

# Kristallstruktur von $\text{MnSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , eine fastsymmetrische Schichtstruktur

Crystal Structure of  $\text{MnSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , A Nearly Symmetrical Layer Structure

Bernward Engelen

Universität-GH Siegen, Anorganische Chemie, D-57068 Siegen

Z. Naturforsch. **49b**, 1272–1276 (1994); eingegangen am 17. März 1994

X-Ray, Sulfites, Hydrates, Manganese, Pseudosymmetry

The crystal structure of  $\text{MnSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , space group  $\text{P}2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $D_x = 2.842(2) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $a = 4.843(3)$ ,  $b = 12.807(6)$ ,  $c = 5.762(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.39(4)^\circ$  has been determined.  $\text{MnSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  crystallizes in a hitherto unknown structure type, which is closely related to that of orthorhombic  $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$ . Coordination of Mn is octahedral involving O atoms from one water molecule and four different sulfite ions. The Mn–O distances range from 2.136(3) to 2.285(3) Å. The S–O distances are 1.552(3), 1.556(3) and 1.482(3) Å. The  $\text{MnO}_6$  octahedra form layers parallel (010) by sharing four equatorial vertices. The layers are connected by weak hydrogen bonds and shifted laterally by 0.7 Å from the arrangement with m symmetry, found in  $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$ . Due to this shift, the water molecule is asymmetrically bonded, as shown by both the O–H–O distances (2.967(4)–3.834(5) Å) and the OD stretching modes (2554 and 2576  $\text{cm}^{-1}$ ) of partly deuterated samples.

## Einleitung

Mit Ausnahme von  $\alpha\text{-ZnSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [1, 2] scheinen die Chalkogenitmonohydrate  $\text{MXO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$ ;  $\text{X} = \text{S, Se}$ ) nach den bisher vorliegenden präparativen, schwingungsspektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen [1–7] alle in nahe verwandten Schichtstrukturen aus äquatorial eckenverknüpften  $\text{MO}_6$ -Oktaedern mit exostratial angeordneten Hydratwassermolekülen zu kristallisieren, die sich von  $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$  (orthorhombisch, Pnma,  $Z = 4$ ) ableiten.  $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$  ist das einzige der genannten Hydrate, von dem bisher die Kristallstruktur [8] bestimmt werden konnte. Hinweise auf die strukturelle Verwandtschaft der Hydrate  $\text{MXO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ergeben sich daraus, daß erstens alle Hydrate in Form extrem dünner, duktiler Nadeln oder Platten kristallisieren, die bei mechanischer Beanspruchung sehr leicht faserig zerfallen. Etwas weniger empfindlich ist hier nur  $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$  (vgl. [8]). Die schwingungsspektroskopischen Daten [2–4] lassen zweitens auf Isotypie, zumindest jedoch auf große strukturelle Ähnlichkeit dieser Hydrate schließen. Die von (z. T. verzwilligten) Einkristallen bzw. Kristall-

pulvern erhaltenen Röntgenbeugungsdaten sind entweder widersprüchlich [1–3] oder nur wenig aussagekräftig [5, 6], was möglicherweise auf die Neigung zur Zwillingsbildung und die problematischen mechanischen Eigenschaften zurückzuführen ist. Sie lassen eindeutige Rückschlüsse auf mögliche strukturelle Verwandtschaften nicht zu.

Die Kristallwassermoleküle bilden nach den schwingungsspektroskopischen Daten nur schwache H-Brücken aus. Sollten die genannten Hydrate tatsächlich alle oder zumindest überwiegend in  $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$ -verwandten Strukturtypen kristallisieren, wären sie wegen der exostratialen Anordnung der Kristallwassermoleküle interessante Modellverbindungen zur Untersuchung sehr schwacher H-Brücken sowie von H-Brücken-, Anion-, Kation- und H/D-Isotopeneffekten auf die Kristallpackung von Schichtstrukturen des o. g. Typs. In diesem Zusammenhang soll in der vorliegenden Arbeit über die Struktur von  $\text{MnSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  berichtet werden.

## Experimentelles

$\text{MnSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in Form flacher, duktiler Nadeln (Darstellung siehe [3]). Die Gitterdaten wurden zunächst mittels Präzessionsaufnahmen (Präzessionskamera der Firma Enraf-Nonius,

\* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. B. Engelen.

