

- BRAUN, D. J. & JEITSCHKO, W. (1978). *Z. Anorg. Allg. Chem.* In the press.
- CLEGG, W. (1978). *Acta Cryst.* B34, 278–281.
- COATES, G. E. & PARKIN, C. (1963). *J. Chem. Soc.* pp. 421–429.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* 53, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* A24, 321–324.
- CRUICKSHANK, D. W. J. & ROLLETT, J. S. (1953). *Acta Cryst.* 6, 705–707.
- GILMORE, C. J. & WOODWARD, P. (1971). *Chem. Commun.* pp. 1233–1234.
- GUY, J. J., JONES, P. G. & SHELDRIK, G. M. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1937–1938.
- HARALDSEN, H. (1939). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 240, 337–354.
- HARALDSEN, H. & BILTZ, W. (1931). *Z. Elektrochem.* 37, 502–508.
- HULLIGER, F. (1968). *Struct. Bonding (Berlin)*, 4, 83–229.
- JAGODZINSKI, H. (1959). *Z. Kristallogr.* 112, 80–87.
- JEITSCHKO, W. (1972). *Acta Cryst.* B28, 60–76.
- JEITSCHKO, W. (1974a). *MTP Int. Rev. Sci. Inorg. Chem. Ser. 2*, 5, 219–281.
- JEITSCHKO, W. (1974b). *Acta Cryst.* B30, 2565–2572.
- JEITSCHKO, W. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1187–1190.
- JEITSCHKO, W. & BRAUN, D. J. (1978). *Acta Cryst.* B34, 3196–3201.
- JEITSCHKO, W. & DONOHUE, P. C. (1972). *Acta Cryst.* B28, 1893–1898.
- JEITSCHKO, W. & DONOHUE, P. C. (1975). *Acta Cryst.* B31, 574–580.
- JEITSCHKO, W. & RÜHL, R. (1979). To be published.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- JUZA, R. & BÄR, K. (1956). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 283, 230–245.
- LAWTON, S. L., ROHRBAUGH, W. J. & KOKOTAILO, G. T. (1972). *Inorg. Chem.* 11, 2227–2233.
- LEE, J. D. (1977). *J. Organomet. Chem.* 137, 193–198.
- LUNDSTRÖM, T. (1969). *Ark. Kemi*, 31, 227–266.
- MANNAN, K. A. I. F. M. (1967). *Acta Cryst.* 23, 649–653.
- MÖLLER, M. H. (1978). Diplomarbeit, Univ. Giessen.
- OLOFSSON, O. (1970). *Acta Chem. Scand.* 24, 723–724.
- SCHNERING, H. G. VON (1977). In *Homoatomic Rings and Chains*, edited by A. RHEINGOLD. Amsterdam: Elsevier.
- SCHNERING, H. G. VON & DAHLMANN, W. (1971). *Naturwissenschaften*, 58, 623–624.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Program system for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- STRÄHLE, J. (1978). Private communication.
- STRÄHLE, J. & BEINDORF, G. (1978). Private communication.
- STRÄHLE, J. & WERNER, W. (1978). Private communication.
- WILFORD, J. B. & POWELL, H. M. (1969). *J. Chem. Soc. A*, pp. 8–15.
- WONDRATSCHEK, H. & JEITSCHKO, W. (1976). *Acta Cryst.* A32, 664–666.
- YVON, K., JEITSCHKO, W. & PARTHÉ, E. (1977). *J. Appl. Cryst.* 10, 73–74.

Acta Cryst. (1979). B35, 579–585

Die Kristallstruktur von Mangan(III)-hydroxid-sulfat-Dihydrat, $\text{Mn}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

VON KURT MEREITER*

Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien, Dr Karl Lueger-Ring 1, A-1010 Wien, Österreich

(Eingegangen am 12. Juni 1978; angenommen am 22. November 1978)

Abstract

$\text{Mn}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the space group $P2_1/n$, $a = 10.630$, $b = 7.120$, $c = 7.149$ Å, $\beta = 97.69^\circ$, $Z = 4$. The crystal structure was determined from three-dimensional X-ray data and was refined by least-squares calculations to a conventional $R = 0.025$ with 968 observed reflexions. Two kinds of $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ octahedra share opposite vertices *via* OH groups to form infinite chains along **b**. Each two adjacent octahedra are also linked *via* bridging SO_4

tetrahedra. The chains are connected by hydrogen bonds. The structure is very similar to but not isotypic with butlerite, $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Both types of Mn atoms have a Jahn–Teller-distorted octahedral [4 + 2] coordination with bond distances of 1.90 Å to two sulphate oxygens, 1.91 Å to two OH groups, and 2.24 [Mn(1)], 2.20 Å [Mn(2)] to two water molecules. Average bond lengths are Mn–O = 2.011 and S–O = 1.470 Å.

Einleitung

Diese Arbeit ist ein Beitrag zur Kristallchemie von Sulfaten dreiwertiger Übergangselemente. Vorher-
© 1979 International Union of Crystallography

*Gegenwärtige Anschrift: Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie, Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien, Österreich.

gehende Veröffentlichungen zu diesem Thema beschäftigten sich mit Eisen(III)-sulfaten (Mereiter, 1972, 1974, 1976; Mereiter & Völlenkne, 1978).

