

## 233. Über die Oxydation von Manganoxidhydroxid

von R. Giovanoli und U. Leuenberger

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

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

(22. IX. 69)

**Summary.** The oxidation of  $\gamma$ -MnOOH (manganite) in oxygen and its disproportionation in  $\text{HNO}_3$  lead topotactically to  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>. The oxidation of synthetic  $\alpha$ -MnOOH (groutite) in oxygen depends on its crystallite size; finely divided crystals oxidise rapidly to Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> which usually is stable but yields  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> by further oxidation. Larger crystals of disperse synthetic  $\alpha$ -MnOOH are topotactically transformed to  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>. In  $\text{HNO}_3$   $\alpha$ -MnOOH disproportionates into  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> and Mn<sup>2+</sup>. Though strictly topotactical, the reaction  $\alpha$ -MnOOH  $\rightarrow$   $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> is not single-phase as might be expected. The discontinuity in the function: JAHN-TELLER distortion *vs.* reaction rate, may simply be interpreted as the crosspoint of two different functions attributed to the crystal species  $\alpha$ -MnOOH and  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, respectively. This distortion confirms the presence of Mn<sup>3+</sup> in manganite and nsutite. The wide variety of possible X ray powder patterns of the phase  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> is explained by the superposition of, (i) crystallite size broadening, (ii) intergrowth structure effects on the profile, and (iii) BRAGG angle shifts due to substitution of part of Mn<sup>4+</sup> by Mn<sup>3+</sup>.

**1. Einleitung.** – Über die Oxydation von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -MnOOH (als Mineral Groutit<sup>1)</sup> bzw. Manganit) liegen einander zum Teil widersprechende Befunde vor.

In neuerer Zeit beobachteten KLINGSBERG & ROY [3], dass  $\gamma$ -MnOOH zweiphasig zu  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> oxydiert wird und  $\alpha$ -MnOOH zweiphasig zu Ramsdellit (MnO<sub>2</sub>, kein griechischer Buchstabe zugeordnet); trotz der Isotypie von diesem und Groutit wollen KLINGSBERG & ROY keine topotaktische Umwandlung der beiden Endglieder ineinander beobachtet haben, wozu ihnen allerdings das Instrumentarium fehlte. Bei der hydrothermalen Überführung von Ramsdellit in Groutit soll eine neue, schlecht definierte, «G-R» oder «Groutellit» benannte Zwischenverbindung aufgetreten sein. – Aus der Unmöglichkeit,  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> hydrothermal in vollkristallinen, synthetischen Ramsdellit überzuführen, schlossen KLINGSBERG & ROY, dass wahrscheinlich zwei strukturell völlig voneinander verschiedene Kristallarten vorlägen, wogegen schon früher von BYSTRÖM vermutet [4] und seither von DE WOLFF [5] und neuerdings von LAUDY [6] und uns [7] übereinstimmend nachgewiesen worden ist, dass  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> eine ganze Gruppe von nicht stöchiometrischen, mehr oder weniger fehlgeordneten und feinteiligen Varietäten des Idealtyps Ramsdellit umfasst. Die Gitterfehlordnung besteht aus einer Diasportypmatrix mit statistisch und schichtweise eingelagerten Rutiltyp-Mikrodomänen. Je nach Fehlordnungs- und Oxydationsgrad stehen diese Varietäten bald dem Ramsdellit, bald dem Pyrolusit oder dem Groutit näher, was nach SOREM & CAMERON [8] und ZWICKER [9] auch für natürlich vorkommende Manganoxidhydroxide gilt.

BODE [10], und BODE, SCHMIER & BERNDT [11] reduzierten  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> elektrochemisch zu  $\alpha$ -MnOOH bei gleichzeitiger Verbesserung der Gitterordnung, was nach BODE die enge Verwandtschaft von  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> und Ramsdellit erneut bestätigt. BODE & SCHMIER [12] oxydierten das elektrochemisch erhaltene Produkt unter milden Bedingungen zu einem dem Ramsdellit ähnlichen Produkt.

$\gamma$ -MnOOH entsteht durch Reduktion aus  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> [11] und kann wieder zu jenem oxydiert werden [11], was DASGUPTA an Einkristallen topotaktisch ausführte [13] und diesen Autor veran-

<sup>1)</sup> Wir bezeichnen als  $\alpha$ -MnOOH natürlichen oder synthetischen Groutit wie schon in [1] und verlassen daher die Bezeichnungsweise von FEITKNECHT & MARTI [2]; das dort mit « $\alpha$ » bezeichnete MnOOH ist also eine von Groutit verschiedene Kristallart.

lasste, den Manganittyp als die dem Rutilityp entsprechende Struktur für die Kristallarten  $\text{MnOOH}$  zu betrachten. Bekanntlich deformiert das  $\text{Mn}^{3+}$ -Ion eine an sich oktaedrische Umgebung so beträchtlich, dass der Rutilityp selber nicht gebildet werden kann, sondern nur eine sehr stark deformierte Überstruktur, eben der Manganittyp (oder dann der Groutittyp, welcher aber auch sehr labil ist).

LIMA-DE-FARIA & LOPES-VIEIRA [14] konnten im Gegensatz zu KLINGSBERG & ROY [3] bei der Oxydation von Groutit unterhalb  $300^\circ$  keinen Ramsdellit auffinden. Das von ihnen bei  $300^\circ$  erhaltene Oxydationsprodukt, Pyrolusit, war pseudomorph nach Groutit; Einkristallaufnahmen belegten einen topotaktischen Reaktionsverlauf.

GLASSER & SMITH [15] gelang die Oxydation von Groutit-Einkristallen zu Ramsdellit bei Temperaturen unterhalb  $300^\circ$  ebenfalls nicht; schon um  $200^\circ$  traten Pyrolusitanteile auf. – An synthetischem  $\alpha\text{-MnOOH}$  wurden seit KLINGSBERG [3] keine Versuche mehr ausgeführt, da die Darstellung dieser Verbindung anscheinend nicht ohne weiteres reproduziert werden konnte, bis GABANO *et al.* [16] eine neue, zuverlässige Synthese fanden.

Wir konnten zeigen, dass das von GABANO *et al.* [16] aus elektrolytisch hergestelltem  $\gamma\text{-MnO}_2$  erhaltene, synthetische  $\alpha\text{-MnOOH}$  nicht vollkristallin ist, sondern eine Fehlordnung ähnlich oder gleich der des  $\gamma\text{-MnO}_2$  aufweist. Im Gegensatz zum mineralischen Groutit schien uns diese synthetische Verbindung besonders erfolgversprechend für Oxydationsversuche, zumal sich fehlgeordnete und feinteilige Manganoxide schon früher als aussichtsreiche Ausgangsprodukte für Festkörperreaktionen bewährt hatten (vgl. z.B. [1] [17]). Die Oxydationsversuche wurden gleichzeitig auf synthetisches  $\gamma\text{-MnOOH}$  ausgedehnt. Die beiden  $\text{MnOOH}$  wurden in parallelen Versuchen im  $\text{O}_2$ -Strom, sowie in verdünnter  $\text{HNO}_3$  dispergiert unter Rückfluss, oxydiert und röntgenographisch, elektronenmikroskopisch und analytisch untersucht.

