

Kristallstrukturen der Alkalimetall-Thiosulfate $A_2S_2O_3 \cdot nH_2O$ ($A/n = K/0, K/1/3, Rb/1$)

Crystal Structures of the Alkali Thiosulfates $A_2S_2O_3 \cdot nH_2O$ ($A/n = K/0, K/1/3, Rb/1$)

Anna J. Lehner, Lisa V. Schindler und Caroline Röhr

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

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

Z. Naturforsch. **2013**, *68b*, 323–337 / DOI: 10.5560/ZNB.2013-3089

Received March 18, 2013

The potassium and rubidium thiosulfates (hydrates) considered in this work were originally obtained as by-products during several syntheses of mixed sulfido/oxido metallates. The interesting complexity of their structural chemistry has motivated us to investigate them in detail. The crystal structures of all title compounds have been determined using single-crystal X-ray data. The structure of the anhydrous potassium thiosulfate $K_2S_2O_3$ (monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 1010.15(14)$, $b = 910.65(12)$, $c = 1329.4(2)$ pm, $\beta = 111.984(11)^\circ$, $Z = 8$, $R1 = 0.0665$) exhibits two crystallographically different thiosulfate anions, overall coordinated by 9/10 potassium cations. Their packing in the structure leads to a complex structure with a pseudo orthorhombic unit cell. The structure of the anhydrous salt is discussed in comparison with the known even more complicated 1/3 hydrate $K_2S_2O_3 \cdot 1/3 H_2O$ (monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 938.27(6)$, $b = 602.83(4)$, $c = 3096.0(2)$ pm, $\beta = 98.415(6)^\circ$, $Z = 12$, $R1 = 0.0327$). Under the chosen experimental conditions, rubidium forms the monohydrate $Rb_2S_2O_3 \cdot H_2O$, which also crystallizes with a new, in this case less complex structure (monoclinic, space group $C2/m$, $a = 1061.4(1)$, $b = 567.92(4)$, $c = 1096.4(1)$ pm, $\beta = 97.40(1)^\circ$, $Z = 4$, $R1 = 0.0734$). Its thiosulfate ions form double layers of equally oriented tetrahedral units. The bond lengths and angles of the thiosulfate ions in all title compounds and in the sodium salts used for comparison vary only very slightly ($d_{S-S} = 199.8-203.0$ pm, $d_{S-O} = 144.8-147.4$ pm), and the deviation from the ideal C_{3v} symmetry is very small, despite their complex packing. The overall coordination number of the thiosulfate ions by the alkali cations (and water molecules) increases systematically with the ionic radius of the counter cations and the amount of water molecules. For all known alkali thiosulfates, both the conventional and the calculated effective coordination numbers (ECoN) of the alkali cations as well as the partial molar volumes of the cations and the water molecules are compared and discussed.

Key words: Thiosulfate, Hydrates, Potassium, Rubidium, Crystal Structure

Einleitung

Die Strukturbestimmung der monoklinen Raumtemperaturform (α -Form) des wasserfreien *Natriumthiosulfats* $Na_2S_2O_3$ gelang Csordás bereits im Jahr 1960 [1]. Diese wurde später durch Neubestimmungen bei 120 K und mittels Neutronenbeugung bestätigt [2]. Die temperaturabhängige Polymorphie von $Na_2S_2O_3$ wurde von Benda und Benda [3] im Jahr 1979 untersucht: Die monokline Raumtemperaturphase geht bei Temperaturerhöhung zunächst in eine trigonale β -Form über, die sich schließlich zwischen 661 und 713 K in eine kubisch-innenzentrierte

Struktur (γ -Form) mit vollständig fehlgeordneten Thiosulfat-Ionen umwandelt. In dieser Arbeit wird neben der monoklinen α -Form auch die als metastabil bezeichnete, bis 428 K stabile α' -Form mit einer komplexen orthorhombischen Struktur beschrieben. Für Natrium als Gegenkation ist die Kristallstruktur einer wasserhaltigen Verbindung, nämlich des kommerziell erhältlichen Pentahydrats $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ebenfalls schon sehr lange bekannt [4]. Kürzlich konnte zudem ein weiteres Hydrat, $Na_2S_2O_3 \cdot 1\frac{1}{4}H_2O$, erhalten und vollständig strukturell charakterisiert werden [5]. Eine wasserfreie Form von *Kaliumthiosulfat* ist bislang nach unserer Kenntnis nicht beschrieben.

Die komplexe monokline Struktur des Drittelhydrats $K_2S_2O_3 \cdot \frac{1}{3}H_2O$ wurde dagegen ebenfalls von Csordás bereits im Jahr 1958 erstmals erwähnt [6] und von ihm 1969 aus Filmdaten auch vollständig bestimmt [7]. Chan *et al.* bestätigten und verfeinerten diese kristallographischen Daten im Zug ihrer Untersuchungen zu Münzmetall-Thiosulfaten [5]. Von Rubidium und Caesium sind bisher weder die reinen Thiosulfate noch Thiosulfat-Hydrate beschrieben.

Wir berichten im folgenden über die neuen Kristallstrukturen des wasserfreien Kaliumthiosulfats $K_2S_2O_3$ und des Rubidiumthiosulfat-Monohydrats $Rb_2S_2O_3 \cdot H_2O$ und vergleichen sie mit der bisher nicht kristallchemisch analysierten komplexen Struktur des Kalium-Drittelhydrats $K_2S_2O_3 \cdot \frac{1}{3}H_2O$ und mit den o. g. Natrium-Thiosulfaten.

Experimenteller Teil

Synthesen

Die Thiosulfate von Kalium und Rubidium wurden jeweils als Nebenprodukte bei der Darstellung von Alkalimetall-(Oxido)sulfidomolybdaten, -wolframaten und -antimonaten erhalten [8–10]. Bei diesen Synthesen kristallisierten die Thiosulfate in einigen Reaktionsansätzen, bei denen wässrige, alkalische Alkalimetall-Oxidometall-Lösungen mit H_2S -Gas behandelt wurden (Synthsevorschriften s. [8–10]). Aus den gelben Kalium- bzw. Rubidium-haltigen Reaktionslösungen kristallisierten nach einigen Tagen bei 4 °C farblose bis schwach gelbliche Kristallnadeln von $K_2S_2O_3 \cdot \frac{1}{3}H_2O$ und $Rb_2S_2O_3 \cdot H_2O$. Die Kristalle des wasserfreien Salzes $K_2S_2O_3$ wurden ebenfalls als Nadeln aus einem wässrigen Reaktionsansatz aus KOH, Sb_2O_3 und elementarem Schwefel erhalten. Sie waren jeweils ganz leicht gelblich, während die Salz-Hydrate farblos waren. Das wasserfreie Kalium-Thiosulfat ist hydrolyseempfindlich und auch unter mit Natriumdrähten getrocknetem Paraffinöl nur einige Tage haltbar. Die Salz-Hydrate sind dagegen an Luft deutlich stabiler.

Kristallstrukturbestimmungen

Die Bestimmung der Kristallstrukturen der drei Titelverbindungen erfolgte an Kristallen von ca. 0.1 bis 0.3 mm Kantenlänge, die auf Glasfäden fixiert bzw. unter getrocknetem Paraffinöl in Kapillaren eingeschlossen waren, auf einem Diffraktometer mit Image-Plate-Detektor (Stoe IPDS-II) bei Raumtemperatur.

Die Beugungsmuster der klaren nadeligen Kristalle des wasserfreien Thiosulfats $K_2S_2O_3$ liessen sich zunächst mit einem orthorhombisch *C*-zentrierten Gitter indizieren

($a = 1010.4$, $b = 2469.5$; $c = 909.4$ pm). Die Intensitätsstatistik zeigte jedoch mit einem internen *R*-Wert von ca. 30% bereits die niedrigere Symmetrie an. Die Lösung der Struktur gelang mit Direkten Methoden (Programm SHELXS-97 [11]) daher zunächst nur in der Raumgruppe $C\bar{1}$. Eine Symmetrieanalyse (Programm MISSYM [12]) führte zur Transformation des Modells in die korrekte Raumgruppe $P2_1/c$, die entsprechenden Auslöschungsbedingungen (Reflexe $h0l$ nur vorhanden für $l = 2n$ und $0k0$ nur vorhanden für $k = 2n$) liegen vor. Eine Least-Squares-Verfeinerung der Gitterparameter mit monokliner Metrik ergab die neuen Gitterparameter $a = 1010.44(13)$, $b = 909.42(13)$, $c = 1334.1(2)$ pm, $\beta = 112.253(4)^\circ$. Deren Rücktransformation mit der Matrix (100,102,010) zeigt mit einem β -Winkel von 89.65° die äußerst geringe Abweichung der Gittermetrik vom orthorhombischen System. Die kristallchemischen Konsequenzen dieser Pseudosymmetrie werden unten diskutiert. Nach der Standardisierung der Atomparameter (Programm STRUCTURE TIDY [13]) konnte die Struktur bei anisotroper Behandlung der Auslenkungsparameter aller Atome (Programm SHELXL-97 [14]) auf einen *R1*-Wert von 3.3% verfeinert werden. Hier, wie in den Strukturen aller Titelverbindungen, sind die *S*-Atome in den Tetraederzentren des Thiosulfat-Ions mit einstelligen Ziffern *S*(*N*) bezeichnet, die *S*/*O*-Liganden haben entsprechend angepasste zweistellige Atombezeichner *S*(*N1*) bzw. *O*(*N*(1-3)).