Bei Untersuchungen an Mangan(III)-sulfaten wurde ein Salz erhalten, dessen Gitterkonstanten auf enge strukturelle Beziehungen zum Mineral Butlerit, die monokline Modifikation von $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fanfani, Nunzi & Zanazzi, 1971), und zu $\text{In}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Johansson, 1961) hinwiesen. Die Vermutung, dass es sich bei dem Salz um das bisher nicht bekannte Sulfat $\text{Mn}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ handeln könnte, wurde durch die nachstehende Kristallstrukturbestimmung, die wegen des Jahn-Teller-Effekts bei Mn^{3+} (high-spin $3d^4$ -Elektronenkonfiguration) besonders lohnend erschien, bestätigt.

Experimentelles

Herstellung

Versetzt man Mangan(III)-acetat mit ~80%iger Schwefelsäure und bewahrt die Mischung einige Tage im Exsiccator über festem NaOH auf, so erhält man ein in violettbraunen Täfelchen kristallisierendes saures Mangan(III)-sulfathydrat $[\text{HMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, nach *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 1976). Ein so gewonnenes Präparat, an dem noch etwas Schwefelsäure haftet, wird mehrere Monate in einer offenen Phiolen aufbewahrt; es absorbiert dabei etwas Wasser und setzt sich im Laufe der Zeit infolge Hydrolyse zu einem Brei von violettbraunen, gut ausgebildeten, bis etwa 0,3 mm grossen, prismatischen Kristallen von $\text{Mn}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ um. Die Kristalle können durch Waschen mit Aceton von anhaftender Mutterlauge befreit werden. Sie sind an trockener Luft stabil, überziehen sich jedoch an feuchter Luft bald mit einer schwarzbraunen Kruste. Versuche, das Salz aus schwefelsauren Mangan(III)-lösungen abzuscheiden, misslangen bisher.

Kristallographie und Intensitätsmessungen

Kristallographische Daten sind in Tabelle 1 angegeben. Die Gitterkonstanten wurden aus photographischen Einkristallaufnahmen ermittelt [$\lambda(\text{Cu } K\alpha_1) = 1,54051 \text{ \AA}$]. Alle untersuchten Kristalle waren in folgender Weise verzwilligt: Zwillingssebene (001), quasinnormale Richtung [1,0,11], Zwillingsachse $0,08^\circ$, Zwillingsindex 11 (Donnay & Donnay, 1959). Die Kristalle zeigen einen kräftigen Pleochroismus und erscheinen farblos, purpurrot (starke Absorption) bzw. rotbraun, wenn das hindurchtretende Licht parallel $\sim a$, b bzw. $\sim c$ schwingt.

Zur Ermittlung der Reflexintensitäten diente ein verzwilligter Kristall mit den Abmessungen $0,12 \times 0,20 \times 0,16 \text{ mm}$. Der Anteil des zweiten Zwillingsindividuums betrug nach Intensitätsmessungen ~14%. Die Intensitäten wurden auf einem automatischen Zweikreisdiffraktometer Stoe STADI-2 mit $\text{Mo } K\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) gemessen. Die Reflexe $hk5$, $hk6$ und $hk11$, die mit den Reflexen $1-hk5$, $1-hk6$ bzw. $2-hk11$ des zweiten Zwillings koinzidieren, wurden in den reziproken Gittern beider Zwillingsindividuen gemessen und aus den Doppelmessungen die wahren Reflexintensitäten eines Zwillingsindividuums ermittelt. Die Intensitäten der $hk0$ -Reflexe wurden mit dem Faktor 0,86 multipliziert. Von den bis $(\sin \theta)/\lambda \leq 0,704 \text{ \AA}^{-1}$ erfassten 1536 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 968 als beobachtet gewertet $\{I \geq 3\sigma(I); \sigma(I) = [S + B + (0,01S)^2]^{1/2}; S = \text{Zählrate Scan}, B = \text{Zählrate Untergrund}\}$ und für die weiteren Rechnungen verwendet. Die Intensitäten wurden für Lorentz- und Polarisations-effekte korrigiert, jedoch nicht für Absorption ($\mu R \approx 0,15$). Die Umrechnung in F_o und $\sigma(F_o)$ erfolgte in der üblichen Weise.

Strukturbestimmung

Die Strukturfaktorberechnung für ein kristallchemisch plausibles Modell in der Raumgruppe $P2_1/n$

Tabelle 1. Kristallographische Daten von $\text{Mn}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Vergleich zu jenen von Butlerit, $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Raumgruppe	$\text{Mn}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Butlerit	$\text{Mn}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Butlerit
	konventionelle Zelle	nicht konventionelle, doppelte primitive Zelle*	Pseudozelle	konventionelle primitive Zelle†
$P2_1/n$		$B12_1/m1$	$P2_1/m$	$P2_1/m$
a (Å)	10,630 (4)	10,01	6,00	5,84
b (Å)	7,120 (4)	7,37	7,12	7,37
c (Å)	7,149 (3)	7,24	6,79	6,50
β (°)	97,69 (3)	96,5	112,3	108,4
V (Å ³)	536,2	531	268	265
Z	4	4	2	2
D_x (Mg m ⁻³)	2,53	2,56		

* umgerechnet aus den von Fanfani, Nunzi & Zanazzi (1971) angegebenen Gitterkonstanten.

