

Kristallstruktur von Cs_2MoOS_3

B. KREBS, A. MÜLLER und E. KINDLER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen
(Z. Naturforsch. 25 b, 222 [1970]; eingegangen am 4. Dezember 1969)

Wir haben uns in letzter Zeit mit präparativen, schwingungs- und elektronenspektroskopischen Untersuchungen an Trithiomolybdaten beschäftigt¹⁻⁴. Trithiomolybdate wurden erstmals in reiner Form von uns dargestellt. In der vorliegenden Arbeit soll über die Kristallstruktur von Cs_2MoOS_3 , das in sehr reiner Form nach verschiedenen Methoden erhalten werden kann (vgl. l. c.³), berichtet werden.

Cäsiumtrithiomolybdat¹ kristallisiert orthorhombisch mit den verfeinerten Gitterkonstanten $a = 9,771 \pm 0,006$, $b = 7,242 \pm 0,005$, $c = 12,223 \pm 0,008$ Å, mit $Z = 4$ Formeleinheiten, $d_{\text{pykn.}} = 3,66 \pm 0,02$ g/cm³, $d_x = 3,640$ g/cm³ in der Raumgruppe $D_{2h}^{16} - \text{Pnma}$ (systematische Auslöschungen: OkI nur mit $k+l=2n$, $kh0$ nur mit $h=2n$ beobachtet). Wie die Strukturbestimmung ergab, gehört die Substanz in Analogie zu anderen Thio- und Selenosalzen des Molybdäns und Wolframs dem $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Strukturtyp an⁵.

An einem prismenförmigen Cs_2MoOS_3 -Einkristall wurden zur Ermittlung der Struktur ca. 1100 unabhängige Reflexe ($\sin \theta/\lambda < 0,65$ Å⁻¹) mit Hilfe eines Hilger-Watts-Vierkreisdiffraktometers gemessen (Mo- K_α -Strahlung). Die Anordnung der Cs- und Mo-Atome wurde der dreidimensionalen Patterson-Synthese entnommen, die Lage der Chalkogenatome ergab sich aus Differenz-Fourier-Synthesen. Nach der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung mit gewichteten Strukturamplituden und isotropen Temperaturfaktoren resultierte ein R_1 -Faktor von 6,5 Prozent. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet ($\mu R < 0,6$). Die erhaltenen Parameter der Atome mit Standardabweichungen sind in Tab. 1 angegeben. Die isolier-

	Punkt- lage	x	y	z	
Cs(1)	4 c	,1693(1)	,25	,3736(1)	2,96(3)
Cs(2)	4 c	-,0438(1)	,25	,8097(1)	2,74(3)
Mo	4 c	,2438(1)	,25	,0499(1)	2,06(3)
S(1)	8 d	,3422(5)	,0057(7)	,1179(3)	2,88(6)
S(2)	4 c	,0283(6)	,25	,0951(4)	2,76(8)
O	4 c	,2562(10)	,25	-,0958(8)	4,73(30)

Tab. 1. Cs_2MoOS_3 : Atomkoordinaten und Temperaturparameter.

- A. MÜLLER, E. DIEMANN, B. KREBS u. M. J. F. LEROY, Angew. Chem. **80**, 846 [1968]; Angew. Chem. Intern. Ed. **7**, 817 [1968].
- A. MÜLLER u. E. DIEMANN, Z. Naturforsch. **23 b**, 1607 [1968].
- A. MÜLLER, E. DIEMANN u. U. HEIDBORN, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- E. DIEMANN u. A. MÜLLER, Spectrochim. Acta [London], im Druck.
- K. SASVARI, Acta crystallogr. [Copenhagen] **16**, 719 [1963]. — H. SCHÄFER, G. SCHÄFER u. A. WEISS, Z. Naturforsch. **19 b**, 76 [1964]. — A. MÜLLER, B. KREBS u. H. H. BEYER, Z. Naturforsch. **23 b**, 1537 [1968]; vgl. hierzu auch A. MÜLLER, E. DIEMANN u. U. HEIDBORN, Z. anorg. allg. Chem., im Druck. (In der zuletzt genannten Arbeit wird die Struk-