Die nadelförmigen Kristalle des Kaliumthiosulfat- $\frac{1}{3}$ -Hydrats zeigen Beugungsbilder, die sich mit einem monoklinen Gitter mit langer *c*-Achse von über 3000 pm indizieren lassen, das bei Csordás [7] und Chan [5] beschrieben wurde. Die Auslöschungsbedingungen (s. o.) sind ebenfalls kompatibel mit der Raumgruppe $P2_1/c$ dieses Literaturmodells. Nach der Verfeinerung der entsprechenden, wie oben beschrieben standardisierten Lageparameter mit anisotropen Auslenkungsparametern zeigte die Differenz-Fourier-Synthese noch zwei deutliche Maxima, die den beiden H-Atomen zugeordnet werden konnten. Der O^W-H -Abstand wurde bei den abschließenden Verfeinerungszyklen fixiert ($d_{O^W-H} = 101.0(2)$ pm).

Die Beugungsbilder von klaren nadelförmigen Kristallen des Rubidiumthiosulfat-Monohydrats zeigten ein monoklin *C*-zentriertes Gitter ohne weitere Auslöschungsbedingungen. Die Lösung der Struktur gelang wie oben für das wasserfreie Kalium-Thiosulfat beschrieben und lieferte die beiden Rubidium- und die beiden Schwefel-Positionen. Anschließend Differenz-Fourier-Synthesen erlaubten die Bestimmung der Sauerstoff-Positionen, die schließlich wie die anderen Schweratome anisotrop verfeinert werden konnten. Die Lagen der Wasserstoffatome konnten aufgrund der nicht befriedigenden Qualität der Intensitätsdaten nicht zuverlässig ermittelt werden. Ein Maximum in der Differenzelektronendichte wird im Rahmen der Strukturbeschreibung

Verbindung		$A_2S_2O_3 \cdot nH_2O$		
<i>A/n</i>		K/0	Rb/1	
Kristallsystem		K/ $\frac{1}{3}$		
Raumgruppentyp		monoklin		
		$P2_1/c$	$C2/m$	
		Nr. 14	Nr. 12	
Gitterparameter [pm, °]	<i>a</i>	1010.15(14)	938.27(6)	1061.39(13)
	<i>b</i>	910.65(12)	602.83(4)	567.92(4)
	<i>c</i>	1329.4(2)	3096.0(2)	1096.39(13)
	β	111.984(11)	98.415(6)	97.399(10)
Volumen der EZ [10^6 pm ³]		1134.0(3)	1732.3(5)	655.38(12)
Z		8	4	4
Dichte (röntgenogr.) [g cm ⁻³]		2.23	2.26	3.05
Diffraktometer		Stoe IPDS-II		
		Mo K_{α} -Strahlung, Graphitmonochromator		
Absorptionskoeff. μ (Mo K_{α}) [mm ⁻¹]		2.3	2.3	15.5
θ -Bereich [°]		2.2–29.2	2.2–29.3	1.9–29.2
Zahl der gemessenen Reflexe		14345	24286	5393
Zahl der unabhängigen Reflexe		3068	4692	974
R_{int}		0.1061	0.0671	0.2379
Korrekturen		Lorentz, Polarisation, Absorption		
		X-SHAPE [16]		
Strukturlösung		SHELXS-97 [11]		
Strukturverfeinerung		SHELXL-97 [14]		
Zahl der freien Parameter		128	207	52
Goodness-of-fit on F^2		1.219	0.758	1.255
$R1$ [für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$]		0.0665	0.0327	0.0734
$wR2$ [für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$]		0.1078	0.0533	0.1439
$R1$ (alle Daten)		0.0962	0.0775	0.0763
$wR2$ (alle Daten)		0.1153	0.0591	0.1460
Restelektronendichte [e ⁻ 10^{-6} pm ⁻³]		+0.5 / -0.5	+0.5 / -0.5	+3.5 / -1.7

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung, Strukturbestimmung und -verfeinerung der Thiosulfatsalze von Kalium und Rubidium.

jedoch zur Diskussion des möglichen H-Brückenbindungs-Systems herangezogen.

Die verfeinerten kristallographischen Daten sind für alle drei Thiosulfate in den Tabellen 1 und 2 zu finden [15]. Ausgewählte Atomabstände enthalten die Tabellen 3, 4 und 5.

Ergebnisse und Diskussion

Die Thiosulfate von Kalium und Rubidium wurden als Nebenprodukte bei der Darstellung von Alkalimetall-(Oxido)sulfidomolybdaten, -wolframaten und -antimonaten erhalten (s. Experimenteller Teil sowie Literaturangaben dort). Die Untersuchung dieser Nebenprodukte war aufgrund ihrer reichhaltigen Kristallchemie und der Vergleichbarkeit mit den (Oxido)sulfidometallaten von Mo, W und Sb interessant. Bei der methanothermalen Zersetzung von $K_2(WO_2S_2)$ wurde mit $K_6[WOS_3]_2(S_2O_3)$ zudem ein Thiosulfat-Doppelsalz erhalten, das die beiden bezüglich ihrer Struktur, Bindungssituation und Bildungsbedingungen eng verwandten komplexen Anionen WOS_3^{2-} und $S_2O_3^{2-}$ direkt nebeneinander und damit unmittelbar vergleichbar enthält [17, 18].

Wasserfreies Kaliumthiosulfat, $K_2S_2O_3$

Das wasserfreie Kaliumthiosulfat $K_2S_2O_3$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ in einem eigenen neuen Strukturtyp. Die Struktur enthält zwei kristallographisch unterschiedliche Thiosulfat-Ionen, die mit ihrer K-Koordination in Abbildung 1 dargestellt sind. Obwohl sich alle Atome auf allgemeinen Lagen befinden, weicht die Symmetrie der beiden Anionen nur sehr wenig von der Punktgruppe C_{3v} ab (ausgewählte Atomabstände s. Tabelle 3): Die $S(N)$ – $S(N1)$ -Bindungslängen betragen 199.8 bzw. 200.5 pm, die $S(N)$ – $O(N(1-3))$ -Abstände liegen in einem sehr engen Bereich zwischen 146.0 und 147.2 pm. Die O–S–O- bzw. O–S–S-Bindungswinkel weichen nur minimal vom idealen Tetraederwinkel ab. Die $S(N1)$ -Liganden sind jeweils von fünf K-Kationen in Abständen zwischen 326.2 und 352.2 pm koordiniert, im Fall des $S(21)$ -Liganden befindet sich ein K(1)-Ion im weiteren Abstand von 387.6 pm (graue Bindung in Abb. 1 rechts) zusätzlich noch in der Koordinationssphäre. Fünf der sechs Oxido-Liganden sind von drei K^+ und S insgesamt

Atom	Wyckoff-Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{äquiv.}}$
K(1)	4e	0.41854(11)	0.31114(12)	0.05249(8)	325(2)
K(2)	4e	0.21530(11)	0.01089(11)	0.19458(8)	304(2)
K(3)	4e	0.87783(11)	0.32332(11)	0.04022(8)	300(2)
K(4)	4e	0.26399(12)	0.49072(11)	0.29424(9)	337(3)
S(1)	4e	0.05918(11)	0.16691(12)	0.35457(8)	230(2)
S(11)	4e	0.09524(14)	0.35039(13)	0.44333(10)	326(3)
O(11)	4e	0.1931(3)	0.0843(4)	0.3845(3)	304(7)
O(12)	4e	0.0459(3)	0.5767(4)	0.1217(3)	315(7)
O(13)	4e	0.0070(5)	0.2062(5)	0.2400(3)	473(10)
S(2)	4e	0.54321(12)	0.22922(11)	0.32164(9)	236(2)
S(21)	4e	0.59194(13)	0.38627(13)	0.43541(9)	287(3)
O(21)	4e	0.3923(3)	0.2454(4)	0.2512(3)	337(7)
O(22)	4e	0.6323(4)	0.2497(4)	0.2573(3)	345(8)
O(23)	4e	0.5711(5)	0.0861(4)	0.3757(4)	569(11)
K(1)	4e	0.00423(8)	0.18919(13)	0.44700(2)	409(2)
K(2)	4e	0.05587(7)	0.25038(11)	0.15242(2)	350(2)
K(3)	4e	0.25146(7)	0.07936(11)	0.27257(2)	329(2)
K(4)	4e	0.48951(8)	0.10657(13)	0.17318(2)	387(2)
K(5)	4e	0.58648(7)	0.14241(12)	0.40606(2)	345(2)
K(6)	4e	0.69390(9)	0.18129(12)	0.03649(2)	450(2)
S(1)	4e	0.23927(7)	0.36448(11)	0.37375(2)	204(2)
S(11)	4e	0.23687(9)	0.03225(12)	0.37946(3)	282(2)
O(11)	4e	0.1269(2)	0.4615(3)	0.39634(7)	314(5)
O(12)	4e	0.2158(2)	0.4235(4)	0.32742(7)	350(5)
O(13)	4e	0.3813(2)	0.4465(3)	0.39412(6)	292(5)
S(2)	4e	0.21856(8)	0.17454(11)	0.05087(2)	230(2)
S(21)	4e	0.33525(10)	0.32146(14)	0.00903(3)	374(2)
O(21)	4e	0.0685(3)	0.2455(4)	0.03975(9)	570(7)
O(22)	4e	0.2307(2)	0.5657(3)	0.54536(7)	380(5)
O(23)	4e	0.2765(3)	0.2401(4)	0.09569(7)	549(7)
S(3)	4e	0.34167(7)	0.59292(12)	0.20478(2)	222(2)
S(31)	4e	0.17965(9)	0.75492(13)	0.16849(3)	351(2)
O(31)	4e	0.2955(2)	0.3654(3)	0.20957(7)	327(5)
O(32)	4e	0.5329(2)	0.0978(4)	0.31808(7)	382(6)
O(33)	4e	0.6267(2)	0.2019(4)	0.25323(7)	451(6)
O(1H)	4e	0.0418(3)	0.6959(4)	0.26484(8)	454(6)
Rb(1)	4i	0.27059(7)	0	0.65903(6)	324(3)
Rb(2)	4i	0.34573(7)	0	0.07033(6)	290(3)
S(1)	4i	0.03310(15)	0	0.18408(14)	206(4)
S(11)	4i	0.05162(18)	0	0.37070(14)	279(4)
O(12)	8j	0.0942(3)	0.2139(7)	0.1450(3)	288(8)
O(13)	4i	0.1041(5)	0	0.8583(4)	268(10)
O(1H)	4i	0.3929(8)	0	0.3701(10)	680(2)