† Gitterkonstanten nach Fanfani, Nunzi & Zanazzi (1971), jedoch a und c vertauscht.

Tabelle 2. Ortsparameter ($\times 10^5$ für S und O; $\times 10^3$ für H) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Hamilton, 1959) für $\text{Mn(OH)SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(Standardabweichungen sind in Klammern.)

	x	y	z	B (Å^2)
Mn(1)	0	0	0	0,62
Mn(2)	0	$\frac{1}{2}$	0	0,65
S	-02008 (5)	24561 (13)	36373 (7)	0,81
O(1)	02168 (27)	08165 (27)	25520 (31)	1,08
O(2)	-00082 (25)	41871 (28)	25250 (32)	1,60
O(3)	06307 (17)	25387 (36)	53996 (21)	1,52
O(4)	-15278 (18)	22785 (39)	38430 (30)	2,17
O(5H)	01627 (15)	25002 (33)	-09226 (20)	0,98
O(6W)	-21173 (26)	02755 (34)	-02909 (37)	1,66
O(7W)	-20721 (26)	46562 (37)	-06276 (39)	1,97
H(1)	023 (4)	249 (8)	-225 (1)	3,0
H(2)	-249 (4)	146 (3)	-004 (7)	3,0
H(3)	-258 (4)	-070 (4)	024 (7)	3,0
H(4)	-260 (4)	538 (7)	009 (5)	3,0
H(5)	-234 (4)	490 (6)	-194 (2)	3,0

unter Annahme einer engen strukturellen Beziehung zum Mineral Butlerit (Fanfani, Nunzi & Zanazzi, 1971) ergab $R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|} = 0,35$. Die Verfeinerung dieses Strukturmodells mit der Methode der kleinsten Quadrate konvergierte unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren auf $R = 0,029$. Nachdem die Wasserstoffatome in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden konnten, wurden auch sie, jedoch mit isotropen Temperaturfaktoren, in die Verfeinerung einbezogen ($R = 0,024$). Nach dieser Rechnung variierten die O-H-Bindungslängen von 0,72 bis 1,02 Å und die H-O-H Winkel der Wassermoleküle von 102 bis 105°. Um für die Wasserstoffatome realistischere Ortskoordinaten zu erhalten, wurden sie im weiteren unter Einhaltung folgender Restriktionen verfeinert: Abstand O-H = 0,96 Å, Winkel H-O-H = 108° (beide Werte nach Ferraris & Franchini-Angela, 1972) und $B = 3 \text{ Å}^2$. Die abschliessende Verfeinerung aller Atomparameter, eines Skalenfaktors und eines Parameters zur Korrektur von Extinktionseffekten (Larson, 1970; die grösste Korrektur betraf den Reflex 200: $F_c^* = F_c \times 0,89$) konvergierte für die 968 als beobachtet gewerteten Reflexe auf $R = 0,025$ ($R_w = 0,023$) und $S = [\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2 / (968 - 94)]^{1/2} = 1,45$ mit $\omega = 1/\sigma^2(F_o)$. Die Atomformfaktoren für Mn, S, O und H sowie die Terme für anomale Dispersion wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) entnommen.

Die Ortsparameter und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der Atome sind in Tabelle 2 zusammengestellt, interatomare Abstände und Winkel in Tabelle 3.†

† Die Listen der Strukturfaktoren sowie die Koeffizienten U_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34055: 18 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Diskussion der Kristallstruktur

Der gute röntgenographische Beleg für die Struktur und die kristallchemischen Befunde beweisen eindeutig, dass das untersuchte Salz die chemische Formel $\text{Mn(OH)SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hat. Wie die chemisch analog zusammengesetzten Sulfate von Fe^{3+} und In^{3+} besitzt auch das Mangan(III)-salz eine Kettenstruktur: Zwei Arten von $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Oktaedern sind über OH-Gruppen und über Kanten von Sulfatetraedern in Richtung der *b*-Achse zu Ketten $\frac{1}{\infty} \{\text{Mn(OH)-}$

Tabelle 3. Interatomare Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) für $\text{Mn(OH)SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die mit ** gekennzeichneten O-H-Bindungslängen (0,96 Å) und H-O-H-Valenzwinkel (108°) wurden bei der Verfeinerung der Wasserstoffatome konstant gehalten.

