

Kalium-Doppelsalze mit den gemischten Trisulfidometallat-Ionen $[\text{MoOS}_3]^{2-}$ und $[\text{WOS}_3]^{2-}$

Potassium Double Salts with the Mixed Trisulfidometalate Ions $[\text{MoOS}_3]^{2-}$ and $[\text{WOS}_3]^{2-}$

Anna J. Lehner 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*, 761–777 / DOI: 10.5560/ZNB.2013-3108

Received April 4, 2013

In the course of the synthesis of mixed oxidosulfido molybdates and tungstates by passing H_2S gas through solutions of the oxido metalates, several new salts containing the metalates $[\text{MOS}_3]^{2-}$ besides further anions (halides X^- , hydrosulfide SH^- or thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) were obtained as well-formed crystals. Their crystal structures have been determined using single crystal X-ray data. The salts containing SH^- as the additional anion crystallize with a new structure type (orthorhombic, space group $Pmn2_1$, $M = \text{Mo/W}$, $T_M = 20/-125^\circ\text{C}$: $a = 957.7(2)/954.15(2)$, $b = 636.2(2)/636.19(1)$, $c = 812.4(2)/809.88(2)$ pm, $Z = 2$, $R1 = 0.0319/0.0185$). The mixed sulfidomolybdate/chloride $\text{K}_3[\text{MoO}_{1.25}\text{S}_{2.75}]\text{Cl}$ (orthorhombic, space group $Pca2_1$, $a = 1246.3(1)$, $b = 623.20(4)$, $c = 1230.44(8)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0472$) is isotypic with the sulfidotungstate $\text{K}_3[\text{WOS}_3]\text{Cl}$, but contains 25% of the disulfido molybdate. The structures of the SH^- and the Cl^- salts are closely related: In both cases, the trisulfido metalates are overall coordinated by cuboctahedra of 12 K^+ ions, and the small additional anions are centered in K^+ octahedra. In this regard, the structures are both derivatives of the cubic perovskite (and thus the Cu_3Au) type. This crystallographic group-subgroup relation is discussed in detail. Yellow hexagonal columns of the double salt $\text{K}_6[\text{WOS}_3]_2(\text{S}_2\text{O}_3)$ were obtained by the methanothermal decomposition of the disulfidotungstate $\text{K}_2[\text{WO}_2\text{S}_2]$. It crystallizes with a new structure type (hexagonal, space group $P6_3mc$, $a = 983.78(8)$, $c = 1227.3(1)$ pm, $Z = 2$, $R1 = 0.0175$). Like in the other mixed salts, the two crystallographically different $[\text{WOS}_3]^{2-}$ anions exhibit an overall cuboctahedral coordination by 12 potassium cations. The smaller $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ anions are surrounded by nine K^+ ions arranged in the form of two flat face-sharing octahedra. Again similar to the mixed halides and hydrosulfides, the two K polyhedra around the anions, here present in a 2 : 1 ratio, are arranged in a space-filling packing, in this case related to the ht- BaMnO_3 (and thus the Ni_3Ti) structure type. According to their ‘double salt’ character, the Mo/W–O and Mo/W–S distances and the intramolecular vibrational frequencies of the tetrahedral moieties of the title compounds are similar between them and those in the pure potassium trisulfido metalates. This further becomes apparent from the additive nature of their molar volumes, which correspond to the sum of the volumes of the simple salts KCl , KSH or $\text{K}_2(\text{S}_2\text{O}_3)$ and $\text{K}_2[\text{MoOS}_3]$.

Key words: Molybdenum, Tungsten, Thiooxometalates, Oxidosulfidometalates, Crystal Structure

Einleitung

Zusätzlich zu den einfachen gemischten Alkalimetall-Oxidosulfidomolybdaten und -wolframat $\text{A}_2[\text{MO}_{4-x}\text{S}_x]$ [1–3] wurden bereits in den 1980er Jahren auch einige Doppelsalze $(\text{K/Rb})_3[(\text{Mo/W})\text{OS}_3]Y$ der Trisulfidometallat-Ionen mit weiteren einwertigen Anionen Y wie Cl^- , Br^- und SH^- beschrieben, die – wie auch die einfachen Salze – in der Gruppe von A. Müller spektroskopisch um-

fassend untersucht und mittels Röntgenpulvermethoden strukturell bereits voruntersucht wurden [4–6]. Allerdings wurde bisher lediglich von $\text{K}_3[\text{WOS}_3]\text{Cl}$ die Kristallstruktur anhand von Einkristalldiffraktometerdaten vollständig bestimmt [7, 8]. Für die beiden Chloride $\text{A}_3[\text{MOS}_3]\text{Cl}$ mit $A/M = \text{K/Mo}$ und Rb/W wurde anhand der Ähnlichkeit der Pulverdiffraktogramme auf Isotypie geschlossen [4, 5, 9]. Für die hydrogensulfidhaltigen Doppelsalze $\text{K}_3[\text{MoOS}_3](\text{SH})$ und $\text{K}_3[\text{WOS}_3](\text{SH})$ konnten aus indizierten Pul-

verdiffraktogrammen die Gitterparameter und aus den Auslöschungsbedingungen die möglichen Raumgruppe ermittelt werden [6, 9]. Die Strukturen selber waren jedoch bislang ebenfalls unbekannt. Im Zuge unserer systematischen Arbeiten zur Kristallchemie gemischter Oxidosulfometallate haben wir diese Doppelsalze nun vollständig strukturell charakterisiert. Zusätzlich wurde durch methanothermale Zersetzung von K₂[WO₂S₂] [3, 10] das Thiosulfat K₆[WOS₃]₂(S₂O₃) als weiteres neues Doppelsalz erhalten, das in einem neuen hexagonalen Strukturtyp kristallisiert.

Experimenteller Teil

Synthesen

Die Darstellung der Chlorid- bzw. Hydrogensulfidhaltigen Doppelsalze K₃[MOS₃]Cl bzw. K₃[MOS₃](SH) (M = Mo, W) erfolgte durch Behandlung stark alkalischer Oxidometallat-Lösungen mit H₂S-Gas (Linde, 2.5) (s. a. [2]).

Zur Darstellung von K₃[MoO_{1.25}S_{2.75}]Cl wurde eine Eduktlösung durch Auflösen von MoO₃ (640 mg, 4.4 mmol, p. a., Fa. Riedel de Haën), KOH (2500 mg, 44.6 mmol, 99 %, Fa. Roth) und KCl (400 mg, 5.4 mmol, p. a., Fa. Merck) in H₂O und anschließendem Einengen in der Siedehitze bis zum Ausfallen des ersten Niederschlags hergestellt. Der Niederschlag wurde bei Raumtemperatur knapp mit H₂O aufgelöst. Ebenfalls bei Raumtemperatur wurde während 5 Minuten H₂S-Gas über die Lösung geleitet bis diese sich tief orange färbte. Nach Überschichten der Lösung mit Methanol kristallisierte das Doppelsalz über Nacht bei 4 °C in Form orangefarbener Blöckchen als röntgenographisch phasenreiner Niederschlag aus.

K₃[MoOS₃](SH) konnte aus einer gesättigten Eduktlösung (s. o.) aus MoO₃ (900 mg, 6.3 mmol) und KOH (3000 mg, 53.5 mmol) dargestellt werden. Die wie oben beschrieben erhaltene orangefarbene Reaktionslösung wurde dazu kurz aufgeköcht und anschließend mit Methanol überschichtet bei 4 °C verwahrt. Nach einigen Tagen kristallisierte eine große Menge rot-oranger rechteckiger Plättchen des Hydrogensulfid-Doppelsalzes aus. Das entsprechende Wolframat K₃[WOS₃](SH) konnte phasenrein ganz analog ausgehend von einer heißgesättigten Lösung von WO₃ (800 mg, 3.5 mmol, ≥ 99 %, Fa. Aldrich) und KOH (1500 mg, 26.7 mmol) dargestellt werden, wobei die H₂S-Behandlung auf 15 Minuten verlängert werden musste. Aus der tief gelben Lösung kristallisierten nach dem Aufkochen schließlich bis zu 5 mm große gelbe rechteckige Plättchen der Zielverbindung aus.