**2. Experimentelles.** – 2.1. *Ausgangsprodukte.*  $\alpha\text{-MnOOH}$  wurde aus Natriummangan-manganat *via*  $\gamma\text{-MnO}_2$  hergestellt, wobei die Kristallitgrösse des  $\gamma\text{-MnO}_2$  und damit des  $\alpha\text{-MnOOH}$  über die thermische Aktivierung des Ausgangsprodukts gelenkt werden kann. Bei Ausführung nach [1] weist das  $\gamma\text{-MnO}_2$  eine spezifische Oberfläche ( $O_s$ ) von ca. 20, ohne thermische Aktivierung dagegen von ca.  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  auf. – Zur Darstellung des  $\alpha\text{-MnOOH}$  wurden 12 g  $\gamma\text{-MnO}_2$  mit 14,4 g Zimtalkohol in 240 ml bei  $90^\circ$  unter Rückfluss 8 Tage reduziert und nach dem Isolieren wie in [1] angegeben ausgewaschen und getrocknet.

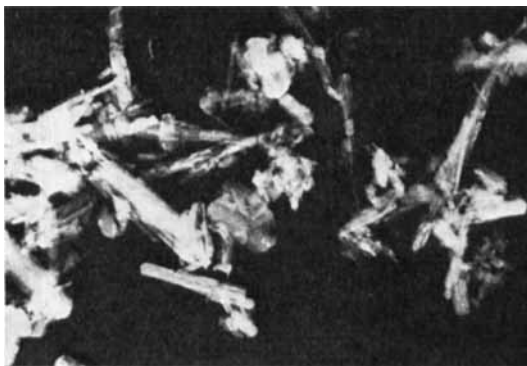


Fig.1. Synthetischer Groutit  $\alpha\text{-MnOOH}$   
Chrombeschattet, Vergr. 20000fach

$\gamma\text{-MnOOH}$  wurde in der Siedehitze aus einer Lösung von 10,14 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  durch Oxydation mittels 20,4 ml 30-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Perhydrol) und Fällern mit 300 ml 0,2 M  $\text{NH}_3$  dargestellt. Bei kurzzeitigem Kochen (einige Stunden) entsteht feindisperses  $\gamma\text{-MnOOH}$  ( $O_s$  rund  $60 \text{ m}^2/\text{g}$ ), bei

tage- und wochenlangem Kochen am Rückfluss unter der Mutterlauge bilden sich etwas grössere Nadeln aus ( $O_2$  20–30 ml/g). Die Produkte wurden heiss abfiltriert, sulfatfrei gewaschen und über  $P_2O_5$  getrocknet.

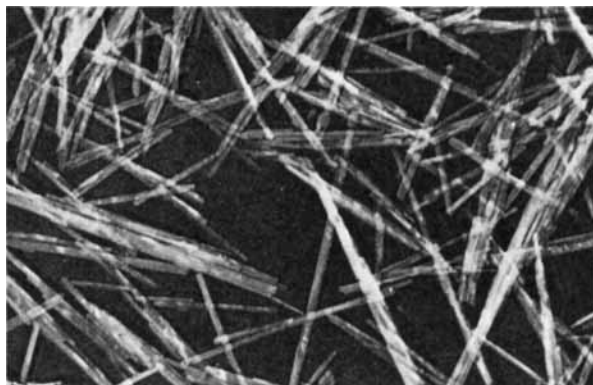


Fig. 2. Synthetischer Manganit  $\gamma$ -MnOOH  
Chrombeschattet, Vergr. 20000fach

2.2. RÖNTGEN-Verfahren, Elektronenmikroskopie, Analyse und Oberflächenbestimmung: vgl. [1].

2.3. Die Oxydation im  $O_2$ -Strom wurde in einem Glasfrittengefäß (Fig. 3) bei konstanter Temperatur (Sirect-Proportionalsteuerung) in einem Widerstandsofen durchgeführt. Der Gasstrom (100 ml/Min., durch Rotameter überwacht) erwärmt sich in der Glasrohrspirale vor dem Eintritt in die Substanz.

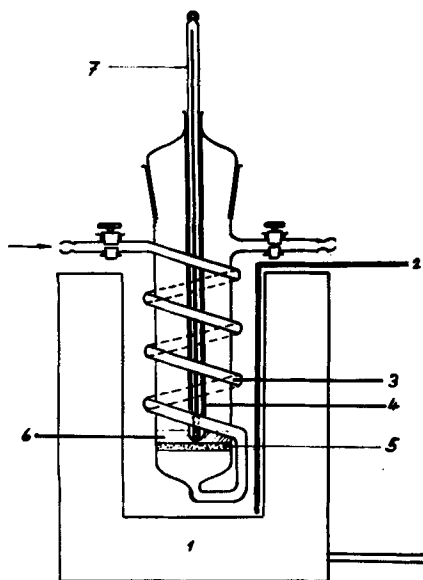


Fig. 3. Oxydationsapparat mit Glasfrittenboden

- 1 Widerstandsofen,
- 2 Thermoelement,
- 3 Sauerstoffzuleitung mit Vorwärmchlange,
- 4 und 7 Thermometer,
- 5 Glasfritte,
- 6 Präparat

2.4. Die Versuche in 1M  $HNO_3$  wurden in 100 ml Rundkolben mit Rückflusskühler im Wasserbad oder Heissluftbad mit wechselnden Molverhältnissen  $HNO_3$ :  $\gamma$ -MnOOH ausgeführt.

**3. Versuchsergebnisse.** – 3.1. Die Oxydation von  $\alpha$ -MnOOH im  $O_2$ -Strom, wurde bei 200, 250, 275 und 300 °C an verschiedenen feinteiligen Präparaten isotherm durchgeführt. Feinteiliges  $\alpha$ -MnOOH ( $O_s \approx 30 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ging bei allen Temperaturen innert 20 Min. in  $Mn_5O_8$  (bei 300 °C in  $Mn_5O_8 + \beta$ -MnO<sub>2</sub>) über, welches im Verlaufe von einigen Stunden bis Tagen zu  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> (bei 300 °C zu  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>) weiteroxydiert wurde.

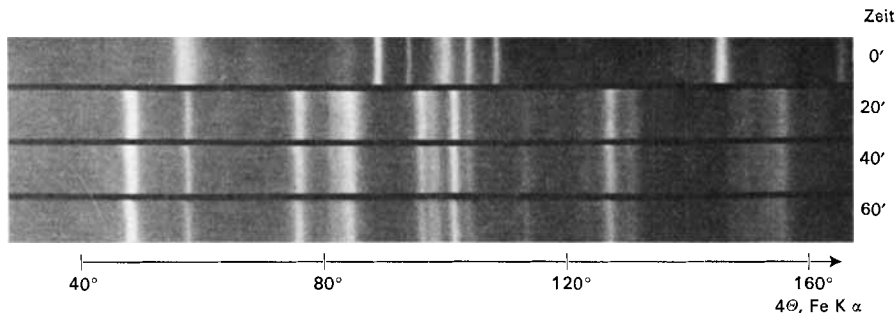


Fig. 4. GUINIER-Pulver-Röntgen-Diagramme zur Oxydation von  $\alpha$ -MnOOH zu  $Mn_5O_8$  im Sauerstoffstrom

Das feinteilige Präparat (hier bei 300° oxydiert) verändert sich nicht weiter.

