ₄ AsON=C(CH ₃) ₂	IR	633	565	542	?	818
	RE	636	566	546	330 ?	825

Alle Angaben in cm⁻¹, bei den As–C-Schwingungen handelt es sich stets um starke bis sehr starke IR-Absorptionen bzw. Raman-Linien.

Tabelle 3. Werte der chemischen Verschiebungen δ in [ppm], bei etwa 30°C

Verbindung	δ CH ₃ (As)	δ CH ₃ (N bzw. C)	δ H (N bzw. C)
(CH ₃) ₄ AsONHCH ₃	0,83, s	2,2, s	3,97, s
(CH ₃) ₄ AsON(CH ₃) ₂	1,00, s	2,10, s	–
(CH ₃) ₄ AsON=CHCH ₃	0,82, s	1,35, d	6,26, q
		1,30, d	6,92, q
(CH ₃) ₄ AsON=C(CH ₃) ₂	0,78, s	1,35, s	–
		1,45, s	–

Die Kopplungskonstante *J* beträgt im Falle der Oxime 5 + 6 Hz. s = Singlett, d = Doublett und q = Quartett. Als Lösungsmittel diente stets D₈-Toluol

[wie beim $(\text{CH}_3)_4\text{AsOCH}_3^3$] die Aufspaltung dieser Linien in zwei Signale mit dem für die postulierte Struktur geforderten Intensitätsverhältnis von 3 : 1 in Erscheinung. Die Größe der Aufspaltung stimmt für die beiden bislang vermessenen Verbindungen $(\text{CH}_3)_4\text{AsONHCH}_3$ und $(\text{CH}_3)_4\text{AsON}=\text{CHCH}_3$ mit den Angaben aus Lit. 3 sehr gut überein, sie entspricht weitgehend den Meßergebnissen der homologen Tetramethylantimonverbindungen⁷.

Die Raumtemperatur-NMR-Spektren der beiden Oxime zeigen außerdem die Existenz zweier *syn*-, *anti*-Isomere, was z. B. beim $(\text{CH}_3)_4\text{AsON}=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ am Auftreten zweier $=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ -Quartetts und zweier $=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ -Doubletts (Intensitätsverhältnis 3,5 : 5,5) zu erkennen ist. Die in Tabelle 3 enthaltenen Meßwerte wurden mit einem Kernresonanzgerät Varian T60 bei etwa 30°C erhalten. Alle Signale sind im Vergleich zum extern verwendeten TMS nach niedrigeren Feldstärken hin verschoben.

Tabelle 3 siehe Blatt 1

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur für sein reges Interesse an diesen Untersuchungen und seine Diskussionsbeiträge, der Deut-

schen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Deutschen Chemischen Industrie gilt unser Dank für die großzügigen Unterstützungen.

Literatur

- 1 R. Ott, Teil der Dissertation, Universität Stuttgart, in Vorbereitung.
- 2 G. O. Doak und L. D. Freedman, *Organometallic compounds of arsenic, antimony and bismuth*, Wiley & Sons, New York 1970.
- 3 H. Schmidbaur und W. Richter, *Angew. Chem.* 87 (1975) 204, K.-H. Mitschke und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 106 (1973) 3645.
- 4 J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.* 49 (1973) 257.
- 5 E. Maslowsky, Jr., *J. Organometal. Chem.* 70 (1974) 153.
- 6 H. Schmidbaur, W. Bucher und F. H. Köhler, *J. Amer. Chem. Soc.* 96 (1974) 6208; K. Seppelt, *Chemie in unserer Zeit* 9 (1975) 10.
- 7 B. Eberwein, Teil der Dissertation, Universität Stuttgart, in Vorbereitung.

R. Ott, J. Weidlein *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,
D-7000 Stuttgart-80, Pfaffenwaldring 55,

und K.-H. Mitschke

Bayer AG, Leverkusen

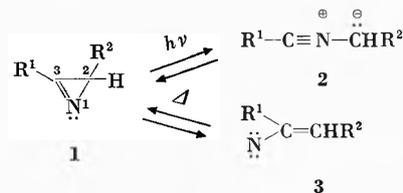
* Anfragen sind an den zweitgenannten Autor (J.W.) zu richten.

Bortrifluorid-katalysierte Umsetzung von 2H-Azirinen und Vinylaziden mit Nitrilen *

Summary

The reaction of 2H-azirines or vinyl azides with nitriles in the presence of boron trifluoride etherate, to yield the corresponding imidazoles (see table), is described.