Tabelle 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] in den Kristallstrukturen von $K_2S_2O_3$ (oben), $K_2S_2O_3 \cdot \frac{1}{3}H_2O$ (Mitte) sowie $Rb_2S_2O_3 \cdot H_2O$ (unten).

verzerrt tetraedrisch koordiniert, die O–K-Abstände liegen dabei zwischen 263.2 und 325.5 pm (Summe der Ionenradien nach Shannon: 278 pm [20]). Die Koordinationssphäre von O(23) ist dagegen als oktaedrisch zu beschreiben, wobei allerdings die drei längsten O–K-Abstände mit 340 bis 356 pm bereits deutlich aufgeweitet sind. Insgesamt sind die Thiosulfat-Ionen damit von neun ($S_2O_3(1)$) bzw. zehn ($S_2O_3(2)$) K^+ -Ionen umgeben, alle O_2 -Kanten sind dabei von K^+ -Ionen überbrückt.

In der Elementarzelle der wasserfreien Form von $K_2S_2O_3$ sind die Thiosulfat-Ionen beider Lagen al-

ternierend in Reihen entlang der *a*-Richtung angeordnet ($d_{S(1)-S(2)} = 510$ pm und damit kürzester Anionen-Anionen-Kontakt in der Struktur, Abb. 2 oben und Mitte). Die S–S-Bindungsachsen der beiden Anionen sind dabei annähernd parallel zueinander ausgerichtet, die Orientierung der drei O-Liganden des Thiosulfat-Ions wechselt allerdings entlang dieser Reihen (Drehung um jeweils 60°). In den beiden oberen Strukturdarstellungen der Abbildung 2 sind die Thiosulfat-Tetraeder zwischen $y = -0.05$ und 0.55 (Schicht A) transparent, die zwischen $y = 0.45$ und 1.05 liegenden Tetraeder (Schicht B) geschlossen

Atome	Abstand	CN/ ¹ ECoN	Atome	Abstand	CN/ ¹ ECoN
K(1) - O(23)	266.8(4)	8 4.05/2.43	K(2) - O(21)	270.1(3)	8 3.82/2.99
- O(11)	269.7(3)		- O(11)	271.0(3)	
- O(22)	281.6(4)		- O(22)	277.1(4)	
- O(21)	282.6(4)		- O(13)	298.7(4)	
- O(23)	340.1(5)		- S(21)	326.2(2)	
- S(21)	328.1(2)		- S(11)	331.5(2)	
- S(11)	337.4(2)		- S(11)	334.9(2)	
- S(21)	387.6(2)		- O(23)	356.4(5)	
K(3) - O(13)	270.3(4)	7 4.45/2.06	K(4) - O(12)	263.2(3)	8 3.37/2.89
- O(12)	271.0(3)		- O(21)	274.8(4)	
- O(11)	277.5(4)		- O(22)	276.8(3)	
- O(12)	282.5(4)		- O(13)	325.5(5)	
- O(23)	315.4(5)		- S(21)	327.2(2)	
- S(21)	329.8(2)		- S(11)	332.6(2)	
- S(11)	333.8(2)		- O(23)	339.5(5)	
			- S(21)	352.2(2)	
S(1) - O(13)	146.0(3)	4	S(2) - O(23)	146.3(4)	4
- O(11)	146.5(3)		- O(21)	146.4(3)	
- O(12)	146.9(3)		- O(22)	147.2(3)	
- S(11)	199.8(2)		- S(21)	200.5(2)	
S(11) - S(1)	199.8(2)	1 + 5	S(21) - S(2)	200.5(2)	1 + 6
- K(2)	331.5(2)		- K(2)	326.2(2)	
- K(4)	332.6(2)		- K(4)	327.2(2)	
- K(3)	333.8(2)		- K(1)	328.1(2)	
- K(2)	334.9(2)		- K(3)	329.8(2)	
- K(1)	336.9(2)		- K(4)	352.2(2)	
			- K(1)	387.6(2)	
O(11) - S(1)	146.5(3)	1 + 3	O(21) - S(2)	146.4(3)	1 + 3
- K(1)	269.7(3)		- K(2)	270.1(4)	
- K(2)	271.0(3)		- K(4)	274.8(4)	
- K(3)	277.5(4)		- K(1)	282.6(4)	
O(12) - S(1)	146.9(3)	1 + 3	O(22) - S(2)	147.2(3)	1 + 3
- K(4)	263.2(3)		- K(4)	276.8(3)	
- K(3)	271.0(3)		- K(2)	277.1(4)	
- K(3)	282.5(4)		- K(1)	281.6(4)	
O(13) - O(12)	241.4(5)	1 + 3	O(23) - S(2)	146.3(4)	1 + 5
- K(3)	270.3(4)		- K(1)	266.8(4)	
- K(2)	298.7(4)		- K(3)	315.4(5)	
- K(4)	325.5(5)		- K(4)	339.5(5)	
			- K(1)	340.1(5)	
			- K(2)	356.4(5)	

Tabelle 3. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und effektive Koordinationszahlen der K^+ -Kationen (¹ECoN) in der Kristallstruktur der Verbindung $K_2S_2O_3$.

ingezeichnet. Pfeile markieren diejenigen K-Kationen, deren Umgebung in Abbildung 3 detailliert gezeigt ist. Die unerwartet komplexe monokline Gesamtstruktur und der Bezug zur pseudo-orthorhombischen Zelle (s. auch Strukturbestimmung) wird bei Projektion der Elementarzelle entlang der kurzen monoklinen *b*-Achse deutlich. In den Schichten

sind die Thiosulfat-Anionen nach dem Motiv der hexagonal-dichten Packung angeordnet (Abb. 2 unten). Aus dieser Packung resultiert unmittelbar die orthorhombisch *C*-zentrierte Pseudosymmetrie der Struktur; das *b* : *a*-Verhältnis der orthohexagonalen Basis entspricht mit 2.44 fast genau dem idealen Wert von $\sqrt{6} = 2.45$. Innerhalb der Schichten liegen zusätzlich

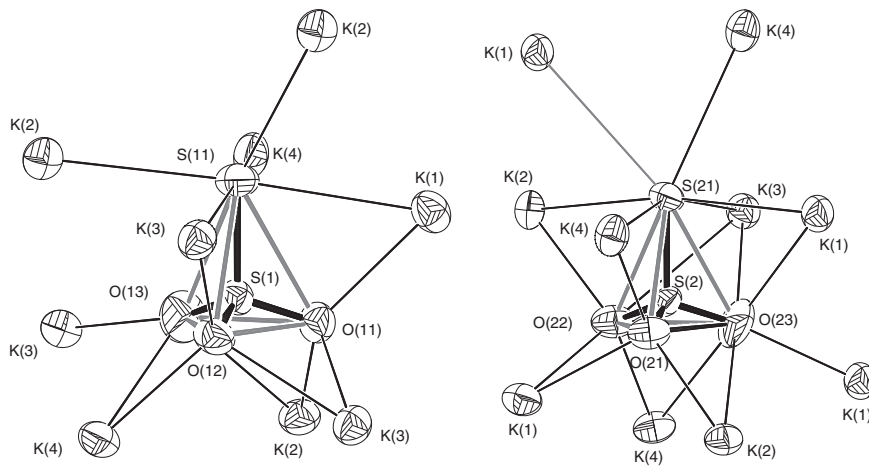


Abbildung 1. Die beiden kristallographisch unabhängigen Thiosulfat-Ionen in der Kristallstruktur von $K_2S_2O_3$ mit Koordinationsphären der O/S-Liganden in ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, [19]).

