Gemischte Alkalimetall-Oxidosulfidomolybdate $A_2[MoO_xS_{4-x}]$ (x = 1, 2, 3; A = K, Rb, Cs, NH_4). Synthesen, Kristallstrukturen und Eigenschaften

Mixed Alkali Oxidosulfidomolybdates $A_2[MoO_xS_{4-x}]$ (x = 1, 2, 3; A = K, Rb, Cs, NH_4). Synthesis, Crystal Structure and Properties

Anna J. Lehner, Korina Kraut und Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Albertstraße 21, 79104 Freiburg, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. C. Röhr. E-mail: caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Z. Naturforsch. **2012**, *67b,* 127 – 148; received January 16, 2012

Mixed sulfido/oxidomolybdate anions $[MoO_xS_{4-x}]^{2-}$ (x = 1, 2, 3) have been prepared by passing H_2S gas through a solution of oxidomolybdates. The alkali salts of K^+, Rb^+, Cs^+, and NH_4^+ precipitate as crystalline salts from these solutions depending on the pH, the polarity of the solvent, the educt concentrations and the temperature. Their structures have been determined by means of X-ray single-crystal diffraction data. All trisulfidomolybdates $A_2[MoOS_3]$ (A = NH_4/K/Rb/Cs) are isotypic with the tetrasulfido salts, exhibiting the β-$K_2[SO_4]$ type (orthorhombic, space group *Pnma*, Z = 4; for A = Rb: a = 940.62(4), b = 713.32(4), c = 1164.56(5) pm, $R1$ = 0.0281). In contrast, the disulfidomolybdates exhibit a rich crystal chemistry, forming three different structure types depending on the preparation conditions and the size of the A cation: All four cations form salts crystallizing with the $(NH_4)_2[WO_2S_2]$ structure type (monoclinic, space group $C2/c$, Z = 4, for A = Rb: a = 1144.32(11), b = 732.60(4), c = 978.99(10) pm, β = 120.324(7)°, $R1$ = 0.0274). For the three alkali metal cations a second polymorph with a new structure type (monoclinic, space group $P2_1/c$, Z = 4) is observed in addition (for A = Rb: a = 674.83(2), b = 852.98(3), c = 1383.10(9) pm, β = 115.19(1)°, $R1$ = 0.0216). The cesium salt also crystallizes with a third modification of another new structure type (orthorhombic, space group *Pbcn*, Z = 4, a = 915.30(6), b = 777.27(7), c = 1120.02(7) pm, $R1$ = 0.0350). Only for K, an anhydrous monosulfidomolybdate could be obtained ($K_2[MoO_4]$ structure type, monoclinic, space group *C2/m*, Z = 4, a = 1288.7(3), b = 615.7(2), c = 762.2(1) pm, β = 109.59(1)°, $R1$ = 0.0736). The intramolecular chemical bonding in the molybdate anions is discussed and compared with the respective vanadates. Hereby aspects like bond lengths, bond strengths and force constants derived from Raman spectroscopy, are taken into account. Especially for the polymorphic disulfido salts, in-depth analyses of the local coordination numbers and the packing of the ions are presented. The gradual bathochromic shift of the crystal color with increasing S content and increasing size of the counter cations A and molar volumes (for the polymorphic forms), respectively, is in accordance with the increase of the experimental (UV/Vis spectroscopy) and calculated (FP-LAPW band structure theory) band gaps.

Key words: Oxidosulfidometallates, Thiooxomolybdates, Molybdates, Crystal Structure

Einleitung

Gemischte Oxidosulfido-Orthomolybdat(VI)-Anionen $[MoO_xS_{4-x}]^{2-}$ (x = 1, 2, 3) wurden 1826 erstmalig von Berzelius synthetisiert und beschrieben [1]. Im 19. Jahrhundert hat Krüss erstmals einige gemischte Anionen in Form ihrer Salze isoliert und deren Zusammensetzung mit klassischen analytischen Methoden bestimmt [2]. In der Gruppe von A. Müller [3 – 8] wurden die Anionen in den siebziger Jahren dann sehr detailliert schwingungs- und UV/Vis-spektroskopisch charakterisiert. Die Kinetik ihrer Bildung durch O/S-Ligandensubstitution wurde in den Gruppen Tridot [9], McDonald [10] und Sykes [11] untersucht. Es erstaunt aufgrund dieser umfangreichen experimentellen und spektroskopischen Arbeiten, dass die Kristallstrukturen der einfachen Alkalimetall-Salze $A_2[MoO_xS_{4-x}]$ dieser gemischten Oxidosulfido-Anionen bis auf wenige Ausnahmen bislang unbekannt waren bzw. nur von einigen Strukturinformationen vorlagen: In den Jahren

© 2012 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

1968 und 1969 konnten die Gitterkonstanten der am leichtesten zugänglichen Alkalimetall-*Trisulfido*-molybdate und -wolframate mittels Einkristallfilmaufnahmen ermittelt und die Phasen dem β-$K_2[SO_4]$-Typ zugeordnet werden [12, 13]. Bereits 1970 führte Krebs eine vollständige Einkristallstrukturbestimmung des Caesium-Molybdates mit einem der ersten Vierkreisdiffraktometer durch [14]. Weitere Strukturanalysen dieser Trisulfido-Salze wurden nach unserer Kenntnis nicht vorgenommen. Nur von den isotypen reinen Tetrasulfidomolybdaten liegen vollständige Strukturverfeinerungen vor [15 – 19]. In den Dissertationen von Schulze (1972 [20]) und Weinstock (1973 [21]) ist die Dimorphie der Kalium- und Rubidium-*Disulfido*-molybdate und -wolframate anhand nicht indizierter Pulverdiffraktogramme belegt. $Cs_2[MoO_2S_2]$ ist dort ebenfalls als dimorph beschrieben, jedoch weichen die Pulverdiffraktogramme von denen der K- und Rb-Phasen ab. 1970 wurde die Struktur des Wolframats $(NH_4)_2[WO_2S_2]$ mittels Einkristallfilmaufnahmen bestimmt [22]; aus dem Jahr 1981 stammt eine Strukturanalyse des isotypen Ammonium-Molybdats, bei der auf der Basis von Vierkreisdiffraktometer-Daten auch die Wasserstoffatom-Positionen ermittelt werden konnten [23]. Angaben zu den Kristallstrukturen der *Monosulfido*-Salze finden sich in den beiden o. g. Dissertationen aus der Gruppe um A. Müller [20, 21] bzw. in [24]: Nach ebenfalls nicht indizierten Pulveraufnahmen sind die beiden K-Salze $K_2[MoO_3S]$ und $K_2[WO_3S]$ isotyp, das Pulverdiffraktogramm von '$Cs_2[MoO_3S]$' zeigt dagegen ein abweichendes Reflexmuster [21]. Diese Phase konnte kürzlich als das Monohydrat identifiziert und strukturell charakterisiert werden [25].

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass – obwohl die Existenz vieler Alkalimetall- und Ammonium-Salze mit gemischten Molybdat-Anionen $[MoO_xS_{4-x}]^{2-}$ dokumentiert ist und für einige Disulfidomolybdate die Polymorphie bekannt war – vollständige Einkristallstrukturanalysen lediglich von $(NH_4)_2[MoO_2S_2]$ (1981, [23]) und $Cs_2[MoOS_3]$ (1970, [14]) vorlagen. Im Zuge unserer systematischen Arbeiten zur Kristallchemie gemischter Oxidosulfidometallate (z. B. der Na/K-Vanadate(V) [26, 27]) haben wir daher die entsprechenden Molybdate (und Wolframate [28, 29]) synthetisiert und strukturell untersucht (s. a. [30]). Während die im folgenden beschriebenen Di- und Tri- (wie auch die Tetra-) sulfidomolybdate wasserfrei kristallisieren, bilden die Monosulfidoanionen (mit der Ausnahme des K-Salzes) ausschließlich Monohydrate [25].

Experimenteller Teil

Synthesen und Phasenbestimmung

Die Synthesen der Titelverbindungen erfolgten in alkalischen wässrigen Oxidomolybdat-Lösungen durch Überleiten von H_2S-Gas (Linde, 2.5) unter starkem Rühren. Hinter den 50-mL Zweihals-Reaktionskolben wurden zur Bindung des überschüssigen H_2S-Gases zwei Waschflaschen mit konzentrierter Natronlauge bzw. Natriumhypochlorit-Lösung nachgeschaltet. Zur Darstellung der verschiedenen gemischten Oxidosulfidomolybdat-Salze wurde für jedes *A*-Kation durch Auflösen von *ca.* 500 mg MoO_3-Pulver (p. a., Riedel de Haën) mit den Alkalimetallhydroxiden *A*OH (KOH: Plätzchen, Roth, 99 %; RbOH · H_2O: Pulver, Strem, 99.8 %; CsOH · H_2O: Pulver, Acros, 99.5 %; NH_4OH: 25%-ige Lösung, Roth, p. a.) in einem *ca.* 3- bis 10-fachen Überschuss in deionisiertem H_2O eine Edukt-Lösung hergestellt, die *ca.* 4 M an Mo war. Diese Lösung wurde durch Erhitzen soweit eingeengt, bis sich der erste Niederschlag des entsprechenden Oxidomolybdats gerade bildete. Nach dem Abkühlen wurde dieser mit H_2O gerade knapp wieder aufgelöst. Die beim Einleiten von H_2S jeweils kristallisierenden Oxidosulfidomolybdat-Niederschläge wurden über einen Glasfiltertiegel (Nr. 4) von der Mutterlauge abgetrennt, mit Ethanol (tech.) und Diethylether (tech.) gewaschen und im evakuierten Exsikkator über P_4O_{10} aufbewahrt.

A = K: Zur beschriebenen K-haltigen Ausgangslösung wurde bei RT soviel Methanol zugetropft, bis sich ein Niederschlag bildete. Dann wurde noch einmal mit der gleichen Menge Methanol versetzt. Anschließend wurde für 2 min. H_2S über die Suspension geleitet, wobei sich der farblose Niederschlag auflöste. Ein Teil der dabei gebildeten hellgelben Lösung wurde mit dem halben Volumen an Methanol überschichtet. Bei 4°C bildeten sich nach mehreren Stunden hellgelbe Plättchen, die mittels Pulverdiffraktometrie (Transmissions-Pulverdiffraktometer-System STADI P mit linearem PSD der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt, MoK_α-Strahlung) phasenrein als $K_2[MoO_3S]$ identifiziert werden konnten (kristallographische Daten s. Tab. 7 und 8). Wurde die hellgelbe Lösung im Verhältnis 1 : 1 mit Methanol versetzt, bildeten sich nach 15 Min. bei −10°C wenige schwach gelbe blockförmige Kristalle des Sesquihydrats $K_2[MoO_3S]\cdot 1.5H_2O$ [25]. Beim weiteren Überleiten von H_2S über die hellgelbe Lösung setzte nach wenigen Min. die Fällung eines gelben kristallinen Niederschlags von $K_2[MoO_2S_2]$-II ein. Aus der nun entstandenen gelben Suspension kristallisierten innerhalb kurzer Zeit bei 4°C reichlich bis zu 0.5 mm große flache Blöckchen dieser Phase aus. Wurde nur der Überstand der gelben Suspension abgenommen und mit dem halben Volumen an Methanol über-

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung der Trisulfidomolybdate $A_2[MoOS_3]$.

Verbindung	$A_2[MoOS_3]$			
A	NH_4^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Strukturtyp	⊢	β-$K_2[SO_4]$		⊣
Kristallsystem	⊢	orthorhombisch		⊣
Raumgruppe	⊢	*Pnma*, Nr. 62		⊣
Gitterkonstanten [pm]				
a	937.1(2)	910.71(8)	940.62(4)	977.7(5)
b	706.4(2)	707.13(9)	713.32(4)	722.7(5)
c	1168.1(2)	1123.9(2)	1164.56(5)	1218.0(8)
Volumen der EZ [10^6pm^3]	773.2(3)	723.8(2)	781.38(6)	860.6(9)
Z	⊢	4		⊣
Dichte (röntgenogr.) [gcm^{-3}]	2.10	2.63	3.22	3.66
Diffraktometer	Stoe IPDS-II		Bruker CCD	Stoe IPDS-II
	MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator			
Absorptionskoeffizient $\mu_{MoK\alpha}$ [mm^{-1}]	2.4	3.7	14.8	10.5
θ-Bereich [°]	2.8-29.2	2.9-29.4	2.8-35.0	2.7-29.3
Zahl der gemessenen Reflexe	6257	6854	18651	5632
Zahl der unabhängigen Reflexe	1131	1033	1831	1248
R_{int}	0.1442	0.1167	0.0388	0.1020
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption (X-SHAPE [60])			
Strukturverfeinerung	SHELXL-97 [32, 33]			
Zahl der freien Parameter	56	⊢	41	⊣
Goodness-of-fit on F^2	0.778	0.828	1.040	0.859
$R1$ [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0463	0.0474	0.0281	0.0562
$wR2$ [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0665	0.0498	0.0524	0.0696
$R1$-Werte (alle Daten)	0.0886	0.0620	0.0556	0.1155
$wR2$ (alle Daten)	0.1650	0.1291	0.0470	0.0787
Restelektronendichte [e$^-$ 10^{-6}pm^{-3}]	+0.6/−0.8	+0.7/−1.2	+1.1/−1.0	+1.3/−1.4

Tabelle 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm^2] in den Kristallstrukturen der Trisulfidomolybdate $A_2[MoOS_3]$ mit β-$K_2[SO_4]$-Strukturtyp.