Das Thiosulfat-haltige Doppelsalz K₆[WOS₃]₂(S₂O₃) wurde durch die methanothermale Zersetzung von K₂[WO₂S₂] (Synthese nach [2]) dargestellt. Dazu wurde in einem Vollteflon-Aufschlussgefäß (Fa. BOLA, für Proben bis max. 0.5 g) eine Suspension aus K₂[WO₂S₂] (160 mg) mit Methanol (max. 0.003 % H₂O, Fa. Merck) 72 h auf 110 °C erhitzt und anschließend mit 4 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Neben einzelnen Kristallen der Ausgangsverbindung bestand das Produkt überwiegend aus gelben hexagonalen Säulchen von K₆[WOS₃]₂(S₂O₃).

Die kristallinen Niederschläge der Titelverbindungen wurden jeweils über einen Glasfildertiegel (Nr. 4) von den Mutterlaugen abgetrennt, mit Ethanol (tech.) und Diethylether (tech.) gewaschen und im evakuierten Exsikkator über P₄O₁₀ aufbewahrt. Die Zusammensetzungen der Niederschläge wurden mittels Pulverdiffraktometrie (Transmissions-Pulverdiffraktometer-System STADI-P mit linearem PSD der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt, MoK_α-Strahlung) analysiert. Die Molybdate waren über Monate stabil, während sich die Wolframate nach wenigen Wochen unter Entfärbung zersetzten.

Kristallstrukturbestimmungen

Die Bestimmung der Kristallstrukturen (Tabelle 1) der beiden 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) bzw. CCD-Detektoren (Bruker AXS, Mikrofokus-Röhre).

Die SH⁻-haltigen Trisulfidomolybdat-Salze K₃[(Mo/W)OS₃](SH) wurden in Form rotoranger (Mo) bzw. gelber (W) bis zu 5 mm großer blockförmiger Kristalle erhalten. Ihre Reflexe ließen sich mit einem orthorhombisch primitiven Gitter indizieren, dessen Gitterparameter mit der literaturbekanntesten Indizierung der Pulverdiffraktogrammen dieser Phasen übereinstimmen [6, 9]. Die zonalen Auslöschungsbedingungen (Reflexe *0kl* nur vorhanden für $k + l = 2n$) ergaben als mögliche Raumgruppen *Pmm*2₁ und *Pmnm*. Die Lösung der Kristallstruktur gelang mittels direkter Methoden (Programm SHELXS-97 [11]) in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe, wobei die Koordinaten der Mo-Lage, der beiden K-Lagen und einer S-Lage erhalten wurden. Anschließende Differenz-Fourier-Synthesen (Programm SHELXL-97 [12]) ergaben die restlichen beiden S- und die O-Atomlagen. Nach der Standardisierung (Programm STRUCTURE TIDY [13]) und der Verfeinerung der Lageparameter mit anisotropen Auslenkungsparametern (ADPs) ließ sich ein Maximum in der Differenzelektronendichte dem H-Atom der SH⁻-Gruppe zuordnen. Der S–H-Abstand wurde bei den abschließenden Verfeinerungszyklen auf $d_{S-H} = 134.0(2)$ pm fixiert.

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung, Strukturbestimmung und -verfeinerung von K₃[MOS₃](SH) (M = Mo, W), K₃[MoO_{1.25}S_{2.75}]Cl und K₆[WOS₃]₂(S₂O₃).

Verbindung	K ₃ [MOS ₃](SH)		K ₃ [MoO _{1.25} S _{2.75}]Cl	K ₆ [WOS ₃] ₂ (S ₂ O ₃)
M	Mo	W		
Kristallsystem		orthorhombisch		hexagonal
Raumgruppentyp		<i>Pmn</i> 2 ₁ Nr. 31	<i>Pca</i> 2 ₁ Nr. 29	<i>P6</i> ₃ <i>mc</i> Nr. 186
Messtemperatur [°C]	20	–125	20	–125
Gitterparameter [pm]	<i>a</i>	957.7(2)	954.15(2)	1246.27(12)
	<i>b</i>	636.2(2)	636.19(1)	623.20(4)
	<i>c</i>	812.4(2)	809.88(2)	1230.44(8)
Volumen der EZ [10 ⁶ pm ³]		495.0(2)	491.61(2)	955.65(13)
Z		2	4	1028.7(1)
Dichte (röntgenogr.) [g cm ⁻³]	2.41	3.02	2.48	3.03
Diffraktometer	Stoe IPDS-2	Bruker CCD	Stoe IPDS-2	Bruker CCD
		MoK _α -Strahlung, Graphitmonochromator		
Absorptionsko. μ(MoK _α) [mm ⁻¹]	3.4	13.8	3.5	13.2
θ-Bereich [°]	3.2–29.2	5.9–40.6	3.3–29.2	2.9–33.2
Zahl gemessener Reflexe	5519	5135	11275	7288
Zahl unabhängiger Reflexe	1352	2454	2380	1400
R _{int}	0.0545	0.0222	0.0817	0.0309
Korrekturen		Lorentz, Polarisation, Absorption (X-SHAPE [14])		
Strukturlösung		SHELXS-97 [11]		
Strukturverfeinerung		SHELXL-97 [12]		
Zahl der freien Parameter		53	82	48
Goodness-of-fit on F ²	0.884	0.914	1.019	0.964
Flack-x-Parameter	–0.02(10)	0.003(7)	0.05(13)	0.010(7)
R1 [für Reflexe mit I > 2 σ(I)]	0.0316	0.0185	0.0499	0.0175
wR2 [für Reflexe mit I > 2 σ(I)]	0.0579	0.0457	0.0768	0.0339
R1 (alle Daten)	0.0481	0.0202	0.0775	0.0182
wR2 (alle Daten)	0.0609	0.0465	0.0826	0.0341
Restelektronendichte/e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³	+0.6/–0.8	+2.5/–3.4	+0.8/–1.0	+0.7/–0.7

Die Struktur des Doppelsalzes K₂[MoOS₃]·KCl wurde an einem orangefarbenen Kristall mit muscheligen Bruch bestimmt. Die Gitterparameter, die durch die Indizierung der Beugungsbilder mit einem orthorhombisch primitiven Gitter erhalten wurden, wiesen auf die Isotypie mit dem Wolframat K₃[WOS₃]Cl (Raumgruppe *Pca*2₁ [7]) hin. Ausgehend von den entsprechenden Atomparametern konnte die Struktur in wenigen Zyklen verfeinert werden. Allerdings zeigte die S-Lage S(3) dabei einen gegenüber den übrigen S-Positionen deutlich erhöhten ADP von über 500 pm². Die Freigabe des Besetzungsparameters von S(3) zeigte, dass offensichtlich ein geringer Anteil von Di- neben den Trisulfidomolybdat-Ionen vorliegt. Dies konnte durch Einführung zweier statistisch durch O bzw. S besetzter Positionen O(3)/S(3) (mit einem gemeinsamen isotropen Verschiebungsparameter) berücksichtigt werden. Die Lageparameter dieser Positionen konnten zwar frei verfeinert werden, die Mo–S- und Mo–O-Abstände mussten jedoch mittels Least-Squares-Constraints fixiert werden. Die abschließende Verfeinerung ergab für den hier ausgewählten Datensatz ein Verhältnis von Di- zu Trisulfidomolybdat-Ionen von 25(1) : 75(1). Weitere

Kristalle, auch aus anderen Synthesansätzen, zeigen ebenfalls diese Fehlordnung, jeweils mit vergleichbaren Anteilen des Disulfidomolybdates (insgesamt 18 bis 25%). Auch zeigen die Raman- und IR-Spektren (Abb. 2 oben) die Anwesenheit schwacher, für das Disulfidomolybdat charakteristischer Banden, z. B. bei ca. 875 und 315 cm⁻¹ [2].