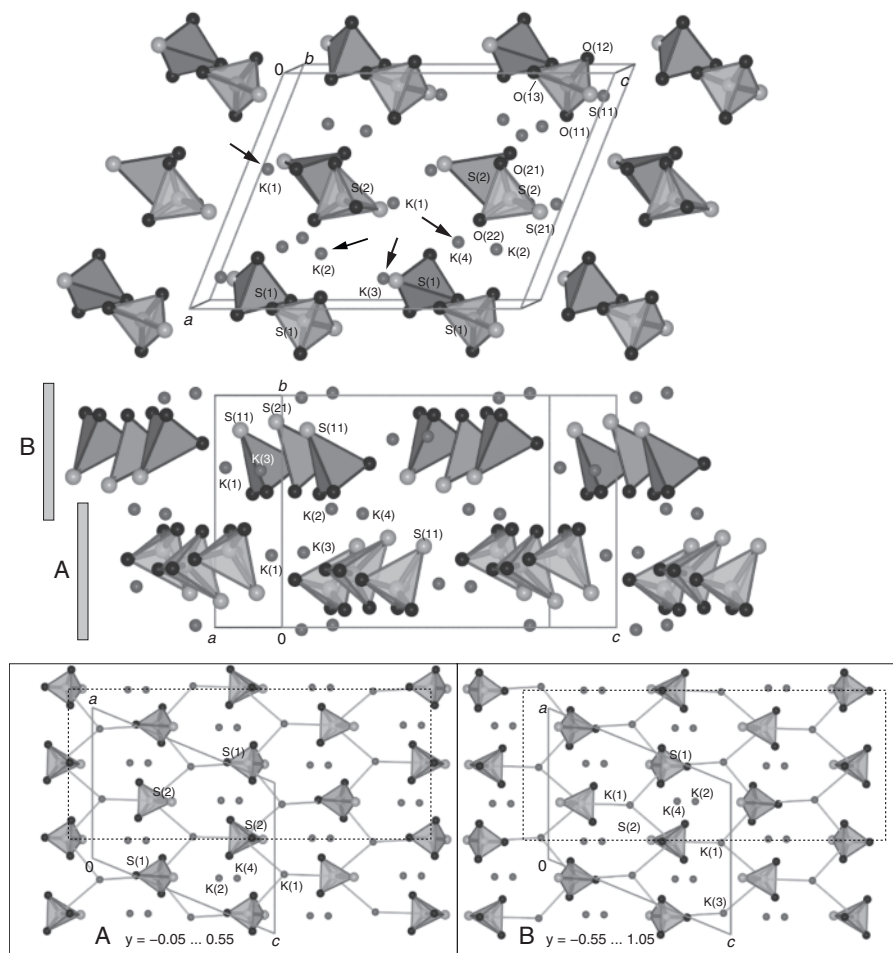


Abbildung 2. Kristallstruktur von $K_2S_2O_3$: Perspektivische (oben) und Seiten-Ansicht (Mitte), sowie Projektionen der Schichten A und B senkrecht [010] (unten) (S: große hellgraue Kugeln; O: kleine schwarze Kugeln; K: graue Kugeln; S_2O_3 -Tetraeder: hellgraue Polyeder, [21]).

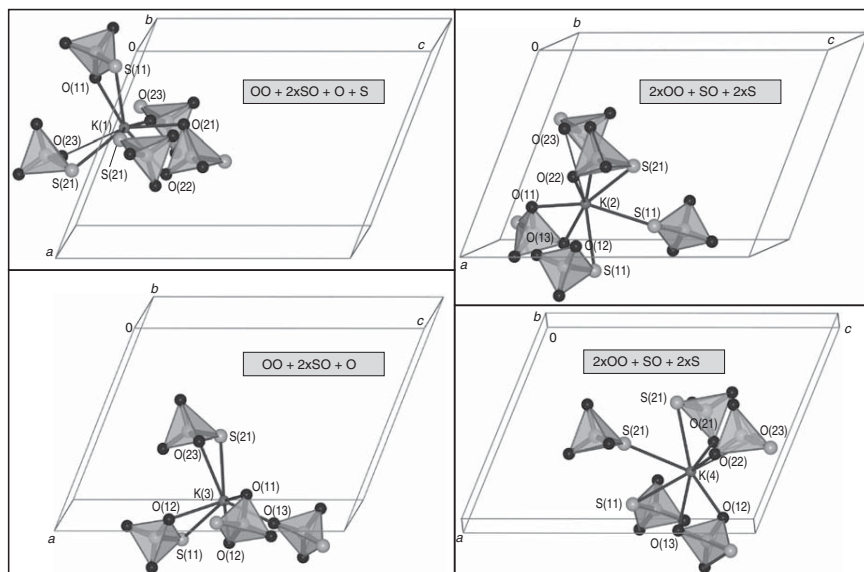


Abbildung 3. Koordinationsphären der K-Kationen in der Kristallstruktur von $K_2S_2O_3$ (S: große hellgraue Kugeln; O: kleine schwarze Kugeln; K: graue Kugeln; Polyeder: S_2O_3 -Tetraeder, [21]).

zu den $S_2O_3^{2-}$ -Ionen beider kristallographischer Lagen die K^+ -Ionen K(1) und K(3), die gemeinsam mit den $S_2O_3^{2-}$ -Ionen ein leicht gewelltes BN-analoges Netz ausbilden. Die in der Projektion innerhalb der Sechseckmaschen dieser Netze liegenden Paare von Kationen K(2)/K(4) befinden sich jeweils an den Grenzen zu den Nachbarschichten im Überlappungsbereich der beiden Schichten A ($-0.05 < y < +0.55$) und B ($-0.45 < y < +1.05$) auf den Höhen $y = 0.011/0.491$ (für K(2)/K(4)). Ausgehend von der Schicht A bei $y \sim \frac{1}{4}$ wird die symmetrieäquivalente Schicht B mit Zentrum auf der Höhe $y \sim \frac{3}{4}$ z. B. durch die 2₁-Schraubenachsen bei 0, $y, \frac{1}{4}$ erzeugt. Die Schichten sind damit so gestapelt, dass die Reihen gleichsinnig ausgerichteter Thiosulfat-Ionen leicht versetzt auf Lücke übereinander zu liegen kommen (Abb. 2 oben sowie Orientierung der beiden Schichten A und B unten).

Die Koordination der vier kristallographisch verschiedenen K^+ -Ionen ist in Abbildung 3 gezeigt. Bei der Berücksichtigung von K–S-Kontakten bis 390 pm und von K–O-Abständen bis 360 pm zeigen die Kationen der Positionen K(1), K(2) und K(4) eine Gesamtkoordinationszahl von acht, die für K(3) beträgt nur sieben. (Die Abstände zu den Zentralatomen der Tetraeder bleiben dabei jeweils unberücksichtigt.) K(3) ist entsprechend nur von vier Tetraedern umgeben, von denen zwei über eine gemeinsame S–O-Kante ($2 \times SO$), einer über eine

O–O-Kante ($1 \times O_2$) und einer über eine O-Ecke ($1 \times O$) koordiniert ist. K(1) ist von fünf Tetraedern gemäß $1 \times O_2 + 2 \times SO + 1 \times O + 1 \times S$ koordiniert. Für K(2) und K(4) folgen die Umgebungen der fünf Tetraeder mit $2 \times O_2 + 1 \times SO + 2 \times S$ einem ähnlichen Muster (s. auch graue Kisten in Abb. 3).

In die Tabelle 3 der Atomabstände sind neben den einfachen Koordinationszahlen der Kationen zusätzlich auch ihre effektiven Koordinationszahlen (¹ECoN [22], Programm CHARDI-IT [23]), jeweils als Wertepaare für die O/S-Koordination, angegeben. Bei diesen Berechnungen gehen längere K–O- und K–S-Kontakte nach dem Abstand gewichtet ein, so dass eine gute Vergleichbarkeit mit den Salzen der anderen Alkalimetalle erreicht wird. Für alle vier K-Positionen sind die ECoN-Werte jeweils etwas geringer als die einfachen Koordinationszahlen.

Strukturbeschreibung des Kalium-Drittelhydrats, $K_2S_2O_3 \cdot \frac{1}{3}H_2O$

Die kristallographischen Daten des Drittelhydrats von Kalium sind bereits mehrfach berichtet worden [5–7]. In keiner dieser Publikationen findet sich jedoch eine Beschreibung der hochkomplexen monoklinen Struktur, so dass dies im folgenden (auf Basis aktueller Daten, s. Tabellen 1 und 2) nachgeholt wird.

Wie in der wasserfreien Phase befinden sich auch in dem ebenfalls in der Raumgruppe $P2_1/c$

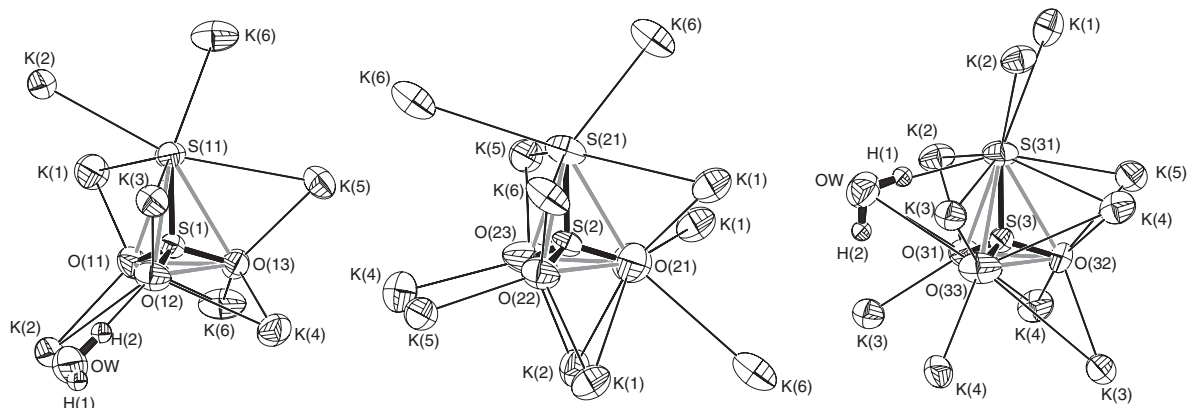


Abbildung 4. Die drei kristallographisch unabhängigen Thiosulfat-Ionen in der Kristallstruktur des Kaliumthiosulfathydrats $K_2S_2O_3 \cdot \frac{1}{3}H_2O$ mit Koordinationssphären der O/S-Liganden in ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, [19]).