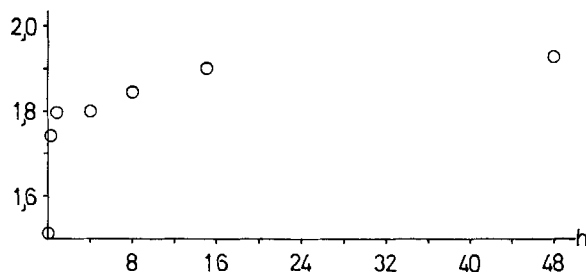


Fig. 5. Zeitlicher Gang der Oxydation von feinteiligem  $\alpha$ -MnOOH

Abszisse: Zeit in Std.; Ordinate: Formaler Oxydationsgrad. Nach 8 Std. setzt bei 300° die Weiterreaktion ein.

Die Oxydation des  $Mn_5O_8$  zu  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> bei 200–275 °C scheint an das Vorhandensein von Feuchtigkeit gebunden zu sein, da die Reaktion im trockenen  $O_2$  oft beim  $Mn_5O_8$  stehenblieb.

Die Oxydation von besser kristallinem  $\alpha$ -MnOOH ( $O_s \approx 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ) bei 200 °C führte ohne Auftreten des  $Mn_5O_8$  unter Verschiebung der RÖNTGEN-Reflexe nach niedrigeren  $d$ -Werten zu  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>. In einem Zwischenstadium sind die Reflexe des anoxydierten  $\alpha$ -MnOOH neben denen des  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> beobachtbar (Fig. 6).

Elektronenmikroskopisch lassen sich im zweiten Fall unveränderte Kristalle beobachten (Fig. 7), deren Feinbereichselektronenbeugung im Laufe der Reaktion in Analogie zum RÖNTGEN-Diagramm eine Gitterschrumpfung anzeigen. Die anisotrope Reflexverbreiterung am Ausgangs- und Endprodukt weist auf die unveränderte Wechselstruktur der Kristallart hin [1].

# Oxydation von $\alpha$ -MnOOH

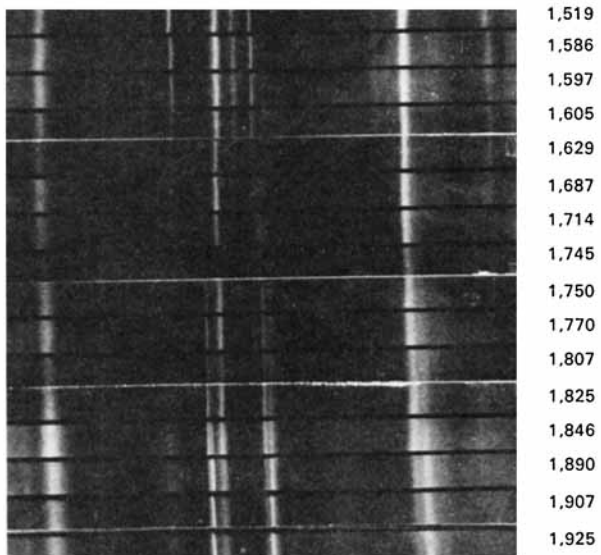


Fig. 6. GUINIER-Pulver-RÖNTGEN-Diagramme zur Oxydation von besser kristallinem  $\alpha$ -MnOOH zu  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> im Sauerstoffstrom  
Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> tritt nicht in Erscheinung.

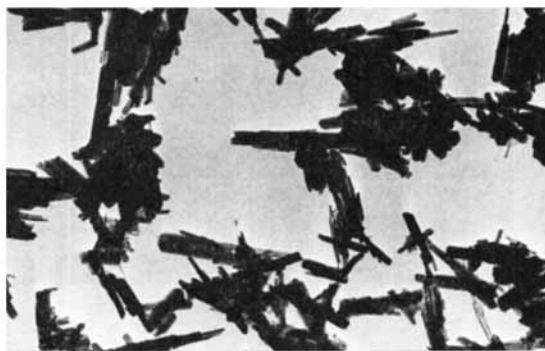


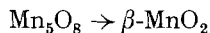
Fig. 7. Elektronenmikroskopische Aufnahme von  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, erhalten aus grobteiligem  $\alpha$ -MnOOH (vgl. Fig. 1) durch 10 Std. Oxydation im Sauerstoffstrom bei 200°  
Vergr. 20000fach; die Kristallgestalt ist unverändert gegenüber Fig. 1.

Den zeitlichen Gang des formalen Oxydationsgrads<sup>2)</sup> zeigt Fig. 8.  
Bei der in Fig. 5 dargestellten Umsetzung liegen die Verhältnisse besonders kompliziert, da die zwei Reaktionen



<sup>2)</sup> Als formalen Oxydationsgrad – in der Folge Oxydationsgrad benannt – bezeichnen wir das Verhältnis O:Mn nach Subtraktion aller andern Bestandteile. MnOOH (auch als Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O formulierbar) hat einen Oxydationsgrad von 1,5.

und



einander zum Teil überlagern.

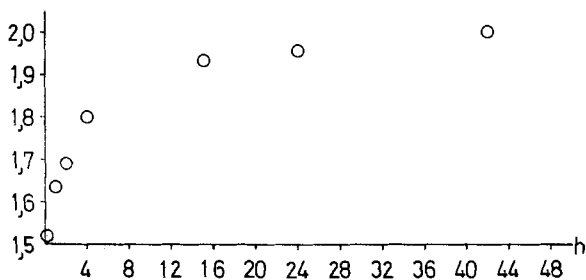


Fig. 8. Zeitlicher Gang der Oxydation von grobteiligerem  $\alpha\text{-MnOOH}$

Bezeichnungen wie in Fig. 5. Temp.: 200°. Die Darstellung dieser Fig. entspricht Fig. 6 (RÖNTGEN-Diagramm) und 7 (EM).

3.2. Umsetzung von  $\alpha\text{-MnOOH}$  in  $\text{HNO}_3$ . Bei einem Molverhältnis  $\text{HNO}_3$ :  $\alpha\text{-MnOOH}$  = 5:1 ist die Reaktion nach röntgenographischen und analytischen Befunden schon nach 40 Min. fast beendet.

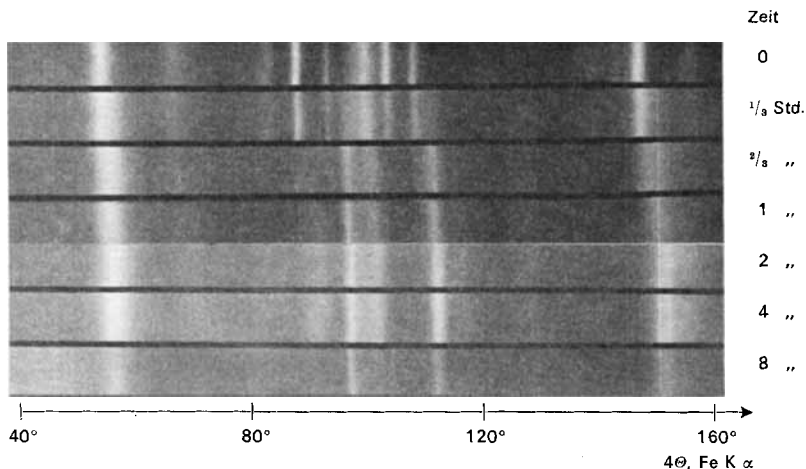
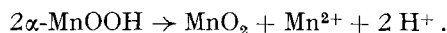
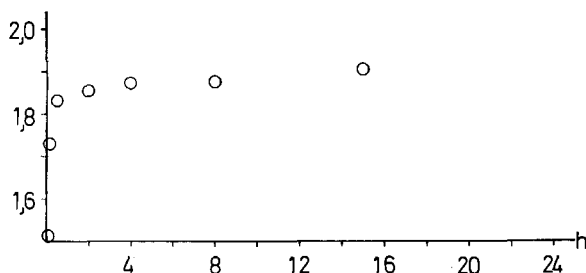


Fig. 9. GUINIER-Pulver-RÖNTGEN-Diagramme zur Disproportionierung von  $\alpha\text{-MnOOH}$  in verd.  $\text{HNO}_3$  bei 90°

Elektronenmikroskopisch kann dabei keine Veränderung der Kristalle beobachtet werden, und die Elektronenbeugung bleibt unverändert; die Reaktion wäre demnach als toptaktisch zu bezeichnen. Dem steht entgegen, dass in einem bestimmten Stadium röntgenographisch anscheinend beide Phasen auftreten.