2H-Azirine **1** gehen bei photochemischer oder thermischer Anregung unterschiedliche monomolekulare Reaktionen ein. Photochemisch wird dabei die C(2),C(3)-Bindung (reversibel²) unter Bildung von Nitrilyliden **2** gespalten, die mit Dipolarophilen abgefangen werden können^{3,4}. Thermisch erfolgt bei Temperaturen von etwa 250° hingegen die (reversible^{1,5}) Spaltung der N(1),C(2)-Bindung unter Bildung der Vinylnitrene **3**,



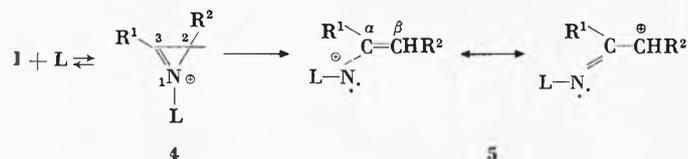
die bei $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ intramolekular durch C,H-Insertion zu Indolen weiter reagieren^{5,6}.

Die thermische Reaktion von **1** sollte durch Lewisäuren (L) stark gefördert werden, da aus den sich bildenden

* Eingegangen am 12. Mai 1975.

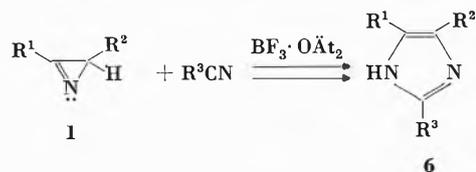
Aziriniumionen **4**⁷ durch Ringöffnung Vinylnitreniumionen **5** (= 1-Aza-allylkationen) resultieren, in denen die π -Elektronen ein stark bindendes Molekülorbital besetzen. Diese mit der Cyclopropyl-Allylkationen-Umlagerung⁸ vergleichbare Reaktion [in **4** positive Ladung auf C(3)] wurde in einigen Fällen schon bei protonierten 2H-Azirinen ($\text{L} = \text{H}$) beobachtet^{9,10}.

Wir fanden, daß man in meist einheitlicher Reaktion Imidazole **6** erhält, wenn man 2,3-Diphenyl-2H-azirin (**1a** = **1**; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) oder 2-Methyl-3-phenyl-2H-azirin (**1b** = **1**; $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$) mit Nitrilen als Reaktionspartner und Lösungsmittel in Gegenwart von



zwei Moläquivalenten Bortrifluorid-äthylätherat bei 0 bis 40° umgesetzt. Die bisher auf diese Weise hergestellten Imidazole **6** sind in der Tabelle aufgeführt. Während die Umsetzung von **1a** mit Cyanessigsäureäthylester zum erwarteten 2-Äthoxycarbonylmethyl-4,5-diphenylimidazol (**6f**) führte, ließ sich Cyanameisensäureäthylester

Tabelle: Umsetzung von 2H-Azirinen 1 mit Nitrilen in Gegenwart von Bortrifluorid



2H-Azirin 1	Nitril ^a	Temperatur ^b	Imidazol 6 (Ausbeute) ^c	Smp. (Smp.; Literatur)
R ¹ = R ² = C ₆ H ₅ 1a	R ³ = CH ₃	0°	6a (71%)	241,5 bis 242,5° (243,0°; ¹¹)
1a	C ₆ H ₅ CH ₂	0°	6b (79%)	245,0 bis 246,0° (247,0 bis 248,0°; ¹²)
1a	C ₆ H ₅	0°	6c (82%)	274,5 bis 275,0° ^d (274,0°; ¹³)
1a	<i>t</i> -C ₄ H ₉	20°	6d (42%)	202,0 bis 202,5°
1a	CH ₃ (CH ₂) ₉	0°	6e (49%)	141,0 bis 144,0°
1a	C ₆ H ₅ COCCCH ₂	0°	6f (31%)	147,5 bis 149,0°
1a	NC(CH ₂) ₄	0°	6g (34%)	159,5 bis 160,5°
R ¹ = C ₆ H ₅ , R ² = CH ₃ 1b	C ₆ H ₅	40° ^e	6h (16%)	213,5 bis 214,0° (215,0°; ¹⁴)

a) In der Regel wurden auf 1 mmol 1 25 ml Nitril eingesetzt. Die Nitrilmenge kann auf 4 mmol herabgesetzt werden, wenn Nitrobenzol als Lösungsmittel verwendet wird.

b) Die Reaktionszeiten betragen 2 bis 4 Std.

c) Die Ausbeuten beziehen sich auf umkristallisierte, analysenreine Imidazole 6. Eine Optimierung der Ausbeuten wurde nicht durchgeführt.

