

### 13. Über Manganite und künstlichen Braunstein

von W. Feitknecht und W. Marti.

(23. XII. 44.)

#### 1. Einleitung.

Von verschiedenen Forschern sind Präparate beschrieben und als „Manganomanganite“ bezeichnet worden, in denen das Mangan einen mittleren Oxydationsgrad von etwas unter  $MnO_2$  hat. Wir haben in der vorhergehenden Arbeit mitgeteilt, dass die von uns erhaltenen hochoxydierten Endprodukte offenbar ebenfalls zu dieser Gruppe von Manganverbindungen gehören.

„Manganomanganit“ soll vor allem bei der Umsetzung von Mangan(II)-salzlösung mit Permanganat entstehen und wechselnde Zusammensetzung besitzen. Bei der bekannten Manganbestimmungsmethode nach Volhard<sup>1)</sup>-Wolf<sup>2)</sup> wird deshalb der Mangan-salzlösung Calcium-, Barium-, oder am besten Zinksalz zugesetzt, es fällt dann Zink-manganit aus, das zwar keine konstante Zusammensetzung besitzt, aber alles Mangan in der vierwertigen Stufe enthält. Sarkar und Dhar<sup>3)</sup> haben die bei der erwähnten Methode entstehenden Verbindungen untersucht und gezeigt, dass Manganite mit vierwertigem Mangan und den verschiedensten anderen Metallionen entstehen können. Das Verhältnis Metalloxyd zu Mangandioxyd wechselt stark.

Bekanntlich wird der Weldonschlamm als ein Calciummanganit angesehen. Die Zusammensetzung ist nicht ganz konstant, es kommen aber bei richtiger Arbeitsweise ungefähr 1 CaO auf 2  $MnO_2$ .

Bei künstlich hergestelltem „Braunstein“ sind bis jetzt drei verschiedene Krystallarten festgestellt worden.

Dubois<sup>4)</sup> fand, dass beim Zersetzen von Permangansäure, bei der Reduktion von Permanganat mit Wasserstoffperoxyd und bei der Umsetzung äquivalenter Mengen Mangan(II)-salz mit Permanganat in der Kälte die Niederschläge nach längerem Erwärmen auf 100° in ein Mangandioxyd übergehen, das eine charakteristische Struktur zeigt, die verschieden ist von derjenigen von natürlich vorkommendem Pyrolusit oder Polianit. Er bezeichnet diese Verbindung als  $\alpha\text{-MnO}_2$ .

Ein Mangandioxyd mit einem Gitter vom Rutiltyp wie Pyrolusit und Polianit erhielt Dubois bei der thermischen Zersetzung von Mangan(II)-nitrat und bei der Oxydation von  $\alpha\text{-Mn}_2O_3$  durch Luft beim Erhitzen, dieses bezeichnet er als  $\beta\text{-MnO}_2$ .

Schliesslich erhielt er ein weiteres Oxyd mit charakteristischem Gitter und dem Oxydationsgrad  $MnO_{1,87}$  beim Umsetzen einer sauren gepufferten Permanganatlösung mit Mangan(II)-sulfat bei 60°. Glemser<sup>5)</sup> hat die gleiche Verbindung auch bei der Oxydation von Mangan(II)-salzlösung mit Ammoniumpersulfat bei Siedehitze und beim Zersetzen von Permangansäure bei 45° erhalten. Bei den frisch hergestellten Präparaten schwankte der Oxydationsgrad zwischen  $MnO_{1,76}$  bis  $MnO_{1,93}$ . Nach dem Kochen mit 2-n. Salpetersäure hatten alle Präparate den Oxydationsgrad  $MnO_{1,97}$ , die Fehlordnung war wesentlich geringer. Glemser nennt diese Verbindung  $\gamma\text{-MnO}_2$ .

<sup>1)</sup> A. 198, 318 (1879).

<sup>2)</sup> „Stahl und Eisen“ 11, 377 (1891).

<sup>3)</sup> Z. anorg. Ch. 121, 135 (1922).

<sup>4)</sup> Ann. chim. [11] 5, 411 (1936).

<sup>5)</sup> B. 72, 1879 (1939).