Atom	Wyckoff Position	Parameter	A in $A_2[MoOS_3]$			
			NH_4^+	K^+	Rb^+	Cs^+
$A(1)$	$4c$	x	0.4492(11)	0.4520(3)	0.45414(4)	0.45636(10)
	$(x,\frac{1}{4},z)$	z	0.8084(9)	0.8071(2)	0.80819(3)	0.80954(7)
		$U_{äquiv.}$	640(3)	424(7)	341.4(10)	386(3)
$A(2)$	$4c$	x	0.1629(10)	0.1602(3)	0.16444(4)	0.16916(10)
	$(x,\frac{1}{4},z)$	z	0.1272(10)	0.1234(2)	0.12427(4)	0.12465(8)
		$U_{äquiv.}$	720(3)	553(7)	455.4(13)	453(3)
Mo	$4c$	x	0.24062(11)	0.23904(12)	0.24157(3)	0.24383(12)
	$(x,\frac{1}{4},z)$	z	0.45070(9)	0.45306(7)	0.45161(2)	0.44944(9)
		$U_{äquiv.}$	470(3)	242(2)	223.5(8)	283(3)
S(1)	$4c$	x	0.0162(3)	0.0088(3)	0.01670(11)	0.0278(4)
	$(x,\frac{1}{4},z)$	z	0.4012(3)	0.4022(2)	0.40154(9)	0.4022(3)
		$U_{äquiv.}$	634(10)	469(8)	379(2)	419(10)
S(2)	$8d$	x	0.3444(2)	0.3445(3)	0.34417(8)	0.3423(3)
	(x,y,z)	y	0.4983(3)	0.4982(3)	0.49666(11)	0.4935(4)
		z	0.3778(2)	0.3766(2)	0.37778(8)	0.3798(3)
		$U_{äquiv.}$	709(8)	502(6)	416(2)	481(7)
O	$4c$	x	0.2612(9)	0.2570(12)	0.2578(3)	0.2580(10)
	$(x,\frac{1}{4},z)$	z	0.6051(5)	0.6044(4)	0.5997(2)	0.5923(7)
		$U_{äquiv.}$	551(18)	640(2)	527(10)	480(3)

schichtet, konnten nach nach einigen Stunden bei 4°C bis zu 3 mm lange kantige gelbe Nadeln der Phase $K_2[MoO_2S_2]$-I, ohne Beimischung der Form II, erhalten werden (kristallographische Daten der Form I s. Tab. 4 und 5). Im Laufe der weiteren Zugabe von H_2S (*ca.* 3 Min.) zum Überstand der gelben Suspension bzw. zur Lösung, die erhalten wurde, nachdem der Niederschlag von $K_2[MoO_2S_2]$-II mit wenig H_2O aufgelöst wurde, bildete sich eine intensiv rotorange Lösung, aus der nach einigen Tagen bei 4°C rotorange quaderförmige Kristalle von $K_2[MoOS_3]$ (β-$K_2[SO_4]$-Typ; Tab. 1 u. 2) kristallisierten. Durch Zusatz von Methanol ließ sich diese Kristallisation beschleunigen. Aus dieser Mutterlauge kristallisierten einige Tage nach dem Einreduzieren beim Erhitzen auf 80°C zudem *ca.* 2 mm große blockförmige Kristalle des gemischten Salzes $K_3[MoOS_3][SH]$ aus [31].

Tabelle 3. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen der Trisulfidomolybdate $A_2[MoOS_3]$ mit β-$K_2[SO_4]$-Typ.

Atome		Abstände für A =				Bdg.	Hfk.	CN
		NH_4^+	K^+	Rb^+	Cs^+			
A(1)	– O	295.7(13)	288.8(8)	305.1(3)	318.3(10)			
	– O	309.4(13)	295.1(11)	305.1(3)	328.1(9)			
	– S(2)	337.5(8)	329.6(3)	339.9(1)	355.4(3)		2×	
	– S(2)	341.1(8)	329.6(3)	343.5(1)	356.3(4)		2×	
	– S(1)	344.9(12)	330.8(3)	343.1(1)	358.0(4)			
	– S(1)	370.9(4)	371.1(1)	373.9(1)	378.9(2)		2×	2+7
A(2)	– S(1)	332.8(10)	318.8(4)	332.7(1)	351.3(4)			
	– S(2)	341.3(10)	329.6(3)	339.3(1)	352.1(4)		2×	
	– S(2)	346.2(8)	336.8(4)	348.9(1)	364.9(4)		2×	
	– S(1)	348.3(12)	342.4(4)	351.5(1)	365.2(4)			
	– O	361.2(3)	362.1(2)	365.2(1)	370.4(3)		2×	
	– S(2)	381.3(10)	374.1(3)	383.0(1)	395.2(4)		2×	8(+2)
Mo	– O	181.4(6)	170.9(5)	173.1(3)	174.5(9)	**a**		
	– S(2)	217.9(2)	217.8(2)	218.3(1)	217.8(3)	**b**	2×	
	– S(1)	218.1(3)	217.4(3)	219.4(1)	219.0(4)	**c**		1+3
S(1)	– Mo	218.1(3)	217.4(3)	219.4(1)	219.0(4)	**c**		
	– A(2)	332.8(10)	318.8(4)	332.7(1)	351.3(4)			
	– A(1)	344.9(12)	330.8(3)	343.1(1)	358.0(4)			
	– A(2)	348.3(12)	342.4(4)	351.5(1)	365.2(4)			
	– A(1)	370.9(4)	371.10(12)	373.9(1)	378.9(2)		2×	1+5
S(2)	– Mo	217.9(2)	217.8(2)	218.3(1)	217.8(3)	**b**		
	– A(1)	337.5(8)	329.6(3)	339.3(1)	355.4(3)			
	– A(1)	341.1(8)	332.7(3)	343.5(1)	356.3(4)			
	– A(2)	341.3(10)	329.6(3)	339.3(1)	352.1(4)			
	– A(2)	346.2(8)	336.8(4)	348.9(1)	364.9(4)			
	– A(2)	381.3(9)	374.1(3)	383.0(1)	395.2(4)			1+5
O	– Mo	181.4(6)	170.9(5)	173.1(3)	174.5(9)	**a**		
	– A(1)	295.7(13)	295.1(10)	305.1(3)	318.3(10)			
	– A(1)	309.4(13)	295.1(11)	305.1(3)	328.1(9)			
	– A(2)	361.2(3)	362.1(2)	365.2(1)	370.4(3)		2×	1+2(+2)

A = NH_4: Zur Synthese von $(NH_4)_2[MoO_2S_2]$ wurde MoO_3 (600 mg, 4.2 mmol) in 25 %-iger Ammoniaklösung (26 mL) und H_2O (16 mL) gelöst und unter Rühren H_2S übergeleitet. In der nach etwa 3 Min. gebildeten intensiv gelben Lösung kristallisierte das Disulfidomolybdat in dünnen viereckigen Plättchen aus. Sowohl im Exsikkator über P_4O_{10} als auch unter getrocknetem Paraffinöl verfärbten sich die Kristalle innerhalb weniger Tage bräunlich, ohne dass mittels Pulverdiffraktometrie eine Änderung der Phasenzusammensetzung nachzuweisen war. Bei längeren Reaktionszeiten bei RT kristallisierte aus den orangeroten bis tiefroten Lösungen lediglich das reine Sulfidomolybdat $(NH_4)_2[MoS_4]$ aus. Die Synthese von $(NH_4)_2[MoOS_3]$ gelang nach 1-minütigem Überleiten von H_2S über eine wie oben erhaltende gelbe NH_4^+-Sulfidomolybdatlösung bei −5°C und anschließender Überschichtung mit eisgekühltem Ethanol (1 : 1). Nach etwa 30 Min. Stehen bei 4°C waren sehr dünne rechteckige rotorange Plättchen von $(NH_4)_2[MoOS_3]$ neben reichlich Disulfidomolybdat auskristallisiert. Röntgenographisch phasenrein ließ sich das Ammonium-Trisulfidomolybdat darstellen, indem eine H_2S-gesättige konzentrierte Ammoniaklösung zu einer gesättigen Lösung von MoO_3 in konz. Ammoniak bis zur tieforangen Färbung getropft wurde, und die Mischung anschließend mit dem doppelten Volumen Ethanol überschichtet wurde. $(NH_4)_2[MoOS_3]$ zersetzte sich an feuchter Luft und war auch im Exsikkator oder unter Öl nur wenige Tage haltbar.

A = Rb: Zur Rb-Ausgangslösung wurde bei RT etwa das dreifache Volumen Methanol zugegeben, wobei sich ein grobflockiger Niederschlag bildete. Es wurde während 2 Min. H_2S über die Suspension geleitet, bis sich neben dem farblosen auch ein hellgelber Niederschlag in Form feiner Plättchen bildete. Durch Zutropfen von wenig H_2O zur Suspension bis zur Auflösung des Niederschlags entstand eine blassgelbe Lösung, aus der nach Überschichtung mit Methanol (1 : 1) bei 4°C in einigen Stunden $Rb_2[MoO_3S]\cdot H_2O$ [25] in deutlich ausgeprägten hexagonalen hellgelben Plättchen kristallisierte. Das Disulfidomolybdat $Rb_2[MoO_2S_2]$-II konnte aus der o. g. blassgelben Lösung durch weiteres Überleiten von H_2S (1 Min.) erhalten wer-

Tabelle 4. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung der Dioxidodisulfidomolybdate-I $A_2[MoO_2S_2]$ mit $(NH_4)_2$-$[WO_2S_2]$-Strukturtyp.

Verbindung	$A_2[MoO_2S_2]$			
A	NH_4^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Strukturtyp	$(NH_4)_2[WO_2S_2]$			
Kristallsystem	monoklin			
Raumgruppe	$C2/c$, Nr. 15			
Gitterkonstanten [pm,°]				
a	1139.1(2)	1122.98(2)	1144.32(11)	1179.58(13)
b	730.33(9)	707.410(10)	732.60(4)	768.79(8)
c	943.1(2)	970.50(2)	978.99(10)	996.11(11)
β	117.484(14)	121.7337(9)	120.324(7)	119.045(4)
Volumen der EZ [10^6pm^3]	696.0(2)	655.71(2)	708.43(11)	789.7(2)
Z	4			
Dichte (röntgenogr.)[g cm^{-3}]	2.18	2.74	3.40	3.85
Diffraktometer	Stoe IPDS-II	Bruker CCD	Stoe IPDS-II	Bruker CCD
	MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator			
Absorptionskoeffizient $\mu_{MoK\alpha}$ [mm^{-1}]	2.4	3.8	16.0	11.2
θ-Bereich [°]	3.4-29.1	3.6-54.3	3.5-29.2	3.3-40.0
Zahl der gemessenen Reflexe	3475	12080	5125	27466
Zahl der unabhängigen Reflexe	935	4018	957	2334
R_{int}	0.0865	0.0212	0.0344	0.0471
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption (X-SHAPE [60])			
Strukturverfeinerung	SHELXL-97 [32, 33]			
Zahl der freien Parameter	46	33		
Goodness-of-fit on F^2	0.674	1.037	1.027	1.032
$R1$ [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0350	0.0287	0.0274	0.0237
$wR2$ [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0430	0.0602	0.0581	0.0509
$R1$ (alle Daten)	0.0951	0.0449	0.0345	0.0329
$wR2$ (alle Daten)	0.0500	0.0649	0.0601	0.0533
Restelektronendichte [e$^-$ 10^{-6}pm^{-3}]	+0.6/−0.9	+1.3/−1.0	+0.5/−0.7	+1.3/−0.9

Tabelle 5. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm^2] in den Kristallstrukturen der Dioxidodisulfidomolybdate-I $A_2[MoO_2S_2]$ mit $(NH_4)_2$-$[WO_2S_2]$-Strukturtyp.

Atom	Wyckoff Position	Parameter	A in $A_2[MoO_2S_2]$			
			NH_4^+	K^+	Rb^+	Cs^+
A	8f	x	0.3005(4)	0.29039(3)	0.29531(4)	0.299738(14)
	(x,y,z)	y	0.0653(9)	0.05441(4)	0.05604(5)	0.058551(18)
		z	0.1616(4)	0.16747(3)	0.16662(5)	0.165778(16)
		$U_{äquiv.}$	322(10)	291.8(5)	357.5(13)	294(1)
Mo	4e	y	0.08500(11)	0.074443(16)	0.07864(5)	0.08111(3)
	(0,y,$\frac{1}{4}$)	$U_{äquiv.}$	260(2)	188.4(3)	258.1(12)	210(1)
S	8f	x	0.01064(14)	0.01738(3)	0.01598(11)	0.01463(6)
	(x,y,z)	y	0.2614(2)	0.25988(4)	0.25562(13)	0.24922(7)
		z	0.44278(14)	0.44351(4)	0.44153(12)	0.43860(6)
		$U_{äquiv.}$	382(4)	280.7(6)	348(2)	293(1)
O	8f	x	0.3564(3)	0.34865(9)	0.3544(3)	0.36072(19)
	(x,y,z)	y	0.4512(5)	0.43529(13)	0.4445(4)	0.4534(2)
		z	0.1804(3)	0.16990(11)	0.1757(3)	0.1811(2)
		$U_{äquiv.}$	334(9)	275(2)	352(6)	321(3)

den. Aus der kräftig gelb gefärbten Lösung schieden sich sofort gelborange Nädelchen ab, die innerhalb einiger Stunden zu bis zu 2 mm großen Kristallen wuchsen. Die zweite Form (I) des Disulfidomolybdats wurde aus dem Überstand der kräftig gelben Suspension (s.o.), versetzt mit Methanol (1 : 1) und für einige Tage aufgestellt bei 4°C, als kantige gelbe Säulchen erhalten. $Rb_2[MoOS_3]$ wurde analog wie bei der K-Serie aus den Mutterlaugen der Disulfidomolybdate durch erneutes Überleiten von H_2S (*ca.* 2 Min.) in Form quaderförmiger rotoranger Kristalle erhalten.

A = Cs: Für die Cs^+-Salze konnten größtenteils die Vorschriften für die Rb^+-Serie verwendet werden. Es ergaben sich allerdings Abweichungen in der Bildung der polymorphen Formen der Disulfidomolybdate. Aus der beschriebenen Caesiumoxidomolybdat-Ausgangslösung wurde durch Überleiten von H_2S (*ca.* 2 Min.) bei RT eine gelbe Lösung von $[MoO_2S_2]^{2-}$ erhalten. In dieser Lösung bildeten sich bei 0°C verzerrt oktaedrische gelbe Kristalle von $Cs_2[MoO_2S_2]$-III (RG *Pbcn*, s. Tab. 7 und 8). Bei Kristallisationszeiten von einigen Stunden ließen sich so reproduzierbar (große Mengen) von Kristallen erhalten. Beim Eintrocknen der gelben Reaktionslösung auf einem Objektträger an Luft, kristallisierte $Cs_2[MoO_2S_2]$-II in Form von flachen gelben Blöckchen aus. Bisher konnte diese monokline Pha-

Tabelle 6. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen der Dioxidodisulfidomolybdate-I $A_2[MoO_2S_2]$ mit $(NH_4)_2[WO_2S_2]$-Strukturtyp.