Die Beugungsbilder der gelben kurzen hexagonalen Säulchen des Thiosulfat-haltigen Doppelsalzes K₆[WOS₃]₂(S₂O₃) ließen sich entsprechend ihrer Form mit einem hexagonalen Gitter indizieren. Die zonalen Auslöschungsbedingungen (Reflexe *hhl* nur vorhanden für *l* = 2*n*) sowie die hohe Laue-Klasse ergaben als mögliche Raumgruppen *P6*₃*mc*, *P6*₂*c* und *P6*₃/*mmc*. Die Lösung der Struktur gelang wie für das Hydrogensulfid oben beschrieben in der azentrischen Raumgruppe und lieferte zwei W-Lagen und eine K-Lage. Mittels sukzessiver Differenz-Fourier-Synthesen ließen sich die restlichen Positionen für Kalium und die [WOS₃]-Anionen ermitteln. Die Zentralatome der Tetraeder-Anionen sind für beide Anionensorten durch einstellige Atombezeichnungen, die Ligand-Atome durch zweistellige Ziffern gekennzeichnet,

Atom	Wyckoff-Lage	x Mo/W	y Mo/W	z Mo/W	$U_{\text{äquiv.}}$ Mo/W
K(1)	2a	0	0.4988(3)	-0.0007(3)	370(3)
			0.49767(8)	-0.0007(4)	134(2)
K(2)	4b	0.27140(11)	0.10326(19)	0.2400(2)	394(3)
		0.27193(5)	0.10500(7)	0.24455(7)	145(1)
Mo	2a	0	0.50115(11)	0.49038(5)	245(1)
W			0.501979(14)	0.48999(6)	80(1)
O	2a	0	0.6271(9)	0.6781(6)	380(13)
			0.6300(3)	0.6810(2)	142(4)
S(1)	4b	0.18596(13)	0.5961(2)	0.3504(2)	364(3)
		0.1861(3)	0.59785(8)	0.34966(7)	133(1)
S(2)	2a	0	0.1612(3)	0.5215(3)	422(6)
			0.15850(12)	0.52274(10)	150(1)
S(3)	2a	0	0.0018(3)	0.0208(2)	305(5)
			0.00207(8)	0.02501(13)	118(2)
H	2a	0	-0.091(1)	0.168(6)	698(300)
			-0.12(1)	0.160(7)	838(287)
K(1)	4a	0.2322(1)	0.0954(3)	0.2650(2)	401(4)
K(2)	4a	0.2956(1)	0.5359(2)	0.0105(2)	340(3)
K(3)	4a	0.5208(1)	0.0772(3)	0.0006(2)	436(4)
Mo	4a	0.49505(6)	0.4973(1)	0.25863(6)	276(1)
O(1)	4a	0.0752(4)	0.370(1)	0.3519(5)	385(14)
S(1)	4a	0.0486(2)	0.4211(4)	0.0946(2)	395(5)
S(2)	4a	0.3273(1)	0.5952(4)	0.2788(2)	387(5)
S(3) ¹	4a	0.5042(2)	0.1487(2)	0.2754(3)	341(9)
O(3) ¹	4a	0.517(2)	0.228(1)	0.288(2)	341(9)
Cl	4a	0.2689(1)	0.0245(3)	0.0175(2)	305(4)
K(1)	6c	0.49306(8)	-x	0.48597(11)	269(2)
K(2)	6c	0.85780(5)	-x	0.23678(8)	223(2)
W(1)	2a	0	0	0	121.8(5)
O(11)	2a	0	0	0.1429(4)	215(11)
S(12)	6c	0.12225(6)	-x	0.44130(8)	178(2)
W(2)	2b	1/3	2/3	0.22091(4)	193.5(7)
O(21)	2b	1/3	2/3	0.3671(5)	282(12)
S(22)	6c	0.78869(6)	-x	0.65914(10)	263(2)
S(3) ²	2b	1/3	2/3	0.8291(3)	106(5)
S(31) ²	2b	1/3	2/3	0.6644(5)	201(6)
O(32) ²	6c	0.2519(3)	-x	0.8678(4)	194(8)
S(4) ²	2b	1/3	2/3	0.7876(4)	106(5)
S(41) ²	2b	1/3	2/3	0.6241(5)	201(6)
O(42) ²	6c	0.4159(4)	-x	0.8245(4)	194(8)

Tabelle 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] in den Kristallstrukturen von $\text{K}_3[\text{MoOS}_3](\text{SH})$, $\text{K}_3[\text{WOS}_3](\text{SH})$ (oben), $\text{K}_3[\text{MoO}_{1.25}\text{S}_{2.75}]\text{Cl}$ (Mitte) und $\text{K}_6[\text{WOS}_3]_2(\text{S}_2\text{O}_3)$ (unten). Statistische Besetzungen: ¹: S(3)/O(3) wie 75.2(1)/24.8(1); ²: (S/O)(3N):(S/O)(4N) wie 52.2(4) : 47.8(4).

wobei die erste Ziffer die Zugehörigkeit zum jeweiligen Zentralatom anzeigt (s. Tabelle 2).

Die Thiosulfat-Ionen sind von einer geringen Fehlordnung betroffen: Auf der 3-zähligen Achse $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, z zeigen sich in der Differenzelektronendichtekarte vier dicht benachbarte, aber gut separierte Maxima (minimaler Abstand 54 pm, Tabelle 5). Aufgrund ihrer Höhen und der Abstände lassen diese sich eindeutig zwei in [001] leicht versetzten S(N)–S(N1)-Hanteln von fehlgeordneten Thiosulfat-Ionen zuordnen. In weiteren sukzessiven Differenzelektronendichtekarten ließen sich dann auch die beiden O²⁻-Positionen O(32) bzw. O(42) als jeweils

drei Dichtemaxima zweifelsfrei zuordnen. Die beiden zusammengehörigen Sätze von Thiosulfat-Atompositionen, S(3)S(31)O(32)₃ (kurz S₂O₃(3)) und S(4)S(41)O(42)₃ (S₂O₃(4)), wurden abschließend gegeneinander jeweils als Split-Positionen auf ein Verhältnis von 52.2(4) : 47.8(4) verfeinert, wobei die Auslenkungsparameter aller S- und O-Atome dieser Anionen isotrop behandelt wurden. Die bei freier Verfeinerung der Lageparameter auf diese Weise erhaltenen S–O- und S–S-Abstände der beiden Thiosulfat-Ionen sind trotz dieser Fehlordnung in sehr guter Übereinstimmung mit den Abständen in den reinen Alkalimetall-Thiosulfaten [15].

Tabelle 3. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen der Verbindungen K₃[MOS₃](SH) (M = Mo, W).