Im Gegensatz zur Reaktion im  $\text{O}_2$ -Strom handelt es sich hier nicht um eine Oxydation, sondern um eine Disproportionierung:



Fig. 10. Zeitlicher Gang der Disproportionierung von  $\alpha$ -MnOOH in verd.  $\text{HNO}_3$  bei  $90^\circ$ 

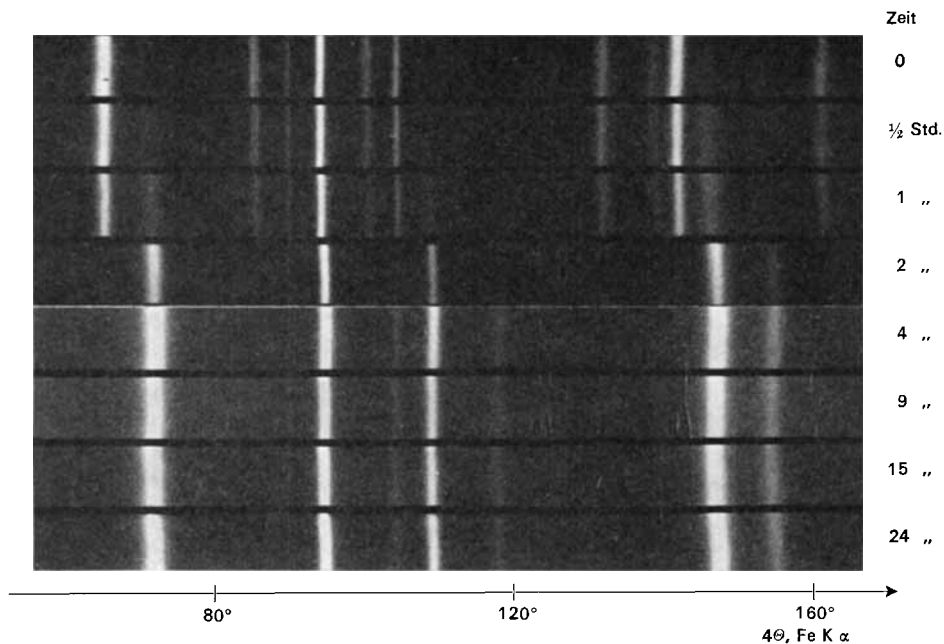
Bezeichnungen wie in Fig. 5

In der Tat werden nach beendeter Reaktion im Mittel  $55,5 \pm 1,5\%$  des Gesamt-Mangans in der wässrigen Phase aufgefunden.

3.3. Die Oxydation von  $\gamma$ -MnOOH im  $\text{O}_2$ -Strom führt bei  $200^\circ\text{C}$  innert ca. 2 Std. zu  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, und zwar nach einem Keimmechanismus, da wie bei der Oxydation des Groutits während der Reaktion eindeutig zwei Phasen (Kristallarten) röntgenographisch nachweisbar sind.

Die Reaktion verläuft anfangs sehr rasch, führt aber, auch bei längerem Verweilen im  $\text{O}_2$ -Strom, nicht ganz zum stöchiometrischen Endprodukt. Die Kristalle verändern sich wenig oder gar nicht.

3.4. Die Umsetzung von  $\gamma$ -MnOOH (und von  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>) in  $\text{HNO}_3$ . Bei grossem Säureüberschuss (20 Mol pro Mol Mn) wachsen die  $\gamma$ -MnOOH-Kristalle in der Anfangs-

Fig. 11. GUINIER-Pulver-Röntgen-Diagramme zur Oxydation von  $\gamma$ -MnOOH zu  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> im Sauerstoffstrom bei  $200^\circ$

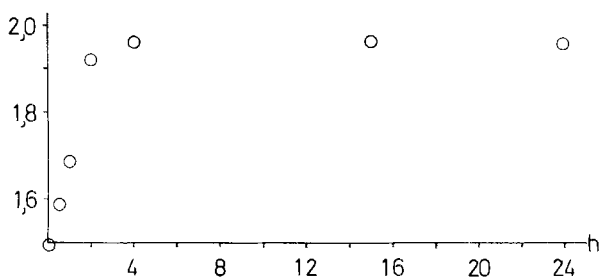


Fig. 12. Zeitlicher Gang der Oxydation von  $\gamma$ -MnOOH im Sauerstoffstrom bei 200°

phase, wie die schärfer werdenden RÖNTGEN-Reflexe anzeigen, während röntgenographisch zugleich Keime von  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> angedeutet werden. Elektronenmikroskopisch sind in der Tat grössere Nadeln von  $\gamma$ -MnOOH zu beobachten. Auch das  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> wächst, da dessen anfangs stark verbreiterte RÖNTGEN-Reflexe schärfer werden. Die Feinbereichs-Elektronenbeugung der Kristalle des Endprodukts zeigen die übliche Orientierung mit  $c_0$  als Nadelachse (gefunden: 2,92 Å, Literatur: 2,97 Å) und  $a_0$  oder [110] senkrecht dazu in der Plättchenebene.