Atome		Abstände für A =				Bdg.	Hfk.	CN
		NH_4^+	K^+	Rb^+	Cs^+			
A	– O	287.6(6)	277.0(1)	289.3(3)	303.0(2)			
	– O	288.0(5)	279.0(1)	291.6(3)	306.1(2)			
	– O	292.7(5)	286.9(1)	294.2(3)	310.6(2)			
	– S	344.0(5)	329.1(1)	340.6(1)	357.5(1)			
	– S	351.5(4)	336.2(1)	348.4(1)	363.8(1)			
	– S	353.3(5)	347.2(1)	359.4(1)	370.7(1)			
	– S	356.9(4)	347.4(1)	359.7(1)	375.9(1)			
	– S	381.7(5)	355.1(1)	363.0(1)	382.6(1)			3+5
Mo	– O	175.2(3)	175.3(1)	174.6(3)	174.3(2)	**a**	2×	
	– S	218.6(1)	221.4(1)	221.0(1)	221.7(1)	**b**	2×	2+2
S	– Mo	218.6(1)	221.4(1)	221.0(1)	221.7(1)	**b**		
	– *A*	344.0(5)	329.1(1)	340.6(1)	357.5(1)			
	– *A*	351.5(4)	336.2(1)	348.4(1)	363.8(1)			
	– *A*	353.3(5)	347.2(1)	359.4(1)	370.7(1)			
	– *A*	356.9(4)	347.4(1)	359.7(1)	375.9(1)			
	– *A*	381.7(5)	355.1(1)	363.0(1)	382.6(1)			1+5
O	– Mo	175.2(3)	175.3(1)	174.6(3)	174.3(2)	**a**		
	– *A*	288.0(5)	277.0(1)	289.3(3)	303.0(2)			
	– *A*	288.0(5)	279.0(1)	291.6(3)	306.1(2)			
	– *A*	292.7(5)	286.9(1)	294.2(3)	310.6(2)			1+3

se nur in Mischungen mit der orthorhombischen Form erhalten werden. Als zweite monokline Form des Caesium-Dithiomolybdats ließ sich $Cs_2[MoO_2S_2]$-I phasenrein erhalten, indem bei der Reaktion entstandene gelbe Suspensionen von $Cs_2[MoO_2S_2]$-III mit wenig Wasser gelöst und mit Methanol überschichtet wurden. Über Nacht bildeten sich bei 4°C gelbe Nadeln. Das Trisulfidomolybdat $Cs_2[MoOS_3]$ wurde analog wie bei der Rb-Serie dargestellt und in Form orangefarbener Plättchen erhalten.

Einkristallstrukturbestimmungen

Die Bestimmung der Kristallstrukturen der Titelverbindungen erfolgte an Kristallen von *ca.* 0.1 bis 0.3 mm Kantenlänge, die auf Glasfäden fixiert bzw. unter getrocknetem Paraffinöl in Kapillaren eingeschlossen wurden, auf Diffraktometern mit Image-Plate- (Stoe IPDS-II, Rigaku Spider) bzw. CCD-Detektoren (Bruker AXS).

Die orangen (A = Cs) bis rotorangen (A = K) *Trisulfido*molybdate kristallisieren isotyp zu den Tetrasulfidomolybdaten im orthorhombischen β-$K_2[SO_4]$-Typ (*oP*28, RG *Pnma*). Die Verfeinerung der Strukturen (Programm SHELXL [32, 33]) gelang ausgehend von den (mittels STRUCTURE TIDY [34] standardisierten) Parametern bei anisotroper Behandlung aller Auslenkungsparameter (kristallographische Daten s. Tab. 1 sowie 2 und [35]). Eine partielle Besetzung der O-Position mit Schwefel, die grundsätzlich möglich ist [28], tritt in den hier zusammengestellten Datensätzen nicht auf.

Die *Disulfido*molybdat-Salze bilden eine Modifikation (I) mit $(NH_4)_2[WO_2S_2]$-Typ (*mS*28, RG *C2/c* [22]). Auch hier konnten die Intensitätsdaten ausgehend von den Parametern des Muttertyps in wenigen Zyklen auf sehr gute $R1$-Werte verfeinert werden (Tab. 4 und 5). Für die NH_4-Verbindung wurden die aus den Differenzfouriersynthesen erhaltenen H-Atompositionen mit einem N−H Abstands-Constraint von 100 pm verfeinert. Die berechneten Pulverdiffraktogramme [36, 37] zeigen im Fall der K- und Rb-Salze gute Übereinstimmung mit den bei Schulze [20] als β-Formen bezeichneten Modifikationen.

Alle Alkalimetall-Salze kristallisieren zusätzlich in einer zweiten Modifikation (II). Die Intensitätsdaten der monoklin primitiven Gitter zeigten das Fehlen der Reflexe $h0l$ mit ungeradem l, so dass als mögliche Raumgruppen nur $P2_1/c$ und Pc verblieben. Die Lösung der Struktur gelang mittels Direkter Methoden (Programm SHELXS-97 [38]) in der zentrosymmetrischen Raumgruppe und lieferte unmittelbar alle Atompositionen. Die kristallographischen Daten sind in den ersten drei Spalten der Tabelle 7, die verfeinerten Atomparameter in Tabelle 8 zusammengestellt. Die theoretischen Pulverdiffraktogramme entsprechen denen der in [21] und [20] mit α bezeichneten Formen. Obwohl die Gitterparameter und die möglichen Raumgruppen zunächst auf Isotypie zum $(NH_4)[MoO_4]$-Typ [39] hinwiesen, konnte die Struktur mit den entsprechenden Atomparametern nicht verfeinert werden. Die Packung der Molybdat-Anionen in $(NH_4)_2[MoO_4]$ unterscheidet sich hier sehr grundsätzlich von der in den Salzen $A_2[MoO_2S_2]$.

$Cs_2[MoO_2S_2]$ kristallisiert direkt während der Synthese in einer dritten orthorhombischen Form. Die Reflexintensitäten zeigen drei zonale Reflexionsdingungen ($0kl$: $k = 2n$; $h0l$: $l =$

Tabelle 7. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung der Disulfidomolybdate-II sowie von $Cs_2[MoO_2S_2]$-III (jeweils eigener Typ) und $K_2[MoO_3S]$ ($K_2[MoO_4]$-Typ).

Verbindung	$A_2[MoO_2S_2]$-II			$Cs_2[MoO_2S_2]$-III	$K_2[MoO_3S]$
A	K^+	Rb^+	Cs^+		
Strukturtyp	⊢	eigener	⊣	eigener	$K_2[MoO_4]$
Kristallsystem	⊢	monoklin	⊣	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	⊢	$P2_1/c$	⊣	*Pbcn*	*C2/m*
	⊢	Nr. 14	⊣	Nr. 60	Nr. 12
Gitterkonstanten [pm,°]					
a	654.46(5)	674.83(2)	705.08(2)	915.3(1)	1288.7(3)
b	822.91(5)	852.98(3)	892.55(2)	777.3(1)	615.7(2)
c	1361.80(9)	1383.1(1)	1431.70(3)	1120.0(1)	762.2(1)
β	114.73(1)	115.19(1)	116.18(1)	–	109.59(1)
Volumen der EZ [10^6pm^3]	666.15(8)	720.42(8)	808.57(3)	796.8(1)	569.8(2)
Z	⊢	4	⊣	4	4
Dichte (röntgenogr.) [g cm^{-3}]	2.70	3.35	3.76	3.82	2.96
Diffraktometer	Stoe IPDS-II	Rigaku Spider	Bruker CCD	⊢ Stoe IPDS-II ⊣	
	MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator				
Absorptionskoeff. $\mu_{MoK\alpha}$[mm^{-1}]	3.7	15.7	10.9	11.1	4.0
θ-Bereich [°]	3.0-29.2	3.3-27.5	2.8-38.3	3.4-29.2	2.8-29.2
Zahl der gemessenen Reflexe	12293	7254	33231	11747	5478
Zahl der unabhängigen Reflexe	1796	1639	4485	1089	844
R_{int}	0.0411	0.0283	0.0272	0.0593	0.0715
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption (X-SHAPE [60])				
Strukturbestimmung	⊢	SHELXL-97 [32, 33]		⊣	–
Strukturverfeinerung	⊢	SHELXL-97 [32, 33]			⊣
Zahl der freien Parameter	⊢	65	⊣	33	41
Goodness-of-fit on F^2	0.970	1.069	1.042	1.034	1.231
*R*1 [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0383	0.0216	0.0227	0.0350	0.0736
*wR*2 [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0873	0.0419	0.0462	0.0663	0.2295
*R*1 (alle Daten)	0.0582	0.0253	0.0335	0.0549	0.0758
*wR*2 (alle Daten)	0.0928	0.0428	0.0487	0.0714	0.2314
Restelektronendichte [e$^-$ 10^{-6}pm^{-3}]	+0.7/−0.8	+0.7/−0.4	+1.2/−1.1	+0.7/−1.2	+2.2/−1.1

$2n$ und $hk0$: $h + k = 2n$), die eindeutig zur Raumgruppe *Pbcn* führten. Die Lösung und Verfeinerung der Struktur gelang wie oben beschrieben und lieferte die in der vorletzten Spalte der Tabelle 7 und in Tabelle 8 gelisteten Werte. Das mit diesen Daten berechnete Pulverdiffraktogramm entspricht dem der β-Form von Weinstock [21].

Die Beugungsbilder der hellgelben Plättchen des *Monosulfido*molybdats von Kalium ließen sich mit einem monoklin *C*-zentrieren Gitter indizieren. Die Gitterparameter wiesen auf Isotypie zur reinen Oxido-Verbindung $K_2[MoO_4]$ [40 – 42] hin. Die Verfeinerung der standardisierten Lageparameter dieses Strukturtyps zeigte, dass eine der Sauerstofflagen 4*i* vollständig durch Schwefel substituiert ist (kristallographische Daten s. letzte Spalte Tab. 7 und Tab. 8 unten). Das Pulverdiffraktogramm entspricht dem bei Schulze [20] für diese Verbindung angegebene Debye-Scherrer-Diagramm vollständig.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die FT-Raman-Spektren (1064 nm, 100 mW Leistung, Auflösung 4 cm^{-1}) wurden an Pulverproben mit einem Bruker Vertex 70 Spektrometer, ausgerüstet mit einem RAM II Modul mit Ge-Detektor, aufgenommen. Die Detektion der IR-Spektren erfolgte an einem Nicolet Magna 760 Spektrometer. Pulverproben sowie Lösungen (*ca.* 0.2 molar an Oxidosulfidomolybdaten und 0.5 molar an KOH) wurden dabei direkt auf den Diamanten der ATR-Einheit aufgebracht. Die Schwingungs-Banden wurden durch Vergleich mit den Literaturdaten anderer gemischter Oxidosulfidomolybdate und -wolframate [5, 6, 20, 21, 43 – 45] zugeordnet und die beobachteten Frequenzen mit einem MVFF Kraftfeld (Modified Valence Force Field, s. [44, 45]) mit dem Programm VIBRATZ [46, 47] angepasst, wobei die Einführung intramolekularer Kraftkonstanten genügte (s. a. [28]). Die Bandenlagen der Ramanspektren der Anionen in Lösung aus der Literatur [20] wurden nach dem gleichen Verfahren ausgewertet. Die Valenzkraftkonstanten der Mo−O- und der Mo−S-Bindung, $f_{d(MoO)}$ und $f_{d(MoS)}$, sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen

Die UV/Vis-Spektren der pulverisierten Proben bzw. verdünnten wässrigen Lösungen (Quarzküvetten, dest. Was-

Tabelle 8. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] in den Kristallstrukturen von (von oben nach unten) $A_2[MoO_2S_2]$-II (A = K, Rb, Cs), $Cs_2[MoO_2S_2]$-III und $K_2[MoO_3S]$ ($K_2[MoO_4]$-Typ).

Atom	Wyckoff Position	x	y	z	$U_{äquiv.}$
K(1)	4*e*	0.32852(19)	0.68383(13)	0.05153(10)	428(3)
K(2)	4*e*	0.1512(2)	0.48115(16)	0.29836(10)	493(3)
Mo	4*e*	0.27426(7)	0.20613(5)	0.08396(3)	324(2)
S(1)	4*e*	0.1495(2)	0.16074(15)	0.42798(10)	374(3)
S(2)	4*e*	0.5737(3)	0.33375(19)	0.19924(12)	509(4)
O(1)	4*e*	0.3475(8)	0.0125(5)	0.0631(3)	560(10)
O(2)	4*e*	0.0667(7)	0.2073(5)	0.1333(3)	496(9)
Rb(1)	4*e*	0.33478(5)	0.68779(4)	0.05226(3)	293.9(9)
Rb(2)	4*e*	0.15001(6)	0.48057(4)	0.29952(3)	328.6(9)
Mo	4*e*	0.27571(4)	0.21159(3)	0.08472(2)	208.6(8)
S(1)	4*e*	0.14523(14)	0.15930(11)	0.43175(7)	291(2)
S(2)	4*e*	0.57187(15)	0.33527(12)	0.19721(7)	360(2)
O(1)	4*e*	0.3446(5)	0.0247(3)	0.0611(2)	415(7)
O(2)	4*e*	0.0782(4)	0.2103(3)	0.1345(2)	363(6)
Cs(1)	4*e*	0.34145(2)	0.692107(15)	0.054019(12)	308.0(4)
Cs(2)	4*e*	0.14726(3)	0.481274(16)	0.301003(11)	330.0(4)
Mo	4*e*	0.28141(3)	0.216743(18)	0.086591(13)	224.0(4)
S(1)	4*e*	0.14220(9)	0.15884(6)	0.43755(4)	284.1(10)
S(2)	4*e*	0.56938(11)	0.33683(8)	0.19492(5)	384.9(14)
O(1)	4*e*	0.3493(3)	0.03979(19)	0.06214(15)	424(4)
O(2)	4*e*	0.0979(3)	0.2117(2)	0.13758(16)	418(4)
Cs	8*d*	0.39072(4)	0.29288(5)	0.08883(3)	392(1)
Mo	4*c*	0	0.30741(8)	1/4	269(2)
S	8*d*	0.17283(18)	0.47075(19)	0.32822(13)	365(3)
O	8*d*	0.0723(5)	0.1801(5)	0.1363(4)	382(10)
K(1)	4*i*	0.4915(3)	0	0.2067(5)	445(8)
K(2)	4*i*	0.1722(3)	0	0.7314(5)	454(8)
Mo	4*i*	0.15061(9)	0	0.20951(15)	352(5)
S	4*i*	0.3193(3)	0	0.4182(5)	436(9)
O(1)	4*i*	0.0516(9)	0	0.3206(15)	490(3)
O(2)	8*j*	0.1350(6)	0.2330(15)	0.0704(10)	490(18)

Tabelle 9. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen der Disulfidomolybdate-II $A_2[MoO_2S_2]$ (Raumgruppe $P2_1/c$).