Atome	Abstände		Hfk.	CN	Atome	Abstände		Hfk.	CN	
	M = Mo	M = W				M = Mo	M = W			
K(1)	- O	273.5(6)	273(2)		K(2)	- O	282.6(4)	283.9(9)		
	- S(3)	316.7(3)	316(2)			- S(3)	321.6(2)	321.4(7)		
	- S(3)	320.5(3)	323(2)			- S(3)	323.2(2)	324.6(9)		
	- S(1)	329.7(2)	328.9(6)	2×		- S(2)	328.2(2)	328.8(7)		
	- S(1)	341.9(3)	346(1)	2×		7	- S(1)	336.2(2)	335.4(5)	
					- S(1)	344.8(2)	345.9(5)			
					- S(2)	348.2(2)	349.2(7)			
					- S(1)	372.0(2)	373.4(8)		8	
Mo/W	- O	172.3(5)	169(1)		O	- Mo/W	172.3(5)	169(1)		
	- S(2)	217.8(2)	219.9(6)			- K(1)	273.5(6)	273(2)		
	- S(1)	219.8(1)	219.2(3)	2×		4	- K(2)	282.6(4)	283.9(9)	2× 1+3
S(1)	- Mo	219.8(1)	219.2(3)		S(2)	- Mo	217.8(2)	219.9(6)		
	- K(1)	329.7(2)	328.9(6)			- K(2)	328.2(2)	328.8(7)	2×	
	- K(2)	336.2(2)	335.4(5)			- K(2)	348.2(2)	349.2(7)	2×	1+4
	- K(1)	341.9(3)	346(1)							
	- K(2)	344.8(2)	345.9(5)							
	- K(2)	372.0(2)	373.4(8)						1+5	
S(3)	- K(1)	316.7(3)	316(2)							
	- K(1)	320.5(3)	323(2)							
	- K(2)	321.6(2)	321.4(7)	2×						
	- K(2)	323.2(2)	324.6(9)	2×	6					

Die kristallographischen Daten der Strukturen aller Titelverbindungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst [16].

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. Ausgewählte Spektren der Titelverbindungen sind in Abbildung 2 dargestellt. Die Schwingungsbanden wurden durch Vergleich mit den Literaturdaten anderer gemischter Oxidosulfidomolybdate und -wolframate [17–23] zugeordnet und die beobachteten Frequenzen mit einem MVFF Kraftfeld (Modified Valency Force Field, s. [20, 21]) mit dem Programm VIBRATZ [24, 25] angepasst.

UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen

Die UV/Vis-Spektren der pulverisierten Proben bzw. verdünnten wässrigen Lösungen (Quarzküvetten, dest. Wasser als Referenz) wurden auf einem Zweistrahlenspektrometer (Cary 300 Scan, Fa. Varian bzw. Evolution 600, Fa.

Thermo) zwischen 250 und 800 nm mit einer Schrittrate von 100 nm/min aufgenommen.

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

Die Trisulfidomolybdate und -wolframate der schweren Alkalimetalle Rubidium und Caesium lassen sich ausgehend von hochkonzentrierten wässrigen Oxidometallat-Lösungen mit H₂S-Gas als Schwefelquelle leicht darstellen [1–3], da die Metallat-Ionen mit hohen S-Gehalten bevorzugt mit den großen und weichen Gegenkationen kristallisieren. Mit den kleineren Kationen NH₄⁺ und K⁺ lassen sich dagegen die Disulfidometallate leichter isolieren [2, 26, 27]. Einfacher als die reinen Trisulfidometallate kristallisieren mit Kalium als Gegenion, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Halogenid- bzw. Hydrogensulfid- (Y) oder Thiosulfat-Ionen, die weniger leicht löslichen Doppelsalze K₃[(Mo/W)OS₃]Y bzw. K₆[WOS₃]₂(S₂O₃). Die Details zu deren Synthesen sind im Experimentellen Teil zusammengestellt (s. a. [4, 7]).

Die Kristalle der Trisulfidowolframat-Doppelsalze sind gelb, die Trisulfidomolybdate dagegen von rot-oranger Farbe. Die aus den UV-Spektren (s. *Experimenteller Teil*) ermittelte experimentelle Bandlücke des Hydrogensulfid-Trisulfidomolybdate beträgt 2.07 eV und ist damit erwartungsgemäß etwas größer als im reinen Trisulfidomolybdat $\text{K}_2[\text{MoOS}_3]$ (1.94 eV [2]). Das gemischte Tri-/Disulfidomolybdat $\text{K}_3[\text{MoO}_{1.25}\text{S}_{2.75}]\text{Cl}$ zeigt aufgrund des Disulfid-Anteils mit 2.12 eV eine etwas größere optische Bandlücke als die reinen Trisulfidomolybdate.

Hydrogensulfide $\text{K}_3[(\text{Mo}/\text{W})\text{OS}_3](\text{SH})$

Die Hydrogensulfid-Doppelsalze $\text{K}_3[(\text{Mo}/\text{W})\text{OS}_3](\text{SH})$ kristallisieren in der Raumgruppe $Pmn2_1$ in einem neuen Strukturtyp (s. Kristallstrukturbestimmungen sowie kristallographische Daten in den Tabellen 1 und 2). Die durch Indizierung von Pulveraufnahmen für die beiden Salze in der Literatur

genannten Gitterparameter sowie die Zuordnung der Raumgruppe konnten damit bestätigt werden [6, 9].

In Abbildung 1a ist am Beispiel des Wolframat $\text{K}_3[\text{WOS}_3](\text{SH})$ das Trisulfidometallat-Anion mit seiner Koordinationssphäre durch die K-Kationen in ORTEP-Darstellung gezeigt. Die $M\text{--O}$ -Abstände des nur wenig von der Idealsymmetrie $3m$ abweichenden Anions der Lagesymmetrie m betragen für Mo/W 172.5/169 pm, die mittleren $M\text{--S}$ -Abstände 219.1/219.5 pm (Tabelle 3). Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den intramolekularen Bindungslängen in den einfachen Trisulfidometallaten (z. B. für $\text{K}_2[\text{MoOS}_3]$: $d_{\text{Mo--O}} = 170.9$ pm; $d_{\text{Mo--S}} = 217.4/217.8$ pm [2]) und etwas geringer als die Summe der Shannon-Radien $M^{\text{VI}}\text{--O}^{2-}/\text{S}^{2-}$ von 181/225 pm (für Mo) bzw. 182/226 pm (für W) [30].

Der O^{2-} -Ligand des Metallat-Tetraeders ist von Mo/W und drei K^+ -Ionen tetraedrisch umgeben, während die S^{2-} -Liganden insgesamt sechs- (S(1)) bzw. fünffach (S(2)) koordiniert sind. Das K-Koordinationspolyeder um das Metallat-Tetraeder