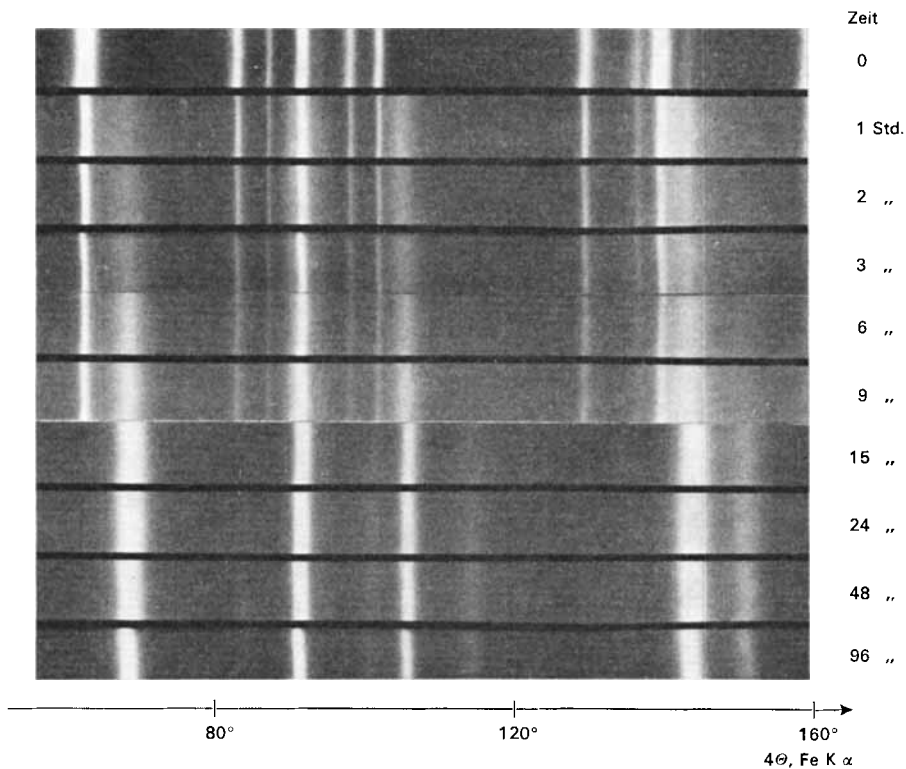


Fig. 13. GUINIER-Pulver-Röntgen-Diagramme zur Disproportionierung von  $\gamma$ -MnOOH in verd. HNO<sub>3</sub> bei 90° in grossem Säureüberschuss (20:1)



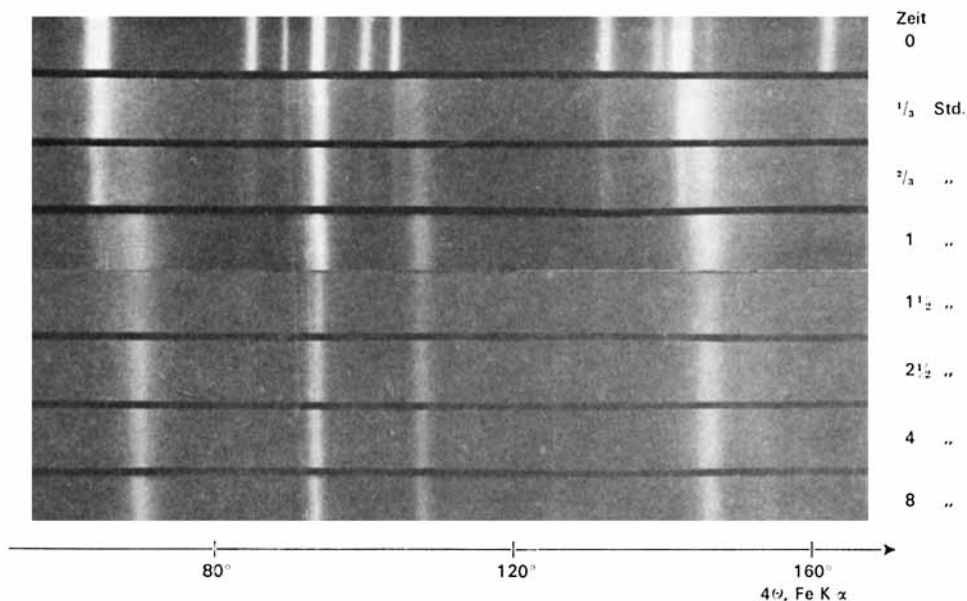


Fig. 14. GUINIER-Pulver-RÖNTGEN-Diagramme zur Disproportionierung von  $\gamma$ -MnOOH in verd.  $\text{HNO}_3$  bei  $90^\circ$  in kleinem Säureüberschuss (5:1)



Fig. 15. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ , erhalten bei der Disproportionierung von  $\gamma$ -MnOOH in verd.  $\text{HNO}_3$  bei  $90^\circ$  (Verg. 10000fach)

- a)  $\text{HNO}_3:\text{Mn} = 20:1$ , Dauer: 1 Std.; Oxydationsgrad: 1,73; merkliches Kristallitwachstum gegenüber b)  
 b)  $\text{HNO}_3:\text{Mn} = 1:1$ , Dauer: 24 Std.; Oxydationsgrad: 1,94; kein Kristallitwachstum bezüglich Ausgangsprodukt, kleinere Nadeln gegenüber a)

Bei geringem Säureüberschuss (5 Mol  $\text{HNO}_3$  pro Mol Mn) verläuft die Reaktion deutlich anders. Weder kann ein Wachstum der Kristalle beobachtet werden, noch verschwindet die Reflexverbreiterung im Röntgendiagramm des Ausgangsprodukts.

Besonders auffällig ist die Ausbildung der Reflexprofile im Zwischenstadium, was nachstehend am 210-Reflex des  $\gamma\text{-MnOOH}$  und am 110-Reflex des  $\beta\text{-MnO}_2$  illustriert ist.

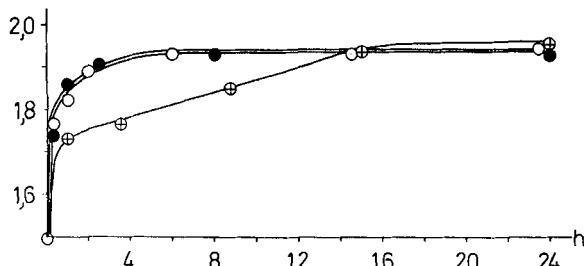


Fig. 16. Zeitlicher Gang der Disproportionierung von  $\gamma\text{-MnOOH}$  in verd.  $\text{HNO}_3$  bei  $90^\circ$   
(Bezeichnungen wie in Fig. 5)

Molverhältnis  $\text{HNO}_3/\text{Mn}$ :  $\circ$  1:1;  $\bullet$  5:1;  $\oplus$  20:1

Bei grossem Säureüberschuss schreitet die Reaktion auf Kosten der kleinen  $\gamma\text{-MnOOH}$ -Kristallite fort, was sich in der proportional zur Zeit abnehmenden Reflexbreite bei gleichzeitiger Verminderung der Reflexintensität am 210-Reflex äussert, und die  $\beta\text{-MnO}_2$ -Keime wachsen rasch zu grösseren Kristalliten.

Bei kleinem Säureüberschuss nimmt die Intensität des 210-Reflexes von  $\gamma\text{-MnOOH}$  rapide ab, und es treten zunächst sehr kleine  $\beta\text{-MnO}_2$ -Kristallite auf. In einem Zwischenstadium sind die Reflexe 210 von  $\gamma\text{-MnOOH}$  und 110 von  $\beta\text{-MnO}_2$  nicht voneinander unterscheidbar, und erst bei sehr langer Reaktionsdauer nimmt die Breite des 110-Reflexes von  $\beta\text{-MnO}_2$  merklich ab.