				O-Mn-O Winkel		
(a) MnO_6-Oktaeder						
Mn(1)-O(1)	(2x) 1,899 (3)	O(1)-O(5H)	(2x) 2,752 (4)	92,4 (1)		
-O(5H)	(2x) 1,914	-O(5H)	(2x) 2,640	87,6		
-O(6W)	(2x) 2,241	-O(6W)	(2x) 3,014	93,1		
Mittelwert	2,018	-O(6W)	(2x) 2,859	86,9		
		O(5H)-O(6W)	(2x) 2,980	91,3		
		-O(6W)	(2x) 2,914	88,7		
Mn(2)-O(2)	(2x) 1,897 (3)	O(2)-O(5H)	(2x) 2,770 (4)	93,2 (1)		
-O(5H)	(2x) 1,914	-O(5H)	(2x) 2,618	86,8		
-O(7W)	(2x) 2,202	-O(7W)	(2x) 2,946	91,6		
Mittelwert	2,004	-O(7W)	(2x) 2,865	88,4		
		O(5H)-O(7W)	(2x) 2,974	92,3		
		-O(7W)	(2x) 2,860	87,7		
(b) Sulfatetraeder						
S-O(1)	1,501 (3)	O(1)-O(2)	2,412 (4)	107,2 (2)		
-O(2)	1,496	-O(3)	2,367	107,1		
-O(3)	1,440	-O(4)	2,415	110,2		
-O(4)	1,443	O(2)-O(3)	2,385	108,7		
Mittelwert	1,470	-O(4)	2,398	109,4		
		O(3)-O(4)	2,420	114,1		
(c) Koordination um die Sauerstoffatome						
O(1)-S	1,501 (3)	S-O(1)-Mn(1)	136,7			
-Mn(1)	1,899 (3)					
O(2)-S	1,496 (3)	S-O(2)-Mn(2)	140,9			
-Mn(2)	1,897 (3)					
O(3)-S	1,440 (3)	S-O(3)-H(1)	128,8			
-H(1)	1,79	S-O(3)-H(2)	110,8			
-H(2)	2,18	H(1)-O(3)-H(2)	118,5			
O(4)-S	1,443 (3)	S-O(4)-H(3)	120,7			
-H(3)	1,89	S-O(4)-H(4)	130,9			
-H(4)	1,86	H(3)-O(4)-H(4)	96,4			
O(5H)-Mn(1)	1,914 (3)	Mn(1)-O(5H)-Mn(2)	136,9			
-Mn(2)	1,914 (3)	Mn(1)-O(5H)-H(1)	111,0			
-H(1)	0,96*	Mn(2)-O(5H)-H(1)	111,6			
O(6W)-Mn(1)	2,241 (3)	Mn(1)-O(6W)-H(2)	119,7			
-H(2)	0,96*	Mn(1)-O(6W)-H(3)	117,7			
-H(3)	0,96*	Mn(1)-O(6W)-H(5)	103,5			
-H(5)	2,00	H(2)-O(6W)-H(3)	108,0*			
		H(2)-O(6W)-H(5)	103,4			
		H(3)-O(6W)-H(5)	101,6			
O(7W)-Mn(2)	2,202 (3)	Mn(2)-O(7W)-H(4)	117,9			
-H(4)	0,96*	Mn(2)-O(7W)-H(5)	109,5			
-H(5)	0,96*	Mn(2)-O(7W)-H(2)	106,1			
-H(2)	2,37	H(4)-O(7W)-H(5)	108,0*			
		H(4)-O(7W)-H(2)	106,6			
		H(5)-O(7W)-H(2)	108,2			
(d) Wasserstoffbrücken						
A	B	C	A-C	B-C	Winkel ABC	Winkel BAC
O(5H)-H(1)...	O(3)		2,741 (4)	1,79 (1)	170,7	6,1
O(6W)-H(2)...	O(3)		2,952 (4)	2,18 (4)	136,4	30,6
	O(7W)		3,129 (4)	2,37 (4)	135,9	31,8
O(6W)-H(3)...	O(4)		2,846 (4)	1,89 (1)	176,1	2,6
O(7W)-H(4)...	O(4)		2,800 (4)	1,86 (2)	165,9	9,3
O(7W)-H(5)...	O(6W)		2,963 (4)	2,00 (1)	177,0	2,0

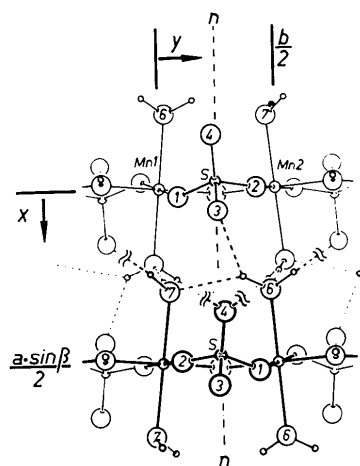


Fig. 1. $\text{Mn}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Projektion parallel z .

$\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verknüpft. Zwischen den einzelnen Ketten bestehen nur Wasserstoffbrücken (Fig. 1 und 2).

Die beiden kristallographisch verschiedenen Manganatome der Struktur liegen auf Symmetriezentren. Sie besitzen einander sehr ähnliche, Jahn-Teller-verzerrte Koordinationspolyeder. Jedes Manganatom ist von zwei Sulfat- und zwei Hydroxid-Sauerstoffatomen in Abständen von 1,90 bis 1,91 Å quadratisch umgeben; je zwei Wassermoleküle, deren Mn–O-Abstände bei Mn(1) 2,24 Å und bei Mn(2) 2,20 Å betragen, ergänzen die Koordination um die Manganatome zu pseudotetragonal gestreckten Oktaedern. Solche $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Oktaeder wurden bereits in zwei anderen Mangan(III)-verbindungen festgestellt: In $\text{Mn}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Koskenlinna & Valkonen, 1977) treten zwei kristallographisch verschiedene $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Oktaeder auf, deren Mn–O-Abstände für die Wassermoleküle 2,25–2,35 Å und für die übrigen Sauerstoffatome 1,89–1,94 Å betragen. Im $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Oktaeder von $\text{K}[\text{Mn}(\text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Lis, Matuszewski

& Jeżowska-Trzebiatowska, 1977) betragen die Mn–O-Abstände der Wassermoleküle 2,30 Å und die der übrigen vier Sauerstoffatome 1,89–1,90 Å. In $\text{Cs}[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Dubler, Linowsky, Matthieu & Oswald, 1977), in dem ebenfalls ein tetragonal gestrecktes Mn-Koordinationsoktaeder vorliegt, wurden für die Wassermoleküle Mn–O-Abstände von 2,15 und 2,27 Å gefunden.