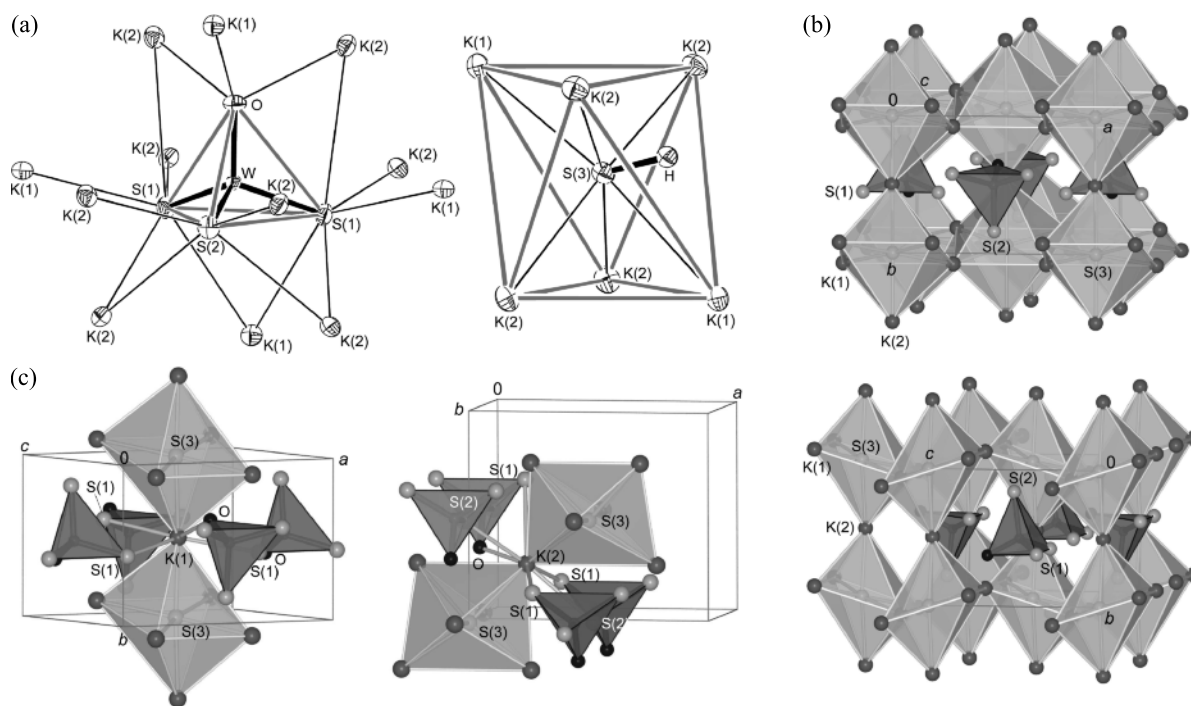


Abbildung 1. Kristallstruktur von $\text{K}_3[\text{WOS}_3](\text{SH})$. a: $[\text{WOS}_3]^{2-}$ -Anionen mit Koordinationssphären der O/S-Liganden und Koordination der SH^- -Ionen in ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, [28]); b: perspektivische Ansicht der Elementarzelle; c: Koordination der beiden K-Kationen (S: große hellgraue Kugeln; O: kleine schwarze Kugeln; K: graue Kugeln; $[\text{WOS}_3]$ -Tetraeder: transparente dunkelgraue Polyeder; $[(\text{SH})\text{K}_6]$ -Oktaeder: transparente hellgraue Polyeder [29]).

besteht insgesamt aus zwölf verzerrt kuboktaedrisch angeordneten Kationen. Diese sind so verteilt, dass fünf Tetraeder-Kanten ($3 \times S_2 + 1 \times SO$) überbrückt, drei Ecken ($3 \times S$) doppelt und eine Ecke ($1 \times O$) einfach terminal koordiniert sind. Die K–O- bzw. K–S-Abstände erstrecken sich in den Kristallstrukturen beider Salze über Bereiche zwischen 273 und 285 bzw. 328 und 373 pm (Tabelle 3) und entsprechen damit denen in den Chloriden $K_3[(Mo/W)OS_3]Cl$ (s. u.). Die kürzesten bzw. gemittelten K–O-Abstände sind jedoch insgesamt kürzer, die K–S-Abstände länger als im reinen K-Trisulfidomolybdat [2] (s. folgende Diskussion der Schwingungsspektren).

Obwohl die Mo–O/S-Bindungslängen im Tetraederanion des HS⁻-Doppelsalzes mit denen im reinen Trisulfidometallat sehr gut übereinstimmen (s. o.), zeigen die Raman- und IR-Spektren (Abb. 2 Mitte und unten) sowie die mittels Normalkoordinatenanalysen berechneten Kraftkonstanten charakteristische Gänge, die vergleichbar auch bereits in den Arbeiten der Gruppe Müller beschrieben wurden [5]: Für das SH⁻-Molybdat (für das Chlorid gilt Entsprechendes, s. u.) ist die Bande der Mo–S-Valenzschwingung $\nu_1(A_1)$ bei 860 cm^{-1} um 10 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben, die entsprechende Valenzkraftkonstante $f_d(\text{Mo–O})$ ist mit $5.91\text{ mdyn \AA}^{-1}$ signifikant größer als im reinen Trisulfidomolybdat ($f_d(\text{Mo–O}) = 5.77\text{ mdyn \AA}^{-1}$). Im Gegensatz dazu sind die Banden der Mo–S-Moden, z. B. die symmetrische MoS₃-Valenzschwingung $\nu_2(A_1)$, bei geringeren Wellenzahlen zu finden als im einfachen Molybdat (460 cm^{-1} in $K_3[MoOS_3](SH)$ vergl. mit 469 cm^{-1} in $K_2[MoOS_3]$). Die Valenzkraftkonstante ist entsprechend von 3.23 auf $3.08\text{ mdyn \AA}^{-1}$ reduziert. Der Vergleich der kristallographischen Daten des reinen und des Doppelsalzes, insbesondere der K-Umgebung der Oxido- bzw. Sulfido-Liganden, zeigt, dass diese gegenläufigen Änderungen der Bindungsstärken offensichtlich auf die Kationenkoordination der Liganden zurückzuführen ist: Die Koordinationszahl der Oxido-Liganden ist im reinen Trisulfidosalz, das wie die ganze Reihe der Tetrasulfidomolybdate und -wolframate im β -K₂[SO₄]-Typ kristallisiert, mit $1 + 4$ größer als in den HS⁻- und Cl⁻-Doppelsalzen; der kürzeste O–K-Abstand ist mit 287 pm ebenfalls deutlich größer als in den Doppelsalzen (273 pm). Die mit dieser Abstandsverkürzung einhergehende erhöhte repulsive Wechselwirkung zwischen dem O-Liganden und

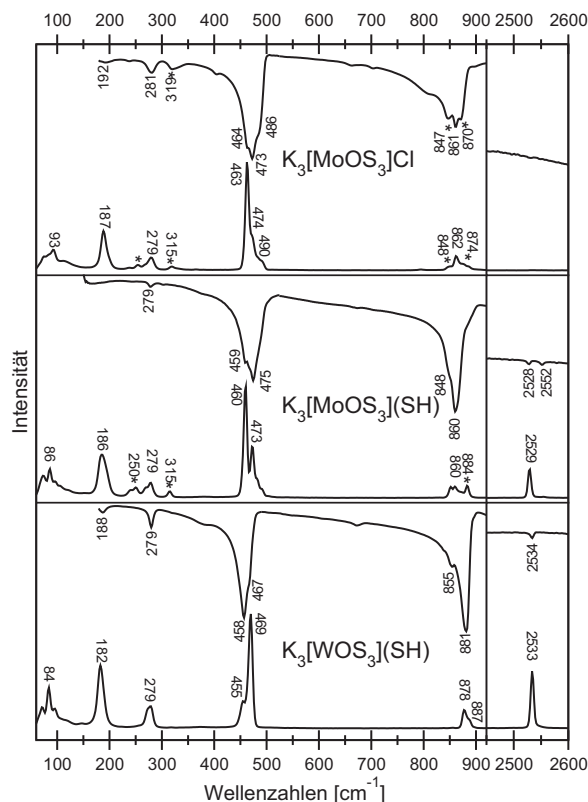


Abbildung 2. IR- (Basislinie oben) und Raman-Spektren (Basislinie unten) von $K_2[MoOS_3]$ (oben), $K_3[MoOS_3](SH)$ (Mitte) und $K_3[WOS_3](SH)$ (unten) (*: Banden des Anions $[MoO_2S_2]^{2-}$, s. Text).

seiner K-Umgebung ist damit als Ursache für die Verschiebung der Mo–O-Valenzbande zu höheren Energien anzusehen. Für den Sulfido-Liganden zeigt nicht nur die Bandenverschiebung, sondern auch die Änderung der S–K-Abstände den umgekehrten Trend: Der kürzeste S–K-Abstand im Hydrogensulfid-Salz ist mit 329 pm größer als im reinen Trisulfidomolybdat (319 pm [2]), die S–K-Wechselwirkung ist reduziert und damit die Mo–S-Valenzschwingung zu geringeren Energien verschoben.