kristallisierenden Drittelhydrat $K_2S_2O_3 \cdot \frac{1}{3}H_2O$ alle Atome auf allgemeinen Lagen. Die drei kristallographisch verschiedenen Thiosulfat-Ionen sind in Abbildung 4 mit ihrer K-Umgebung dargestellt. Auch in dieser Struktur sind die Abweichungen der intramolekularen Abstände und Winkel von der idealen C_{3v} -Symmetrie sehr gering; die S–S-Bindungslängen liegen mit 200.7 bis 201.1 pm ebenso im erwarteten Bereich wie die intramolekularen S–O-Abstände ($d_{S-O} = 145.3\text{–}147.4$ pm, Tabelle 4). Einflüsse der Wasserstoffbrückenbindungen (s.u.) auf das Anion sind damit nicht erkennbar. Die Sulfidoliganden S(11) bzw. S(21) sind von S(1) bzw. S(2) und fünf K^+ umgeben (CN = 1 + 5; vgl. S(11) in $K_2S_2O_3$), während die Koordinationssphäre von S(31) aus sechs Alkalimetallkationen und dem Wassermolekül, das über eine H-Brücke ($d_{D-A} = 343.9$ pm, $\angle_{D-H-A} = 174.5^\circ$ [24, 25]) verknüpft ist, besteht (CN = 1 + 1 + 6). Zwei der K^+ -Ionen sind, ähnlich wie für S(21) in der wasserfreien Form, mit 374.5 bzw. 375.7 pm jedoch wieder weiter entfernt als in den übrigen S–K-Kontakten (321.7–358.4 pm, Tabelle 4). Von den neun Oxido-Liganden sind vier (O(11), O(13), O(22) und O(31)) verzerrt tetraedrisch von einem S- und vier K-Kationen umgeben. Die Umgebungen von O(32) und O(33) sind um ein, die von O(21) und O(23) um zwei zusätzliche Kationen erweitert (CN_O = 1 + 4 bzw. 1 + 5). O(12) bildet zusätzlich zur üblichen 1 + 3 Umgebung über H(2) eine mittelstarke H-Brücke zu einem Wassermolekül aus ($d_{D-A} = 286.2$ pm, $\angle_{D-H-A} = 158.4^\circ$ [24, 25])

(Abb. 4 links). Die Gesamtumgebungen der drei Thiosulfat-Ionen durch K-Kationen und Kristallwassermoleküle sind mit neun (1 + 8, $S_2O_3(1)$) und 11 (1 + 10, $S_2O_3(3)$) bzw. 0 + 11, $S_2O_3(2)$) im Mittel etwas größer als die im wasserfreien Kaliumsalz (CN _{S_2O_3} = 9/10, s. o.).

Die Projektion der Packung der Thiosulfat-Ionen auf die kurze monokline *b*-Achse (Abb. 5 oben) zeigt, dass die Struktur durch Stapelung äquivalenter Schichten, die alle drei Typen von Thiosulfat-Ionen enthalten, beschrieben werden kann. Die Schichten verlaufen senkrecht [201], Identität wird nach acht Schichten erreicht. Die Abbildung 5 unten zeigt eine Aufsicht auf eine dieser Schichten (C, oben gestrichelt gekennzeichnet). Die Schichten bestehen aus Bändern von je sechs Reihen aus Thiosulfat-Tetraedern der Sorten (3)-(1)-(2)-(2)-(1)-(3). Dieses breite Tetraederband kann als Ausschnitt der hexagonalen Packung in der Ebene beschrieben werden. Die Bänder sind durch Ketten von Wassermolekülen, die keine Wasserstoffbrückenbindungen untereinander ausbilden ($d_{Ow-Ow} = 321.5$ pm, kein eingeschobenes Proton), voneinander separiert. Neben den Thiosulfat-Ionen befinden sich auch die Kationen K(1) und K(4) innerhalb der Schichten, alle anderen Kationen K(2,3,5,6) liegen zwischen den Anionenschichten. Die kürzesten Anionen-Anionen-Kontakte von 518 pm finden sich innerhalb der Schichten zwischen den Thiosulfat-Ionen (1) und (3) (518 pm) bzw. (1) und (2) (551 pm). Die kürzesten Abstände zwischen den Schichten betragen *ca.* 560 pm, innerhalb der Ketten

Tabelle 4. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und effektive Koordinationszahlen der K^+ -Kationen (1ECoN) in der Kristallstruktur der Verbindung $K_2S_2O_3 \cdot \frac{1}{3}H_2O$ (*: Wasserstoffbrücke).

Atome	Abstand	CN/ 1ECoN	Atome	Abstand	CN/ 1ECoN	Atome	Abstand	CN/ 1ECoN
K(1) - O(11)	264.7(2)	9 3.91/2.90	K(2) - O(11)	273.7(2)	9 4.30/3.00	K(3) - O(31)	268.0(2)	9 5.58/1.73
- O(22)	269.3(2)		- O(31)	273.9(2)		- O(33)	271.9(2)	
- O(21)	280.5(3)		- O ^W	286.3(3)		- O(12)	273.2(2)	
- O(21)	287.4(3)		- O(23)	290.5(3)		- O(32)	280.7(2)	
- S(11)	337.2(1)		- S(31)	321.7(1)		- O ^W	291.1(2)	
- S(21)	340.5(1)		- S(11)	325.8(1)		- O ^W	302.2(3)	
- O(21)	345.9(3)		- S(31)	326.8(1)		- S(11)	334.4(1)	
- S(31)	375.7(1)		- O(12)	335.2(2)		- O(33)	373.0(3)	
- O(23)	387.2(3)		- O(21)	350.8(3)		- S(31)	374.5(1)	
K(4) - O(33)	268.2(2)	8 6.16/1.67	K(5) - O(13)	264.5(2)	8 3.96/3.00	K(6) - O(13)	275.0(2)	8 3.09/3.96
- O(13)	273.5(2)		- O(32)	271.0(2)		- O(11)	280.8(2)	
- O(31)	276.0(2)		- O(22)	274.7(2)		- O(22)	281.7(2)	
- O(12)	298.0(2)		- O(23)	274.9(2)		- S(21)	330.7(1)	
- O(32)	298.4(3)		- S(21)	326.0(1)		- S(21)	333.7(1)	
- O(23)	299.9(3)		- S(11)	333.0(1)		- S(11)	334.3(1)	
- O(32)	308.9(3)		- S(31)	347.7(1)		- S(21)	345.3(1)	
- S(31)	358.4(1)		- O(23)	382.9(3)		- O(21)	352.2(3)	
S(1) - O(12)	146.3(2)		4	S(2) - O(21)		146.4(3)	4	
- O(11)	146.9(2)	- O(22)		146.4(2)	- O(31)	145.3(2)		
- O(13)	147.4(2)	- O(23)		146.9(2)	- O(32)	146.0(2)		
- S(11)	201.1(1)	- S(21)		201.9(1)	- S(31)	200.7(1)		
S(11) - S(1)	201.1(1)	1 + 5	S(21) - S(2)	201.9(1)	1 + 5	S(31) - S(3)	200.7(1)	1 + 1 + 6
- K(2)	325.8(1)		- K(5)	326.0(1)		- K(2)	321.7(1)	
- K(5)	333.0(1)		- K(6)	330.7(1)		- K(2)	326.8(1)	
- K(6)	334.3(1)		- K(6)	333.7(1)		- O ^W	343.9(3)	
- K(3)	334.4(1)		- K(1)	340.5(1)		- K(5)	347.7(1)	
- K(1)	337.2(1)		- K(6)	345.3(1)		- K(4)	358.4(1)	
						- K(3)	374.5(1)	
				- K(1)	375.7(1)			
O(11) - S(1)	146.9(2)	1 + 3	O(21) - S(2)	146.4(3)	1 + 5	O(31) - S(3)	145.3(2)	1 + 3
- K(1)	264.7(2)		- K(1)	280.5(3)		- K(3)	268.0(2)	
- K(2)	273.7(2)		- K(1)	287.4(3)		- K(2)	273.9(2)	
- K(6)	280.8(2)		- K(1)	345.9(3)		- K(4)	276.0(2)	
			- K(2)	350.8(3)				
			- K(6)	352.2(3)				
O(12) - S(1)	146.3(2)	1 + 1 + 3	O(22) - S(2)	146.4(2)	1 + 3	O(32) - S(3)	146.0(2)	1 + 4
- K(3)	273.3(2)		- K(1)	269.3(2)		- K(5)	271.0(2)	
- O ^W	286.2(3)		- K(5)	274.7(2)		- K(3)	280.7(2)	
- K(4)	298.0(2)		- K(6)	281.7(2)		- K(4)	298.4(3)	
- K(2)	335.2(2)					- K(4)	308.9(3)	
O(13) - S(1)	147.4(2)	1 + 3	O(23) - S(2)	146.9(2)	1 + 5	O(33) - S(3)	144.8(2)	1 + 4
- K(5)	264.5(2)		- K(5)	274.9(2)		- K(4)	268.2(2)	
- K(4)	273.5(2)		- K(2)	290.5(3)		- K(3)	271.9(2)	
- K(6)	275.0(2)		- K(4)	299.9(3)		- K(4)	361.4(3)	
			- K(5)	382.9(3)		- K(3)	373.0(3)	
			- K(1)	387.2(3)				
O ^W - O(12)*	286.2(3)	1 + 3						
- K(2)	286.3(3)							
- K(3)	291.1(2)							
- K(3)	302.2(3)							
- O ^W	321.5(2)							
- S(31)*	343.9(3)							