Auch beim natürlichen „Braunstein“ liegen die Verhältnisse sehr kompliziert. Die Mineralien Pyrolusit und Polianit besitzen beide Rutil-Struktur<sup>1)</sup><sup>2)</sup>. Dagegen sind bei den als „Psilomelan“ bezeichneten Mineralien die Verhältnisse noch nicht restlos abgeklärt. Bei einer grösseren Zahl von Mineralien, die Ramsdell<sup>3)</sup> als „wahrer Psilomelan“ bezeichnet, hat dieser Forscher ein charakteristisches Röntgendiagramm festgestellt, das bis jetzt noch nicht gedeutet werden konnte. Dagegen bezeichnet Vaux<sup>1)</sup> ein Mineral, das ca. 17% BaO neben anderen Oxyden 2-wertiger Metalle enthält, als Psilomelan und schreibt ihm die Idealformel  $H_4Me^{(II)}_2Mn_3O_{20}$  zu; diese Verbindung krystallisiert rhombisch, die Dimensionen der Elementarzelle sind von Vaux bestimmt worden. Die als „Wad“ bezeichneten Manganmineralien sind nach Ramsdell Pyrolusit, „wahrer Psilomelan“ oder halb amorphe Materialien.

Schlossberger<sup>4)</sup> untersuchte röntgenographisch eine Reihe von natürlichen und künstlichen Braunsteinen und hat in einem westafrikanischen Naturbraunstein das Auftreten der Linien von  $\gamma$ -neben denen von  $\beta$ - $MnO_2$  nachgewiesen.

Im Anschluss an unsere Arbeit über die Oxydation von Manganhydroxyd<sup>5)</sup> haben wir auch eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die der Klärung der Beziehungen der Manganite zu „Braunstein“ dienen sollten. Die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen; da sie aber vorläufig unterbrochen werden mussten, möchten wir die wichtigsten Ergebnisse im folgenden mitteilen.

## 2. Herstellung von Mangan(II)-manganiten nach verschiedenen Methoden.

In der vorhergehenden Arbeit wurde Mangan(II)-manganit als Endprodukt bei der Oxydation von unter Sauerstoffeinleiten gefälltem Hydroxyd, bei der Oxydation von ammoniakalischen Mangan(II)-salzlösungen mit molekularem Sauerstoff und schliesslich als höchstes Oxydationsprodukt beim Fällen von peroxydhaltigen Mangan(II)-salzlösungen mit Lauge erhalten. Der Oxydationsgrad schwankte zwischen  $MnO_{1,74}$ – $MnO_{1,82}$ . Die verschiedenen Präparate unterschieden sich im Grade der Fehlordnung, was sich vor allem darin äusserte, dass die beiden innersten Reflexe der Röntgendiagramme in der Schärfe und Intensität variierten, u. U. ganz fehlten (vgl. Fig. 1b und c).

Ähnliche Produkte entstehen, wenn Mangan(II)-salzlösung mit Permanganat<sup>6)</sup> umgesetzt werden, oder wenn Permanganat mit Wasserstoffperoxyd in der Wärme zersetzt wird, und wenn eine Fällung von Mangan(II)-salz mit Ammoniak durch Brom<sup>7)</sup> oxydiert wird. Die Ergebnisse unserer Versuche sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

<sup>1)</sup> Vaux, Min. Mag. **24**, 525 (1937).

<sup>2)</sup> Strunz, Naturwiss. **31**, 89 (1943).

<sup>3)</sup> Am. Min. **17**, 143 (1932).

<sup>4)</sup> Batterien **9**, 17 und 33 (1940).

<sup>5)</sup> Vgl. vorangehende Mitt.

<sup>6)</sup> Christensen, Z. anorg. Ch. **27**, 321 (1901).

<sup>7)</sup> Simon und Feher, Koll. Z. **54**, 49 (1931).

Tabelle 1.  
Zusammenstellung der Mn(II)-manganite.