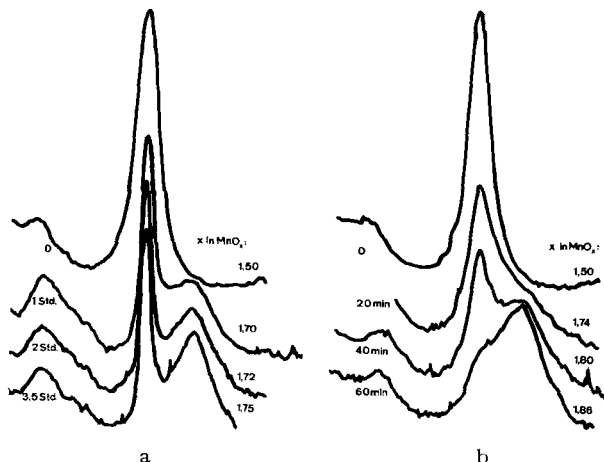


Fig. 17. Densitometerkurven des 210-Reflexes von  $\gamma\text{-MnOOH}$  (starker Reflex) und des 110-Reflexes von  $\beta\text{-MnO}_2$  (tritt rechts vom erstgenannten Reflex mit fortschreitender Reaktion zunehmend in Erscheinung) bei Behandlung mit  $\text{HNO}_3$

Molverhältnis  $\text{HNO}_3/\text{Mn}$ : a) 20:1, b) 5:1

Während die erste Reaktion demnach über die wässrige Phase abläuft, betrachten wir die zweite als eine Festkörperreaktion. In beiden Fällen handelt es sich, ebenso wie beim  $\alpha$ -MnOOH, um eine *Disproportionierung*, nicht um eine Oxydation. In der wässrigen Phase finden sich im Mittel  $48,44 \pm 0,58\%$  des eingewogenen Mangans.

**4. Diskussion.** – **4.1. Mechanismen.** Die Oxydation von  $\gamma$ -MnOOH (Manganit) führte unter allen untersuchten Bedingungen zu  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (Pyrolusit). Eine Veränderung der Kristallgestalt wurde nicht festgestellt. In der Elektronenbeugung wurde in der Regel beobachtet, dass die  $b^*c^*$ -Zone des  $\gamma$ -MnOOH in die  $a^*c^*$ -Zone des  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> übergeht; die (entfernte) Verwandtschaft des Manganittyps mit dem Rutiltyp erklärt diese Topotaxiebeziehung ohne weiteres.

Bemerkenswert ist der unterschiedliche Ablauf der Disproportionierung des  $\gamma$ -MnOOH bei verschiedenen Molverhältnissen Säure/Festkörper, der auf *zwei* Mechanismen hinweist.

Die Oxydation des  $\alpha$ -MnOOH im Sauerstoff erwies sich als *kristallitgrössenabhängig*. Bei sehr kleinen Kristallen ist anscheinend die Keimbildungsgeschwindigkeit des Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> sehr hoch, bei grösseren Kristallen sehr klein. Im ersten Fall gelingt es, das ganze Präparat quantitativ in Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> überzuführen, bevor (bei höheren Temperaturen) die Oxydation weitergeht. Im zweiten Fall dagegen spielt sich eine strukturtreue Umwandlung zum  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> ab, ohne dass Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> röntgenographisch überhaupt manifest wird.

Es liegen mithin Festkörperreaktionen vor, die (wie schon an anderen Systemen mehrfach beobachtet [15] [17] [18]) weitgehend von der *Kristallitgrösse* einerseits und vom *Gittertyp* andererseits gelenkt werden.

**4.2. Fehlordnung.** Die genauere Prüfung des strukturtreuen Übergangs  $\alpha$ -MnOOH  $\rightarrow$   $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> (Fig. 6) führt zu folgenden Einzelergebnissen: *Erstens* wird die Oxydation zum kleineren Mn<sup>4+</sup>-Ion als allgemeine Gitterschrumpfung bzw. Verschiebung aller Reflexe nach höheren Beugungswinkeln augenfällig. *Zweitens* beobachteten wir am Endprodukt wieder dieselbe selektive und anisotrope Reflexverbreiterung wie am Ausgangsprodukt, und zwar sowohl im RÖNTGEN-Diagramm (vgl. Fig. 6) als auch in der Feinbereichs-Elektronenbeugung (vgl. [19]). Es kann sich demnach bei dieser Verbreiterung nicht um einen reinen Kristallitgrösseneffekt handeln, sondern mindestens zum Teil wieder um eine bestimmte Fehlordnung (DE WOLFF [5]). Diese Fehlordnung, die schon bei der Darstellung des  $\alpha$ -MnOOH vom  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> mitübernommen wurde, wird mithin auch über die ganze Rückreaktion bis zum Endprodukt mitgeschleppt; auch in dieser Hinsicht darf von einer strukturtreuen Reaktion gesprochen werden. In einem Zwischenstadium (vgl. Fig. 6) ist die Reflexverbreiterung besonders ausgeprägt, vermindert sich dann aber sehr rasch. Vgl. hierzu 4.4. *Drittens* treten in einem Zwischenstadium der Reaktion die drei verhältnismässig scharfen Reflexe 021, 121 und 221 sowohl des Ausgangs- als auch des Endprodukts auf. *Diese Beobachtung ist neu*: Weder GABANO [16] noch wir [1] verzeichneten sie bei der umgekehrten Reaktion, und noch in [19] ist sie uns auch in der Rückreaktion entgangen.

Während wir bisher dazu neigten, streng topotaktisch ablaufende Reaktionen als einphasig zu bezeichnen, müssen wir den Begriff topotaktischer Reaktionen nunmehr etwas weiter fassen.

**4.3. Zum Begriff Topotaxie.** Im Hinblick auf vorstehende Ergebnisse wie auch auf FEITKNECHT [17], GLASSER *et al.* [18] und die Diskussionen von LOTGERING, MACKAY, BERNAL und SHANNON & ROSSI [20] dehnen wir den Begriff «Topotaxie» auch auf Reaktionen aus, die in Bezug auf den Festkörper zweiphasig verlaufen. Dadurch sind wir der Notwendigkeit enthoben, die jeweils sehr schwierige Frage von Fall zu Fall entscheiden zu müssen, ob innerhalb eines Kristalls eine echte Phasengrenze vorliegt. «Topotaktisch» ist dann gleichbedeutend mit «strukturtreu», sodass folgende Definition resultiert, von der wir in dieser Arbeit bereits Gebrauch gemacht haben:

*Als topotaktisch wird eine Umsetzung eines Kristalls in einen andern oder in eine Aggregation von Kristallen bezeichnet, bei der die Struktur (d.h. die Raumgruppe) sich im allgemeinen ändert, die Kristallgestalt und die kristallographischen Richtungen aber im wesentlichen beibehalten werden. Die Raumgruppe kann in besonderen Fällen erhalten bleiben<sup>3)</sup>.*

**4.4. JAHN-TELLER-Deformation.** Wie wir schon für die umgekehrte Reaktion berichteten [1], und wie früher FEITKNECHT [20] und GABANO *et al.* [16] bemerkt hatten, verändert sich beim Übergang des  $Mn^{4+}$  zum  $Mn^{3+}$  dessen Koordination im Sinne zunehmender JAHN-TELLER-Verzerrung des  $MnO_6$ -Oktaeders. Fig. 18 zeigt die in dieser Arbeit und die mit BERNHARD [1] erhaltenen Werte in Abhängigkeit vom Oxydationsgrad. Wegen der im wichtigsten Teil der Reaktion nicht sehr scharfen Reflexe muss eine beträchtliche Streuung der Messwerte in Kauf genommen werden; immerhin ist die von GABANO [16] zuerst beobachtete Diskontinuität bei einem Oxydationsgrad von etwa 1,7 gut erkennbar.