Atome		Abstände für A =			Bdg.	CN	Atome		Abstände für A =			Bdg.	CN
		K^+	Rb^+	Cs^+					K^+	Rb^+	Cs^+		
A(1)	– O(1)	270.9(4)	287.6(3)	310.5(2)			S(1)	– Mo	222.0(1)	220.9(1)	221.4(1)	**d**	
	– O(2)	289.5(4)	301.1(3)	321.9(2)				– *A*(2)	317.6(2)	330.2(1)	336.8(2)		
	– S(1)	325.5(2)	334.8(1)	347.8(1)				– *A*(2)	323.8(2)	330.2(1)	348.8(1)		
	– S(1)	326.0(2)	337.1(1)	353.5(1)				– *A*(1)	325.5(2)	334.8(1)	347.8(1)		
	– S(1)	331.5(2)	342.9(1)	360.1(1)				– *A*(1)	326.0(2)	337.1(1)	353.5(1)		
	– S(2)	341.1(2)	348.3(1)	360.4(1)				– *A*(1)	331.5(2)	342.9(1)	360.1(1)		1+5
	– S(2)	349.6(2)	359.0(1)	372.1(1)			S(2)	– Mo	219.9(1)	220.9(1)	221.3(1)	**c**	
	– S(2)	373.1(2)	376.7(1)	389.1(1)		2+6		– *A*(2)	340.8(2)	355.1(1)	373.7(1)		
A(2)	– O(2)	273.3(4)	287.1(3)	305.5(2)				– *A*(1)	341.1(2)	348.3(1)	360.4(1)		
	– O(1)	303.5(5)	314.5(3)	325.2(2)				– *A*(1)	349.6(2)	359.0(1)	372.1(1)		
	– O(2)	306.5(4)	313.4(3)	326.6(2)				– *A*(2)	364.8(2)	375.0(1)	388.7(1)		
	– S(1)	317.6(2)	330.2(1)	336.8(2)				– *A*(1)	373.1(2)	376.7(1)	389.1(1)		
	– S(1)	323.8(2)	330.2(1)	348.8(1)				– *A*(2)	375.0(2)	388.2(1)	410.1(1)		1+6
	– O(1)	328.3(4)	328.2(3)	349.2(1)			O(1)	– Mo	172.1(4)	173.0(3)	173.0(2)	**a**	
	– S(2)	340.8(2)	355.1(1)	373.7(1)				– *A*(1)	270.9(4)	287.6(3)	310.5(2)		
	– S(2)	364.8(2)	375.0(1)	388.7(1)				– *A*(2)	303.5(5)	314.5(3)	325.2(2)		
	– S(2)	375.0(2)	388.2(1)	410.1(1)		4+5		– *A*(2)	328.3(4)	328.2(3)	349.2(1)		1+3
Mo	– O(1)	172.1(4)	173.0(3)	173.0(2)	**a**		O(2)	– Mo	175.0(4)	174.1(2)	174.4(2)	**b**	
	– O(2)	175.0(4)	174.1(2)	174.4(2)	**b**			– *A*(2)	273.3(4)	287.1(3)	305.5(2)		
	– S(2)	219.9(1)	220.9(1)	221.3(1)	**c**			– *A*(1)	289.5(4)	301.1(3)	321.9(2)		
	– S(1)	222.0(1)	220.9(1)	221.4(1)	**d**	2+2		– *A*(2)	306.5(4)	313.4(3)	326.6(2)		1+3

Tabelle 10. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindungen $Cs_2[MoO_2S_2]$-III (eigener Typ, oben) und $K_2[MoO_3S]$ ($K_2[MoO_4]$-Typ, unten).

Atome		Abstand	Bdg.	Hfk.	CN	Atome		Abstand	Bdg.	Hfk.	CN
Cs	– O	302.7(4)				S	– Mo	221.0(2)	**b**		
	– O	307.5(4)					– Cs	361.3(2)			
	– O	308.9(5)					– Cs	361.6(2)			
	– S	361.3(2)					– Cs	371.4(2)			
	– S	361.6(2)					– Cs	371.5(2)			
	– S	371.4(2)					– Cs	398.4(2)			
	– S	371.5(2)					– Cs	432.8(2)			1+6
	– S	398.4(2)									
	– S	432.8(2)			3+6	O	– Mo	174.4(4)	**a**		
							– Cs	302.7(4)			
Mo	– O	174.4(4)	**a**	2×			– Cs	307.5(4)			
	– S	221.0(2)	**b**	2×	2+2		– Cs	308.9(5)			1+3
K(1)	– O(2)	274.1(8)		2×		S	– Mo	222.2(4)	**c**		
	– O(2)	291.3(9)		2×			– K(1)	307.3(5)			
	– S	307.3(5)					– K(1)	315.0(5)			
	– S	315.0(5)					– K(2)	329.7(2)		2×	
	– O(1)	322.2(4)		2×	6+2		– K(2)	351.1(5)			1+5
K(2)	– O(1)	277.7(11)				O(1)	– Mo	175.1(10)	**a**		
	– O(2)	293.9(9)		2×			– K(2)	277.7(11)			
	– O(1)	299.3(12)					– K(2)	299.3(12)			
	– O(2)	313.0(9)		2×			– K(1)	322.2(4)		2×	1+4
	– S	329.7(2)		2×							
	– S	351.1(5)			6+3	O(2)	– Mo	175.5(8)	**b**		
							– K(1)	274.1(8)			
Mo	– O(1)	175.1(10)	**a**				– K(1)	291.3(9)			
	– O(2)	175.5(8)	**b**	2×			– K(2)	293.9(9)			
	– S	222.2(4)	**c**		3+1		– K(2)	313.0(9)			1+5

ser als Referenz) wurden auf einem Zweistrahlspektrometer (Cary 300 Scan, Fa. Varian bzw. Evolution 600, Fa. Thermo) zwischen 250 und 800 nm mit einer Schrittrate von 100 nm/min aufgenommen.

Bandstrukturrechnungen

Für alle Alkalimetall-Salze wurden die elektronischen Bandstrukturen mit der FP-LAPW-Methode (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) in der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) nach Engel und Vosko [48] mit dem Programm WIEN2K [49] berechnet. Für ausgewählte Verbindungen wurden zusätzlich zum Vergleich mit den berechneten Bandlücken auch andere Funktionale verwendet. Als Muffin-Tin-Radien R_{mt} wurden für die Mo- und S-Atome 1.7 au (89.9 pm), für die O-Atome 1.5 au (79.4 pm) und für die *A*-Atome 1.8 au (95.3 pm) gewählt. Die Rechnungen erfolgten mit Monkhorst-Pack-Gittern mit insgesamt 24 (orthorhombische Gitter) bzw. 42 bis 48 (monokline Gitter) *k*-Punkten im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone mit Abschneideenergien von E_{max}^{pot} = 190 eV (Potential) und E_{max}^{wf} = 200 eV (interstitielle PW). Die Integration über die Brillouin-Zone zur Bestimmung der totalen (tDOS) und partiellen (pDOS) Zustandsdichten (s. Abb. 7) wurde mit der Tetraedermethode durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Vorbemerkungen zu den Strukturbeschreibungen

Die gesamte Reihe der Titelverbindungen enthält isolierte Oxidosulfidomolydat(VI)-Ionen $[MoO_xS_{4-x}]^{2-}$ mit verzerrt tetraedrischer Geometrie in unterschiedlichen Packungen. Die fünf dabei auftretenden Strukturtypen, β-$K_2[SO_4]$, $K_2[MoO_4]$, $(NH_4)_2[WO_2S_2]$ sowie zwei neue Strukturtypen, zeigen als gemeinsames Merkmal die Koordinationszahl 12 für die Molybdat-Tetraeder als Ganzes. Die Tetraeder-Anordnungen lassen sich daher entweder als kubisch oder als hexagonal dichteste Kugelpackung beschreiben. In den so gebildeten Packungen besetzen die A^+-Kationen die Oktaeder- und/oder die Tetraederlücken (bzw. die Flächenmitten zweier Tetraederlücken). Die Mo−Mo-Abstände, die in Abbildung 6 unten für die K-Salze grafisch dargestellt sind, können in drei unterschiedliche Bereiche eingeteilt werden: einen Bereich i sehr kurzer Kontakte zwischen den Tetraedern (400 – 520 pm), einen mittleren Bereich ii (540 – 650 pm) und die längsten Abstände (680 – 740 pm, iii). In den Tetraederpackungen lassen sich auch kationenfreie Anionen-Schichten

Tabelle 11. Koordinationszahlen (CN), Bereiche der Mo-*X*-Bindungslängen (*d* in pm), Kraftkonstanten (*f* in mdyn/Å), Gitterenergien (U^{orig} in kJ/mol, in Klammern die letzten drei Stellen von U^{fix}), Molvolumina (*V* in 10^6pm^3) und experimentelle und in Klammern theoretische Bandlücken (ΔE in eV), ([1]: β-$K_2[SO_4]$-Typ; [2]: $K_2[MoO_4]$-Typ; [3]: $(NH_4)_2[WO_2S_2]$-Typ; [4]: Rietveld-Verfeinerung; [5]: ν in cm^{-1}.

$A_2[MoO_xS_{4-x}]$		$x = 0$	$x = 1$	$x = 2$			$x = 3$	$x = 4$
Strukturtyp		β-$K_2[SO_4]$-Typ		I[3]	II	III	$K_2[MoO_4]$-Typ	
Raumgruppe		*Pnma*		*C2/c*	$P2_1/c$	*Pbcn*	*C2/m*	
CN	*A*	0+9	(2+)8	3+5	2+6		6+2	8+0
	(O+S)		2+7		4+5	3+6	6+3	
	O	–	1+2(+2)	1+3	1+3	1+3	1+3/1+4	1+4
	S	1+5	1+5	1+5	1+5/1+6	1+6	1+5	–
	MoX_4	11		10	11	12	11	12
d	Mo-O	–	170.9-174.5 (NH_4: 181.4)	174.3-175.3 (NH_4: 175.2)	172.1-175.0	174.4	175.1-175.5	166-170[4]
	Mo-S	217.6-220.0	217.8-219.4 (NH_4: 218.0)	221.0-221.7 (NH_4: 218.6)	219.9-222.0	221.0	222.2	–
$f_{d(MoO)}$	K	–	5.77	5.81	6.06	–	5.80	
	Rb	–	5.79	5.80	6.01	–	–	
	Cs	–	5.77	–	5.93	5.79	–	
	Lsg.[5]	-	857	839	–	–	836	826
$f_{d(MoS)}$	K		3.22	3.13	2.99	–	3.00	–
	Rb		3.18	3.06	2.97	–	–	–
	Cs		3.15	–	3.04	3.01	–	–
	Lsg.[5]	471	464	460	–	–	459	–
U^{orig}	K	22 437	24 307	25 371 (490)	25 557 (523)	–	26 872	–
	Rb	22 429	24 092	25 422 (468)	25 509 (467)	–	–	–
	Cs	22 403	24 022	25 378 (434)	25 411 (403)	25 444 (471)	–	–
V	NH_4	205.6	193.3	174.0	–	–	–	142.1[2]
	K	192.6	181.0	163.9	166.5	–	142.5	127.5[2]
	Rb	211.3	195.4	177.1	180.1	–	–	143.4[1]
	Cs	232.7	216.9	196.5	202.1	199.2	–	161.9[1]
ΔE exp (calc)	NH_4	1.94	–	2.20	–	–	–	–
	K		1.94(2.05)	2.07(2.34)	2.19(2.46)	–	2.20(3.14)	–
	Rb		1.92(2.09)	– (2.38)	2.14(2.54)	–	–	–
	Cs		2.00(2.24)	2.18(2.57)	2.32(2.63)	2.03(2.49)	–	–
	Lsg. [57]	2.65	2.68	3.15	–	–	3.95	5.36

(Bezeichnung D) identifizieren, bei denen es sich meist um verzerrte 4^4-Netze handelt. Diese Schichten enthalten die kürzesten Mo−Mo-Abstände i. Zwischen den Schichten (bzw. an deren Rand) sind die *A*-Kationen eingelagert.

Im folgenden werden für alle Strukturtypen zunächst die Bindungsverhältnisse innerhalb der Tetraederanionen beschrieben (Punktsymmetrie, Mo−O/S-Abstände, berechnete Valenzkraftkonstanten). Die Umgebungen der O/S-Liganden sind jeweils in den Abbildungen 1 bis 5a illustriert. Das Gesamtpolyeder der *A*-Kationen um die $[MoO_xS_{4-x}]$-Tetraeder ändert sich in der Reihe der gemischten Oxidosulfidomolybdate in charakteristischer Weise. Bei der Beschreibung der Gesamtstruktur werden sowohl die reinen Anionenschichten D als auch die Bezüge zu den dichtesten Packungen der Tetraeder (Schichten A, B, C) diskutiert (Abb. 1 bis 5c und d). Die Positionen der Kationen in dieser Packung sowie deren Gesamtkoordination durch O/S-Atome sind in den jeweiligen Teilabbildungen 1 bis 5b dargestellt.

Trisulfido-Molybdate (x = 1) mit β-$K_2[SO_4]$-Struktur

Die Trisulfidomolybdate der Alkalimetall-Reihe von Kalium bis Caesium sowie von Ammonium kristallisieren wie die Tetrasulfido-Salze [15 – 19] im orthorhombischen β-$K_2[SO_4]$-Typ (o*P*28, RG *Pnma*). Die Zuordnung zu diesem Strukturtyp war in der Literatur bekannt [12, 13], eine Einkristallstrukturanalyse bisher jedoch lediglich für $Cs_2[MoOS_3]$ [14] beschrieben. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermit-

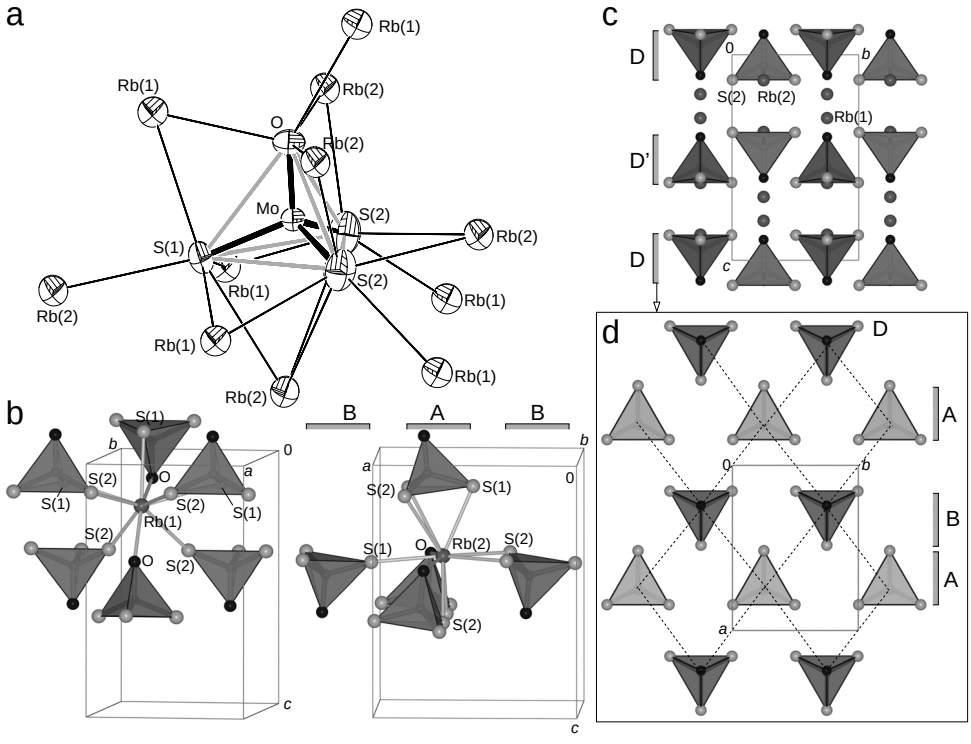

Abb. 1. Kristallstruktur von $Rb_2[MoOS_3]$ (β-$K_2[SO_4]$-Typ). a: $[MoOS_3]^{2-}$-Anionen mit Koordinationssphären der O/S-Liganden in ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, [58]); b: Koordination der Rb-Kationen; c: Elementarzelle in einer Projektion entlang [001]; d: einzelne Schicht D (S: große hellgraue Kugeln; O: kleine schwarze Kugeln; Rb: kleine graue Kugeln; $[MoOS_3]$: transparente Polyeder [59]).

telten Gitterparameter (Tab. 1) sind sämtlich in guter Übereinstimmung sowohl mit den Pulverdiffraktogrammen von Schulze [20] und Weinstock [21] als auch mit den aus Filmaufnahmen erhaltenen Gitterparametern [12, 13] bzw. für die Cs-Verbindung mit den Diffraktometerdaten von 1970 [14].