Tab. I. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $B_{\text{eq}} = -(4/3)\sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$  ( $\text{\AA}^2$ ) mit ESD's in Klammern.

Atom	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{eq}}$
Mn	0,3734(2)	0,2726(1)	0,1898(2)	1,35(2)
S	0,4488(4)	0,3930(1)	0,6902(3)	1,20(3)
O1	0,587(1)	0,3331(4)	0,4875(8)	1,54(9)
O2	0,086(1)	0,1664(4)	0,3961(8)	1,66(9)
O3	0,655(1)	0,1391(4)	0,1883(9)	1,7(1)
O4	0,067(1)	0,3996(5)	0,183(1)	2,1(1)
H1	0,20(2)	0,445(7)	0,17(2)	3*
H2	-0,08(2)	0,418(7)	0,17(2)	3*

\* Nicht verfeinert.

Delft, Holland) ermittelt. Dabei wurde festgestellt, daß  $\text{MnSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  häufig orthorhombisch verzwilligt ist. Die Verzwilligung führt zu den in [3] angegebenen Kristalldaten. Wegen der angesprochenen mechanischen Eigenschaften war eine

Verfeinerung der Gitterkonstanten mit Röntgenpulverdaten nicht möglich.

Die Intensitäten von 1537 symmetrieunabhängigen Röntgenreflexen wurden bis  $\theta_{\text{max}} = 35^\circ$  an einem  $0,02 \times 0,04 \times 0,4 \text{ mm}^3$  großen Einkristall unter Verwendung von MoKa-Strahlung (Graphit-Monochromator,  $\mu = 3,96 \text{ mm}^{-1}$ ) auf einem Enraf-Nonius-CAD4 Diffraktometer ( $\omega$ - $2\theta$ -Abtastung) bei R.T. vermessen. Sie wurden für Lorentz- und Polarisationseffekte korrigiert. 957 Reflexe hatten Intensitäten  $I \geq 2\sigma_I$ . Die Gitterkonstanten wurden mittels CAD4-Daten von 25 gut zentrierten Reflexen verfeinert.

Die Struktur wurde mit Hilfe des Programmsystems SDP [9] nach der Patterson-Methode bestimmt und unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome [10] über sukzessive Fourier-Synthesen sowie nach der Methode der Kleinsten Quadrate (volle Matrix) zunächst mit

Tab. II. Abstände ( $\text{\AA}$ ) und Winkel ( $^\circ$ ) mit ESD's in Klammern. Symmetrieroberungen: I =  $x-1/2, 1/2-y, z-1/2$ ; II =  $1/2+x, 1/2-y, z-1/2$ ; III =  $1/2+x, 1/2-y, z+1/2$ ; IV =  $x-1/2, 1/2-y, z+1/2$ ; V =  $1-x, 1-y, 1-z$ ; VI =  $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$ ; VII =  $-x, 1-y, 1-z$ ; VIII =  $x-1, y, z$ .

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Mn–O1	2,141(3)	O1 –O2	3,270(4)	O1 <sup>I</sup> –O3	2,998(4)
–O1 <sup>I</sup>	2,258(3)	–O2 <sup>II</sup>	3,407(4)	–O4	3,188(4)
–O2	2,285(3)	–O3	3,044(4)	O2 –O3	3,029(4)
–O2 <sup>II</sup>	2,136(3)	–O4	3,175(4)	–O4	3,230(5)
–O3	2,186(3)	O1 <sup>I</sup> –O2	2,355(4)	O2 <sup>II</sup> –O3	3,024(4)
–O4	2,202(3)	–O2 <sup>II</sup>	3,273(4)	–O4	3,136(4)
S–O1	1,552(3)	O1 –O2 <sup>III</sup>	2,355(4)	O4 –H1	0,86(6)
–O2 <sup>III</sup>	1,556(3)	–O3 <sup>IV</sup>	2,424(4)	–H2	0,77(5)
–O3 <sup>IV</sup>	1,482(3)	O2 <sup>III</sup> –O3 <sup>IV</sup>	2,428(4)		