Vers.-Nr.	Herstellungsart	Oxydationsgrad
133	KMnO <sub>4</sub> + MnCl <sub>2</sub> , essigsaurer Lösung 60° . . . . .	MnO <sub>1,89</sub>
155	" " " " 60°—70° . . . . .	MnO <sub>1,90</sub>
145	" " " " 60°, 4h bei 70° . . . . .	MnO <sub>1,91</sub>
150.3	" " " " 60°—70° . . . . .	MnO <sub>1,96</sub>
169	KMnO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 85°, 2h 100° . . . . . . . . .	MnO <sub>1,82</sub>
141	MnCl <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> + Br <sub>2</sub> , 20°, 8h 20° . . . . . . . . .	—

Bei der ersten Methode haben wir die Bedingungen etwas variiert, z. T. in essigsaurer, z. T. in neutraler Lösung gefällt (vgl. Tab. 1). Die Variation dieser Bedingungen, wie auch des Säurerestes, hatte auf das Aussehen der Röntgendiagramme der Präparate keinen Einfluss. Die entstehenden Mangan(II)-manganite waren stark fehlgeordnet und gaben Röntgendiagramme mit starker Untergrundschwärzung und den beiden intensiven äusseren Reflexen (Fig. 1b). Der Oxydationsgrad war höher als bei den in der ersten Arbeit beschriebenen Produkten.

Permanganat in der Kälte mit Wasserstoffperoxyd zersetzt, ergab vollkommen röntgenamorphe Präparate. Zersetzen bei erhöhter Temperatur und nachträgliches kürzeres Erhitzen ergab ebenfalls ein Präparat, dessen Röntgendiagramm nur die beiden äusseren Reflexe aufwies.

Auch ein nach der Methode von *Simon* und *Fehrer* hergestelltes Präparat gab ein Röntgendiagramm mit nur diesen Linien.

### 3. Fremdmetallmanganite.

Wir haben zunächst nach den Vorschriften von *Sarkar* und *Dhar*<sup>1)</sup> einige Fremdmetallmanganite hergestellt, indem wir Lösungen von Mangan(II)-chlorid, die einen grossen Überschuss an Fremdmetallsalz enthielten, in der Siedehitze mit Permanganat bis zu bleibender Färbung versetzten und 5 Minuten weiter bei Siedetemperatur erhitzen. Die mit heissem Wasser ausgewaschenen und im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrockneten Präparate wurden röntgenographisch untersucht. Wir stellten in dieser Weise die Manganite von Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, Cu<sup>++</sup>, Al<sup>+++</sup> und Fe<sup>+++</sup> her.

Alle diese Manganite geben ein ähnliches Diagramm wie die Mangan(II)-manganite. Die Diagramme der Manganite mit 2-wertigen Metallen zeigen 4 Reflexe (Fig. 1c); bei denjenigen aus aluminium- und eisen(III)-salzhaltigen Lösungen fehlen die beiden innersten (Fig. 1b). Nach *Sarkar* und *Dhar* enthält ein so hergestelltes „Aluminiummanganit“ nur sehr wenig Aluminiumhydroxyd, d. h. nur 1 Formelgewicht auf rund 18 MnO<sub>2</sub>, während für die Zusammensetzung des Calciummanganites 1 CaO, 7 MnO, x H<sub>2</sub>O und diejenige des Kupfer(II)-manganites 2 CuO, 9 MnO<sub>2</sub>, x H<sub>2</sub>O gefunden wurde.

Wir haben Aluminiummanganit auch erhalten beim Fällen von Lösungen, die Aluminiumchlorid und Mangan(II)-chlorid im Verhältnis 1 : 4 bzw. 2 : 3 enthielten, indem wir sie unter Einheiten von Sauerstoff mit Lauge fällten und weiter mit Sauerstoff oxydierten. Die so erhaltenen Präparate gaben das für die Manganite charak-

<sup>1)</sup> l. c.

teristische Röntgendiagramm, wobei die beiden innersten Reflexe intensiv, wenn auch etwas verbreitert, auftraten. Diese Präparate enthielten Aluminium und Mangan in dem oben angegebenen Verhältnis.