tur (MoOS_3)²⁻-Tetraeder in der Struktur haben folgende Dimensionen: Mo—S-Bindungslängen 2,179(5), 2,179(5), 2,176(5) Å; Mo—O-Bindungslänge 1,785(10) Å; Bindungswinkel S(1)—Mo—S(2) 109,3° (2×), S(1)—Mo—S(1) 108,6°, S(1)—Mo—O 110,5° (2×), S(2)—Mo—O 108,6°. Die Abweichungen von den idealen Tetraederwinkeln sind praktisch nicht signifikant. Nicht gebundene S—S-Abstände innerhalb der Tetraeder: 3,540 und 3,592 Å, entsprechende S—O-Abstände 3,224 und 3,265 Å. Die Cäsiumionen sind von 8 S-Atomen in Abständen von 3,516 bis 3,969 Å [Cs(1)] bzw. von 7 S-Atomen zwischen 3,566 und 3,808 Å + 2 O-Atomen in einer Entfernung von 3,150 und 3,264 Å [Cs(2)] umgeben.

In Tab. 2 sind die Bindungsparameter der Ionen MoO_4^{2-} , MoS_4^{2-} und MoOS_3^{2-} einander gegenübergestellt. Als wesentlicher Befund ergibt sich, daß ebenso wie die Valenzkraftkonstanten und Bindungsgrade auch die Bindungsabstände entsprechender Bindungen in allen drei Ionen innerhalb der Fehlerbreite der

	f_{MoO}	f_{MoS}	N_{MoO}	N_{MoS}	$r_{\text{MoO}}/r_{\text{MoS}}$	Lit.
MoO_4^{2-}	5,85	—	1,8	—	1,77	3, 6
MoS_4^{2-}	—	3,18	—	1,6	2,17	3, 5
MoOS_3^{2-}	5,89	3,10	1,8	1,6	1,78/2,18	1, 3

diese Arb.

Tab. 2. Valenzkraftkonstanten (mdyn/Å), Bindungsgrade nach Siebert und Bindungsabstände [Å].

Werte gleich sind. Bei Berücksichtigung der bekannten schwingungs-spektroskopischen Daten ist mit Sicherheit anzunehmen, daß sich dieses für MoOS_3^{2-} gefundene Prinzip der Übertragbarkeit der Bindungsabstände bei konstantem Zentralatom auch für andere gemischte Oxo-, Thio- und Selenoanionen der Übergangsmetalle verallgemeinern läßt^{7, 8}.

Aus den hohen berechneten f - und N -Werten folgt, daß mesomerer π -Bindungsausgleich über alle Bindungen vorliegt (vgl. auch l. c.³). Im MoOS_3^{2-} sind im wesentlichen die π -bindenden MO's 2e, 3a₁, 3e und 4e für die starke Bindungen verantwortlich, während 1a₂(π) nicht bindend ist⁴. In den Ionen mit T_d-Symmetrie sind 1e und 2t₂ bindend, 1t₁(π) nicht bindend⁹.

Wir danken Herrn Professor Dr. O. GLEMSER sehr für Unterstützung und Herrn Dipl.-Chem. E. DIEMANN für seine Hilfe. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Hilfe.

turchemie aller bekannten Chalkogenomolybdate und -wolframate diskutiert.)

- S. C. ABRAHAMS, J. L. BERNSTEIN u. P. B. JAMIESON, J. chem. Physics **48**, 2619 [1968].
- A. MÜLLER u. E. DIEMANN, Chem. Ber. **102**, 945, 2044, 2603, 3277 [1969]. — A. MÜLLER, E. DIEMANN u. E. J. BARAN, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; A. MÜLLER, E. DIEMANN u. H. SCHULZE, ebd., im Druck.
- Ähnliches ergibt sich experimentell für das Paar ReO_4^- — ReO_3 : B. KREBS u. E. KINDLER, Z. anorg. allg. Chem. **368**, 293 [1969].
- A. MÜLLER, W. RITTNER u. G. NAGARAJAN, Z. physik. Chem. N.F. **54**, 229 [1967].