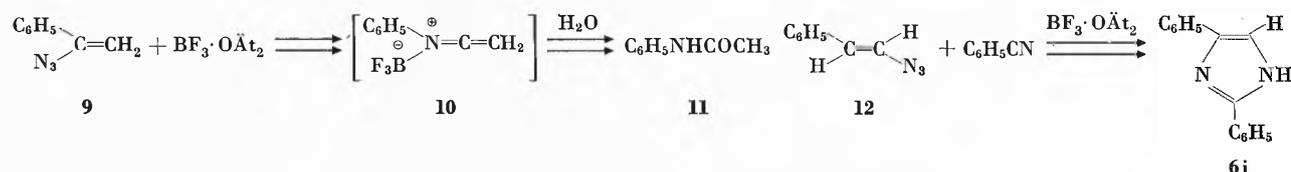
d) Der Mischschmelzpunkt von 6c mit authentischem Lophin (Fluka AG) zeigte keine Depression.

e) Bei dieser Umsetzung entstehen Nebenprodukte, deren Struktur noch nicht aufgeklärt wurde.

mit 1a unter den gleichen Reaktionsbedingungen nicht umsetzen. Als Reaktionsprodukt isolierte man in diesem Fall Tetraphenylpyrazin¹⁵, wahrscheinlich durch Reaktion von 1a mit 5 (R¹ = R² = C₆H₅, L = BF₃) und anschließende Dehydrierung des intermediär gebildeten Dihydropyrazins entstanden (vgl.¹⁰). Auch der Versuch der Umsetzung von 3-Cyanopyridin mit 1a in Gegenwart von 4 Moläquivalenten BF₃-Komplex ergab nur Tetraphenylpyrazin. Daß die Bildung der Imidazole 6a bis h via Addition der antizipierten Vinylnitreniumionen 5 an die Nitrile erfolgt¹⁶, ergibt sich aus der Umsetzung entsprechender Vinylazide mit Nitrilen, die unter identischen Reaktionsbedingungen unter Stickstoffentwicklung die gleichen Imidazole in nahezu gleicher Ausbeute liefern. So erhielt man 6a bzw. 6h sowohl bei der Reaktion von 1a bzw. 1b als auch bei der Reaktion von (Z)-Azidostilben (7) bzw. (Z)-1-Azido-1-phenylpropen (8) mit Acetonitril bzw. Benzotrifluorid. Die

Reaktion der im Vergleich zu den entsprechenden 2H-Azirinen in der Regel leichter zugänglichen Vinylazide^{1, 17} mit Nitrilen in Gegenwart von Bortrifluorid-äthylätherat bietet somit einen weiteren Zugang zu Imidazolen.

Ließ man α -Azidostyrol (9) [oder 3-Phenyl-2H-azirin (1; R¹ = C₆H₅, R² = H)] in Benzotrifluorid in Gegenwart von Bortrifluorid-äthylätherat reagieren, so erhielt man nach Aufarbeitung nicht das erwartete 2,4(5)-Diphenylimidazol (6i), sondern in 86% Ausbeute Acetanilid (11), was zeigt, das sich in diesem Fall das Vinylnitreniumion 5 (R¹ = C₆H₅, R² = H, L = BF₃) unter [1,2]-Wanderung des Phenylrestes in den Keteniminkomplex 10 umgelagert haben muß (vgl. hierzu auch¹⁸). Offenbar bedarf es des Konjugationseffektes einer Phenylgruppe oder wenigstens des induktiven Effektes einer Alkylgruppe an C(β), damit Vinylnitreniumionen vom Typ 5 stabil genug sind, um in bimolekularer Reaktion mit Nitrilen zu Imidazolen zu reagieren. Dies wird bestätigt



durch die Umsetzung von (E)- β -Azidostyrol (12) mit Benzonitril und Bortrifluorid-äthylätherat bei 60°, welche 6i (Smp. 166 bis 168°; 168,0°,¹⁹) in 37% Ausbeute lieferte.