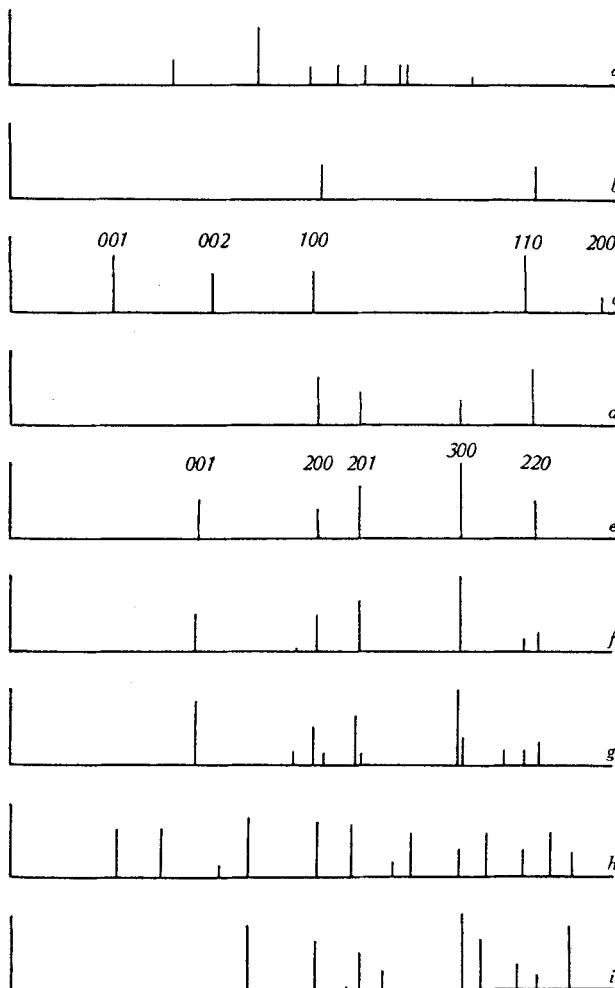


Fig. 1.

- a) Weldonschlamm; b) Mangan(II)-manganit stark fehlgeordnet; c) Calcium-manganit, 50 Stunden auf 100° erhitzt; d) Kupfer(II)-manganit langsam gefällt; e)  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> aus Mangan(II)-manganit unter verdünnter HNO<sub>3</sub> erhitzt; f)  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> aus Mangan(II)-manganit durch Erhitzen unter Wasser; g)  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> aus Weldonschlamm durch Erhitzen unter verdünnter HNO<sub>3</sub>; h)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>; i)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (Pyrolusit).

Manganite, die ein etwas anderes Röntgendiagramm ergaben, erhielten wir, wenn die Permanganatlösung sehr langsam zu der Lösung von Mangan(II)-sulfat, die noch Zink- oder Kupfer(II)-sulfat enthielten, hinzutropfen liessen. Die Diagramme zeigten die intensivsten Linien von  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, wobei das Verhältnis der Intensität der Linien je nach

den Versuchsbedingungen etwas variierte (Fig. 1d). Die Niederschläge waren stark zink- bzw. kupferhaltig, so dass sie als Manganite mit mehr oder weniger fehlgeordnetem  $\gamma\text{-MnO}_2$ -Gitter bezeichnet werden können.

Es schien uns von Interesse, zu prüfen, ob im Weldonschlamm ein ähnlich gebautes Calciummanganit vorliegt.

Wir haben das Verfahren der Technik im Kleinversuch nachgeahmt, eine Lösung, die neben Mangan(II)-chlorid einen Überschuss an Calciumchlorid enthielt, mit Calciumhydroxyd gefällt und durch Einleiten von Luft bei ca. 50° oxydiert, dann nochmals soviel Mangan(II)-chlorid zugesetzt als gefällt wurde, und zu Ende oxydiert. Das Röntgendiagramm dieses Präparates zeigte neben einer relativ intensiven Untergrundschwärzung mehrere schwache aber scharfe Linien. Ein Teil der Suspension wurde während 20 Stunden auf 100° erhitzt. Das Diagramm dieses Präparates zeigte die gleichen Linien, aber wesentlich intensiver. Das Diagramm ist verschieden von allen von uns bis dahin von Manganverbindungen erhaltenen (Fig. 1a). Es liegt demnach im Weldonschlamm ein Calciummanganit mit charakteristischem Gitter vor.

Die Analyse des über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Präparates ergab die ungefähre Zusammensetzung  $\text{CaO}$ , 2  $\text{MnO}_2$ , 3  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4. Verhalten der Manganite beim Erhitzen unter Wasser oder Säure.

Aus den Untersuchungen von *Dubois* geht hervor, dass sich Mangan(II)-manganit beim Erwärmen unter Wasser in  $\alpha$ - oder  $\gamma\text{-MnO}_2$  umwandelt.