Nach Shannon, Gumerman & Chenavas (1975) besteht zwischen der Variation und dem Mittelwert der Mn–O-Abstände von Mn^{3+}O_6 -Oktaedern eine positive Korrelation. Mit der von ihnen angegebenen Formel errechnen sich für Mn(1) und Mn(2) mittlere Mn–O-Abstände von 2,037 bzw. 2,028 Å, die etwas grösser sind als die tatsächlich vorgefundenen Mittelwerte von 2,018 bzw. 2,004 Å.

Die Sulfatgruppe ist erheblich verzerrt und weist O–S–O-Winkel von 107,1 bis 114,1° auf; zwei ihrer Sauerstoffatome sind in kurzen Abständen an Mangan gebunden und weisen in diesem Zusammenhang relativ lange S–O-Bindungen auf (Mn–O = 1,90 Å; S–O = 1,50 Å). Die zwei weiteren Sauerstoffatome der Sulfatgruppe sind Akzeptoren von je zwei Wasserstoffbrücken (S–O = 1,44 Å). Der mittlere S–O-Abstand (1,470 Å) entspricht gewohnten Werten.

Fünf verschiedene Wasserstoffbrücken (Tabelle 3d) verknüpfen die einzelnen Oktaeder-Tetraeder-Ketten parallel (010). Das Hydroxid-Ion, das eine beinahe ebene dreifache Koordination besitzt und in gleichen Abständen (1,914 Å) an zwei Manganatome gebunden ist, bildet die kürzeste Wasserstoffbrücke der Struktur aus. Die beiden Wassermoleküle $\text{H}_2\text{O}(6W)$ und $\text{H}_2\text{O}(7W)$ sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Jedes Wassermolekül ist an ein Manganatom gebunden und beteiligt sich an drei Wasserstoffbrücken, davon an zwei als Donor und an einer als Akzeptor. Von den Wasserstoffbrücken sind vier annähernd linear, während die fünfte, nämlich die des Wasserstoffatoms H(2) von O(6W), gegabelt ist (vgl. Fig. 1). Diese Gabelung ist röntgenographisch gut gesichert, da bei der Verfeinerung der Wasserstoff-Positionen kristallchemisch plausible geometrische Restriktionen verwendet wurden. Wegen der relativ grossen Abstände zwischen H(2) und den beiden Akzeptoratomen O(3) und O(7W) ($\text{H} \cdots \text{O} = 2,18$ bzw. 2,37 Å) handelt es sich bei dieser Wasserstoffbrücke um eine relativ schwache Bindung.

Die tetraedrische Vierkoordination der Wassermoleküle von $\text{Mn}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ steht im Gegensatz zur Regel, wonach Wassermoleküle, die an M^{3+} -Ionen gebunden sind, annähernd planare dreifache Koordination besitzen (Falk & Knop, 1973); sie wurde jedoch z.B. auch für die Wassermoleküle von $\text{Cs}[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Dubler, Linowsky, Matthieu & Oswald, 1977) beobachtet. In beiden Fällen ist die Ursache offenbar darin zu sehen, dass die betreffenden H_2O -Moleküle durch Mn^{3+} -O-Bindungen mit

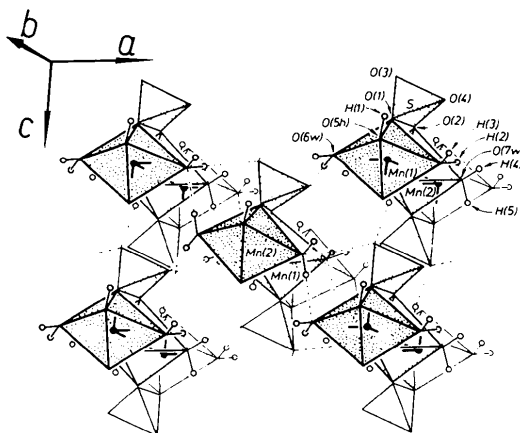


Fig. 2. $\text{Mn}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, perspektivische Ansicht der Struktur.

Bindungsstärken von 0,25–0,34 Valenzeinheiten (berechnet nach Brown & Wu, 1976) bedeutend weniger beansprucht sind als H_2O -Moleküle von nicht oder wenig verzerrten M^{3+}O_6 -Oktaedern, die M^{3+} -O-Bindungen mit Bindungsstärken um 0,5 Valenzeinheiten aufweisen.