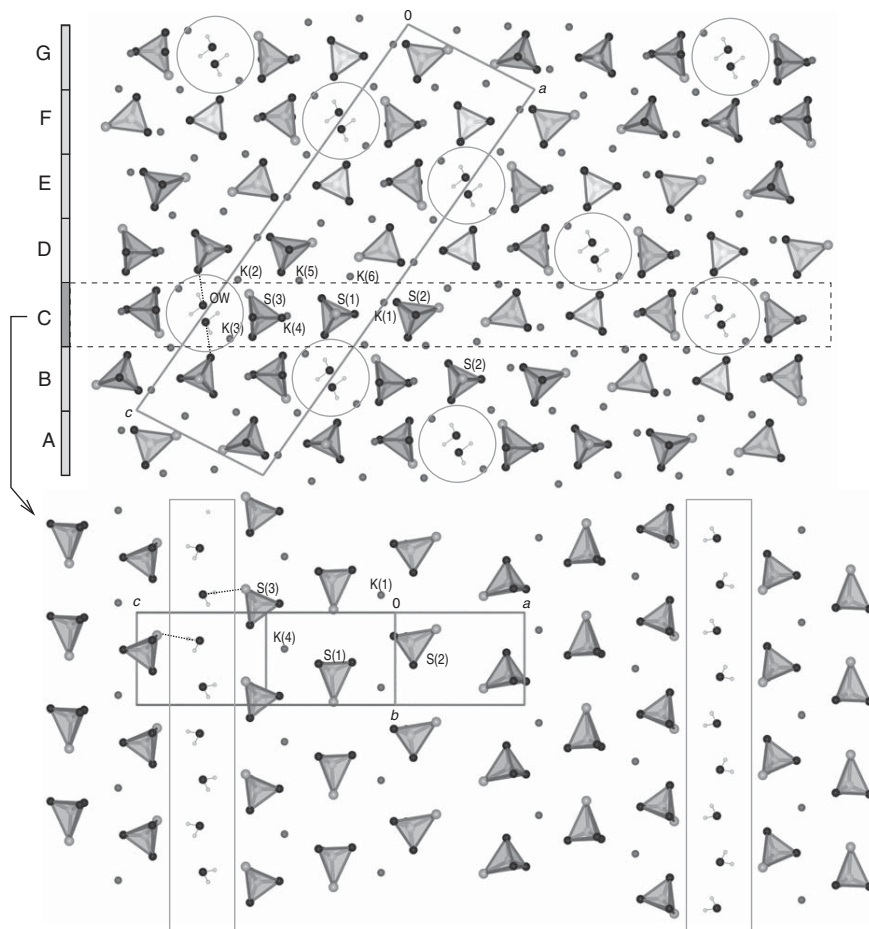


Abbildung 5. Kristallstruktur von $K_2S_2O_3 \cdot \frac{1}{3}H_2O$: Aufsicht auf die monokline b -Achse (oben) sowie Aufsicht auf eine der äquivalenten Schichten (C) (unten) (S: große hellgraue Kugeln; O: kleine schwarze Kugeln; K: graue Kugeln; Polyeder: S_2O_3 -Tetraeder, [21]).

gleicher Thiosulfat-Ionen entspricht der $S(N)–S(N)$ -Abstand der b -Gitterkonstante (603 pm). Im Zentrum der Bänder sind die $S(2)–S(2)$ -Abstände mit 686 pm besonders groß, da hier die Sulfido-Liganden direkt aufeinander zu weisen ($d_{S(2)–S(2)} = 387$ pm).

Die Kationen der Lagen K(1) bis K(3) sind von neun, die der Lagen K(4) bis K(6) von acht O/S-Atomen koordiniert (Abb. 6). Die Umgebungen von K(2) bzw. K(3) enthalten dabei ein bzw. zwei Wassermoleküle. Die Verknüpfungsmodi sind für alle sechs Kationen wieder in die Abbildung 6 mit eingetragen, die entsprechenden Atomabstände finden sich in Tabelle 4 oben. Die effektiven Koordinationszahlen der sechs Kationen zeigen, dass K(3) und K(4) deutlich stärker von O- als von S-Atomen koordiniert sind. K(3) liegt in direkter Umgebung der Wasserketten, K(4) am Rand der Tetraederbänder. Der gegenüber der konven-

tionellen Koordinationszahl von 7/1 (für O/S) erhöhte Schwefel-ECoN-Wert von K(4) (6.16/1.67) kommt dadurch zustande, dass für dieses eine Kation hier auch der zentrale kationische Schwefel des Thiosulfat-Ions in die Koordinationssphäre einbezogen werden muss.

Das neue Rubidiumthiosulfatmonohydrat, $Rb_2S_2O_3 \cdot H_2O$

Rubidiumthiosulfat fällt unter den gewählten Synthesebedingungen als Monohydrat an und bildet eine deutlich einfachere Struktur als die beiden Kaliumsalze (Abb. 7). Die Thiosulfat-Ionen liegen auf Spiegelebenen der monoklinen Raumgruppe $C2/m$, wie in den anderen Salzen weichen die S–O-Bindungslängen mit $d_{S–O} = 146.7$ und 147.1 pm nur sehr wenig von der idealen $3m$ -Symmetrie ab. Die

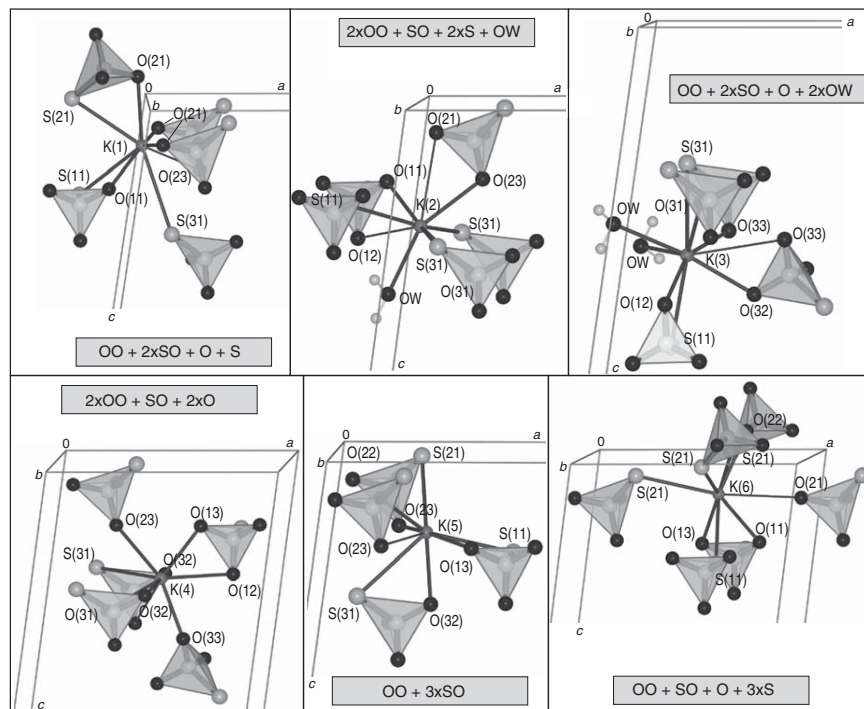


Abbildung 6. Koordinationsphären der sechs kristallographisch unterschiedlichen K^+ -Ionen in der Kristallstruktur von $K_2S_2O_3 \cdot \frac{1}{3}H_2O$ (S: große hellgraue Kugeln; O: kleine schwarze Kugeln; K: graue Kugeln; Polyeder: S_2O_3 -Tetraeder, [21]).

S–S-Bindungs­länge beträgt 203 pm und ist damit geringfügig länger als in den beiden Kalium-Salzen und in Natriumthiosulfat. Das Thiosulfat-Ion ist mit seiner Rubidium/ H_2O -Umgebung in Abbildung 7 links in ORTEP-Darstellung gezeigt. Die Sulfido-Liganden sind vom S-Tetraederzentrum und vier Rb-Atomen sowie zwei Wassermolekülen koordiniert (CN = 1 + 2 + 4). Obwohl die eindeutige Bestimmung der Protonenpositionen des Wassermoleküls nicht gelang, kann aus dem für einen O–S-Kontakt mit 330 pm sehr kurzen Abstand O^W –S(11) (Bindung **a** in Abb. 7 unten links) auf das Vorliegen einer O–H–S-Wasserstoffbrücke geschlossen werden (s. u.). Die Thiosulfat-Ionen sind insgesamt von zwölf Rb-Kationen und H_2O -Molekülen umgeben. Diese Gesamtkoordination ist damit wie erwartet gegenüber der in allen Natrium- und Kalium-Salzen erhöht.