Es sei erwähnt, daß die Bildung von Hydroxy-imidazolium-perchloraten schon bei der Umsetzung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin mit Aceto- und Propionitril in Gegenwart von Perchlorsäure beobachtet wurde⁹. Auch die Reaktion von Aziridinium-perchloraten mit Nitrilen zu Imidazolium-perchloraten ist beschrieben worden²⁰.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 F. W. Fowler, *Advances in Heterocyclic Chemistry* 13 (1971) 45.
- 2 W. Sieber, P. Gilgen, S. Chaloupka, H.-J. Hansen und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1679.
- 3 P. Claus, Th. Doppler, N. Gakis, M. Georganakis, H. Giezendanner, P. Gilgen, H. Heimgartner, B. Jackson, M. Märky, N. S. Narasimham, H. J. Rosenkranz, A. Wunderli, H.-J. Hansen und H. Schmid, *Pure & Appl. Chem.* 33 (1973) 339; P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, W. Sieber, P. Übelhart und H. Schmid, P. Schönholzer und W. Oberhänsli, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- 4 A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff und S. I. Wetmore Jr., *Pure & Appl. Chem.* 33 (1973) 269.
- 5 K. Isomura, S. Kobayashi und H. Taniguchi, *Tetrahedron Letters* 1968, 3499.
- 6 J. H. Bowie und B. Nussey, *Chem. Commun.* 1970, 1565; R. Selvarajan und J. H. Boyer, *J. Heterocyclic Chem.* 9 (1972) 87.
- 7 Die Verbindungen des Typs 4 und 5 werden im folgenden nur als kationische Spezies betrachtet, auch wenn sie zwitterionischen Charakter besitzen sollten.
- 8 P. v. R. Schleyer, W. F. Sliwinski, G. W. van Dine, U. Schöllkopf, J. Paust und K. Fellenberger, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 125 und dort zitierte Literatur.
- 9 N. J. Leonhard und B. Zwanenburg, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 4456.
- 10 M. Rens und L. Ghosez, *Tetrahedron Letters* 1970, 3765; vgl. auch P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Hoet und L. Ghosez, *Tetrahedron* 30 (1974) 3737.
- 11 D. Davidson, M. Weiß und M. Jelling, *J. Org. Chem.* 2 (1937) 319.
- 12 H. Schubert, W. v. Berg und H. Andrá, *Wiss. Z. Martin-Luther-Universität (Halle-Wittenberg) Math.-Nat. XI* (1962) 603.
- 13 E. Waser und A. Gratsos, *Helv. Chim. Acta* 11 (1928) 944.
- 14 F. Kunczell, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 34 (1901) 637.
- 15 D. Davidson, M. Weiß und M. Jelling, *J. Org. Chem.* 2 (1937) 328.
- 16 Wahrscheinlich wird die Bildung der Imidazole durch eine Art Ritter-Reaktion (vgl. L. I. Krimen und D. J. Cota, *Organic Reactions*, Vol. 17 (1969) 213) von 5 mit den Nitrilen, gefolgt vom Ringschluß, eingeleitet.
- 17 G. Smolinsky und C. A. Pryde in S. Patai *The Chemistry of the Azido Group*, Interscience Publ., New York 1971, S. 555.
- 18 A. Hassner, E. S. Ferdinandi und R. J. Isbister, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1672.
- 19 P. G. Haines und E. C. Wagner, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 2795.
- 20 N. J. Leonard, D. B. Dixon und R. Keenan, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 3488.

Heinz Bader und Hans-Jürgen Hansen

Institut de chimie organique de l'Université
Pérolles, CH-1700 Fribourg

Comparison of X-ray Evidence of Marine Manganese Nodules and Non-marine Manganese Ore Deposits*

Summary

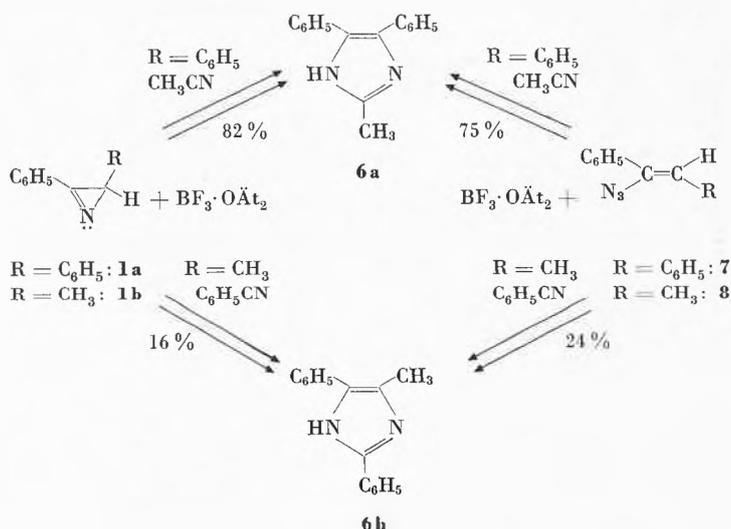
X-ray diffraction evidence of manganese nodules confirm earlier reports on the presence of more or less finely divided buserite (10 Å phase), birnessite (7 Å phase), and random stacked birnessite. The iron bearing phase is most probably ferrihydrite, i.e. "amorphous" FeOOH. Non-marine manganese ores of similar composition except for iron, hitherto accepted as a defined mineral species "todorokite", are buserite partly dehydrated to birnessite and partly reduced to manganite γ -MnOOH.

* Received may 13, 1975.

1 Introduction

A lot of X-ray data of marine manganese nodules on the one hand and of continental manganese ores on the other hand have been published. While some investigators did not present any evidence at all (e.g. G. Gattow and O. Glemser¹, R. Schweisfurth²), others have put forward d value tables (e.g. F. T. Manheim³).