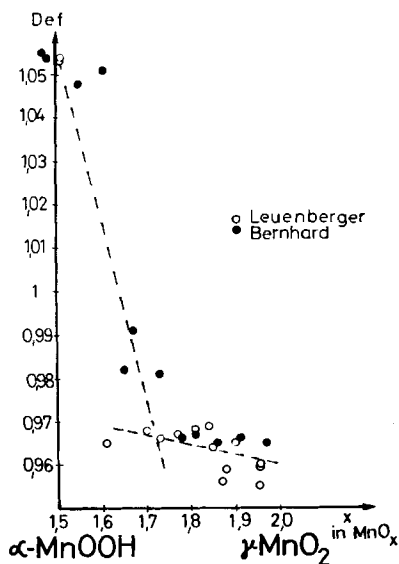


Fig. 18. JAHN-TELLER-Deformation in Funktion des formalen Oxydationsgrades

● bei der Reduktion von  $\gamma$ - $MnO_2$  durch Zimtalkohol;  
○ bei der Oxydation von  $\alpha$ - $MnOOH$  in  $O_2$  und der Disproportionierung von  $\alpha$ - $MnOOH$  in verd.  $HNO_3$ . Der Wert 1 auf der Ordinate entspricht einem regulären Oktaeder; Werte über 1 entsprechen einem verzerrten, Werte unter 1 einem gestauchten Oktaeder.

GABANO glaubte diese Diskontinuität der Existenz zweier ungleichwertiger Mangan-Ionen zuschreiben zu müssen, wovon je die Hälfte im Zentrum bzw. in der

<sup>3)</sup> Den Wortlaut dieser Definition verdanken wir Herrn Professor W. FEITKNECHT, dem diese Arbeit gewidmet ist, und der ihn in ausführlichen Diskussionen mit uns festlegte.

Ecke der Diasporzelle lägen, und welche nacheinander in zwei Teilreaktionen reduziert würden. Wie wir jedoch bereits mit BERNHARD [1] ausführten, sind *alle* Kationen der Diasporzelle kristallographisch *gleichwertig*, im Gegensatz zu den OH<sup>-</sup> bzw. O<sup>2-</sup>-Ionen.

Nachdem wir nun beide Kristallarten nebeneinander nachweisen konnten, scheint uns eine einfachere Deutung des Knicks in der genannten Funktion nahe zu liegen: Von einem Oxydationsgrad 1,5 bis ca. 1,7 äussert sich die rasch abnehmende Dehnung des Koordinationsoktaeders in der anoxydierten Kristallart  $\alpha$ -MnOOH; von ca. 1,7 bis 2,0 beobachtet man die nur noch wenig ändernde Verzerrung in der anreduzierten Kristallart  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>. Dass in der Gegend der Diskontinuität die Reflexverbreiterung am stärksten in Erscheinung tritt, ist der Umlagerung des Gitters zuzuschreiben.

Die Dehnung des MnO<sub>6</sub>-Oktaeders längs der Tetragyre kann nach FEITKNECHT [20] in erster Näherung als Verhältnis  $a''/a'$  der beiden Oktaederkanten angegeben werden, die im Idealfall gleich lang sind; dabei ist

$$a' = c \quad \text{und} \quad a'' = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{b^2}{4} + c^2}.$$

Die Symmetrie  $O_h$  wird dadurch auf eine tetragonale Symmetrie des Koordinationspolyeders erniedrigt, sodass man den Quotienten als «Tetragonalität» bezeichnen könnte. In [1] nannten wir ihn provisorisch «Hexagonalität», im Hinblick auf die mehr oder weniger gute Annäherung der beobachteten Strukturen an eine hexagonale dichteste Packung der Sauerstoffe. Da uns diese Bezeichnung heute nicht mehr sehr glücklich erscheint, kehren wir zum Terminus «Deformation des Oktaeders» zurück, wie das aus [20] eigentlich hervorgeht.

Die Deformation des Koordinationsoktaeders wurde bisher in Manganverbindungen nur bei Mn<sup>3+</sup> beobachtet, so beim Hausmannit, Hetaerolit ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Manganit  $\gamma$ -MnOOH usw. In der Gruppe der Diasportyp-Verbindungen ist  $a''/a'$  stets etwa 0,96, wie nachstehende Tabelle zeigt, und *nur* die Mn<sup>3+</sup>-haltigen Verbindungen weisen den signifikant höheren Wert von ca. 1,05 auf.

Elementarzellen von Diasportyp-Verbindungen und Näherungswerte  $a'' : a'$  für die Oktaederdeformation

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$a'' : a'$	Quelle
$\alpha$ -AlOOH Diaspor	4,396	9,426	2,844	0,968	[21]
$\alpha$ -VOOH Montroseit	4,54	9,97	3,03	0,963	[23]
$\alpha$ -FeOOH Goethit	4,596	9,957	3,021	0,964	[24]
$\alpha$ -GaOOH	4,49	9,78	2,97	0,963	[25]
Ramsdellit	4,440	9,351	2,849	0,961	[7]
$\alpha$ -MnOOH Groutit	4,560	10,700	2,870	1,058	[26]
(Sb, Mn)OOH	4,568	10,581	2,885	1,044	[27]
$\gamma$ -MnOOH Manganit	4,43	10,48	2,85	1,046	[28] <sup>4)</sup>

4.5. Zur Wertigkeit des Mangan-Ions im Manganit und Nsutit. Im Lichte dieser Überlegungen lehnen wir die Ausführungen von ZWICKER [9], wonach im Nsutit  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> zweiwertiges (statt dreiwertiges) Mangan eingebaut sei, ab. Weder die Elektronenkonfiguration  $d^3$  noch  $d^5$  kann nach allen bisherigen Erfahrungen JAHN-

<sup>4)</sup> Die Gitterdaten des Manganits wurden folgendermassen verändert, um mit denen des Diasportyps verglichen werden zu können: *a* wurde halbiert, *b* verdoppelt, *c* bleibt unverändert.

TELLER-Deformation erzwingen, wohl aber die Konfiguration  $d^4$  des  $Mn^{3+}$ . Die Anwesenheit von  $Mn^{2+}$  kann zwar nicht ausgeschlossen werden; der Nachweis des  $Mn^{3+}$  in den genannten Kristallarten ist jedoch mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit erbracht.

Die Vielzahl der früher mit eigenen griechischen Buchstaben benannten Varietäten des natürlichen und künstlichen Nsutits findet nach unseren Ergebnissen eine einfache Erklärung im Zusammenwirken dreier Faktoren: a) Kristallitgrösse; b) Wechselstruktur (Fehlordnung); c) Substitution eines Teils des  $Mn^{4+}$  durch  $Mn^{3+}$ .

Der erste Faktor wirkt sich auf fast alle Reflexe (ausser etwa 002) in gleichem Masse verbreiternd aus. Der zweite verändert dagegen Profil und Intensität nur eines Teils der Reflexe. Der dritte schliesslich hat vor allem eine Verschiebung aller Reflexe nach tieferen Glanzwinkeln zur Folge; daneben wirkt er sich (siehe Fig. 6) auch reflexverbreiternd aus.

Zusammen haben die drei Faktoren gemein, dass sie das Pulver-RÖNTGEN-Diagramm ein und derselben Kristallart bis zur Unkenntlichkeit verstümmeln können, was ZWICKER [9] und andere Autoren ungenügend berücksichtigt haben. Daher erklärt sich die Verwirrung in der Bezeichnungsweise besonders der feinteiligen Varietäten des  $\gamma$ - $MnO_2$ . Es liegt auf der Hand, dass nicht-fokussierende Pulververfahren wie das nach DEBYE-SCHERRER zur Unterscheidung dieser Varietäten nicht besonders geeignet sind.