Die Abbildung 1a zeigt am Beispiel des Rb-Molybdats das $[MoOS_3]^{2-}$-Tetraederanion mit der Koordinationssphäre der O- und S-Liganden in ORTEP-Darstellung. Die Mo−O-Abstände $d^{\mathbf{a}}_{\mathrm{Mo-O}}$ im Anion der Lagesymmetrie *.m.* steigen mit dem Ionenradius des Kations vom K- zum Cs-Salz von 170.9 auf 174.5 pm leicht an (Tab. 3). Die Lage der zugehörigen Mo−O-Streckschwingungsbande ($\nu_1(A_1)$) im Ramanspektrum sowie der Wert der angepassten Valenzkraftkonstante $f_{d(\mathrm{MoO})}$ (s. Tab. 11 sowie [28]) zeigen allerdings keinen Einfluss des *A*-Kations auf die Mo−O-Bindungsstärke. Dagegen ist der Mo−O-Abstand im Anion der Ammonium-Verbindung durch die Wasserstoffbrückenbindungen O–H–N ($d_{\mathrm{O-N}}$ = 296 – 309 pm) mit 181.4 pm deutlich aufgeweitet. Diese Schwächung der Mo−O-Bindung ist auch im Raman-Spektrum unmittelbar sichtbar [50]. Die Mo−S-Bindungslängen $d^{\mathbf{b,c}}_{\mathrm{Mo-S}}$ zu den beiden kristallographisch unabhängigen S-Atomen liegen dagegen in allen vier Verbindungen im engen Bereich zwischen 217.4 und 219.4 pm (Tab. 3), der auch dem der reinen Tetrasulfidomolybdate entspricht [17 – 19].

Die S(1)- und S(2)-Liganden sind mit 1 Mo + 5 *A* verzerrt oktaedrisch koordiniert (CN_S = 6). Die Abstände d_{S-A} (K: 318.8 – 371 pm, Rb: 332.7 – 373.9 pm , Cs: 351.8 – 380.7 pm, Tab. 3) stehen in sehr guter Übereinstimmung mit der Summe der Shannon-Radien von A^+ und S^{2-} von 322, 336 bzw. 351 pm [51]. Die O-Liganden sind zusätzlich zum Mo- von vier *A*-Kationen koordiniert. Während die beiden kürzeren Abstände (295, 305, 318 – 328 pm für *A* = K, Rb, Cs) nur wenig größer sind als die Summe der Ionenradien (278, 292 und 307 pm für *A* = K, Rb, Cs), betragen die beiden längeren *A*-O-Kontakte bereits 360 bis 370 pm (CN_O = 1 + 2 (+2)). Die O-Lage kann kontinuierlich auch von Schwefel-Atomen besetzt wer-

den und ermöglicht so die Phasenbreite des β-K_2-$[SO_4]$-Typs von den Trisulfido- bis zu den Tetrasulfido-Molybdaten und -Wolframaten [28].

Die Umgebung der $[MoOS_3]$-Tetraeder besteht aus insgesamt 11 *A*-Kationen, von denen je drei über den OS- und S_2-Kanten des Tetraeders liegen. Ein *A*(2)-Kation befindet sich über der S_3-Fläche, und alle vier Liganden sind zusätzlich von je einem weiteren Kation koordiniert ($CN_{MoX_4} = 1 + 6 + 4 = 11$).

Die Abbildung 1c zeigt, dass sowohl die *A*- als auch die Mo-Kationen auf Ebenen parallel (010) (bei $y = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$) liegen. Die Anionenschichten D (Abb. 1d) verlaufen dagegen in der (001)-Ebene (bei $z = 0$ und $\frac{1}{2}$) und enthalten die kürzeren Mo–Mo-Abstände (580–620 pm: Bereich ii) zwischen den Tetraedern (gestrichelte Linien in Abb. 1d). In der (100)-Ebene liegen verzerrt hexagonal dichte Tetraeder-Schichten, die gemäß |:AB:| nach dem Motiv der hexagonal dichtesten Kugelpackung gestapelt sind.

Die *A*(2)-Kationen (Abb. 1b) besetzen die Zentren zweier über Flächen verknüpfter Tetraederlücken dieser hexagonal dichten Packung. Die insgesamt fünf Molybdat-Tetraeder sind dabei über eine S_3-Fläche (1 ×), eine S_2-Kante (1 ×) und über eine S-Ecke (3 ×) koordiniert, zwei Sauerstoff-Atome befinden sich in deutlich größerem Abstand ($CN_{A(2)}$ = 8 S (+ 2 O)). Die *A*(1)-Kationen besetzen die Oktaederlücken, sind also von sechs Tetraedern koordiniert. Mit der Verknüpfung durch 2 × S- und 1 × O-Ecke sowie 2 × S_2- und 1 × OS-Kante ergibt sich die Gesamtkoordinationszahl von *A*(1) zu 2 + 7 (für O + S).

Disulfidomolybdate (x = 2)

Die Disulfidomolybdate kristallisieren in drei unterschiedlichen Strukturtypen. Bereits in den Dissertationen von Schulze [20] und Weinstock [21] finden sich Angaben zu einer Dimorphie der Disulfido-Salze, die dort anhand ihrer Pulverdiffraktogramme in α- und β-Form unterschieden sind. Da die Phasenbeziehungen zwischen den verschiedenen Formen der unterschiedlichen *A*-Salze noch nicht abschließend geklärt ist, werden die drei Formen (nur für *A* = Cs sind alle drei bekannt) im folgenden nach kristallchemischen Kriterien (z. B. CN_{MX_4}, Tab. 11) mit I, II und III bezeichnet.

I: $(NH_4)_2[WO_2S_2]$-Strukturtyp

Für alle Alkalimetall-Kationen von K^+ bis Cs^+ und für NH_4^+ konnten die Salze des monoklin *C*-zentrierten $(NH_4)_2[WO_2S_2]$-Typs (*mS*28, RG *C2/c*, Formen I) erhalten werden (Tab. 4 und 5). Im Fall des K- und des Rb-Molybdats zeigt ein Vergleich der Pulverdiffraktogramme, dass es sich dabei um die bei Schulze als β-Formen beschriebenen Salze handelt. Für *A* = Cs war dieser Strukturtyp bislang nicht beschrieben.

Die 2-symmetrischen Orthoanionen sind in Abbildung 2a (für *A* = Rb) dargestellt. Die Mo–O- bzw. Mo–S-Bindungslängen (Tab. 6) liegen in engen Bereichen zwischen 174.3 bis 175.3 bzw. 221.0 bis 221.7 pm, Einflüsse des Radius der Gegenionen sind damit (auch in den Schwingungsspektren) nicht erkennbar. Die Bindungslängen im Ammonium-Salz weichen allerdings – wie auch die Bandenlagen in den Schwingungsspektren und die Valenzkraftkonstanten – auch hier erheblich von denen der Alkalimetall-Salze ab: Der Abstand $d^{\mathbf{b}}_{\mathrm{Mo-S}}$ ist mit 218.6 pm deutlich verkürzt, während $d^{\mathbf{a}}_{\mathrm{Mo-O}}$ mit 175.2 pm zu den längeren der Gruppe gehört. Noch deutlicher werden die Einflüsse des H-Brückensystems aus den Kraftkonstanten: $f_{\mathrm{d(MoS)}}$ zeigt mit 3.29 mdyn/Å eine stärkere und $f_{\mathrm{d(MoO)}}$ mit 5.24 mdyn/Å eine schwächere Bindung als in den reinen Alkalimetall-Salzen an (f_d *ca.* 3.1 bzw. 5.8 mdyn/Å, Tab. 11 sowie [50]).

Die Oxido-Liganden sind verzerrt-tetraedrisch (1+3), die Sulfido-Liganden oktaedrisch (1+5) von jeweils einem Mo(VI)- und 3 bzw. 5 *A*-Kationen koordiniert. Die Umgebung des Orthoanions besteht in der Form I aus insgesamt zehn *A*-Kationen: Die vier OS-Kanten sind einfach überkappt, die S_2-Kante ist doppelt überbrückt. Vervollständigt wird die MoX_4-Umgebung durch die vier terminalen *A*-Kationen der O/S-Liganden ($CN_{MoX_4} = 6 + 4 = 10$).

In der Packung der Kristallstruktur (Abb. 2c) verlaufen in der *b*-*c*-Ebene bei $x = 0$ und $\frac{1}{2}$ Tetraeder-Schichten D, die durch *A*-Schichten separiert sind. Innerhalb dieser Schichten liegen die beiden kurzen Mo–Mo-Abstände des Abstandsbereichs i (Abb. 2d). Die Tetraeder sind so zueinander orientiert, dass sich gefaltete O_2-Leitern mit O–O-Abständen von *ca.* 500 pm (gestrichelte Linien in Abb. 2d) ausbilden. Die Tetraeder-Anionen sind kuboktaedrisch von zwölf weiteren MoX_4-Anionen umgeben. Die nach | :ABC: |-gestapelten Schichten der zugehörigen kubisch-flächenzentrierten Basispackung verlaufen senkrecht [101] (Abb. 2c).

Die *A*-Kationen sind in die Tetraederlücken dieser Packung eingelagert, wobei ein weiteres Tetraeder mit nur einem *A*–S-Kontakt ebenfalls zur Ko-

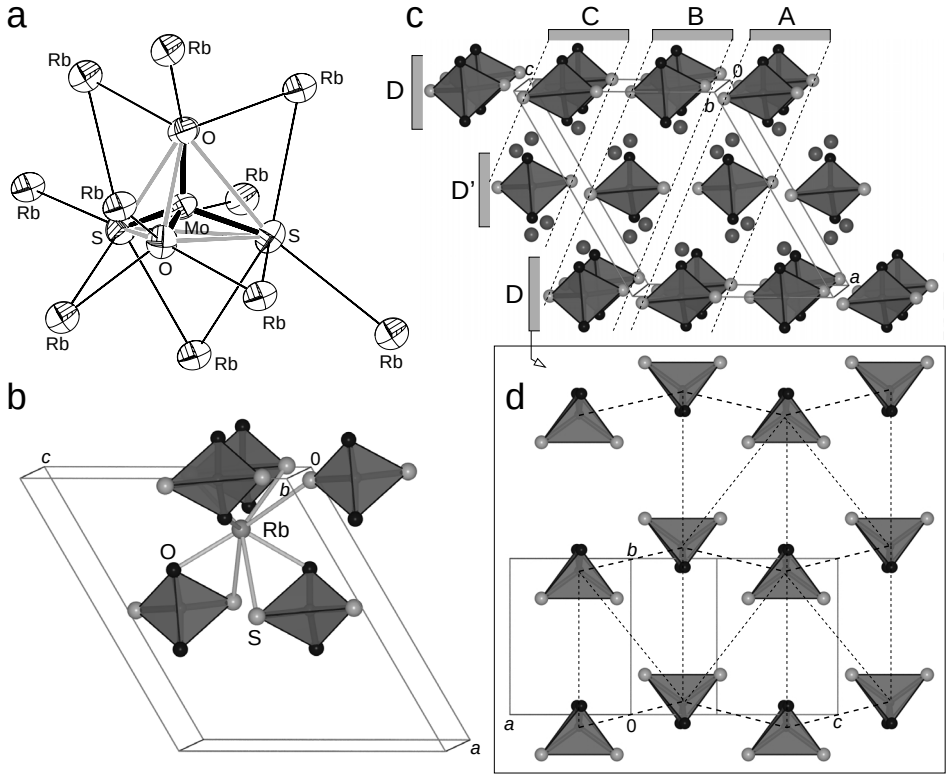

Abb. 2. Kristallstruktur von $Rb_2[MoO_2S_2]$-I ($(NH_4)_2[WO_2S_2]$-Typ). a: $[MoO_2S_2]^{2-}$-Anionen mit Koordinationssphären der O/S-Liganden in ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, [58]); b: Koordination der Rb-Kationen; c: Elementarzelle in perspektivischer Ansicht; d: einzelne Schicht D (S: große hellgraue Kugeln; O: kleine schwarze Kugeln; Rb: kleine graue Kugeln; $[MoO_2S_2]$: transparente Polyeder [59]).

ordinationssphäre zu rechnen ist (Abb. 2b). Insgesamt resultiert eine Koordinationszahl für A^+ von 3 + 5. Die drei *A*–O-Abstände betragen 277–287 (K^+), 288–294 (Rb^+/NH_4^+) bzw. 303–312 pm (Cs^+). Auch die *A*–S-Abstände vergrößern sich erwartungsgemäß mit dem Ionenradius der Gegenionen (Tab. 6).

II: Raumgruppe $P2_1/c$

Die Alkalimetall-Disulfdiomolybdate von K^+ bis Cs^+ kristallisieren bei den Synthesen unmittelbar in einem neuen monoklinen Strukturtyp (*mP*28, RG $P2_1/c$). Diese Formen II haben für alle Kationen ein leicht höheres Molvolumen als die Modifikationen I des $(NH_4)_2[WO_2S_2]$-Typs.

Die $[MoO_2S_2]$-Tetraeder (Abb. 3a für *A* = Rb) liegen hier zwar auf einer allgemeinen Lage, die Abweichungen von der Idealsymmetrie 2*mm* (C_{2v}) sind jedoch wieder gering. Die Abstände $d^{\mathbf{c,d}}_{\mathrm{Mo-S}}$ betragen 219.9 bis 222.0 pm, $d^{\mathbf{a,b}}_{\mathrm{Mo-O}}$ liegt zwischen 172.1 und 175.0 pm (Tab. 9).

Die beiden kristallographisch unterschiedlichen O-Liganden sind wie in der Modifikation I jeweils von 1 Mo + 3 *A* Kationen tetraedrisch koordiniert. S(1) hat wie Schwefel in den Trisulfidomolybdaten eine oktaedrische Koordination (CN_S = 1 + 5), während S(2) insgesamt von sieben Kationen pentagonal-bipyramidal umgeben ist (CN_S = 1 + 6). Die *A*-Umgebung der $[MoO_2S_2]$-Anionen ist auf insgesamt 11 Kationen erhöht: zusätzlich zu den identisch angeordneten 10 Kationen der Form I trägt S(2) ein zweites terminal gebundenes *A*(2)-Kation (CN_{MoX_4} = 6 + 5 = 11).