As we do not consider d values alone sufficient for characterisation of these poorly crystalline materials, we feel the urgent necessity to produce original densito-



meter traces of such X-ray powder patterns. We have collected in the past ten years a series of typical specimens and would like to present the X-ray evidence.

2 Experimental

A focusing Guinier-de Wolf camera with quartz monochromator and FeK_α or MoK_α radiation were used. The major part of the samples showed such poor crystallinity that the X-ray pattern had to be compressed by the shorter MoK_α radiation in order to get a better signal: noise ratio.

3 Samples

Through courtesy of Professor K. Wedepohl (Göttingen) specimens similar to those of Gattow and Glemser¹ could be investigated: DWBD-1, Albatros 4660, MP 25 F-I, and DWHD 16. Four nodules from the Carlsberg Ridge area in the Indian Ocean were kindly provided by Professor S.O. Agrell (Cambridge). Deepsea Ventures Inc. have sold us nodules from the Blake Plateau. A recent encrustation from the East Sea (South of Gotland, at the Hoburgbank), initially from Dr. F.T. Manheim, and an Atlantic drilling core sample (Leg II, Station 9A, Barrel 5, Section 2, sampled at about 72 cm, 23rd November 1970, Deep Sea Drilling Project) were also kindly provided by Professor K. Wedepohl. Dr. W. Schellmann (Hannover) provided nonmarine manganese ores from Greece, Java and Borneo.

4 Results

Fig. 1 shows densitometer curves of the kind of nodules which were at the time considered to be $\gamma\text{-MnO}_2$ (nsutite), or $\gamma\text{-MnO}_2$ + cryptomelane¹. The patterns are extremely poor; the two predominant lines at 2,46 Å and 1,42 Å represent octahedral Mn-Mn distances common to almost all Mn-O compounds (cf. similar Fe-Fe distances in synthetic ferrihydrite, i.e. «amorphous» FeOOH^4). Other reflections occur near 10 Å, near 5 Å, and in the Albatros nodule also near 7 Å. Although these few reflections could be accommodated with $\gamma\text{-MnO}_2$ or $\gamma\text{-MnO}_2$ + cryptomelane¹, it seems pretty clear in this context that the samples should rather be seen as mixtures of the 10 Å and the 7 Å phase of Feitknecht and Marti^{5, 6} and Buser and Grütter⁷⁻¹⁰ which we call buserite and birnessite, respectively*. The asymmetric profile of the 2,46 Å is then explainable on the grounds of very weak pyramid reflections of birnessite. The Carlsberg Ridge nodules produce yet poorer X-ray patterns (fig. 2). Two sharp reflections can be attributed

* It should perhaps be pointed out that in a material of such extremely small crystallites the lattice concept becomes meaningless. Most Mn-O compounds have X-ray lines at 2,46 Å and 1,42 Å. Together with our synthetic experiments^{9, 10} we may however use this concept here, although we feel that we are stretching it to its limits.

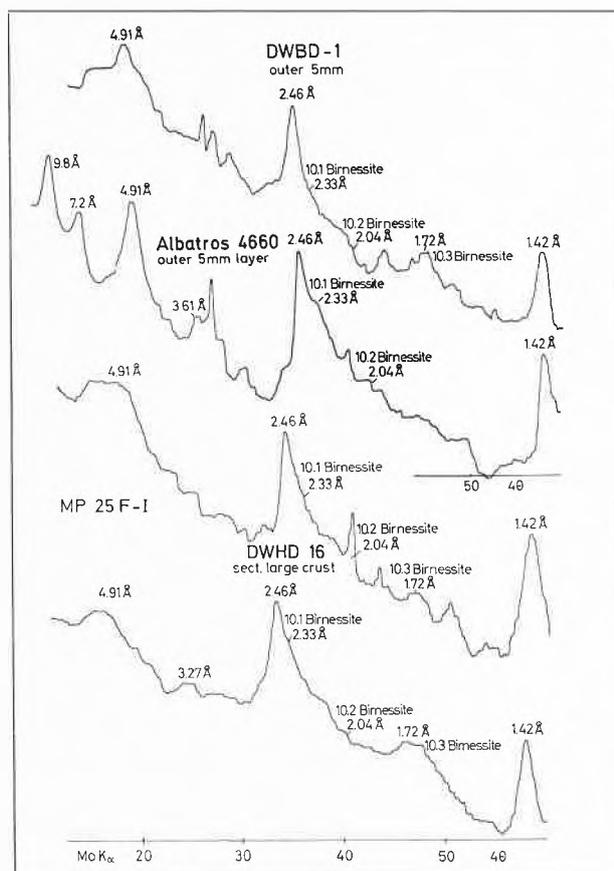


Fig. 1. Densitometer traces of the MoK_α Guinier patterns of (from top): DWBD-1 outer 5 mm, Albatros 4660 outer 5 mm, MP 25 F-I, DWHD sect. large crust