Die Elementarzelle der monoklinen Struktur ist in Abbildung 7 Mitte gezeigt. Wie in den Kalium-Salzen sind Schichten erkennbar, die auch in dieser Struktur einer hexagonal dichten Packung in der Ebene entsprechen. Diese Schichten verlaufen in der *a*-*b*-Ebene. Innerhalb der Schicht sind die S_2 -Bindungsachsen der Thiosulfat-Anionen paral-

lel in eine Richtung senkrecht zur Schichtebene ausgerichtet. Die O_3 -Dreiecksflächen der Tetraeder zweier umgekehrt orientierter benachbarter Schichten weisen in *staggered*-Konformation aufeinander zu, so dass Doppelschichten entstehen. Die Rb(2)-Kationen befinden sich zwischen den O-Schichten, d. h. im Zentrum der Doppelschicht. Sie sind entsprechend ausschließlich von O/O^W -Atomen (CN = 10) koordiniert. Die Rb(2)-Kationen sowie die Wassermoleküle liegen etwa auf den Höhen der Sulfido-Liganden und bilden damit den Abschluss der Doppelschichten. Die Doppelschichten sind leicht versetzt gegeneinander in [001]-Richtung gestapelt, so dass Rb(1) von einem S(11)- und einem O^W -Atom der Nachbarschicht koordiniert wird. Auffällig in der Struktur sind die mit 317 pm extrem kurzen Abstände zwischen den S(11)-Liganden benachbarter Schichten (* in Tabelle 5). Dieser kurze Kontakt, der im Bereich der kürzesten nichtbindenden S–S-Abstände z. B. in elementarem Schwefel liegt, lässt sich durch ein H-Brückensystem erklären, das offensichtlich innerhalb des S(11)– O^W -Bands besteht und in Abbildung 7 unten links gezeigt ist: Sowohl zwischen den beiden O^W -Atomen (**b**: 341 pm) und insbesondere zwischen O^W und S(11) (**a**:

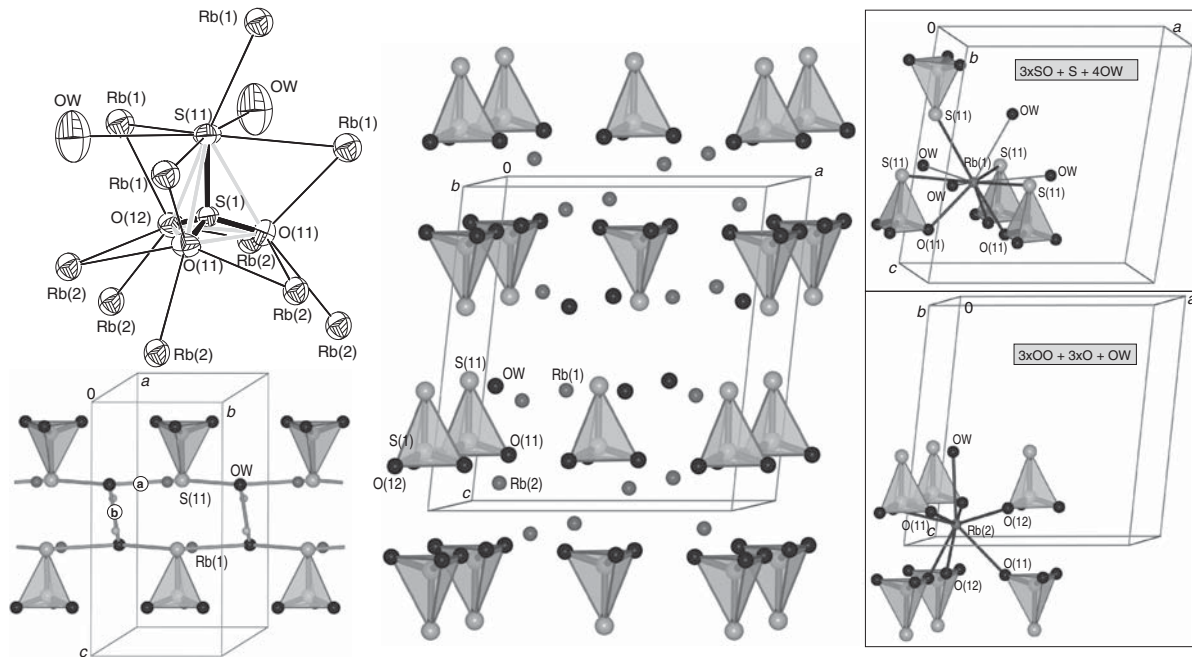


Abbildung 7. Kristallstruktur von $Rb_2S_2O_3 \cdot H_2O$: Thiosulfat-Ionen mit Rb-Koordination (links oben, ORTEP-Darstellung mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit), perspektivische Ansicht der Elementarzelle (Mitte), mögliche Wasserstoffbrückenbindungen (links unten) sowie Koordinationskugeln der beiden Rb-Kationen (rechts) (S: große hellgraue Kugeln; O: kleine schwarze Kugeln; Rb: graue Kugeln; Polyeder: S_2O_3 -Tetraeder, [21]).

Atome	Abstand	Hfk.	CN/ ¹ ECoN	Atome	Abstand	Hfk.	CN/ ¹ ECoN
Rb(1) - O(11)	291.9(4)	2 ×	11 4.86/3.86	Rb(2) - O(12)	297.5(1)	2 ×	10 9.59/3.46
- O(12)	298.2(5)			- O(11)	300.1(3)	2 ×	
- O ^W	332.2(4)	2 ×		- O(11)	311.6(4)	2 ×	
- S(11)	339.3(2)			- O(11)	313.6(4)	2 ×	
- S(11)	344.8(1)	2 ×		- O(12)	323.2(5)		
- O ^W	358(1)			- O ^W	326(1)		
- O ^W	362.7(8)						
- S(11)	367.4(2)						
S(1) - O(11)	146.7(4)	2 ×		O(11) - S(1)	146.7(4)		
- O(12)	147.1(5)			- Rb(1)	291.9(4)		
- S(11)	203.0(2)	4		- Rb(2)	300.1(3)		
S(11) - S(1)	203.0(2)		- Rb(2)	311.6(4)			
- S(11)	316.9(3)*		- Rb(2)	313.7(4)	1 + 4		
- O ^W	330.1(4)	2 ×	O(12) - S(1)	147.1(5)			
- Rb(1)	339.3(2)		- Rb(2)	297.5(1)	2 ×		
- Rb(1)	344.8(1)	2 ×	- Rb(1)	298.2(5)			
- Rb(1)	367.5(2)	7	- Rb(2)	323.2(5)	1 + 4		
O ^W - Rb(2)	326(1)						
- S(11)	330.1(4)	2 ×					
- Rb(1)	332.2(4)	2 ×					
- O ^W	341(2)						
- Rb(1)	358(1)						
- Rb(1)	362.7(8)						

Tabelle 5. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und effektive Koordinationszahlen der Rb^+ -Kationen (¹ECoN) in der Kristallstruktur der Verbindung $Rb_2S_2O_3 \cdot H_2O$.

330 pm) bestehen kurze, für O–H–O- bzw. O–H–S-Wasserstoffbrückenbindungen typische Kontakte. Die als kleine graue Kugeln eingezeichneten H-Positionen konnten der Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden. Die H-Atome der vermutlich auf den S–O-Kontakten **a** liegenden Wasserstoffbrückenbindungen konnten bedauerlicherweise nicht stabil verfeinert werden. Eine S(11)–H–S(11)-Brücke zwischen den Schichten, d. h. die Protonierung der Sulfidoliganden kann hier sicher ausgeschlossen werden: Sie gelingt nur in extrem saurem Milieu und führt zu einer deutlichen Verlängerung der S–S-Bindungslänge auf etwa 220 pm, die hier nicht beobachtet wird (203.0 pm).

Erwartungsgemäß haben die Rb-Kationen in der Struktur von $Rb_2S_2O_3 \cdot H_2O$ etwas höhere Koordinationszahlen als die K-Kationen in den Kaliumthiosulfaten. Rb(1) ist von vier Thiosulfat-Ionen ($3 \times SO$, $1 \times S$) und vier Wassermolekülen koordiniert ($CN_{Rb(1)} = 11$). Nicht nur diese einfache Koordinationszahl, sondern auch die effektive Koordinationszahl 1ECON ist mit 4.86/3.86 deutlich größer als die der Kationen in den Kalium- und Natrium-Thiosulfaten. Die im Bereich der Sauerstoff-Liganden im Zentrum der Doppelschichten liegenden Rb(2)-Kationen sind von insgesamt sechs Thiosulfat-Tetraedern umgeben, wobei ausschließlich Rb–O-Kontakte ($3 \times O_2$, $3 \times O$ und ein Wassermolekül) bestehen ($CN_{Rb(2)} = 10$). Die effektive Koordinationszahl 1ECON beträgt 9.59/3.46 für O/S. Wie bereits im Fall von K(3) im Kaliumthiosulfat-Drittelhydrat sind die Zentralatome der Tetraeder formal mit an der Koordination beteiligt.

Vergleich der Kristallchemie von Alkalimetall-Thiosulfaten

Da weder Lithium- noch Caesium-Thiosulfate oder deren Hydrate bekannt sind, beschränkt sich die vergleichende Diskussion der Alkalimetall-Thiosulfate auf die beiden wasserfreien Salze von Na^+ [2] und K^+ (d. A.) sowie auf die Hydrate $A_2S_2O_3 \cdot nH_2O$ mit $A/n = Na/\frac{5}{4}$ [5], $Na/5$ [4], $K/\frac{1}{3}$ und $Rb/1$.