Das Hydrogensulfid-Ion in der Kristallstruktur von $K_3[(Mo/W)OS_3](SH)$ ist von sechs K-Kationen verzerrt oktaedrisch umgeben (Abb. 1a). Die S(3)–K-Abstände im Oktaeder liegen im engen Bereich zwischen 316 und 325 pm und sind damit in guter Übereinstimmung mit der Summe der Shannon-Radien von 322 pm sowie mit dem K–S-Abstand in KSH von 330.3 pm [31]. Die S–H-Bindung ist etwas

in [001]-Richtung auf eine Dreiecksfläche aus K-Atomen ausgerichtet. Die Winkel K–S(3)–K der an dieser Dreiecksfläche beteiligten K-Atome sind mit 103 bis 108° deutlich gegenüber dem Winkel im Oktaeder von 90° aufgeweitet. Die kürzesten Abstände zwischen S(3) und den Sulfido-Liganden S(2) sind mit 413 pm allerdings so lang, dass eine gerichtete Wechselwirkung zwischen diesen Atomen ausgeschlossen werden kann. Übereinstimmend mit einem weitgehend 'freien' SH⁻-Ion liegt die Frequenz der SH⁻-Streckschwingung in den Raman- und IR-Spektren (Abb. 2 Mitte und unten) zwischen 2528 und 2533 cm⁻¹. Dieser Wert entspricht der Frequenz von 2533 cm⁻¹, die aus Messungen SH⁻-substituierter KCl-Kristalle für 'freies' SH⁻ berechnet wurde [32] und ist um einiges kleiner als der in reinem KSH (2550.4 cm⁻¹).

Die (SH)K₆-Oktaeder sind, wie in Abbildung 1b in zwei verschiedenen Ansichten der Elementarzelle gezeigt, gemäß (SH)K_{6/2} über alle K-Ecken miteinander verknüpft. Aufgrund der beschriebenen erheblichen Verzerrung der Oktaeder ist die Anordnung gegenüber der im idealen kubischen Perowskit ebenfalls verzerrt (s. Symmetriebeziehungen unten). In den resultierenden kuboktaedrischen Lücken dieses Verbands sind, passend zu deren K-Umgebung (s. o.), die Metallat-Tetraeder eingelagert. (SH)K₆-Oktaeder ($V_{SK_6} = 41.3 \times 10^6 \text{ pm}^3$) und [(Mo/W)OS₃]K₁₂-Kuboktaeder ($V_{[Mo]K_{12}} = 208.8 \times 10^6 \text{ pm}^3$), die wie Ti und Ca im Perowskit im Verhältnis 1 : 1 vorliegen, parkettieren damit den Raum vollständig [$V_{EZ} = 2(V_{SK_6} + V_{[Mo]K_{12}})$].

Entsprechend dieses Bezugs zur Perowskit-Struktur sind die beiden kristallographisch unterschiedlichen Kalium-Kationen (wie die Oxid-Ionen im Perowskit) jeweils von zwei (SH)K₆-Oktaedern (2 × S(3)) und vier Trisulfidometallat-Tetraedern umgeben (Abb. 1c). Letztere sind dabei so ausgerichtet, dass für K(1) zwei S- und eine O-Ecke sowie eine S₂-Kante (CN_{K(1)}} = 7) und für K(2) zwei S-Ecken sowie eine SO- und eine S₂-Kante (CN_{K(2)}} = 8) die K⁺-Ionen koordinieren.

Das Chlorid K₃[(Mo/W)OS₃]Cl

Die Chloride K₃[(Mo/W)OS₃]Cl kristallisieren ebenfalls orthorhombisch, in der Raumgruppe *Pca*2₁ (kristallographische Daten: für *M* = Mo: Tabellen 1 und 2; für *M* = W: [7, 8]). In den hier untersuchten Einkristallen der Molybdate war die Position des

Sulfidoliganden S(3) zu ca. 25% unterbesetzt und entsprechend partiell durch eine zusätzliche Oxid-Position substituiert (Details s. Kristallstrukturbestimmung), sie enthielten also neben dem Trisulfidometallat statistisch zu 25% das Disulfidomolybdat-Ion [MoO₂S₂]²⁻. Diese Mischbesetzung der Molybdat-Position wird sowohl durch die Raman- als auch durch die IR-Pulver-Spektren zusätzlich gestützt, die beide neben den für die Trisulfidosalze typischen intramolekularen Moden mit geringerer Intensität auch die Banden des Disulfidomolybdats (* in Abb. 2 oben) zeigen.

Das Metallat-Anion [MoOS₃]²⁻ (bzw. [MoO₂S₂]²⁻) und dessen Umgebung durch K⁺ ist in Abbildung 3 a dargestellt. Das Mo-Atom (auf allgemeiner Lage) ist mit einem O-Liganden im Abstand von 173.1 pm und mit drei S-Liganden (bzw. zwei S- und zwei O-Liganden) mit Mo–S-Abständen von 218.5 bis 219.2 pm verzerrt tetraedrisch verknüpft (Tabelle 4). Diese Bindungslängen sind mit denen im reinen Trisulfidomolybdat und im Chlorid direkt vergleichbar.

Der Oxido-Ligand ist dabei auch hier von 1 × Mo + 3 × K tetraedrisch koordiniert, während die Sulfido-Liganden größere Koordinationszahlen von CN_{S(1,2)}} = 1 + 5 bzw. CN_{S(3)}} = 1 + 4 aufweisen. Übereinstimmend mit der geringeren Koordinationszahl ist die S(3)-Position wie oben und in der Einkristallstrukturbestimmung beschrieben statistisch unterbesetzt und partiell durch eine entsprechende O(3)-Position substituiert (grau markiertes Atom in Abb. 3a). Wie in den Hydrogensulfiden und in der orthorhombisch-primitiven Form von Cs₂[(Mo/W)O₂S₂] [2] koordinieren insgesamt zwölf Alkalimetall-Gegenionen das Metallat-Tetraeder kuboktaedrisch ($V_{[Mo]K_{12}} = 201.3 \times 10^6 \text{ pm}^3$). Dabei sind hier die drei S₂-Kanten und zwei der OS-Kanten von K⁺ überbrückt, der Oxido-Ligand trägt ein und die Sulfido-Liganden je zwei terminale K-Kationen. Die Kalium-Ligand-Abstände betragen $d_{K-O} = 273 - 285 \text{ pm}$ bzw. $d_{K-S} = 314 - 389 \text{ pm}$ und sind damit wieder in Übereinstimmung mit der Summe der Shannon-Radien von 278 bzw. 322 pm [30]. Wie oben für die SH⁻-Doppelsalze ausführlich beschrieben, verschieben sich auch im Chlorid die Banden der O–Mo- und der S–Mo-Valenzschwingungen gegenüber denen im reinen Molybdat (Werte in Klammern) gegenläufig ($\nu_1(\text{O–Mo}) = 863 \text{ (850) cm}^{-1}$; $\nu_2(\text{MoS}_3) = 463 \text{ (469) cm}^{-1}$). Auch hier sind die gegenüber