Die Autoren sind Herrn Prof. W. FEITKNECHT und den Herren Dr. K. GALLAGHER (Swansea, Wales), Dr. A. LUDI und Dr. E. STÄHLI für interessante Diskussionen, Frl. R. HUG für präparative und röntgenographische Arbeiten, Frl. E. ETINGER für photographische Arbeiten und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. GIOVANOLI, K. BERNHARD & W. FEITKNECHT, *Helv.* 51, 355 (1968).
- [2] W. FEITKNECHT & W. MARTI, *Helv.* 28, 129, 149 (1945); W. MARTI, Dissertation, Bern 1944.
- [3] C. KLINGSBERG & R. ROY, *Amer. Min.* 44, 819 (1959); und *J. Amer. Ceram. Soc.* 43, 620 (1960).
- [4] A. M. BYSTRÖM, *Acta chem. Scand.* 3, 163 (1949).
- [5] P. M. DE WOLFF, *Acta cryst.* 12, 341 (1959).
- [6] J. H. A. LAUDY & P. M. DE WOLFF, *Appl. sci. Res. B* 10, 157 (1962).
- [7] R. GIOVANOLI, R. MAURER & W. FEITKNECHT, *Helv.* 50, 1072 (1967).
- [8] R. K. SOREM & E. N. CAMERON, *Econ. Geol.* 55, 278 (1960).
- [9] W. ZWICKER, G. MEIJER & H. JAFFE, *Amer. Min.* 47, 246 (1962).
- [10] H. BODE, *Angew. Chem.* 73, 553 (1961).
- [11] H. BODE, A. SCHMIER & D. BERNDT, *Ber. Bunsenges.* 66, 586 (1962).
- [12] H. BODE & A. SCHMIER, *Naturwiss.* 49, 465 (1962).
- [13] D. R. DASGUPTA, *Min. Mag.* 35, 131 (1965).
- [14] J. LIMA-DE-FARIA & A. LOPES-VIEIRA, *Min. Mag.* 33, 1024 (1964).
- [15] L. S. DENT GLASSER & I. B. SMITH, *Min. Mag.* 35, 327 (1965).
- [16] J. P. GABANO, B. MORIGNAT, E. FIALDES, B. EMERY & J. F. LAURANT, *Z. physik. Chemie N. F.* 46, 359 (1965).
- [17] W. FEITKNECHT, *Pure appl. Chemistry* 9, 423 (1964).
- [18] L. S. DENT GLASSER, F. P. GLASSER & H. F. W. TAYLOR, *Quarterly Reviews* 16, 343 (1962); L. S. DENT GLASSER & I. B. SMITH, *Min. Mag.* 36, 976 (1968); vgl. auch [15].
- [19] R. GIOVANOLI, K. BERNHARD, U. LEUENBERGER & W. FEITKNECHT, 4th Eur. Reg. Conf. Electron Microscopy, Rome 1968, Vol. I, S. 325. Ed.: Tipografia Poliglotta Vaticana, Rom.
- [20] F. K. LOTGERING, *J. inorg. nucl. Chemistry* 9, 113 (1959); A. L. MACKAY, in: «Reactivity of Solids», S. 570, Ed.: J. H. de Boer, Elsevier, Amsterdam 1960; J. D. BERNAL, *Schweiz. Archiv angew. Wiss. & Tech.* 26, 69 (1960); R. D. SHANNON & R. C. ROSSI, *Nature* 202, 1000 (1964).

- [21] W. FEITKNECHT, H. R. OSWALD & U. FEITKNECHT-STEINMANN, *Helv.* **43**, 1947 (1960).  
 [22] ASTM-Karte 5-355 (1953).  
 [23] ASTM-Karte 11-152 (1935).  
 [24] ASTM-Karte 8-97 (1942).  
 [25] L. S. DENT GLASSER & L. INGRAM, *Acta cryst. B.* **24**, 1233 (1968).  
 [26] P. DE LA BRETÈQUE, Gallium, *Bull. bibliogr.*, 4e suppl., p. 42, éd.: Soc. franç. pour l'industrie de l'aluminium, Marseille 1966.  
 [27] C. KLEIN & C. FRONDEL, *Amer. Min.* **52**, 858 (1967).  
 [28] M. J. BUEGER, *Z. Krist.* **95**, 163 (1936).

## 234. Untersuchungen über das Verhalten organischer Mischphasen

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

### Dampfdrücke, Dichten, thermodynamische Mischungsfunktionen und Brechungsindices der binären Systeme Wasser-Tetrahydrofuran und Wasser-Diäthyläther bei 25°

von R. Signer, H. Arm und H. Daeniker<sup>2)</sup>

Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie der Universität Bern

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

(26. IX. 69)

**Summary.** The total vapor pressures and the heats of mixing of the water-tetrahydrofuran and water-diethyl ether systems were measured at 25°. Density, index of refraction, and KARL-FISCHER-titration were used to determine concentrations for the total pressure measurements. The partial pressures, activity coefficients, excess free energies, entropy functions, and excess volumes were calculated.

An den Systemen Wasser (W)-Tetrahydrofuran (THF) und Wasser-Diäthyläther (Ä) wurden bei 25° die Totaldampfdrücke  $P$ , die Mischungswärmen  $\bar{H}^E$  und die Dichten  $d_4^{25}$  in Abhängigkeit von den Molenbrüchen des Tetrahydrofurans  $x_{\text{THF}}$  bzw. des Diäthyläthers  $x_{\text{Ä}}$  gemessen; daraus wurden die Partialdrücke, Aktivitätskoeffizienten, freien Zusatzenthalpien ( $\bar{G}^E$ ), Entropieterme ( $T \cdot \bar{S}^E$ ) und Zusatzvolumina ( $\bar{V}^E$ ) bei dieser Temperatur berechnet (s. Fig. 1–6).

1. *Verwendete Substanzen.* – 1.1. *Tetrahydrofuran:* 2 kg THF *purum* (FLUKA AG) wurden 5 Std. unter Rückfluss mit 50 g Bariumoxid und 200 g Kaliumhydroxid gekocht und über eine Kolonne mit ca. 20 theoretischen Böden fraktioniert destilliert. Reinheit:  $\geq 99,95\%$  (Gas-Chromatographie).

1.2. *Diäthyläther* (Ph.H.V.-Qualität) wurde nach Vortrocknen mit Calciumchlorid unter Zusatz von Natriumdraht wie oben fraktioniert destilliert. Reinheit  $\geq 99,9\%$ .

1.3. *Wasser* wurde in einer Gemischtbett-Ionenaustauscheranlage gereinigt. Spezifischer Widerstand: ca.  $3 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ .

2. *Mess- und Rechenmethoden:* s. [3]. Bei den Dampfdruckmessungen (Kolonnen 6 der Tabellen 1 und 2) wurden die Molenbrüche  $x_{\text{THF}}$  im Gebiet 0 bis 0,5 mit Hilfe einer Eichkurve bestimmt, die

<sup>1)</sup> 7. Mitteilung: [1].

<sup>2)</sup> E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co., Parkersburg, W. Va. U.S.A. Die in dieser Arbeit verwendeten Messwerte sind DAENIKER [2] entnommen.