Wir haben einige Präparate, die unter etwas verschiedenen Bedingungen durch Umsetzen von Mangan(II)-sulfat mit Permanganat hergestellt worden waren und einen verschiedenen Oxydationsgrad aufwiesen, nach dem Auswaschen unter Wasser erhitzt. Dabei ergab sich, dass Präparate mit einem Oxydationsgrad von  $\text{MnO}_{1,89}$  und  $\text{MnO}_{1,90}$  in  $\gamma\text{-MnO}_2$  (Fig. 1f), ein Präparat mit dem Oxydationsgrad  $\text{MnO}_{1,95}$  in  $\alpha\text{-MnO}_2$  überging (Fig. 1h). Demnach entsteht  $\alpha$ - aus den höheren,  $\gamma\text{-MnO}_2$  aus den niedriger oxydierten Produkten. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Dubois* und erklärt, weshalb *Glemser* bei der Zersetzung von Permangansäure  $\gamma$ - und nicht  $\alpha\text{-MnO}_2$  erhielt wie *Dubois*. Letzterer arbeitete bei höherer Temperatur, wodurch ein Produkt mit niedrigem Oxydationsgrad entstand.

Auch beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure entstehen aus höher oxydierten Mangan(II)-manganit  $\alpha$ -, aus niedriger oxydierten  $\gamma\text{-MnO}_2$ . Allerdings waren die Reflexe höherer Ordnung bei den durch Kochen unter Wasser und Kochen mit Salpetersäure erhaltenen Präparaten nicht identisch; es scheinen zwei verschiedene Variationen von  $\gamma\text{-MnO}_2$  zu existieren (vgl. Fig. 1e und f).

Die Manganite mit zweiwertigem Fremelmetall verändern ihre Struktur beim Erhitzen unter Wasser nicht; es tritt eine Verschärfung und ein Intensiverwerden der Linien auf. Wir haben ein Calciummanganit während 50 Stunden unter Wasser auf 100° erwärmt ohne eine Strukturänderung feststellen zu können. Es trat nur eine Teilchenvergrößerung und Verringerung der Fehlordnung ein, wie aus dem Schärferwerden der Linien und dem Auftreten einer neuen schwachen Linie mit höherem Ablenkungswinkel zu schliessen ist (Fig. 1c).

Dagegen wandeln sich die Manganite beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure in  $\gamma\text{-MnO}_2$  um. Auch aus Weldonschlamm erhielten wir bei dieser Behandlung  $\gamma\text{-MnO}_2$ , und zwar gab dieses Präparat ein Röntgendiagramm, das noch deutlich schwache Linien zeigte, die bei den meisten übrigen Präparaten dieser Verbindung fehlten (Fig. 1g).

### 5. Konstitution der Manganite und des $\gamma\text{-MnO}_2$ .

a) Das Röntgendiagramm der Manganite zeigt grosse Ähnlichkeit mit demjenigen der  $\alpha$ -Hydroxyde zweiwertiger Metalle<sup>1)</sup>. Tatsächlich lassen sie sich in gleicher Weise hexagonal indizieren, wie aus Fig. 1c ersichtlich ist. Es treten nur Basis- und Prismenreflexe auf, Pyramidenreflexe fehlen. Es lässt sich dies deuten durch die Annahme, dass Schichten von hexagonalem Bau in konstantem Abstand, aber parallel gegeneinander verschoben, zusammengelagert sind.

Die Berechnung der Gitterdimensionen ergibt für  $a = 2,83 \text{ \AA}$ , für  $c = 7,45$ . Die Grösse von  $c$  lässt auf ein Doppelschichtengitter schliessen. Aus Analogie zu den  $\alpha$ -Hydroxyden ist anzunehmen, dass Schichten von  $\text{MnO}_2$  von gleichem Bau wie beim C6-Typ unterteilt sind von ungeordneten Zwischenschichten von  $\text{Me(OH)}_2$ . Der Abstand  $a$  ist um rund  $0,3 \text{ \AA}$  kleiner als bei den  $\alpha$ -Hydroxyden, was auf den Unterschied in der Wertigkeit der Metallionen und den Ersatz der  $\text{OH}^-$  durch  $\text{O}^-$ -Ionen zurückzuführen ist.