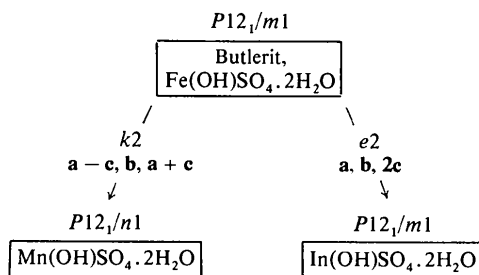
Vergleich mit homöotypen Strukturen

Die Kristallstrukturen von $\text{Mn}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{In}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Johansson, 1961) sowie der Minerale Butlerit, $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fanfani, Nunzi & Zanazzi, 1971), und Parabutlerit, $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Borene, 1970), sind sehr nahe verwandt, jedoch nicht streng isotyp. Ihr gemeinsames Hauptmerkmal sind Oktaeder-Tetraeder-Ketten, die parallel zueinander verlaufen und die untereinander nur durch Wasserstoffbrücken verbunden sind. In Fig. 3 sind die vier Strukturen in Projektionen in Richtung der Oktaeder-Tetraeder-Ketten wiedergegeben, wobei die analoge Anordnung der Ketten deutlich zu erkennen ist. Die Symmetriebeziehungen zwischen den Raumgruppen von Butlerit, $\text{Mn}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{In}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind in Tabelle 4 nach einem von Bärnighausen (1975) vorgeschlagenen Schema zusammengestellt.

Die einfachste Struktur dieser Familie besitzt Butlerit (Fig. 3a). Das Mangansalz (Fig. 3b) besitzt im Prinzip eine deformierte Butlerit-Struktur, deren Oktaeder-Tetraeder-Ketten im Gegensatz zu Butlerit etwas verdrillt sind. Infolge der Verdrillung seiner Ketten fehlen dem Mangansalz jene Symmetrieebenen, welche nicht nur in Butlerit, sondern auch in den übrigen zwei Strukturen senkrecht zu den Ketten durch die Sulfattetraeder und OH-Gruppen gehen. In Fig. 1 ist jedoch

Tabelle 4. Symmetriebeziehungen zwischen den Raumgruppen von Butlerit, $\text{Mn}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{In}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die Pfeile bedeuten den Übergang von einer Raumgruppe in eine maximale Untergruppe, die entweder klassengleich (k) oder äquivalent (e) mit der Raumgruppe ist. Die nach k bzw. e folgende Zahl ist der Index der Untergruppe. Die Basisvektoren der neuen Zelle sind als Linearkombinationen der Basisvektoren der Butlerit-Zelle angegeben.



zu erkennen, dass die n -Gleitspiegelebene des Mangansalzes ganz deutlich die Züge einer Pseudosymmetrieebene besitzt, wenn man von den Wasserstoffatomen absieht. Dieser Pseudosymmetrie des Mangansalzes entspricht eine Pseudozelle, deren Abmessungen (Tabelle 1) gut zu denjenigen der Elementarzelle von Butlerit passen. Tatsächlich sind jedoch Zelle und Zellinhalt des Mangansalzes gegenüber Butlerit verdoppelt. Da die MnO_6 -Oktaeder in 000 und $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ nicht symmetrieäquivalent sind (Fig. 3b), kann die Elementarzelle des Mangansalzes nicht wie jene des Butlerits aufgestellt werden. Topologisch unterscheidet sich das Mangansalz von Butlerit bezüglich zweier Wasserstoffbrücken.

$\text{In}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 3c), das die gleiche Raumgruppe, jedoch eine doppelt so grosse Elementarzelle wie Butlerit besitzt, unterscheidet sich von den übrigen drei Strukturen dadurch, dass in der Zelle zwei kristallographisch verschiedene Oktaeder-Tetraeder-Ketten auftreten. In der Art, wie diese Ketten relativ zueinander angeordnet und wie sie durch die Wasserstoffbrücken der OH-Gruppen verknüpft sind, weicht das Indiums Salz etwas von Butlerit und $\text{Mn}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ab.

Im Mineral Parabutlerit, der rhombischen Modifikation von $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tritt bei einem Zellinhalt von acht Formeleinheiten nur eine Art von Oktaeder-Tetraeder-Ketten auf (Fig. 3d). Die Kristallstruktur kann im Prinzip als verzwilligte Butlerit-Struktur angesehen werden, und zwar gemäss dem Gesetz eines Achsenzwillings nach $[10\bar{1}]$ von Butlerit. Demzufolge liegen die Sulfattetraeder bei der Hälfte der Ketten des Parabutlerits in umgekehrten Höhen wie in

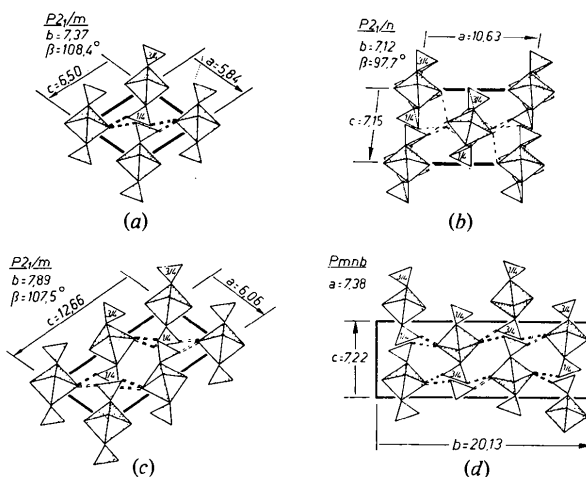


Fig. 3. Projektionen der Kristallstrukturen von (a) Butlerit, $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{Mn}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (c) $\text{In}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und (d) Parabutlerit, $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, parallel zu den Richtungen der Oktaeder-Tetraeder-Ketten. Die Metallatome liegen in allen vier Strukturen in den Höhen 0, $\frac{1}{2}$ und 1. Die Wasserstoffbrücken der Wassermoleküle sind durch gestrichelte, die der OH-Gruppen durch punktierte Linien dargestellt.