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
O1–Mn –O1 <sup>I</sup>	157,3(1)	O1 <sup>I</sup> –Mn–O4	91,2(1)	O1–S–O2 <sup>III</sup>	98,5(2)
–O2	95,2(1)	O2 –Mn–O2 <sup>II</sup>	158,3(1)	–O3 <sup>IV</sup>	106,0(2)
–O2 <sup>II</sup>	105,6(1)	–O3	85,3(1)	O2 <sup>III</sup> –S–O3 <sup>IV</sup>	106,1(2)
–O3	89,4(1)	–O4	92,1(1)		
–O4	93,9(1)	O2 <sup>II</sup> –Mn–O3	88,8(1)	H1–O4–H2	118(6)
O1 <sup>I</sup> –Mn–O2	62,4(1)	–O4	92,6(1)		
–O2 <sup>II</sup>	96,3(1)	O3 –Mn–O4	175,9(1)	Mn–O1–Mn <sup>III</sup>	119,2(1)
–O3	84,8(1)			Mn–O2–Mn <sup>IV</sup>	119,5(1)

#### Umgebung des Kristallwassermoleküls

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Winkel
H1...S <sup>V</sup>	2,81(5)	O4–H1...S <sup>V</sup>	3,618(3)	158(3)
H1...O2 <sup>VI</sup>	3,05(6)	O4–H1...O2 <sup>VI</sup>	3,834(5)	153(4)
H1...O3 <sup>VI</sup>	3,12(6)	O4–H1...O3 <sup>VI</sup>	3,335(4)	97(4)
H2...S <sup>VII</sup>	3,11(6)	O4–H2...S <sup>VII</sup>	3,718(3)	138(5)
H2...O3 <sup>VI</sup>	2,97(6)	O4–H2...O3 <sup>VI</sup>	3,335(4)	111(4)
H2...O2 <sup>I</sup>	2,47(6)	O4–H2...O2 <sup>I</sup>	2,967(4)	124(5)
H2...O1 <sup>VIII</sup>	2,68(6)	O4–H2...O1 <sup>VIII</sup>	3,043(4)	111(5)

isotropen, dann mit anisotropen Temperaturparametern verfeinert. Die Wasserstoffatome konnten aus einer Differenz-Fourier-Synthese erhalten werden. Ihre Atomlagen wurden abschließend mit verfeinert.

Die im letzten Zyklus der Verfeinerung (957 Reflexe, 61 Variable,  $R = 0,064$ ,  $R_w = 0,070$ ,  $w^{-1} = \sigma(\text{F}_o^2) + 0,015 \text{ F}_o^2$ ,  $S = 3,23$ ) erhaltenen Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter sind in Tab. I aufgeführt\*, die resultierenden Bindungsabstände und -winkel in Tab. II.

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58353, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

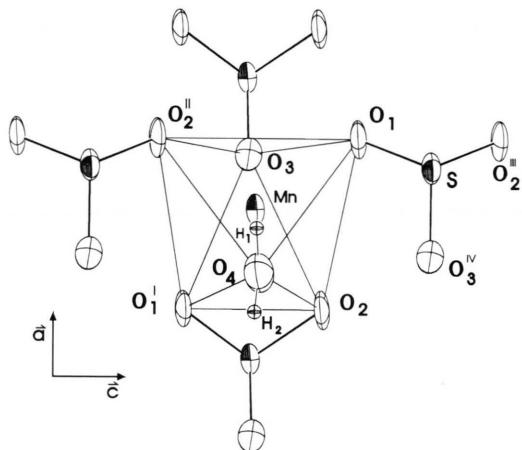


Abb. 1. Koordinationspolyeder der Manganionen in  $\text{MnSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

## Strukturbeschreibung und Diskussion

$\text{MnSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist nicht mit  $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$  isotyp. Es kristallisiert in einem bisher nicht beschriebenen Strukturtyp in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/n$  ( $\text{C}5_{2h}$ , Nr. 14) mit  $Z = 4$ . Alle Atome besetzen die allgemeine Lage 4e.

