

## Gemischte Thiooxomolybdate $A_2[\text{MoS}_x\text{O}_{4-x}]$

Lehner, A.; Kraut, K.; Röhr, C.

Universität Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Albertstr. 21, 79104 Freiburg, D

Gemischte Thiooxoorthomolybdate(VI)  $[\text{MoS}_x\text{O}_{4-x}]^{2-}$  wurden erstmals im 19. Jahrhundert dargestellt [1]. Diese Verbindungen wurden spektroskopisch intensiv untersucht [2], während kaum detaillierte Studien der Kristallstrukturen vorliegen [3]. Einfache Salze der Thiooxomolybdat-Anionen sind lediglich für die Alkalimetallkationen und  $\text{NH}_4^+$  bekannt. Wir präsentieren nun die erste eingehende und systematische Untersuchung der Kristallstrukturen und Eigenschaften dieser Verbindungen durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie, Ramanspektroskopie und theoretische Bandstrukturrechnungen. Damit wird ein ebenso umfassender Ansatz verfolgt wie bei der Untersuchung der  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Thiooxovanadate, die in unserer Gruppe durchgeführt wurde [4].

Beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas in alkalische Lösungen von Oxomolybdaten entstehen farbige Thiooxomolybdatlösungen, aus denen die Salze  $A_2\text{MoS}_x\text{O}_{4-x}$  ( $A = \text{NH}_4$ :  $x = 2,3$ ;  $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ :  $x = 1,2,3$ ) phasenrein und einkristallin erhalten werden konnten. Die Verbindungen weisen mehr polymorphe Formen auf als bisher erwartet wurde. Zusätzlich zu drei bekannten  $A_2\text{BX}_4$ -Typen wurden drei neue Strukturtypen gefunden. Die Monothiomolybdate von  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$  wurden als Monohydrate erhalten, alle anderen Salze wasserfrei. Während alle Verbindungen mit  $[\text{MoS}_2\text{O}_2]^{2-}$ -Anionen isotype monokline Strukturen ( $(\text{NH}_4)_2[\text{WS}_2\text{O}_2]$ -Typ,  $C2/c$ , z.B.  $\text{K}_2[\text{MoS}_2\text{O}_2]$ :  $a = 1122.98(2)$ ,  $b = 707.41(10)$ ,  $c = 970.50(2)$  pm,  $\beta = 121.73(10)^\circ$ ) bilden, sind die  $\text{K}^+$ -,  $\text{Rb}^+$ - und  $\text{Cs}^+$ -Salze dimorph und kristallisieren zusätzlich in den bisher unbekanntenen Strukturtypen ( $P2_1/c$  bzw.  $Pbcn$ ). Alle vier Trithiomolybdate kristallisieren im orthorhombischen  $\beta$ - $\text{K}_2[\text{SO}_4]$ -Typ ( $Pnma$ ), der auch von den Tetrathiomolybdaten gebildet wird. Für die  $\text{Cs}^+$ -Salze konnte eine Phasenbreite ausgehend von  $\text{Cs}_2[\text{MoS}_3\text{O}]$  ( $a = 977.7(5)$ ,  $b = 722.7(5)$ ,  $c = 1218.0(8)$  pm) bis zu  $\text{Cs}_2[\text{MoS}_{3.3}\text{O}_{0.7}]$  ( $a = 989.6(10)$ ,  $b = 723.0(7)$ ,  $c = 1248.9(2)$  pm) beobachtet werden.

Die Kristallstrukturen werden durch Packungs- und Koordinationsbetrachtungen analysiert. In allen Strukturen sind die  $[\text{MoS}_x\text{O}_{4-x}]^{2-}$ -Anionen so gepackt, dass die Oxo-Liganden vier- bis fünffach durch Kationen koordiniert sind, während die Thio-Liganden Koordinationszahlen von 6 bis 7 aufweisen. Eine Ausnahme hiervon bilden die Monothiomolybdat-Hydrate von  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$ .

Die Untersuchung der Bindungssituation und der chemischen Struktur wird durch die theoretische Analyse der schwingungsspektroskopischen Messungen und durch FP-LAPW-Bandstrukturrechnungen ergänzt.

Literatur:

[1] G. Krüss, *Liebigs Ann. Chem.* **225**, 1 (1884). [2] K. H. Schmidt, A. Müller, *Coord. Chem. Rev.* **14**, 115 (1974). [3] A. Müller, W. Sievert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **403**, 251 (1974). [4] S. Schnabel, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **60b**, 479 (2005); S. Schnabel, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **63b**, 819 (2008).