Tabelle 5. Vergleich von Bindungslängen (Å) für $M^{3+}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M^{3+} = \text{Mn, Fe, In}$

	Mn(OH)SO ₄ · 2H ₂ O (diese Arbeit)	Butlerit, Fe(OH)SO ₄ · 2H ₂ O (Fanfani, Nunzi & Zanazzi, 1971)	Parabutlerit, Fe(OH)SO ₄ · 2H ₂ O (Borene, 1970)	In(OH)SO ₄ · 2H ₂ O (Johansson, 1961)
M^{3+} —O(S)	1,90	1,97	1,98	2,16
M^{3+} —O(H)	1,91	1,97	1,96	2,14
M^{3+} —O(W)	2,22	2,09	2,06	2,17
Mittelwert	2,01	2,01	2,00	2,16
S—O	1,47	1,44	1,46	1,47
O(H)···O	2,74	2,86	2,86	2,71
O(W)···O	2,80–3,13	2,60–2,83	2,61–2,84	2,58–2,85
Mittelwert	2,94	2,71	2,73	2,71
O(W)···O				

den übrigen drei Strukturen, nämlich in $x = \frac{3}{4}$ statt in $x = \frac{1}{4}$ und *vice versa*.

Tabelle 5 gibt einen Vergleich von Bindungslängen der vier diskutierten Kristallstrukturen. Die MnO₆- und FeO₆-Oktaeder stimmen im mittleren M^{3+} -O-Abstand nahezu überein. Die FeO₆-Oktaeder des Butlerits und des Parabutlerits sind merklich tetragonal gestreckt, die Verzerrung ist jedoch wesentlich schwächer als bei den MnO₆-Oktaedern des Mangansalzes. Dagegen sind die InO₆-Oktaeder kaum verzerrt. Vergleicht man die Wasserstoffbrücken des Mangansalzes mit jenen der beiden Eisensalze, so ist ein signifikanter Zusammenhang zwischen Metall-Sauerstoff-Abstand des Donors und dem O···O-Abstand der Brücke festzustellen: Von den OH-Gruppen besitzt die des Mangansalzes nicht nur kürzere M^{3+} -O-Abstände, sondern bildet auch eine um ~0,12 Å kürzere Wasserstoffbrücke als die der beiden Eisensalze. Bei den Wassermolekülen ist es umgekehrt; hier sind die M^{3+} -O-Abstände und die Wasserstoffbrücken des Mangansalzes länger als die der Eisensalze (um ~0,15 Å bzw. ~0,2 Å). Im Gegensatz zu Mn(OH)SO₄ · 2H₂O sind die Wassermoleküle der beiden Eisensalze nicht vierfach, sondern nur dreifach koordiniert. Die markanten Unterschiede zwischen den Bindungslängen des Mangansalzes und denen der beiden Eisensalze äussern sich auch in den Abmessungen der Elementarzellen. Das wird sehr deutlich, wenn man die Zelle des Butlerits zum Vergleich in die dem Mangansalz entsprechende Aufstellung transformiert (Tabelle 1). Die relativ grösste Differenz besteht parallel **a**, also in jener Richtung, in der sowohl die MnO₆-Oktaeder als auch die Wasserstoffbrücken des Mangansalzes im Vergleich zu Butlerit gedehnt sind.

Oktaeder-Tetraeder-Ketten wie in Mn(OH)SO₄ · 2H₂O liegen auch im Dikalium-catenam-fluoro-difluoro- μ -sulfato-manganat(III), K₂MnF₃SO₄ (Edwards, 1971), vor. Interessanterweise besitzt das Mangan(III) jedoch in dieser Struktur eine gestauchte oktaedrische [2 + 4]-Koordination, wobei die beiden terminalen Fluoratome, die topologisch den Wassermolekülen von Mn(OH)SO₄ · 2H₂O entsprechen, kurze Mn—F-Abstände aufweisen (2 × 1,82 Å), während das

Brücken-Fluoratom und die Sulfat-Sauerstoffatome lange Bindungen bilden (Mn—F = 2 × 2,04 Å, Mn—O = 2 × 2,01 Å). Die Anordnung und die Verdrillung der [MnF₃SO₄]²⁻-Ketten ist ähnlich wie in Mn(OH)SO₄ · 2H₂O, nur sind die Ketten nicht durch Wasserstoffbrücken, sondern durch Kaliumionen vernetzt.

Ich danke Herrn Professor Dr J. Zemmann für die Unterstützung bei dieser Arbeit. Der Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung stellte Geldmittel zur Verfügung (Projekt Nr. 2178). Die Rechnungen wurden an der CYBER-73 des Interuniversitären Rechenzentrums Wien mit Programmen des Autors (Mereiter, 1977) durchgeführt.