Atome	Abst.	CN	Atome	Abst.	CN	Atome	Abst.	CN
K(1) - O(1)	281.0(6)		K(2) - O(1)	273.3(6)		K(3) - O(1)	284.9(6)	
- Cl	311.1(4)		- Cl	306.5(3)		- S(3)	312.3(4)	
- Cl	313.8(4)		- Cl	320.5(3)		- Cl	316.3(2)	
- S(3)	322.5(3)		- S(2)	325.8(3)		- Cl	316.4(2)	
- S(2)	333.7(3)		- S(1)	332.6(3)		- O(3)	326(2)	
- S(2)	334.0(3)		- S(1)	332.9(3)		- S(1)	333.2(3)	
- O(3)	337(2)		- S(2)	334.4(4)		- S(1)	335.2(3)	
- S(3)	340.9(3)		- O(3)	389(2)	7	- S(3)	341.7(4)	
- O(3)	365(2)					- O(3)	366(2)	
- S(1)	370.8(3)	8				- S(2)	389.9(3)	8
Mo - O(1)	173.1(6)		O(1) - Mo	173.1(6)		Cl - K(2)	306.5(3)	
- O(3)	174.1(1)		- K(2)	273.3(6)		- K(1)	311.1(4)	
- S(3)	218.5(1)		- K(1)	281.0(6)		- K(1)	313.8(4)	
- S(1)	218.6(2)		- K(3)	284.9(6)	4	- K(3)	316.3(2)	
- S(2)	219.2(2)	4				- K(3)	316.4(2)	
						- K(2)	320.5(3)	6
S(1) - Mo	218.6(2)		S(2) - Mo	219.2(2)				
- K(2)	332.6(3)		- K(2)	325.8(3)				
- K(2)	332.9(3)		- K(1)	333.7(3)				
- K(3)	333.2(3)		- K(1)	334.0(3)				
- K(3)	335.2(3)		- K(2)	334.4(3)				
- K(1)	370.8(3)	1+5	- K(3)	389.9(3)	1+5			
S(3) - O(3)	54(2)*		O(3) - S(3)	54(2)*				
- Mo	218.5(1)		- Mo	174.1(1)				
- K(3)	312.3(4)		- K(3)	326(2)				
- K(1)	322.5(3)		- K(1)	337(2)				
- K(1)	340.9(3)		- K(1)	365(2)				
- K(3)	341.7(4)	1+4	- K(3)	366(2)	1+4			

Tabelle 4. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $\text{K}_3[\text{MoO}_{1.25}\text{S}_{2.75}]\text{Cl}$ (* S(3) und O(3) statistisch im Verhältnis 75(1) : 25(1) besetzt).

$\text{K}_2[\text{MoOS}_3]$ ($d_{\text{K-O}} = 287 - 363$ pm) insgesamt deutlich kürzeren O–K-Abstände als Grund für die Bandenverschiebung von ν_1 anzusehen.

Die Cl^- -Ionen sind – wie die SH^- -Ionen in den Hydrogensulfiden – verzerrt oktaedrisch von sechs K-Kationen (Abb. 3a) im Abstand von 307 bis 320 pm umgeben; die Summe der Ionenradien ist mit 319 pm [30] ebenso in diesem Bereich wie der K–Cl-Abstand in KCl von 314.2 pm [33]. Das Volumen dieses Koordinationsoktaeders beträgt 39.8×10^6 pm³.

Die Elementarzelle von $\text{K}_3[\text{MoO}_{1.25}\text{S}_{2.75}]\text{Cl}$ ist in Abbildung 3b dargestellt. Entsprechend der wieder im Verhältnis 1 : 1 vorhandenen Bauelemente, K-Oktaeder um Cl^- und K-Kuboktaeder um $[\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}]^{2-}$, lässt sich auch diese Struktur vom Perowskit-Typ ableiten (s. Symmetriebeziehungen unten).

Damit sind auch hier die drei kristallographisch unterschiedlichen K^+ -Ionen jeweils annähernd linear durch zwei Cl^- -Ionen und vier Metallat-Tetraeder koordiniert. Aufgrund der Koordinationsmodi dieser Tetraeder (K(2): $1 \times \text{S}_2 + 1 \times \text{O} + 2 \times \text{S}$ bzw.

K(1,3): $1 \times \text{S}_2 + 1 \times \text{SO} + 2 \times \text{S}$) ergeben sich Kationen-Koordinationszahlen von $\text{CN}_{\text{K}(2)} = 7$ bzw. $\text{CN}_{\text{K}(1,3)} = 8$.

Vergleich der Hydrogensulfide und der Halogenide

Die Strukturbeschreibung und die zugehörigen Abbildungen 1 und 3 zeigen, dass sowohl die Halogenide als auch die Hydrogensulfide strukturell mit dem Perowskit-Typ verwandt sind: X^- bzw. SH^- -Anionen sind (wie Ti im Perowskit) jeweils oktaedrisch von Kalium-Kationen koordiniert, die Metallat-Tetraeder befinden sich (wie Ca im Perowskit) in verzerrt kuboktaedrischer Umgebung durch K^+ (O). Diese beiden Polyeder parkettieren den Raum vollständig, ihre Verknüpfung und die Zahl der K- (bzw. O)-Polyederecken sind identisch. Der zugehörige Bärnighausen-Stammbaum in Abbildung 4 zeigt für beide Strukturtypen mögliche Gruppe-Untergruppe-Beziehungen ausgehend vom (Anti-)Perowskit als Aristotyl [34–37]. Nach einer ersten, beiden Struk-

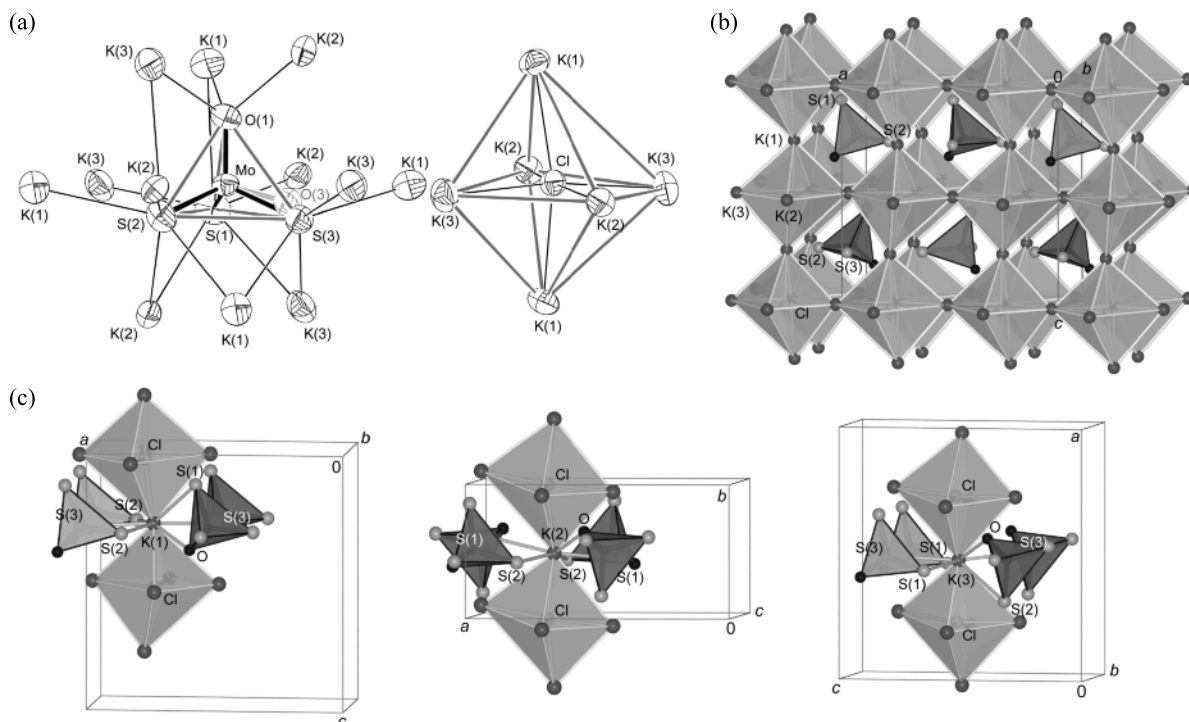


Abbildung 3. Kristallstruktur von $\text{K}_3[\text{MoO}_{1.25}\text{S}_{2.75}]\text{Cl}$. a: $[(\text{MoOS}_3)/[\text{MoO}_2\text{S}_2]]^{2-}$ -Anionen mit Koordinationskugeln der O/S-Liganden und Koordination der Cl⁻-Ionen in ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, [28]); b: perspektivische Ansicht der Elementarzelle; c: Koordination der drei K-Kationen (S: große hellgraue Kugeln; O: kleine schwarze Kugeln; K: graue Kugeln; $[\text{MoOS}_3]$ -Tetraeder: transparente dunkelgraue Polyeder; $[\text{ClK}_6]$ -Oktaeder: transparente hellgraue Polyeder [29]).