Die Kristallstruktur von  $\text{MnSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  unterscheidet sich jedoch nur wenig von der von  $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$  [8]. Sie ist wie diese aus trigonal-pyramidalen Sulfitionen und  $\text{MnO}_6$ -Oktaedern der Koordination  $5\text{O}_s + 1\text{O}_w$  aufgebaut ( $\text{O}_s$  = Sulfat-,  $\text{O}_w$  = Wassersauerstoffatom), wobei die fünf  $\text{O}_s$ -Atome vier verschiedenen Sulfitionen angehören (Abb. 1). Die stark verzerrten  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder sind über gemeinsame, äquatoriale Ecken zu Schichten parallel (010) verknüpft (Abb. 2a). Die Schichtfolge ist A-A'-A mit  $A = A' = [\text{MnSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ . Die äquatorialen Sulfatsauerstoffatome ( $\text{O}_1$  und  $\text{O}_2$ , vgl. Abb. 2) sind dreifach, durch ein Schwefel- und zwei Manganatome koordiniert. Die entsprechenden Abstände sind 2,136(3) bis 2,285(3) Å für die Mn-O- bzw. 1,552(3) und 1,556(3) Å für die S-O-Bindungen (Tab. II). Die Abstände zum apikalen, durch ein S und ein Mn, zweifach koordinierten Sulfatsauerstoff ( $\text{O}_3$ ) betragen 2,186(3) bzw. 1,482(3) Å. Das Kristallwassermolekül ist so angeordnet, daß die zugehörigen Wasserstoffatome aus den Schichten herausragen (exostratiale Anordnung, vgl. Abb. 2 und 3).

Abb. 2. Kristallstruktur von  $\text{MnSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in [010] (a) und [001] (b) mit Umgebung der Kristallwassermoleküle.

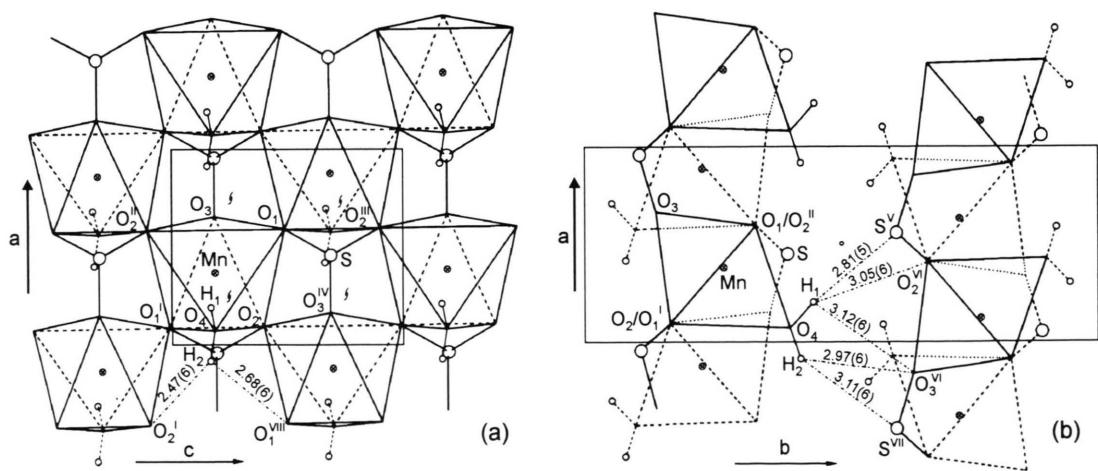


Abb. 2. Kristallstruktur von  $\text{MnSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in [010] (a) und [001] (b) mit Umgebung der Kristallwassermoleküle.