Literatur

- BÄRNIGHAUSEN, H. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, S3.
 BORENE, J. (1970). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **93**, 185–189.
 BROWN, I. D. & WU, K. K. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1957–1959.
 DONNAY, J. D. H. & DONNAY, G. (1959). *International Tables for X-ray Crystallography*. Bd. II, S. 104. Birmingham: Kynoch Press.
 DUBLER, E., LINOWSKY, L., MATTHIEU, J.-P. & OSWALD, H.-R. (1977). *Helv. Chim. Acta*, **60**, 1589–1600.
 EDWARDS, A. J. (1971). *J. Chem. Soc. A*, S. 3074–3076.
 FALK, M. & KNOP, O. (1973). *Water, a Comprehensive Treatise*. Bd. 2, herausgegeben von F. FRANKS. New York: Plenum.
 FANFANI, L., NUNZI, A. & ZANAZZI, P. F. (1971). *Am. Mineral.* **56**, 751–757.
 FERRARIS, G. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3572–3583.
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie (1976). Mangan, Teil C6, S. 173. Berlin, Heidelberg, New York: Springer.
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHANSSON, G. (1961). *Acta Chem. Scand.* **15**, 1437–1453.
 KOSKENLINNA, M. & VALKONEN, J. (1977). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **31**, 611–614.

- LARSON, A. C. (1970). *Crystallographic Computing*, herausgegeben von F. R. AHMED, S. 291–294. Copenhagen: Munksgaard.
- LIS, T., MATUSZEWSKI, J. & JEŹOWSKA-TRZEBIATOWSKA, B. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1943–1946.
- MEREITER, K. (1972). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 18, 185–202.
- MEREITER, K. (1974). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 21, 216–232.
- MEREITER, K. (1976). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 23, 317–327.
- MEREITER, K. (1977). Kristallographische Rechenprogramme. Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, Österreich.
- MEREITER, K. & VÖLLENKLE, H. (1978). *Acta Cryst.* B34, 378–384.
- SHANNON, R. D., GUMERMAN, P. S. & CHENAVAS, J. (1975). *Am. Mineral.* 60, 714–716.

Acta Cryst. (1979). B35, 585–588

Liaisons Hydrogène et Coordination du Calcium dans les Cristaux de $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \alpha$

PAR ANDRÉ LECLAIRE ET MARIE MADELEINE BOREL

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide associé au CNRS n° 251, Laboratoires de Cristallographie-Minéralogie et de Chimie Minérale B, UER des Sciences, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 16 juin 1978, accepté le 23 novembre 1978)

Abstract

The crystal structure of α - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was redetermined from three-dimensional X-ray data collected by a Nonius CAD-4 diffractometer with $\text{Mo } K\alpha$ radiation. The compound crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with two formula units in the cell. Cell dimensions are $a = 6.5932$ (6), $b = 6.3673$ (8), $c = 8.5606$ (15) Å, $\alpha = 97.83$ (1), $\beta = 93.50$ (1), $\gamma = 110.58$ (1)°, $V = 331.02$ Å³. The H atoms were located by difference syntheses. After least-squares refinement $R = 0.033$, $R_w = 0.038$. The Ca coordination is seven and not six as considered in previous work. The structure consists of $[\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_2$ units held together by hydrogen bonds.

Introduction

Dans une préparation destinée à fabriquer des composés d'addition entre le chlorure de calcium et le géranol Thewalt & Bugg (1973) obtinrent des cristaux de $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \alpha$ dont ils établirent la structure cristalline ($R = 0,085$). Ils ont observé que l'ion calcium était à l'intérieur d'un prisme à base triangulaire formé par deux ions chlore et quatre molécules d'eau; ils citent aussi une troisième interaction entre le calcium et un ion chlore ($\text{Ca}-\text{Cl} = 2,93$ Å) mais n'incluent pas ce dernier dans le polyèdre de

coordination du calcium. Avec leur enregistrement réalisé en utilisant le rayonnement $K\bar{\alpha}$ du cuivre et malgré les corrections d'absorption et d'extinction, ils n'ont pas pu localiser les atomes d'hydrogène des molécules d'eau. La connaissance des liaisons hydrogène devrait permettre la répartition des valences électrostatiques et d'en déduire l'existence ou non d'une liaison entre l'atome de calcium et celui de chlore éloigné de 2,93 Å.

Les cristaux de $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \alpha$ que nous avons obtenus lors de la fabrication des composés apparaissant dans le diagramme $\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$, présentaient avec le rayonnement $K\bar{\alpha}$ du molybdène, une qualité de diffraction telle qu'on pouvait envisager de localiser les atomes d'hydrogène à partir de leur spectre et ainsi de résoudre le problème de la coordination du calcium dans la forme α du dichlorure de calcium tétrahydraté.

Partie expérimentale

Un cristal isométrique de dimensions moyenne 0,5 mm a été scellé dans un tube capillaire en verre de Lindemann contenant de l'huile de paraffine afin de la soustraire à l'humidité ambiante.

Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de la mesure des coordonnées angulaires de 25 réflexions réalisées sur un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius avec le rayonnement $K\bar{\alpha}$ du molybdène