Die Projektion der Elementarzelle entlang der *b*-Achse (Abb. 3c) zeigt, dass die 4^4-Netze D, die ausschließlich aus den Molybdat-Tetraedern bestehen, senkrecht [201] verlaufen. Diese Schichten (Abb. 3d) enthalten die kürzesten Mo–Mo-Abstände, wobei sich Tetraeder-Paare mit einem Mo–Mo-Abstand von *ca.*

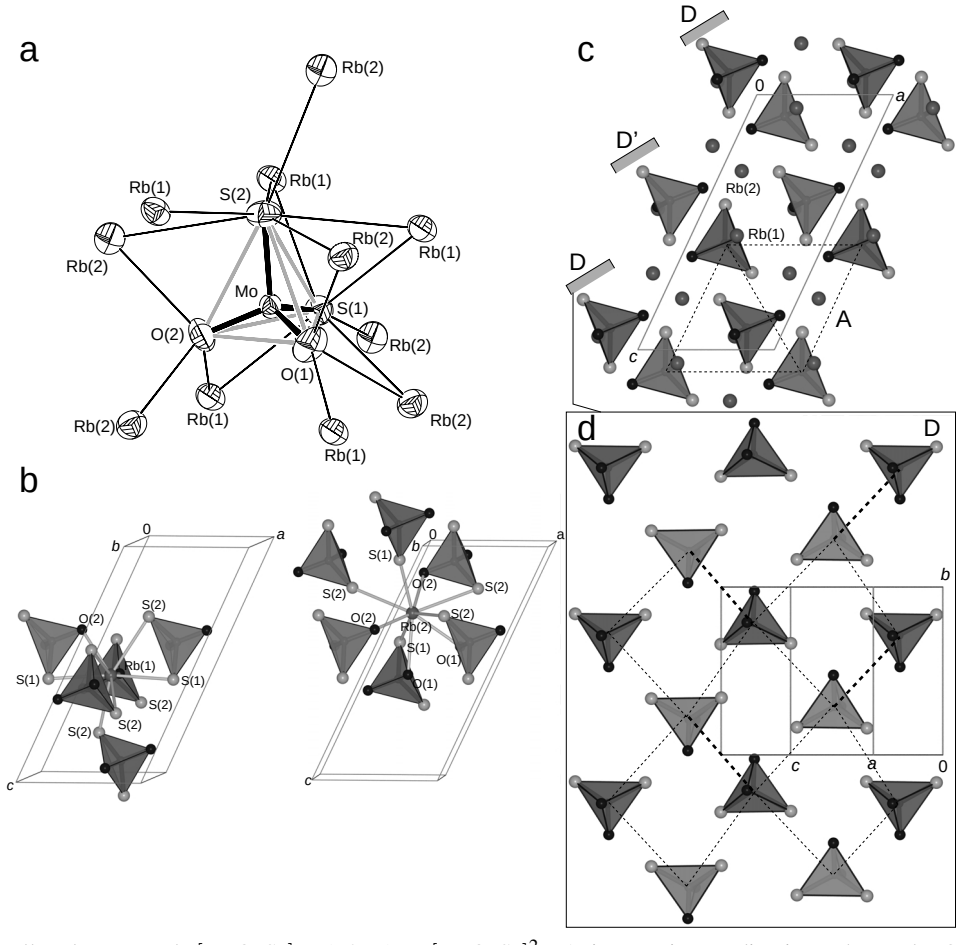

Abb. 3. Kristallstruktur von $Rb_2[MoO_2S_2]$-II ($P2_1/c$). a: $[MoO_2S_2]^{2-}$-Anionen mit Koordinationssphären der O/S-Liganden in ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, [58]); b: Koordination der Rb-Kationen; c: Elementarzelle in Projektion entlang [010]; d: einzelne Schicht D (S: große hellgraue Kugeln; O: kleine schwarze Kugeln; Rb: kleine graue Kugeln; $[MoO_2S_2]$: transparente Polyeder [59]).

500 pm (Bereich i, dicke gestrichelte Linien in Abb. 3d) ausbilden. Zwei der Abstände des Bereichs ii liegen ebenfalls innerhalb dieser Schichten (dünne Linien). Die hexagonal dichteste Anordnung der Tetraeder ist in Abbildung 3c durch gestrichelte Linien angedeutet: die hexagonal dichten Schichten liegen in der *a*-*c*-Ebene der monoklinen Elementarzelle. Die Abweichungen der Gitterparameter vom idealen Achsverhältnis $c{:}a = 2:1$ und vom idealen monoklinen Winkel von 120° sind gering.

Die $A(1)$-Kationen befinden sich auf der gemeinsamen Fläche der Tetraederlücken dieser Anionenpackung (Gesamtkoordinationszahl: $CN_A = 2 + 6 = 8$, Abb. 3b). Die Kationen $A(2)$ sind oktaedrisch von sechs Orthoanionen umgeben, die Gesamtkoordinationszahl beläuft sich damit auf 9 ($CN_A = 4 + 5$). Die mittlere Koordinationszahl von A^+ beträgt in der Modifikation II damit 8.5.

III: Cs-Disulfidomolybdat (Raumgruppe Pbcn)

Ausschließlich für das Cs-Salz, das damit trimorph ist, wird ein weiterer neuer Strukturtyp (orthorhombisch, *oP*28, RG *Pbcn*) beobachtet. Der Vergleich mit den Pulverdiffraktogrammen von Schulze [20] zeigt, dass es sich dabei um die als β-Form bezeichnete Modifikation von $Cs_2[MoO_2S_2]$ handelt.

Die verzerrten $[MoO_2S_2]$-Tetraeder liegen auf der .2.-symmetrischen Wyckoff-Lage 4*c*, ihre weitere Umgebung ist in Abbildung 4a dargestellt. Die Mo–O/S-

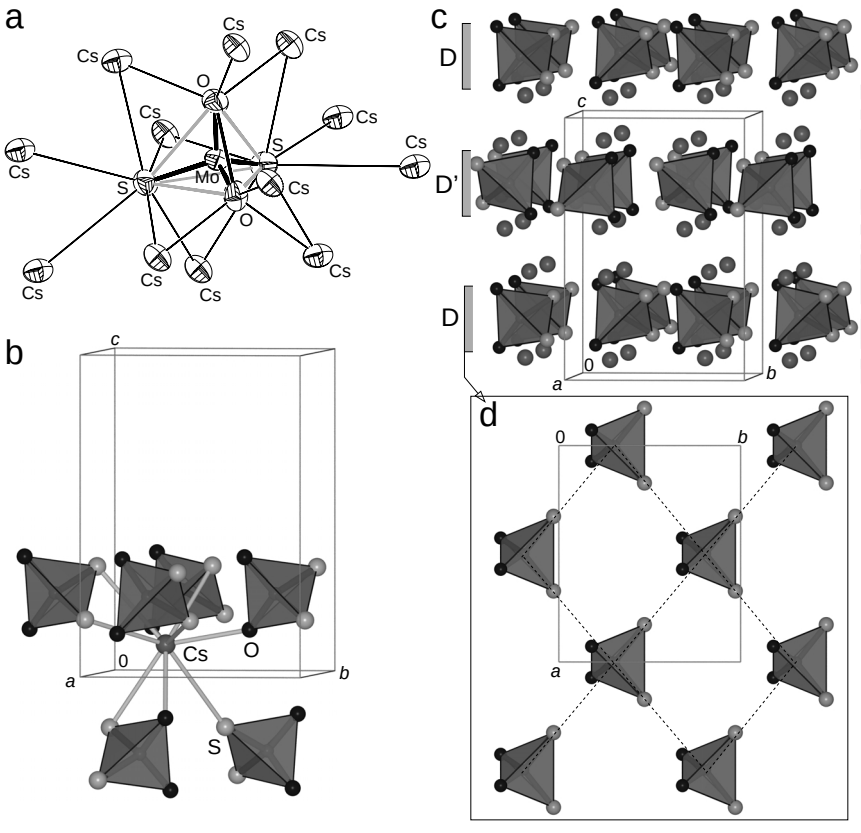

Abb. 4. Kristallstruktur von $Cs_2[MoO_2S_2]$-III (*Pbcn*). a: $[MoO_2S_2]^{2-}$-Anionen mit Koordinationssphären der O/S-Liganden in ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, [58]); b: Koordination der Cs-Kationen; c: Elementarzelle in einer perspektivischen Ansicht; d: einzelne Schicht D (S: große hellgraue Kugeln; O: kleine schwarze Kugeln; Cs: kleine graue Kugeln; $[MoO_2S_2]$: transparente Polyeder [59]).

Abstände innerhalb des Anions gleichen denen der Modifikationen I und II (Tab. 10). Die O-Atome sind wieder verzerrt tetraedrisch von Mo/Cs-Kationen koordiniert. Die Koordinationszahl der S-Liganden ist nun (wie schon für die S(2)-Lage der Form II) auf 7 aufgeweitet. Entsprechend der Tatsache, dass die Form III nur mit dem größten Gegenion Cs^+ erhalten werden konnte, hat $Cs_2[MoO_2S_2]$-III von allen drei Formen die größte Gesamtkoordinationssphäre der Tetraederanionen: Zusätzlich zu den sechs *A*-Kationen über den OS/S_2 (2×) Kanten und den terminalen *A*-Atomen der O-Liganden, sind nun beide S-Liganden durch je zwei terminale Cs-Kationen koordiniert (CN_{MoX_4} = 6 + 6 = 12).

Die 4^4-Schichten D (Abb. 4c), innerhalb derer die kürzesten Mo–Mo-Kontakte von 600 pm (Bereich ii, 4×) liegen, verlaufen in der *a*-*b*-Ebene bei $z = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$. Die orthorhombische Elementarzelle entspricht direkt der kubischen Zelle der f.c.c.-Basisanordnung der Tetraeder (Abb. 4c und d); ihre Verzerrung wird aus den Unterschieden der drei Gitterparameter deutlich (Tab. 7).

Die Koordinationssphäre der *A*-Kationen ist etwas größer als bei den Formen I und II. Sie besteht aus sechs Tetraedern, von denen drei über eine Kante und drei über eine Ecke an A^+ koordiniert sind (CN_A = 3 O + 6 S = 9, Abb. 4b).

Zur Polymorphie der Disulfidomolybdate

Die drei Formen $A_2[MoO_2S_2]$-I/II/III unterscheiden sich kristallchemisch nur sehr wenig: Die mittlere Koordinationszahl der *A*-Kationen erhöht sich von 8 in der Modifikation I über 8.5 (II) bis auf 9 (III). In Übereinstimmung damit bildet lediglich das größte Ion Cs^+ ein Salz der Form III. Mit der Zunahme der *A*-Koordinationszahl ist die Erhöhung der Schwefel-Koordination von 1 + 5 auf 1 + 6 (für Mo + *A*) verbunden. Die Oxido-Liganden bleiben einheitlich tetraedrisch koordiniert. Die deutliche Differenzierung der O- bzw. S-Liganden-Koordination steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass in keiner der Formen eine statistische O/S-Besetzung auftritt und es sich bei allen dreien um eigene Strukturtypen handelt, die bei reinen Oxido- bzw. Sulfido-

Metallaten nicht bekannt sind. Auch die Gesamtkoordination der Molybdat-Tetraeder durch *A*-Kationen variiert in der Reihe I – II – III kontinuierlich von 10 über 11 nach 12. Die O_2-Kante der Disulfido-Anionen ist in keiner der drei Formen, die S_2-Kante dagegen stets doppelt von *A*-Kationen überbrückt; alle OS-Kanten sind einfach überkappt. Die Unterschiede zwischen den drei Modifikationen ergeben sich durch die einfache oder doppelte terminale *A*-Koordination der beiden Sulfido-Liganden. Die Packung der $[MoO_2S_2]^{2-}$-Anionen lässt sich in allen drei Polymorphen als dichteste Kugelpackung (I und III: f.c.c.; II: h.c.p.) beschreiben ($CN_{MoS_2O_2}$ =12). Die Verteilung der zwölf Mo–Mo-Abstände in Abbildung 6 unten zeigt, dass in der orthorhombischen Form III, die nur mit dem größten Gegenion auftritt, keine Mo–Mo-Kontakte im Bereich i kurzer Abstände liegen.

Experimentell lassen sich die drei Modifikationen der Disulfidomolybdate nicht nur anhand der Pulverdiffraktogramme, sondern auch durch ihre charakteristischen Kristallformen (I: Säulen, II: flache Blöcke, III: verzerrte Oktaeder) und Bandenmuster in den Raman-Spektren unterscheiden. Mit zunehmendem Ionenradius des *A*-Gegenions hellt sich zudem die Farbe leicht auf. Diese Beobachtung stimmt mit den UV/Vis-Spektren und den berechneten Bandlücken überein (s. u.).

Bei den Synthesen kristallisieren die Modifikationen II (bzw. III und II für *A* = Cs) der Alkalimetall-Disulfidomolybdate direkt beim Überleiten von H_2S in der Reaktionslösung aus und können somit als kinetische Kristallisationsprodukte aufgefasst werden. Mit Caesium als Gegenion kristallisiert die Form II unter ähnlichen Bedingungen und daher stets in Mischungen mit der leichter zu isolierenden Form III. Eine langsame Kristallisation aus verdünnter Lösung führt dagegen bei den drei Alkalimetallsalzen zur Bildung der Form I. Entsprechend dieser Beobachtung zeigen diese Formen sämtlich *ca.* 2 % kleinere Molvolumina als die Modifikationen II (Tab. 11). NH_4^+ als Gegenkation bewirkt andere Bildungstendenzen: In Ammoniummolybdatlösungen lässt sich die Form I sofort bei der H_2S-Einleitung aus der Reaktionslösung ausfällen, ohne dass je Kristalle der Formen II oder III beobachtet wurden. Die ausschließliche Bildung der Form I mit NH_4^+ als Kation kann auf die offensichtlich günstigen Wasserstoffbrückenstruktur in diesem Strukturtyp zurückgeführt werden [50].

Zur weiteren Untersuchung der thermodynamischen Phasenbeziehungen wurden einfache Gitterenergieberechnungen durchgeführt (Programm GULP [52, 53]). Da sich bereits geringe Änderungen der intramolekularen Abstände im Anion, insbesondere von d_{Mo-O}, gravierend auf den Coulombanteil der Gitterenergie auswirken (Δ_d = 1 pm: *ca.* 80 kJ/mol), wurden zur Abschätzung der reinen Packungseffekte neben den Originaldaten aus den Tabellen 4 bis 8 (Gitterenergien U^{orig} in Tab. 11) alternativ auch Atomkoordinaten verwendet, bei denen die Mo–O- und Mo–S-Distanzen auf 174 bzw. 221 pm fixiert sind (U^{fix} in Tab. 11). Nach beiden Ansätzen zeigt für Kalium die Form II und für Caesium die Form III die jeweils höhere Gitterenergie. Bei allen Salzen folgt der Gang in U^{orig} gemäß (III >) II > I sowohl der Kristallchemie als auch den experimentellen Bildungstendenzen. Ein Vergleich der Ergebnisse der beiden *U*-Skalen macht deutlich, dass die relativ zu I hohen Gitterenergien der Formen II von Kalium und Rubidium auf die größeren Mo- bzw. O-Potentiale, d.h. die in den Modifikationen II etwas kürzeren Mo–O-Abstände zurückzuführen sind. Dieser Intraanionen-Einfluss erklärt die zunächst ungewöhnlich erscheinende Tatsache, dass die weniger dichten Formen II die größeren Gitterenergien aufweisen.