Nimmt man an, dass die beiden Lagen der Sauerstoffionen in den  $\text{MnO}_2$ -Schichten in dichtester Kugelpackung zusammengelagert sind, so ergibt sich für ihre Dicke ungefähr  $4,6 \text{ \AA}$ . Die Differenz vom beobachteten Schichtenabstand  $c$  beträgt  $2,85 \text{ \AA}$ , ist also praktisch gleich wie  $a$ , der Abstand der Sauerstoffionen in den Hauptschichten. Dadurch erhält die oben gemachte Annahme eine Stütze.

Nach dieser Vorstellung erhält man als Idealformel für das Mangan(II)-manganit  $4 \text{ MnO}_2$ ,  $1 \text{ Mn(OH)}_2$ , entsprechend einem Oxydationsgrad  $\text{MnO}_{1,8}$ . Dies entspricht tatsächlich der im Mittel gefundenen Zusammensetzung. Bei den Verbindungen mit niedrigerem Oxydationsgrad kann ein Teil der  $\text{Mn}^{...}$ -Ionen der Hauptschichten durch  $\text{Mn}^{..}$  und ein Teil der  $\text{O}^{--}$ - durch  $\text{OH}'$ -Ionen ersetzt sein. Bei den höher oxydierten Mangan(II)-manganiten kann ein Teil des Mangans der Zwischenschichten höherwertig sein. In diesem Falle verschwinden die Basisreflexe, der Schichtenabstand ist nicht mehr konstant, die Schichten sind auch etwas kontrahiert,  $a = 2,77 \text{ \AA}$  (vgl. Fig. 1b). Bei den Fremdmetallmanganiten enthalten die Zwischenschichten Fremdmetallhydroxyd, das z. T. durch Mangan(II)-hydroxyd ersetzt sein kann. Die von *Sarkar* und *Dhar* angegebenen Zusammensetzungen sind wohl Zufalls-werte. Es ist bekannt, dass bei der Manganbestimmung nach *Volhard* die Zusammensetzung der Zink-manganite variiert, dies dürfte auch für die andern Manganite zutreffen.

b) Wie oben schon angedeutet, lassen sich zwei Gruppen von  $\gamma$ -Strukturen unterscheiden. Nebstdem variieren in jeder Gruppe die Röntgendiagramme der verschiedenen Präparate infolge verschieden stark ausgeprägter Fehlordnung.

<sup>1)</sup> *Feilknecht*, Helv. **21**, 766 (1938).

Zu den Präparaten der ersten Gruppe gehören die Präparate von  $\gamma\text{-MnO}_2$ , die noch Fremdmetalloxyd enthielten; ferner erhielten wir diese Struktur beim Erhitzen der Manganite mit Salpetersäure. Wir möchten sie als die a-Formen des  $\gamma\text{-MnO}_2$  bezeichnen.

Präparate, die zur zweiten Gruppe gehören, entstanden beim Erhitzen von Mangan(II)-manganit unter Wasser; ein besonders wenig fehlgeordnetes Produkt, das zu dieser Gruppe zu zählen ist, entstand beim Umsetzen von Weldonschlamm mit Salpetersäure (Fig. 1g). Das Diagramm der Präparate dieser Gruppe stimmt mit dem von Glemser angegebenen überein. Wir möchten diese als die b-Formen des  $\gamma\text{-MnO}_2$  bezeichnen.

Zwischen den Diagrammen der ersten Gruppe und dem Diagramm der Manganite besteht eine enge Beziehung, wie aus der Fig. 1c–e hervorgeht. Die  $hk0$  der Manganite sind auf dem Diagramm dieser  $\gamma\text{-MnO}_2$ -Form als intensive Linien vorhanden, dagegen fehlen die  $001$ . An deren Stelle tritt eine neue Linie mit relativ kleinem Ablenkungswinkel. Das Verhältnis zwischen den Diagrammen von Manganit und dieser Form des  $\gamma\text{-MnO}_2$  entspricht weitgehend demjenigen von  $\alpha$ -Hydroxyd und C6-Hydroxyd bei den zweiwertigen Metallen. Wir haben deshalb eine hexagonale Indizierung des Diagramms von  $\gamma\text{-MnO}_2$  versucht.