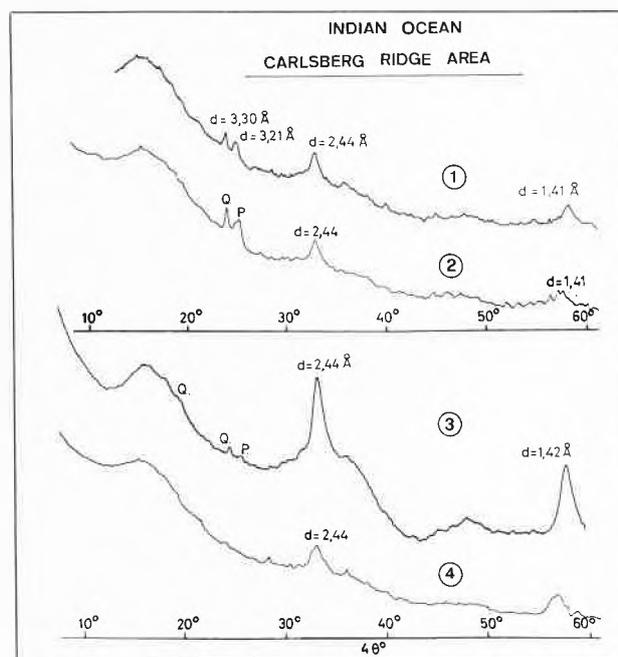


Fig. 2. Densitometer traces of the MoK_α Guinier patterns of Carlsberg Ridge nodules. Q = quartz, P = phillipsite

to phillipsite, a zeolite often found in nodules, and to α - SiO_2 . At 2,44 Å and 1,42 Å the two prism reflections 10.0 and 11.0 of random stacked (turbostratic) birnessite appear.

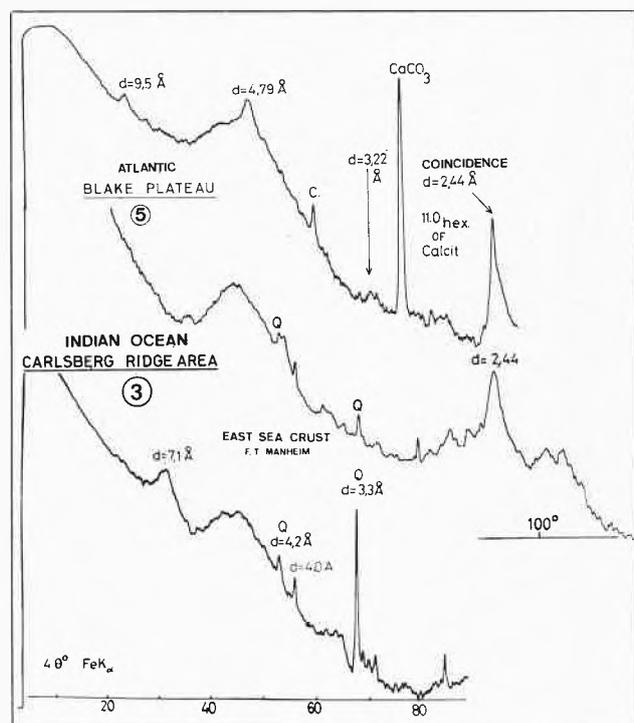


Fig. 3. Densitometer trace of a representative FeK_α Guinier pattern of a Blake Plateau nodule (top). Carlsberg Ridge nodule No.3 is shown underneath for comparison. Bottom: Encrustation from the East Sea (F.T.Manheim). Q = quartz, C = calcite

Fig. 3 shows on top a representative densitometer trace of patterns found with the Blake Plateau nodules. Calcite occurs here throughout the entire nodule. Diagnostic lines of buserite appear very weakly at about 10 Å, 4,8 Å and 3,2 Å. For comparison this pattern is shown together with one of a Carlsberg Ridge nodule and another from an East Sea encrustation. All X-ray diagrams of fig.3 were taken with FeK_α radiation. The East Sea encrustation differs from the Blake Plateau nodules in the X-ray pattern by the missing 10 Å reflection. Instead the 7 Å line of birnessite appears. The MoK_α equivalent of this pattern is mounted in fig.5; it shows that in this particular case the FeK_α diagram happens to be more instructive.