Experimentelle Untersuchungen zur Klärung der thermodynamischen Phasenbeziehungen zwischen den zwei bzw. drei Modifikationen, z. B. mit thermoanalytischen Methoden, sind noch nicht abgeschlosssen. Problematisch ist dabei die starke kinetische Hemmung der Phasenumwandlungen und die z. T. nahe der Raumtemperatur liegenden Umwandlungstemperaturen (Details, auch für die entsprechenden Wolframate, s. [28]).

K-Monosulfidomolybdat (x = 3) mit $K_2[MoO_4]$-Struktur

Ein wasserfreies Monosulfidomolybdat konnte nur mit dem Alkalimetall Kalium erhalten werden. Zusätzlich bildet Kalium ein Sesquihydrat, das thermisch zum wasserfreien Salz dehydratisiert werden kann [25]. Die Monosulfidomolybdate von Rubidium und Caesium kristallisieren ausschließlich als Monohydrate [25]. $K_2[MoO_3S]$ bildet den $K_2[MoO_4]$-Strukturtyp (*mS*28, RG *C2/m* [40]), der je zwei kristallographisch verschiedene K- und O-Positionen enthält.

Die Abweichung der in der Kristallstruktur *m*-symmetrischen $[MoO_3S]^{2-}$-Anionen (Abb. 5a) von

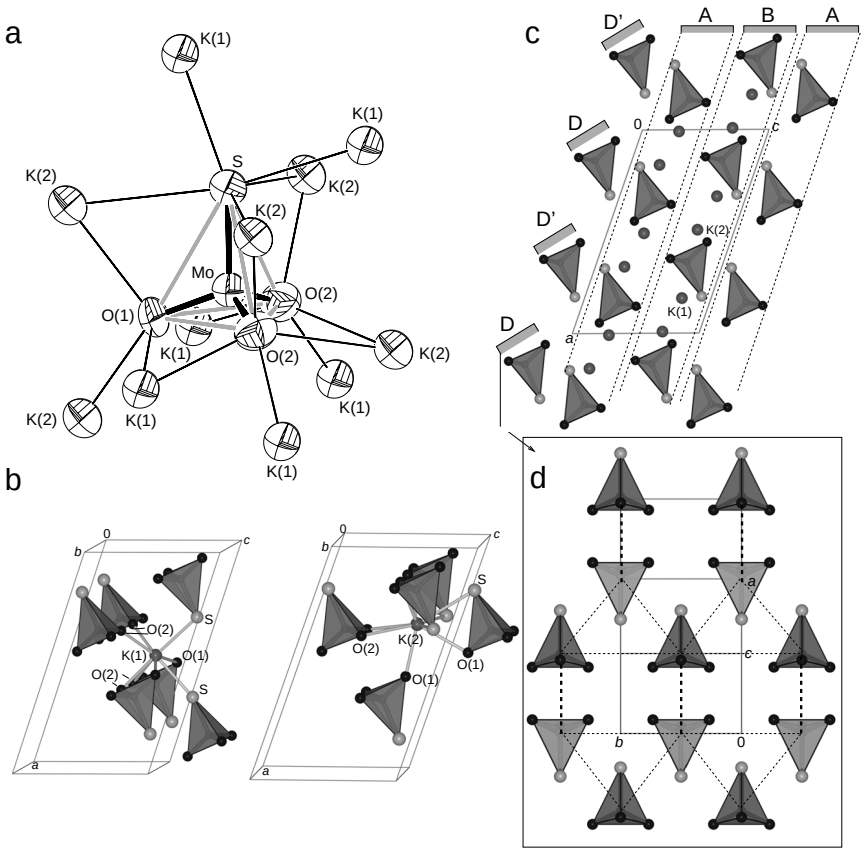

Abb. 5. Kristallstruktur von $K_2[MoO_3S]$ ($K_2[MoO_4]$-Typ). a: $[MoO_3S]^{2-}$-Anionen mit Koordinationssphären der O/S-Liganden in ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, [58]); b: Koordination der K-Kationen; c: Elementarzelle in Projektion entlang [010]; d: Aufsicht auf eine Schicht D (S: große hellgraue Kugeln; O: kleine schwarze Kugeln; K: kleine graue Kugeln; $[MoO_3S]$: transparente Polyeder [59]).

der idealen C_{3v}-Symmetrie ist auch hier minimal: Die Mo–O(1/2)-Bindungslängen betragen 175.1 bzw. 175.5 pm, der Mo–S-Abstand 222.2 pm. Der Sulfido-Ligand ist oktaedrisch von Mo/K-Kationen koordiniert (Abstände s. Tab. 10). Für O(1) liegt wie bei den Disulfido-Salzen eine 1+3-Koordination vor, während die O(2)-Umgebung auf 1 × Mo und 4 × K vergrößert ist. Die insgesamt 11 K-Kationen um das $[MoO_3S]$-Anion sind so angeordnet, dass alle sechs Kanten, d.h. auch die O_2-Kanten, durch ein K-Kation verbrückt sind. Die O-Atome tragen zusätzlich ein, der S-Ligand zwei terminale K^+-Kationen (Abb. 5a).

Die kationenfreien 4^4-Anionen-Schichten D verlaufen senkrecht [102] (Abb. 5c). Sie enthalten kurze Mo–Mo-Abstände von nur 412 pm (dick gestrichelte Linien in Abb. 5d), die dadurch entstehen, dass die O_3-Flächen zweier Tetraeder aufeinander zuweisen. Die hexagonal dichten Tetraeder-Schichten liegen in der *a*-*b*-Ebene (Abb. 5c). Sie sind in $K_2[MoO_3S]$ stark versetzt gegeneinander gestapelt, in $K_2[MoO_4]$ sind sie dagegen annähernd ideal abwechselnd gemäß AB (über Dreieckszwickeln) und AD (über Kanten der Dreiecksmaschen) angeordnet. Damit fällt die Koordinationszahl des MoX_4-Tetraeders von 12 im Monosulfido- auf 11 im reinen Oxido-Salz.

Die K(2)-Kationen befinden sich auf gemeinsamen Flächen der Tetraederlücken der h. c. p.-Packung, ihre Gesamtkoordinationszahl beträgt 9 (6 O + 3 S). K(1) ist ebenfalls von sechs Sauerstoff-Atomen koordiniert; drei S-Atome vervollständigen die Koordinationszahl auf 8 (6 + 2).

Vergleich der gemischten Oxido/Sulfido-Molybdat-Salze

Die charakterisierten Titelverbindungen $A_2[MoO_xS_{4-x}]$ ermöglichen die Untersuchung des Einflusses des O/S-Gehaltes (Variation von x) bzw. der Größe/Ladungsdichte des A^+-Kations auf die Kristallchemie, die chemischen Bindung (im Anion und im Kristall) und die Eigenschaften dieser gemischten Oxidosulfido-Molybdate. Die

entsprechenden NH_4/K/Rb/Cs-Wolframate [28] und Na/K-Vanadate [26, 27] erlauben zusätzlich einen Vergleich mit analogen $3d^0$- bzw. $5d^0$-Systemen.

Bindungsverhältnisse innerhalb der Anionen

Wie an den Farbwechseln der Molybdat-Lösungen erkennbar, beeinflusst das O/S-Verhältnis die chemische Bindung innerhalb der Anionen gravierend. Diese Änderungen mit x werden auch aus den intramolekularen Bindungslängen und (empfindlicher) aus den Bandenlagen der Raman-Spektren der Salze und vor allem der Lösungen deutlich. Für die gemischten Na- und K-Vanadate $A_3[VO_xS_{4-x}]$ konnte experimentell gezeigt werden, dass sowohl die V–O- als auch die V–S-Bindungsstärke mit dem S-Gehalt zunimmt. Diese kontinuierliche Änderung der chemischen Bindung innerhalb des Anions wird durch Bandstrukturrechnungen belegt und ist auf den mit dem S-Gehalt steigenden π-Anteil der V–X-Bindungen zurückzuführen [26, 27]. Für die Mo–S-Bindungen in den Titelverbindungen lässt sich die vergleichbare Tendenz ebenfalls noch zeigen (Tab. 11): $d_{\mathrm{Mo-S}}$ fällt z. B. in der Reihe der K-Salze mit dem O-Gehalt x = 3, 2, 1 gemäß 222.2 > 221.7 – 219.9 > 219.4-217.8 pm (Δd = 4.4 pm); auch die aus Ramanspektren erhaltenen Kraftkonstanten $f_{d(\mathrm{MoS})}$ folgen mit 3.0 < 2.99-3.13 < 3.15-3.22 mdyn/Å diesem Trend. Diese Gänge finden sich auch im Vergleich der $[MoO_2S_2]^{2-}$ und $[MoOS_3]^{2-}$-haltigen Rb- und Cs-Salze, sowie bei den Raman-Bandenlagen der Anionen in Lösung. Die Änderungen sind insgesamt jedoch deutlich weniger ausgeprägt als bei den Vanadaten, bei denen z. B. die V–S-Abstände in den K-Salzen in der o. g. Reihe nach 224.2 > 221.5 > 215.8 pm und damit um insgesamt 8.4 pm fallen. Für die Mo–O-Bindungsstärken kann die bei den Vanadaten beobachtete Tendenz für die Molybdat-Salze nicht nachgewiesen werden. Weder die röntgenographisch ermittelten Bindungslängen noch die Valenzkraftkonstanten lassen einheitliche Verläufe erkennen (Tab. 11). Dagegen zeigen die Raman-Spektren der Anionen in den Lösungen, die durch Auflösen der reinen Salze erhalten wurden, die erwartete Verschiebung der Mo–O-Streckschwingungsbande von x = 1 bis 4 gemäß 857 > 839 > 836 > 826 cm^{-1} (Tab. 11), d.h. eine mit dem S-Gehalt zunehmende Stärke der Mo–O-Bindung.

Der Einfluss der A-Gegenionen auf die intramolekularen Bindungslängen der Anionen in den Salzen ist bei den meisten Strukturtypen gering und uneinheitlich. Lediglich bei den Trisulfidomolybdaten zeigen die Bandenlagen der Ramanspektren und die daraus ermittelten Valenzkraftkonstanten einen Trend zur Abnahme der Mo–S-Bindungsstärke mit steigendem Ionenradius bzw. fallender Ladungsdichte des A-Gegenions. Die Bindungsverhältnisse in den Ammonium-Salzen unterscheiden sich aufgrund des Wasserstoffbrücken-Bindungssystems dagegen von denen der Alkalimetallverbindungen deutlich [50].

Kristallchemie der Salze

Bedingt durch die sehr unterschiedlichen Koordinationszahlen von Sauerstoff und Schwefel (i. A. CN_O = 4 und CN_S = 6) hängt auch der Strukturtyp der Salze unmittelbar von x ab: Für x = 1, 2 und 3 treten jeweils unterschiedliche Strukturty-

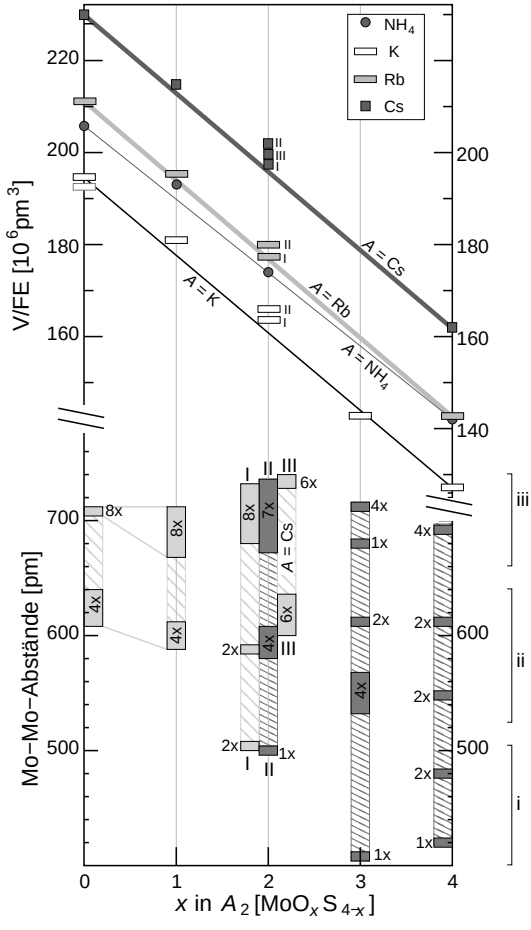

Abb. 6. Volumina/F. E. [$10^6 pm^3$] (oben) und Mo–Mo-Abstände (unten, für A = K) in gemischten Oxido/Sulfidomolybdaten $A_2[MoO_xS_{4-x}]$ als Funktion des Sauerstoffgehalts x, des Alkalimetall/Ammonium-Kations A und der Modifikation (Daten vgl. Tab. 11).

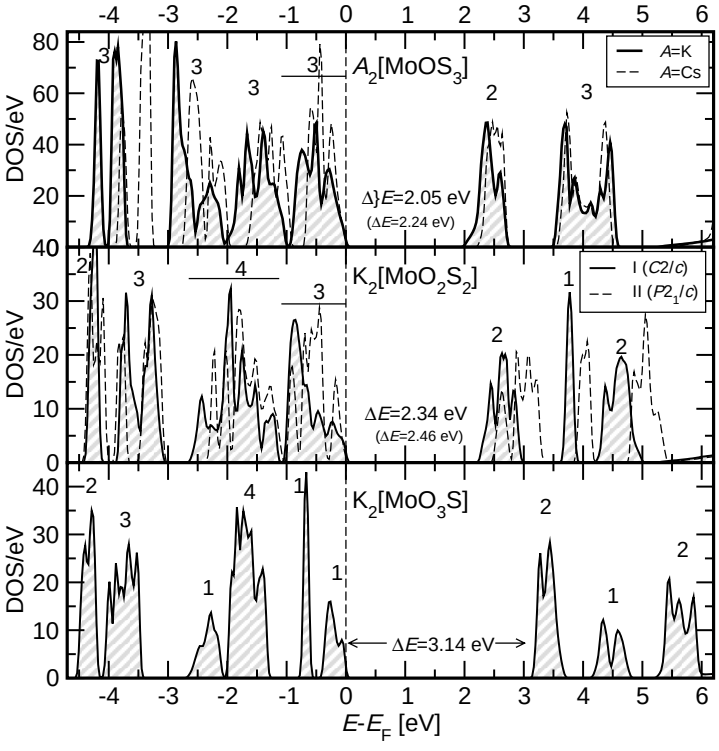

Abb. 7. Berechnete totale Zustandsdichten in $K_2[MoO_3S]$ (oben), den beiden Modifikationen von $K_2[MoO_2S_2]$ (Mitte) sowie in $K_2[MoOS_3]$ (unten) (Energien in eV relativ zur Fermienergie E_F, Zahlen bezeichnen jeweils die Zahl der Bänder/FE, s. a. [26, 27]).

pen auf, die Trioxido- bzw. Trisulfido-Salze 'tolerieren' allerdings noch die Strukturtypen der reinen Tetrachalkogenido-Salze ($K_2[MoO_4]$-Typ für X = O bzw. β-$K_2[SO_4]$-Typ für X = S). Abbildung 6 unten zeigt, dass mit steigendem O-Gehalt x die kürzeren Mo–Mo-Abstände innerhalb der Tetraeder-Packungen kontinuierlich abnehmen. Ebenfalls erwartungsgemäß steigen mit steigendem Sauerstoffgehalt und fallendem A^+-Ionenradius die Coulomb-Anteile der Gitterenergie (Tab. 11).