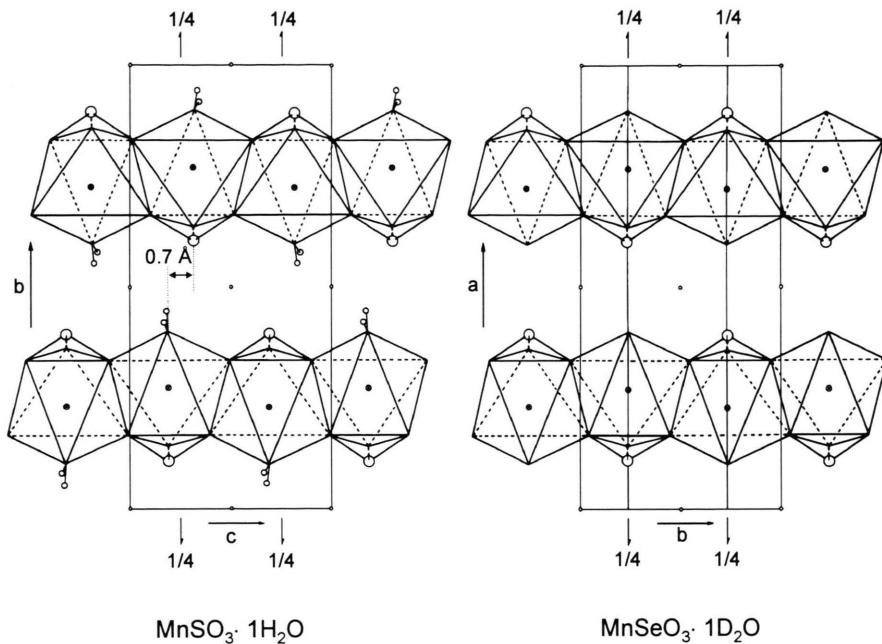


Abb. 3. Kristallstrukturen von  $\text{MnSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (in [100]) und  $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$  [8] (in [001]) mit lateraler Schichtverschiebung.

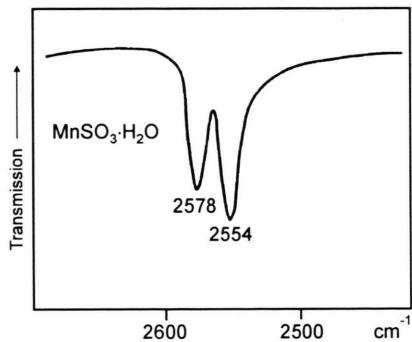


Abb. 4. IR-Spektrum einer zu 5% deuterierten Probe von  $\text{MnSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei 95 K im Bereich der OD-Streckschwingungen (KBr-Preßling, Perkin-Elmer 580).

Die  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder sind bezüglich ihrer vier Nachbaroktaeder extrem stark geneigt (Neigungswinkel:  $97,5^\circ$ , vgl. Abb. 2). Bewirkt wird diese um  $82,5^\circ$  von  $180^\circ$  abweichende Neigung durch die Anordnung der Sulfitgruppen und durch die Koordination des Metalls, das durch die Sulfitionen sowohl mono- als auch bidental koordiniert ist (Abb. 2). Diese bidentale Koordination führt darüberhinaus, im Gegensatz zum  $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  [11] bzw.  $2\text{CdSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [12], zu äußerst starken Verzerrungen sowohl der  $\text{MO}_6$ -Oktaeder ( $\text{O}-\text{O}$ -Abstände zwischen  $2,355(4)$  und  $3,407(4)$  Å, vgl.

Tab. II) als auch des Sulfitions ( $\text{S}-\text{O}$ -Bindungsabstände zwischen  $1,482(3)$  und  $1,556(3)$  Å,  $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ -Bindungswinkel zwischen  $98,5(2)^\circ$  und  $106,1(2)^\circ$ , vgl. Tab. II). Die Neigungswinkel und der Verzerrungsgrad sind noch größer als in  $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$  [8], das die gleiche Art Schichten enthält. Bemerkenswert ist auch der Winkel  $\text{Mn}-\text{O}3-\text{S}$  (Abb. 2), der mit  $144,7(2)^\circ$  um  $32,4^\circ$  vom Mittelwert der übrigen  $\text{Mn}-\text{O}-\text{S}$ -Winkel in  $\text{MnSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $112,3 \pm 13^\circ$ ) abweicht.

Die Symmetrie der  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder und des Sulfitions ist trotz der starken Verzerrung nahezu m (vgl. Tab. II). Doch ist die m-Symmetrie nicht wie bei  $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$  [8] kristallographischer Natur. Hier liegt auch der Unterschied im Aufbau dieser beiden Strukturen. Die den Oktaederschichten von  $\text{MnSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsprechenden  $[\text{MnSeO}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}]_n$ -Schichten des Manganselenit-Deuterats weisen gemeinsame Spiegelebenen senkrecht zur Schicht auf, dagegen sind die  $[\text{MnSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ -Schichten im Mangansulfit-Monohydrat in [001] gegeneinander verschoben (Abb. 3), und zwar um jeweils  $0,7$  Å, mit daraus resultierender Symmetrierniedrigung von Pbnm ( $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$ ) nach  $\text{P}12_1/\text{nl}$  ( $\text{MnSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