The non-marine manganese deposits differ distinctly from the nodules; their particle size and crystalline order is better. Fig.4 shows three patterns with the lines of buserite amidst those of calcite and quartz admixtures. In the third sample of fig.4 yet another phase can be detected: manganite γ - MnOOH . Moreover the presence of small amounts of birnessite seems very probable. We

have shown earlier on synthetic birnessite that a mild reduction leads to pseudomorphs of extremely thin γ - MnOOH needles which are likely to be overlooked in a routine inspection of X-ray patterns¹⁰. Gloria M. Faulring has in fact shown already long before us that this kind of ore contains as a rule considerable amounts of γ - MnOOH as perfectly oriented, very thin needles¹¹. The name "todorokite" was however maintained, though it seems pretty obvious that the material is a mixture of varying amounts of i) buserite, ii) its dehydration product birnessite, and iii) the reduction product manganite.

Electron micrographs (fig.6) are yet more striking evidence for that conclusion.

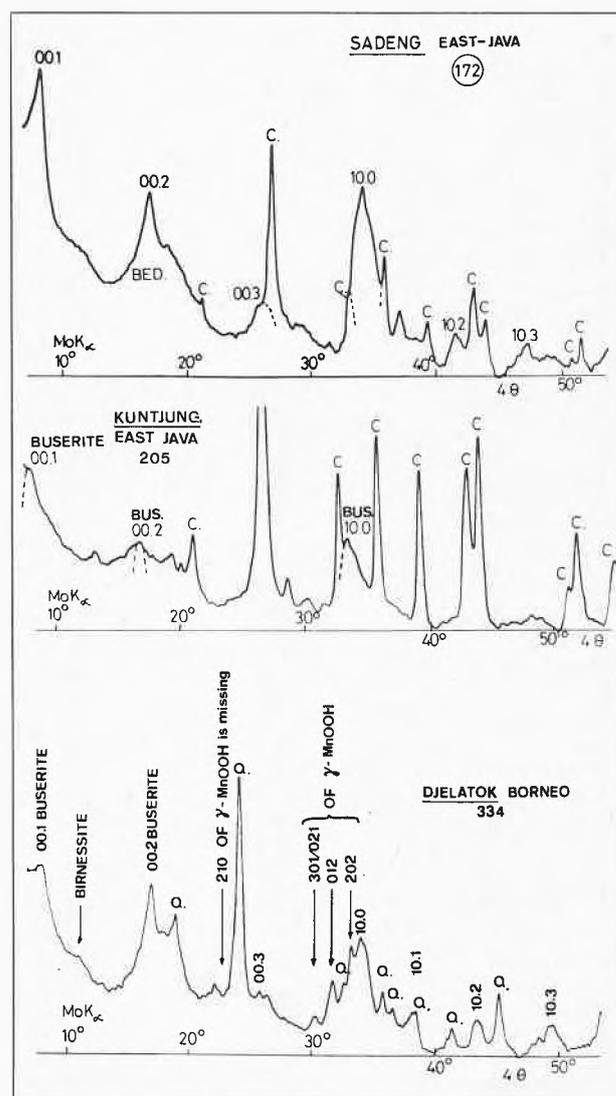


Fig. 4. Densitometer curves of MoK_α Guinier patterns of non-marine Mn ores. From top: No.172, Sadeng (East Java); No.205, Kuntjung (East Java); No.334, Djelatok (Borneo). Q = quartz, C = calcite, Bed. = Bedacryl from sample mount. - Mind the difficulty in detecting the γ - MnOOH due to the many coincidences. The 210 reflection of γ - MnOOH is affected in height by the crystallite size

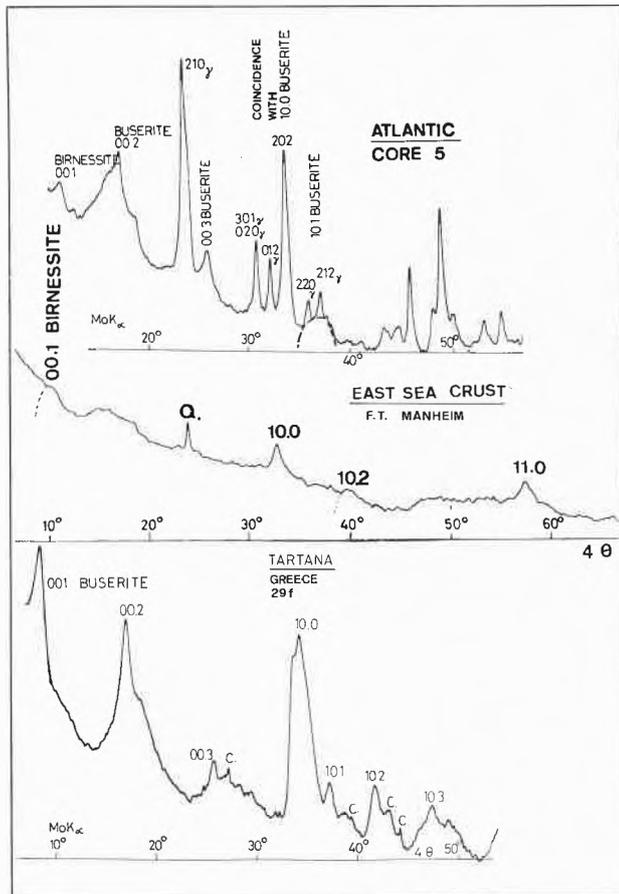


Fig. 5. Densitometer curves of MoK α Guinier patterns of (from top): Atlantic drilling core; East Sea encrustation; Mn ore No. 29f from Tartana (Greece). - Q = quartz, C = calcite. - The indexed lines marked "γ" refer to γ -MnOOH