Die Stabilitäten und Bildungstendenzen der jeweiligen Strukturtypen variieren mit dem Radienverhältnis zwischen Polyanion und Kation bzw. der Polarisierbarkeit der beiden Ionen. Sie sind damit sowohl vom O-Gehalt x, der die Größe und Polarisierbarkeit des Anions bestimmt, als auch von der Größe des Kations A^+ abhängig. Dem HSAB-Konzept und den Packungsprinzipien von Ionenkristallen folgend bilden sich die Tri- (und Tetra)-Sulfidosalze mit den großen/weichen Kationen Rb^+ und Cs^+ einfacher als mit K^+ und NH_4^+. Mit diesen beiden Kationen wiederum lassen sich leichter die Disulfido-Salze herstellen. Ein wasserfreies Monothiomolybdat existiert schließlich nur mit dem kleinen Kation K^+. Die größeren Kationen bilden mit diesem Anion ausschließlich Hydrate, in denen Kristallwassermoleküle die A^+-A^+-Coulombabstossung verringern. In Übereinstimmung mit dieser Kationen-Abstossung sind von den höher geladenen gemischten Vanadaten $[VO_xS_{4-x}]^{3-}$ nur die Na^+- und die bereits nur sehr schwer kristallisierenden K^+-Salze erhältlich. Übereinstimmend bilden die nur einfach negativ geladenen gemischten Rhenate(VII) besonders mit Rb^+, Cs^+ und Tl^+ sehr schwerlösliche Salze [54].

Trotz ihrer strukturellen Vielfalt reihen sich die gemischten Oxidosulfidomolybdate $A_2[MoO_xS_{4-x}]$ bezüglich der Molvolumina (Abb. 6 oben sowie Tab. 11) unmittelbar zwischen die reinen Oxido- [41, 42, 55] und Sulfido-Salze [15 – 19, 56] ein. Die Abweichungen der Volumina von der Vegard'schen Regel sind gering. Es fällt jedoch auf, dass – ähnlich wie bei den gemischten Vanadaten [26, 27] – alle drei Modifikationen der Disulfido-Salze leicht erhöhte Volumina aufweisen. Die damit offensichtlich insgesamt ungünstigere Packung der $[MoO_2S_2]$-Anionen im Kristall ist möglicherweise ein Grund für die ausgeprägte Polymorphie dieser Salze.

Optische Eigenschaften und elektronische Strukturen

Die Variation des Farbeindrucks, der gemessenen und der berechneten optischen Bandlücken mit der Dichte folgt den Erwartungen. Beispielsweise ist in der Alkalimetallreihe K – Rb – Cs für die Disulfido-Salze eine Aufhellung des Gelbtons der Kristalle und eine Blauverschiebung der Absorptionskante in den UV/Vis-Spektren zu beobachten. Die berechneten Bandlücken steigen mit fallender Packungsdichte d.h. abnehmender Wechselwirkung zwischen den Ionen vom K- zum Cs-Salz (Tab. 11 unten). Die Abbildung 7 der berechneten totalen Zustandsdichten ausgewählter Salze zeigt diesen Einfluss für die Trisulfidomolybdate von Kalium und Caesium (experimentelle Bandlücken ΔE^{exp}: K: 1.94 eV, Cs: 2.00 eV). Auch bei den polymorphen Formen der Disulfidomolybdate folgen die Änderungen der Bandlücken den molaren Volumina (Abb. 7 Mitte). Noch deutlicher sind die Änderungen der Bandlücken und des Farbeindrucks natürlich mit dem Sauerstoffgehalt x: Für die Reihe der K-Salze kommt es z. B. zu einer Farbvertiefung von klar ($x = 4$) über blassgelb ($x = 3$, $\Delta E^{\mathrm{exp}} = 2.20$ eV), gelborange ($x = 2$, $\Delta E^{\mathrm{exp}} = 2.07$ eV (Form I) und rotorange ($x = 1$: $\Delta E^{\mathrm{exp}} = 1.94$ eV) nach dunkelrot ($x = 0$). In Lösung erfolgt erwartungsgemäß die analoge Verschiebung der S(p)-Mo*(d)-Metall-Reduktionsbande ν_1 von 3.95 ($x = 3$) auf 2.65 eV ($x = 0$) [57]. Aufgrund der Banddispersionen von *ca.* 0.7 eV im Festkörper (Abb. 7) sind diese HOMO-LUMO-Abstände der Anionen in Lösung etwa um diesen Betrag größer als die optischen Bandlücken der Salze. Die im Vergleich zu den Vanadaten (gelb bis tiefviolett) erhöhten kovalenten Anteile der Mo–X-Bindungen führen zu vergrößerten Orbitalaufspaltungen bzw. Bandlücken und bedingen damit die hellgelben bis rotorangen Farben der Titelverbindungen. Bei den Wolframaten ist dieser Effekt weiter verstärkt, und die Kristalle der gesamten Reihe der Oxidosulfidometallate sind blassgelb bis orangegelb.

Die Ergebnisse weitergehender bindungstheoretischer Arbeiten sowie die Details der hier nur tabellarisch zusammengestellten schwingungsspektroskopischen Untersuchungen werden in Kürze gemeinsam mit den Kristallstrukturen der zumeist isotypen Wolframate vorgestellt [28].

Zusammenfassung und Ausblick

Die Alkalimetall-Salze der gemischten Trisulfido- und Trioxido-Molybdate (letztere ist wasserfrei nur für A = K bekannt) kristallisieren isotyp zu den reinen Tetrachalkogenidomolybdaten. Dagegen sind die Disulfido-Salze sämtlich polymorph, das Cs-Salz bilden sogar drei verschiedene, bis auf den $(NH_4)_2$-$[WO_2S_2]$-Typ (I), neue Strukturtypen. Die einzelnen Formen ließen sich durch die Variation der Kristallisationsbedingungen bis auf eine Ausnahme zwar gezielt und phasenrein darstellen, die Umwandlungen sind jedoch kinetisch so stark gehemmt, dass die thermodynamischen Phasenbeziehungen bislang nicht abschließend geklärt werden konnten. Die kristallchemischen Unterschiede wie z. B. die Koordinationszahl der A-Kationen, sind gering. Sie verlaufen jedoch in der Reihe I – II – III einheitlich. Die berechneten Gitterenergien entsprechen der Bildungstendenz der einzelnen Formen. Die von den Vanadaten bekannte Erhöhung der Mo–(O/S)-Bindungsstärken mit dem Schwefel-Gehalt ist aus den intramolekularen Abständen bzw. Valenzkraftkonstanten sehr viel weniger deutlich erkennbar als bei den gemischten Vanadaten.

Details zur Kristallchemie der gemischten NH_4^+-Molybdate und -Wolframate [50] werden wir ebenso wie die Strukturen der bei den Synthesen gebildeten Hydrogensulfido-Salze $A_2[(Mo/W)S_3O][SH]$ [31] an anderer Stelle berichten. Schwerpunkt weiterer Arbeiten ist die thermoanalytische Untersuchung der Phasenumwandlungen der Disulfidomolybdate, auch im Vergleich mit den analogen Disulfidowolframaten [28]. Die hier für die Molybdate (4d-Metalle) und in [26, 27] für die Vanadate (3d) experimentell beobachteten Einflüsse des S/O-Gehaltes auf die Bindungsverhältnisse innerhalb der Anionen finden sich vergleichbar auch bei den 5d-Systemen der Wolframate [28] und möglicherweise auch bei den Rhenaten. Die gemischten Oxido/Sulfido-Metallate sind damit eine ideale Verbindungsklasse für weitergehende theoretische Untersuchungen der chemische Bindung in einfachen isolierten tetraedrischen Orthoanionen (z. B. mittels molekültheoretischer Rechnungen). Die Kenntis der Kristallstrukturen ihrer Salze erlaubt (z. B. mittels Bandstrukturmethoden) darüber hinaus die Analyse von Einflüssen der Ionenpackung auf die Bindung und die Eigenschaften.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der Chemischen Industrie (A. J. L.) für die großzügige finanzielle Unterstützung.

[1] J. J. Berzelius, *Ann. Phys.* **1826**, *83(7)*, 261.
[2] G. Krüss, *Liebigs Ann. Chem.* **1884**, *225*, 1.
[3] A. Müller, E. Diemann, C. K. Jorgensen, *Struct. Bonding* **1973**, *20*, 23.
[4] P. J. Aymoninio, A. C. Ranade, A. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *371*, 295.
[5] M. J. F. Leroy, M. Burgard, A. Müller, *Bull. Soc. Chim. France* **1971**, *4*, 1183.
[6] A. Müller, G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *346*, 71.
[7] A. Müller, N. Mohan, H. Dornfeld, C. Tellez, *Spectrochim. Acta* **1978**, *34A*, 561.
[8] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 957; *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* **1981**, *20*, 934.
[9] J.-C. Bernard, G. Tridot, *Soc. Chim.* **1961**, *5*, 810.
[10] J. W. McDonald, G. D. Friesen, L. D. Rosenhein, W. E. Newton, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *72*, 205.
[11] M. A. Harmer, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2881.
[12] A. Müller, E. Diemann, U. Heidborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *371*, 136.
[13] A. Müller, H. Schulze, W. Sievert, N. Weinstock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *403*, 310.
[14] B. Krebs, A. Müller, E. Kindler, *Z. Naturforsch.* **1970**, *25b*, 222.
[15] J. Lapasset, N. Chezau, P. Belougne, *Acta Crystallogr.* **1976**, *B32*, 3087.
[16] B. Hill, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Crystallogr.* **2010**, *E66*, i13.
[17] E. Emirdag, J. A. Ibers, *Z. Kristallogr. – NCS* **2001**, *216*, 484.
[18] J. Ellermeier, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **1999**, *C55*, 1748.
[19] C. C. Raymond, P. K. Dorhout, S. M. Miller, *Z. Kristallogr. NCS* **1995**, *210*, 775.
[20] H. Schulze, Dissertation, Universität Dortmund, **1972**.
[21] N. Weinstock, Dissertation, Universität Dortmund, **1973**.
[22] A. Müller, E. Diemann, E. J. Baran, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *375*, 87.
[23] F. W. Kutzler, R. A. Scott, J. M. Berg, K. O. Hodgson, S. Doniach, S. P. Cramer, C. H. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6083.
[24] A. Müller, H. Dornfeld, H. Schulze, R. C. Sharma, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *468*, 193.
[25] A. J. Lehner, M. Braitsch, C. Röhr, *Z. Kristallogr.* DOI 10.1524/ZKRI2012.1495.
[26] S. Schnabel, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 479.
[27] S. Schnabel, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 819.
[28] A. J. Lehner, M. Braitsch, C. Röhr (in Vorbereitung).
[29] A. J. Lehner, M. Braitsch, C. Röhr, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2011**, *31*, 89.
[30] A. J. Lehner, K. Kraut, C. Röhr, *Acta Crystallogr.* **2010**, *A66*, S186.
[31] A. J. Lehner, M. Braitsch, C. Röhr (in Vorbereitung).
[32] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
[33] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
[34] L. M. Gelato, E. Parthé, STRUCTURE TIDY, A Computer Program to Standardize Structure Data. University of Geneva, Geneva (Switzerland) **1986**; L. M. Gelato, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 139.
[35] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, (Fax: +49-7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe, http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/depot_anforderung.html unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-423982 ($Cs_2[MoO_2S_2]$-I), CSD-423983 ($Cs_2[MoO_2S_2]$-II), CSD-423984 ($Cs_2[MoO_2S_2]$-III), CSD-423985 ($Cs_2[MoOS_3]$), CSD-423986 ($K_2[MoO_2S_2]$-I), CSD-423987 ($K_2[MoO_2S_2]$-II), CSD-423988 ($K_2[MoOS_3]$), CSD-423989 ($K_2[MoO_3S]$), CSD-423990 ($(NH_4)_2[MoO_2S_2]$), CSD-423991 ($(NH_4)_2[MoOS_3]$), CSD-423992 ($Rb_2[MoO_2S_2]$-I), CSD-423993 ($Rb_2[MoO_2S_2]$-II) und CSD-423994 ($Rb_2[MoOS_3]$) erhalten werden.
[36] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, Program LAZY-PULVERIX, University of Geneva, Geneva (Switzerland) **1976**.
[37] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, *10*, 73.
[38] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures. University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
[39] M. Dittmann, E. Schweda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 2033.
[40] B. M. Gatehouse, P. Leverett, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 849.
[41] F. X. N. M. Kools, A. S. Koster, G. D. Rieck, *Acta Crystallogr.* **1970**, *B26*, 1974.
[42] A. A. Guarnieri, A. M. Moreira, C. B. Pinheiro, N. L. Speziali, *Phys. B* **2003**, *334*, 303.

[43] A. Müller, E. Diemann, U. Heidborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *371*, 136.
[44] F. Gonzalez-Vilchez, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1416.
[45] K. H. Schmidt, A. Müller, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *14*, 115.
[46] E. Dowty, *Phys. Chem. Miner.* **1987**, *14*, 67.
[47] E. Dowty, VIBRATZ V2.2. Shape Software, **2009**.
[48] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 13164.
[49] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave and Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties. Vienna University of Technology, Vienna (Austria) **2006**.
[50] A. J. Lehner, C. Röhr (in Vorbereitung).
[51] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
[52] J. D. Gale, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *1*, 629.
[53] J. D. Gale, A. L. Rohl, *Molecular Simulations* **2003**, *29*, 291.
[54] B. Krebs, E. Kindler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *368*, 293.
[55] M. Inagaki, Y. Nishikawa, M. Sakai, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2(3)*, 323.
[56] H. Schäfer, G. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1964**, *19b*, 76.
[57] B. E. Erickson, G. R. Helz, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64*, 1149.
[58] C. K. Johnson, M. N. Burnett, ORTEP-III, Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Rep. ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN (USA), **1996**.
[59] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 188.
[60] X-SHAPE (version 1.03) Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany) **2005**.