Nimmt man an, dass der erste Reflex  $001$ , der zweite  $100$  entspricht, so lässt sich die 4. sehr intensive Linie nicht zuordnen. Man erhält dagegen eine befriedigende Übereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Ablenkungswinkeln, wenn  $a$  doppelt so gross angenommen wird. Die so erhaltenen Indices sind auf Fig. 1e angegeben. Die so erhaltenen Gitterdimensionen sind  $a = 5,56$  und  $c = 4,12$ . Das Volumen dieser Zelle ist  $114 \text{ \AA}^3$ , also fast doppelt so gross wie diejenige von  $\beta\text{-MnO}_2$ , das  $56,5 \text{ \AA}^3$  beträgt. Wie auch aus strukturellen Gründen anzunehmen, kämen auf diese Zelle 4 Formelgewichte  $\text{MnO}_2$ .

Das Achsenverhältnis  $c/a$  ist 0,74, der doppelte Wert 1,48 ist etwas kleiner als bei hexagonal dichtester Kugelpackung. Es scheint demnach eine annähernd dichteste Kugelpackung von Sauerstoffionen vorzuliegen, zwischen die die Manganionen in einer noch nicht näher anzugebenden Weise eingebettet sind.

Bei den b-Formen des  $\gamma\text{-MnO}_2$  liessen sich einige der intensiven Linien in ähnlicher Weise zuordnen, dagegen war eine Indizierung der schwachen Reflexe nicht durchführbar. Es dürfte auch bei diesen Formen eine annähernd dichteste Packung der Sauerstoffionen vorliegen, möglicherweise etwas deformiert und mit etwas anderer Verteilung der Manganionen.

Der Sauerstoffdefizit dieser Verbindung und der wechselnde Oxydationsgrad dürfte darauf zurückzuführen sein, dass

O<sup>2-</sup>- durch OH<sup>-</sup>-Ionen und Mn<sup>5+</sup>- durch Mn<sup>3+</sup>-Ionen ersetzbar sind. Bei den Präparaten von  $\gamma\text{-MnO}_2$ , die Fremdmetall enthalten, dürfte ein Teil der Mn<sup>5+</sup>-Ionen durch Fremdmetallionen ersetzt sein.

#### 6. Zusammenfassung.

1. Die bei den verschiedenen Darstellungsverfahren entstehenden Mangan(II)-manganite, sowie die Fremdmetallmanganite, die bei der Umsetzung von Mangan(II)-salzlösung, die Fremdmetall enthält, gebildet werden, besitzen eine fehlgeordnete Doppelschichtenstruktur, bei der hexagonale Schichten von MnO<sub>2</sub> unterteilt sind von ungeordneten Hydroxydschichten von niedrigerwertigem Metall.

2.  $\gamma\text{-MnO}_2$  tritt in zwei verschiedenen Variationen auf. Es scheint eine Struktur vorzuliegen, bei der die Sauerstoffionen eine annähernd hexagonal dichteste Kugelpackung bilden, in die die Manganionen in vorläufig noch unbekannter Weise eingebettet sind.

Bern, Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität.

---

#### 14. Über Steroide.

40. Mitteilung<sup>1)</sup>.

#### Marrianol- und Doisynolsäure. Über oestrogene Carbonsäuren II

von J. Heer und K. Miescher.

(23. XII. 44.)

In zusammenfassender Weise berichtete kürzlich der eine von uns<sup>2)</sup> über unsere Bemühungen, die Konstitution der sich von östrogenen Hormonen ableitenden Carbonsäuren endgültig zu klären. Hier legen wir unser experimentelles Material über die Marrianol- und die Doisynolsäure vor. Bei ersterer handelt es sich um eine Dicarbonsäure, bei letzterer um eine Monocarbonsäure. Bekanntlich erwies sich die Doisynolsäure als erster Vertreter einer neuen, mit den natürlichen Hormonen eng verbundenen Klasse hochwirksamer östrogener Verbindungen.

##### a) Die Marrianolsäure.

Die direkte Aufspaltung des 5-Rings des Oestrone (I) zur Marrianolsäure (IIa) führten wir mit Hilfe von Hypojodit nach einem Verfahren aus, das sich in unserem Laboratorium zur Öffnung von Ringketonen schon mehrfach bewährt hatte<sup>3)</sup>. Die zum Schutz der

<sup>1)</sup> 39. Mitteilung siehe Helv. **27**, 1815 (1944).

<sup>2)</sup> K. Miescher, Helv. **27**, 1727 (1944).

<sup>3)</sup> Siehe z. B. A. Wettstein, H. Fritzsche, F. Hunziker und K. Miescher, Helv. **24**, 332 E (1941).