The Atlantic drilling core on top of fig. 5 is another example for the decomposition of buserite to birnessite and manganite. All three phases are present in this case.

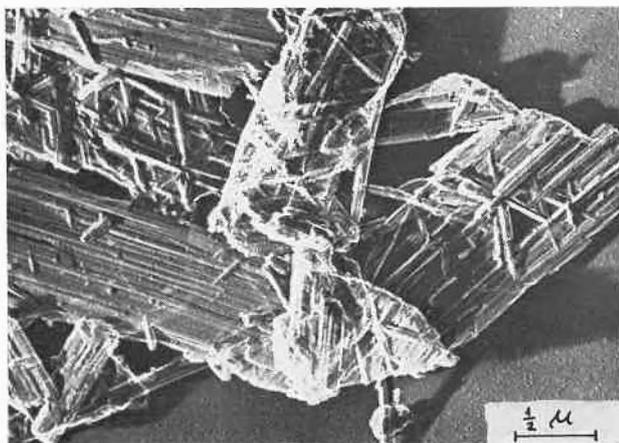


Fig. 6. Representative electron micrograph for Kuntjung Mn ore. Replica, Cr shadowed. Initial platelets of buserite decompose gradually to rafts of very thin γ -MnOOH needles; cf. fig. 6b in ref.¹⁰

It is likely that due to coincidences the γ -MnOOH escapes to the detection unless there is enough material of sufficient crystallite size to show in the 210 reflection.

5 Conclusion

X-ray and electron microscopy evidence collected during the past decade leads to the conclusion that the important mineral species in manganese nodules are buserite and random stacked birnessite. Some non-marine manganese ores are much more crystalline and prove to be buserite, birnessite and manganite in varying percentage. From chemical analyses it is known that manganese nodules contain considerable amounts of iron oxide hydroxide. As this does not show in X-ray patterns we may assume that iron is present in the form of ferrihydrite, i.e. "amorphous" FeOOH^{12, 13, 14}.

Acknowledgements

Authors are indebted to Professor K. Wedepohl, Dr. W. Schellmann, and Deepsea Ventures Inc. for samples. They are also grateful to Miss E. Ettinger and Mr. W. Fahrer for technical assistance, and to the Swiss National Fund for financial support.

Literature

- 1 G. Gattow and O. Glemser, *Z. anorg. allg. Chem.* 309 (1961) 121.
- 2 R. Schweisfurth, *Naturwiss.* 58 (1971) 344.
- 3 F. T. Manheim, *University of Rhode Island Occas. Publ.* 3 (1965) 217.
- 4 W. Feitknecht, R. Giovanoli, W. Michaelis and M. Müller, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 2847.
- 5 W. Marti, PhD Thesis, Berne 1944.
- 6 W. Feitknecht and W. Marti, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 129 und 149.
- 7 A. Grütter and W. Buser, *Chimia* 11 (1952) 132.
- 8 W. Buser and A. Grütter, *Schweiz. miner.-petr. Mitt.* 36 (1956) 49.
- 9 R. Giovanoli, E. Stähli and W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 209 and 453.
- 10 R. Giovanoli, W. Feitknecht and F. Fischer, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1112.
- 11 Gloria M. Faulring, *Adv. X-Ray Anal.* 5 (1962) 117.
- 12 F. V. Chukhrov, B. B. Zvyagin, L. P. Ermilova and A. I. Gorshkov, *Proc. Int. Clay Conf. Madrid 1972*, I, 397.
- 13 S. Okamoto, H. Sekizawa and S. I. Okamoto, *Reactivity of Solids*, Chapman & Hall, London 1972, p. 341 (Proc. 7th I.S.R.S. Bristol 1972).
- 14 U. Schwertmann and W. R. Fischer, *Geoderma* 10 (1973) 237.

Rudolf Giovanoli* and Peter Bürki

Laboratory of Electron Microscopy
 Institute of Inorganic Chemistry of the University of Berne
 3 Freiestrasse
 P. O. B. 140
 CH-3000 Berne 9

* To whom correspondence should be addressed.