Die Molvolumina der wasserfreien Salze steigen entsprechend der steigenden Ionenradien von α - und α' - $Na_2S_2O_3$ (jeweils $112.0 \times 10^6 \text{ pm}^3$ [2, 3]) zum $K_2S_2O_3$ ($141.75 \times 10^6 \text{ pm}^3$). Die Volumenzunahme liegt dabei mit $29.8 \times 10^6 \text{ pm}^3$ im ähnlichen Bereich wie z. B. für die beiden entsprechenden Chloride ($34.6 \times 10^6 \text{ pm}^3/2 A$). In der Reihe der wasserhalti-

gen Na-Thiosulfate ergeben sich mit dem Wassergehalt n zunehmende Molvolumina von $n = \frac{5}{4}$: $\Delta V = +27.2$ bzw. $n = 5$: $\Delta V = +122.0 \times 10^6 \text{ pm}^3$. Dies entspricht recht einheitlichen Volumina/Wassermolekül von 21.8 bzw. $24.4 \times 10^6 \text{ pm}^3$. Die entsprechende Differenz für das Kalium-Salz-Hydrat beträgt für $n = \frac{1}{3}$ lediglich $\Delta V = +2.61 \times 10^6 \text{ pm}^3$, was einem Wassermolekülvolumen von nur $7.83 \times 10^6 \text{ pm}^3$ entspricht. Dieser geringe Wert zeigt, dass in der komplizierten Kristallstruktur des Drittelhydrats von $K_2S_2O_3$ offensichtlich eine nahezu optimale Packung der Ionen und der Kristallwassermoleküle vorliegt. Das Molvolumen des Rb-Monohydrats ist mit $163.85 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ebenfalls deutlich kleiner als erwartet. Nach Abzug eines für Wassermoleküle typischen Volumenbetrags (z. B. *ca.* $20 \times 10^6 \text{ pm}^3$) ergibt sich ein Molvolumen, das bereits fast dem der wasserfreien Form des K-Salzes entspricht. Zwischen K- und Rb-Salzen ist dagegen (auf Basis der einfachen Chloride) mit einer Volumendifferenz von *ca.* $18 \times 10^6 \text{ pm}^3/2 A$ zu rechnen. Auch in diesem Fall scheint das Wassermolekül in die Struktur so optimal eingepasst zu sein, dass sein formales Volumen, ähnlich wie bei den beiden Kaliumsalzen, deutlich geringer ist als in anderen einfachen Hydraten und in den Natriumthiosulfaten. Diese Beobachtung ist mit der Tatsache in guter Übereinstimmung, dass bisher kein Cs-Salz erhalten oder beschrieben wurde und die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen häufig zwar das wasserfreie Kalium-Salz, jedoch nicht das wasserfreie Rubidium-Thiosulfat lieferten.

Die Gesamtkoordinationszahl der Thiosulfat-Ionen lässt sich ebenfalls in der ganzen Verbindungsreihe vergleichen: Im wasserfreien Natrium-Thiosulfat sind die Tetraederanionen von insgesamt $8 + 1 Na^+$ -Ionen koordiniert ($d_{S(N)-Na} = 299 - 433 \text{ pm}$). Im K-Salz steigt diese Koordinationszahl auf neun bzw. zehn ($d_{S(N)-K} = 339 - 538 \text{ pm}$, Abb. 1), und auch im K-Doppelsalz $K_6[WOS_3]_2(S_2O_3)$ beträgt sie neun [17, 18]. In den Hydraten sind diese Gesamtkoordinationszahlen leicht erhöht, insbesondere für diejenigen Thiosulfat-Ionen, die zusätzlich zu den Kationen von Wassermolekülen koordiniert sind (z. B. K(3) im Drittelhydrat: $CN = 10 + 1$). In $Rb_2S_2O_3 \cdot H_2O$ beträgt die Gesamtkoordinationszahl des Thiosulfat-Ions schließlich 12 (Abb. 7 oben links).

Mit steigenden Ionenradien vergrößern sich die Abstände und die konventionellen sowie die effektiven Koordinationszahlen der Kationen in den Thiosulfaten.

Die Na^+ -Ionen zeigen in der wasserfreien Form mit $4O + 6S$ eine ungewöhnlich hohe Koordinationszahl; das Salz ist entsprechend als sehr hydrolyseempfindlich beschrieben [2]. Erst im Pentahydrat findet sich schließlich die erwartete oktaedrische Umgebung der Kationen. Die Koordinationszahlen der K-Ionen betragen im wasserfreien K-Salz $1 \times 7 + 3 \times 8$ (Mittelwert: 7.75). Sie steigen im Drittelhydrat auf einen Mittelwert von 8.5. Die mittlere Koordinationszahl der Rb^+ -Ionen im Thiosulfat-Monohydrat beträgt schließlich 10.5. Die 1ECoN -Werte ergeben vergleichbare Tendenzen.

Die Thiosulfat-Ionen sind in allen Salzen sehr gut miteinander vergleichbar. Obwohl in keinem der Salze volle C_{3v} -Punktgruppensymmetrie vorliegt, weichen die Tetraederanionen nur sehr geringfügig von dieser Symmetrie ab. Die S–S-Abstände betragen 200.4, 200.2, 201.2 und 203.0 pm für die Salze Na/0, K/0, K/ $\frac{1}{3}$ und Rb/1 und nehmen damit mit dem Ionenradius des Alkalimetall-Gegenions minimal zu. Die gemittelten S–O-Bindungslängen schwanken in der genannten Reihe mit 147.5, 146.6, 146.3 und 146.8 pm nicht merklich. Einflüsse der H-Brücken zu den Kristallwassermolekülen sind ebenfalls nicht feststellbar. Die Bindungslängen sind zudem in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten des freien Ions in Lösung (146.8 und 201.3 pm für die S–O- bzw. S–S-Bindungslänge).

Zusammenfassung und Ausblick

Die Titelverbindungen $A_2S_2O_3 \cdot nH_2O$ mit $A/n = K/0, K/\frac{1}{3}$ und Rb/1 wurden bei Synthesen gemischter

Alkalimetall-(Oxido)sulfidometallate sehr häufig als Nebenprodukte erhalten. Da sich ihre Kristallchemie als extrem interessant und vergleichsweise wenig untersucht darstellte, wurden die Kristallstrukturen der drei Salze vollständig anhand von Einkristalldaten bestimmt. Die einfachen, von der Kristallpackung offensichtlich weitgehend unbeeinflussten Thiosulfat-Ionen sind in den beiden Kalium-Salzen in hochkomplexer Anordnung gepackt, die Struktur des Rubidiummonohydrats ist dagegen deutlich weniger kompliziert. Die Koordinationszahlen der Alkalimetall-Kationen steigen in erwarteter Weise von den Natrium-Salzen bis zum Rubidiumthiosulfat. Aufgrund der Ionenradienverhältnisse ist für Na^+ das Pentahydrat mit oktaedrischer Koordination der Kationen bevorzugt. Die Koordination von K^+ ist in der wasserfreien Form und im Drittelhydrat vergleichbar und für dieses Ion mit 7 bis 9 günstig. Rb^+ erreicht im Monohydrat die Koordinationszahl 10 bzw. 11. Allerdings treten dabei bereits recht kurze Anionen-Anionen-Kontakte auf, die die Existenz eines wasserfreien Rb- oder gar Caesium-Thiosulfats sehr unwahrscheinlich erscheinen lassen. Laufende weitergehende Untersuchungen der Alkalimetallthiosulfate und ihrer Hydrate umfassen zunächst die gezielten phasenreinen Synthesen der Titelverbindungen. Thermoanalytische und röntgenographische Untersuchungen zur möglichen Polymorphie (vgl. Na-Salze) sowie zum thermischen Abbau sind ebenfalls in Vorbereitung.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige finanzielle Unterstützung.

- | | |
|--|---|
| <p>[1] E. Sándor, L. Csordás, <i>Acta Crystallogr.</i> 1960, <i>13</i>, 1019–1020.</p> <p>[2] S. T. Teng, H. Fuess, J. W. Bats, <i>Acta Crystallogr.</i> 1984, <i>C40</i>, 1785–1787.</p> <p>[3] K. V. Benda, H. V. Benda, <i>Z. Naturforsch.</i> 1979, <i>34b</i>, 957–968.</p> <p>[4] P. G. Taylor, C. A. Beevers, <i>Acta Crystallogr.</i> 1952, <i>5</i>, 341–344.</p> <p>[5] E. J. Chan, B. W. Skelton, A. H. White, <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 2008, <i>634</i>, 2825–2844.</p> <p>[6] L. Csordás, D. Menzel, <i>Kristallografiya</i> 1958, <i>3</i>, 372–373.</p> <p>[7] L. Csordás, <i>Acta Chim. Aca. Sci. Hung.</i> 1969, <i>62</i>, 371–393.</p> | <p>[8] A. J. Lehner, K. Kraut, C. Röhr, <i>Z. Naturforsch.</i> 2012, <i>67b</i>, 127–148.</p> <p>[9] A. J. Lehner, M. Braitsch, C. Röhr, <i>Z. Kristallogr.</i> 2012, <i>227</i>, 557–568.</p> <p>[10] A. J. Lehner, K. Kraut, C. Röhr, <i>Acta Crystallogr.</i> 2010, <i>A66</i>, S186.</p> <p>[11] G. M. Sheldrick, <i>Acta Crystallogr.</i> 1990, <i>A46</i>, 467–473.</p> <p>[12] Y. Le Page, <i>J. Appl. Crystallogr.</i> 1987, <i>20</i>, 264–269.</p> <p>[13] L. M. Gelato, E. Parthé, <i>J. Appl. Crystallogr.</i> 1990, <i>A46</i>, 467–473.</p> <p>[14] G. M. Sheldrick, <i>Acta Crystallogr.</i> 2008, <i>A64</i>, 112–122.</p> |
|--|---|

- [15] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Fax: +49-7247-808-666; E-mail: crysdta@fiz-karlsruhe.de, http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/depot_anforderung.html unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 425886 ($K_2S_2O_3$), 425887 ($K_2S_2O_3 \cdot 1/3H_2O$) und 425888 ($Rb_2S_2O_4 \cdot H_2O$) erhalten werden.
- [16] X-SHAPE (version 1.03), Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction, STOE & Cie GmbH, Darmstadt (Germany) **2005**.
- [17] A. J. Lehner, L. V. Schindler, C. Röhr, *Z. Kristallogr. Suppl.* (im Druck).
- [18] A. J. Lehner, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* (eingereicht).
- [19] M. N. Burnett, C. K. Johnson, ORTEP-III, ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (USA), **1996**.
- [20] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751–767.
- [21] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 188–192.
- [22] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* **1979**, *150*, 23–52.
- [23] M. Nespolo, CHARDI-IT (version 2006), University of Nancy, Nancy (France) **2006**.
- [24] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76.
- [25] W. Mikenda, *J. Mol. Struct.* **1986**, *147*, 1–15.