In Übereinstimmung mit den mechanischen Eigenschaften (Spaltbarkeit, Duktilität) können die

Bindungs Kräfte zwischen den Schichten nach den hier bestimmten Strukturdaten nur schwach sein. Starke Wasserstoffbrücken, die zur Verknüpfung der Schichten untereinander beitragen könnten, sind, trotz der exostratiauen Anordnung der Wasserstoffatome, aufgrund der Schichtanordnung und der Koordination der Sauerstoffatome auszuschließen. Dies wird durch die interstratiauen  $\text{O}_w \cdots \text{O}$ -Abstände bestätigt, deren kleinster 3,335(4) Å beträgt ( $\text{O}4 \cdots \text{O}3$ , vgl. Abb. 2). Das gleiche gilt für mögliche  $\text{OH} \cdots \text{S}$ -Brücken ( $\text{O}_w \cdots \text{S}$ -Abstände  $> 3,6$  Å), obwohl zumindestens der kleinere der infrage kommenden  $\text{H} \cdots \text{S}$ -Abstände ( $\text{H}1 \cdots \text{S}$ : 2,81(5) Å) nach [13] noch für eine  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{S}$ -Brückenbindung sprechen könnte.

Obwohl die Wasserstoffatome von  $\text{MnSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nach geometrischen Kriterien [14] nur sehr schwach ( $\text{H}2$ ) bzw. nicht ( $\text{H}1$ ) brückengebunden sein sollten, sprechen die OD-Streckschwingungsfrequenzen ( $\nu_{\text{OD}} = 2554$  bzw. 2576 cm<sup>-1</sup>, vgl. Abb. 4) eindeutig für das Vorliegen von H-Brücken. Ursache für diesen scheinbaren Widerspruch ist die vergleichsweise hohe Akzeptorstärke des Sulfitions [15].

Frau H. Christian sei für die Anfertigung des IR-Spektrums gedankt, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

- 
- [1] B. Engelen, Habilitationsschrift, Univ. Siegen (1983).
  - [2] H. D. Lutz, W. Eckers, J. Henning, M. Jung, W. Buchmeier, *Thermochim. Acta* **74**, 323 (1984).
  - [3] H. D. Lutz, S. M. El-Suradi, B. Engelen, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1230 (1977).
  - [4] V. N. Makatun, R. Ya. Mel'nikova, T. I. Barannikova, *Koord. Khim.* **1**, 920 (1975), engl. transl. p. 778.
  - [5] L. Ya. Markovskii, Yu. P. Sapozhnikov, *Zhur. Strukt. Khim.* **1**, 346 (1960), engl. transl. p. 321.
  - [6] V. N. Makatun, R. Ya. Mel'nikova, V. V. Pechkovskii, *Vesti Akad. Nauk. Belorus. SSR, Ser. Khim. Nauk* **1**, 72 (1974).
  - [7] V. N. Makatun, V. V. Pechkovskii, R. Ya. Mel'nikova, M. N. Ryer, *Zh. Neorg. Khim.* **19**, 3378 (1974), engl. transl. p. 1851.
  - [8] M. Koskenlinna, M. Valkonen, *Acta Chem. Scand.* **A 31**, 752 (1977).
  - [9] B. A. Frenz & Associates, *Structure Determination Package (SDP)*, College Station, Texas 77840, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Niederlande (1988).
  - [10] International Tables for X-ray Crystallography, Band IV. Kynoch Press, Birmingham (1974).
  - [11] L. Schröpfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **401**, 1 (1973).
  - [12] C. Th. Kiers, A. Vos, *Cryst. Struct. Comm.* **7**, 399 (1978).
  - [13] K. Mereiter, A. Preisinger, H. Guth, G. Heger, K. Hiebl, W. Mikenda, *Z. Kristallogr.* **150**, 215 (1979).
  - [14] M. Falk, O. Knop, in F. Franks (ed.): *Water. A Comprehensive Treatise*, Vol. II, S. 55, Plenum Press, New York (1973).
  - [15] H. D. Lutz, J. Henning, B. Engelen, *J. Mol. Struct.* **240**, 275 (1990).