turtypen gemeinsamen translationengleichen Symmetrierniedrigung $t3$ von der kubischen Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ in das tetragonal primitive Kristallsystem (Raumgruppe $P4/mmm$) wird im Fall der Hydrogensulfide (Symmetriestammbaum Abb. 4 links) die Symmetrie in zwei translationen- und einem klassengleichen Übergang entsprechend $P4/mmm \xrightarrow{t2} Cmmm \xrightarrow{k2} Pmna \xrightarrow{t2} Pmn2_1$ abgebaut. Die Elementarzelle ist damit gegenüber der des Perowskit-Typs (gestrichelte Linie in Abb. 4 unten links) verdoppelt; die Punktsymmetrie des SH^- (Ti) und des Metallat-Anions (Ca) ist auf m erniedrigt. Die Symmetrie der Kristallstruktur der Halogenide (Abb. 4 rechts) ist gemäß $P4/mmm \xrightarrow{t2} Pmmm \xrightarrow{k2} Pmma \xrightarrow{t2} Pma2 \xrightarrow{k2} Pca2_1$ erniedrigt. Die Elementarzelle ist entsprechend vervierfacht, alle Atome befinden sich auf allgemeinen Lagen.

Für den Vergleich mit dem Thiosulfat-Doppelsalz (s. u.) ist zusätzlich festzuhalten, dass damit in beiden Verbindungsklassen die Kationen K^+ und M^{VI} (wie im

Perowskit die O- und Ca-Atome) gemäß $\text{K}_3[M]$ auch eine dem Cu_3Au -Typ analoge Überstruktur der kubisch dichtesten Kugelpackung (Stapelfolge $|\cdot\text{ABC}\cdot|$ bzw. c) bilden.

Das neue Thiosulfat $\text{K}_6[\text{WOS}_3]_2(\text{S}_2\text{O}_3)$

Das gemischte Trisulfidowolframat/Sulfidosulfat (Thiosulfat) Doppelsalz $\text{K}_6[\text{WOS}_3]_2(\text{S}_2\text{O}_3)$ kristallisiert hexagonal in einem eigenen neuen Strukturtyp (Tabellen 1 und 2). Die beiden komplexen Anionen auf jeweils zwei unterschiedlichen Lagen (zwei Wolframat- und ein fehlgeordnetes Thiosulfat-Ion) sind, mit der K^+ -Umgebung der O/S-Liganden, in Abbildung 5 in ORTEP-Darstellung gezeigt. Die beiden kristallographisch verschiedenen $[\text{WOS}_3]^{2-}$ -Anionen um W(1) bzw. W(2) (Abb. 5 oben) befinden sich auf den $3m$ -symmetrischen Wyckoff-Lagen $2a$ bzw. $2b$. Die W–O/S-Bindungslängen sind mit $d_{\text{W-O}} = 175.3/179.4$ bzw. $d_{\text{W-S}} = 220.4/221.3$ pm

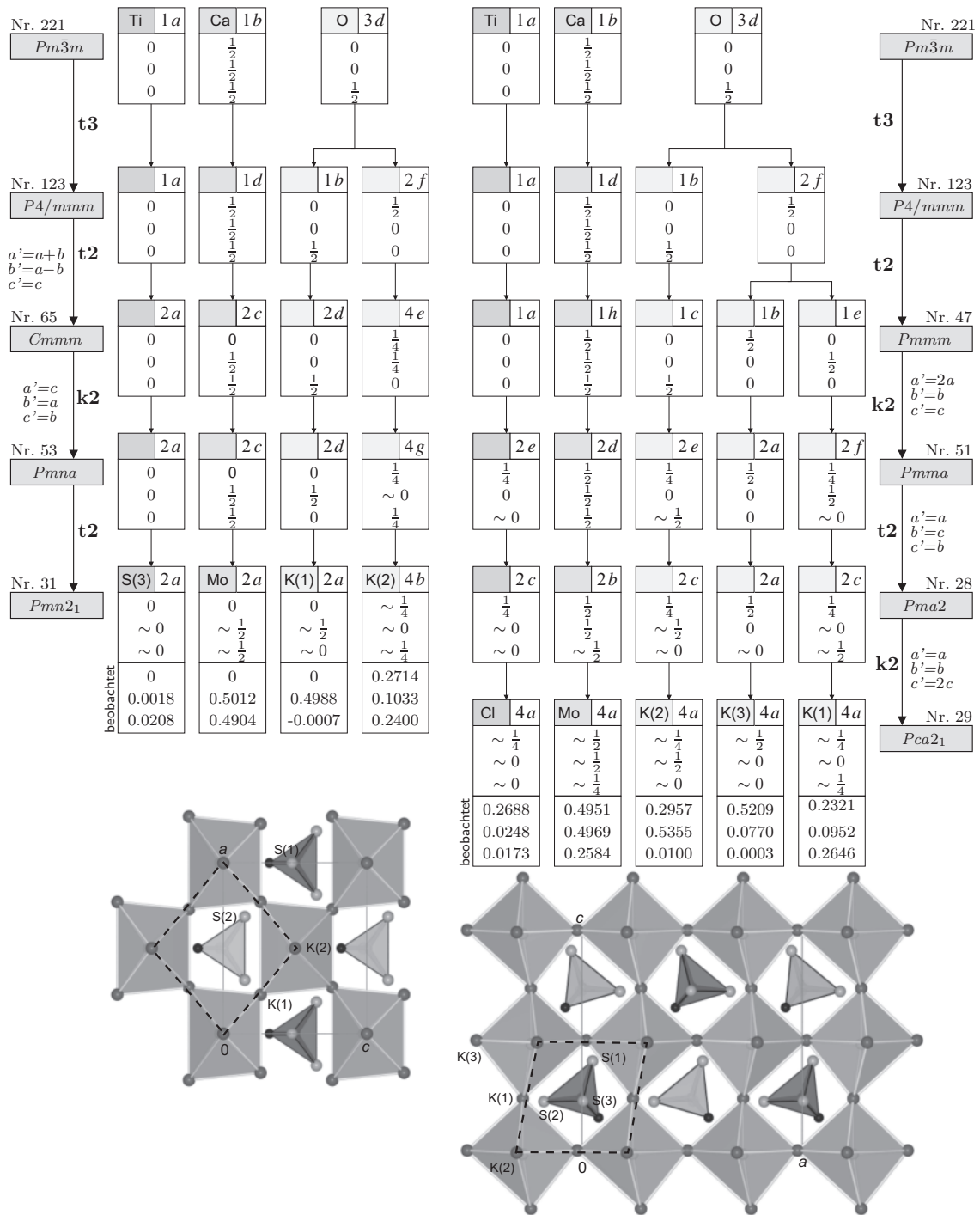


Abbildung 4. Bärnighausen-Stammbaum zum Symmetriebezug zwischen dem Perowskit-Typ als Aristotyp (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$) und den Strukturen von $\text{K}_3[\text{MoOS}_3](\text{SH})$ ($Pmn2_1$) (links) und $\text{K}_3[\text{MoO}_{1.25}\text{S}_{2.75}]\text{Cl}$ ($Pca2_1$) (rechts) mit Projektionen der Kristallstrukturen (S: große hellgraue Kugeln; O: kleine schwarze Kugeln; K: graue Kugeln; $[\text{MoOS}_3]$ -Tetraeder: transparente dunkelgraue Polyeder; $[(\text{SH}/\text{Cl})\text{K}_6]$ -Oktaeder: transparente hellgraue Polyeder [29]).

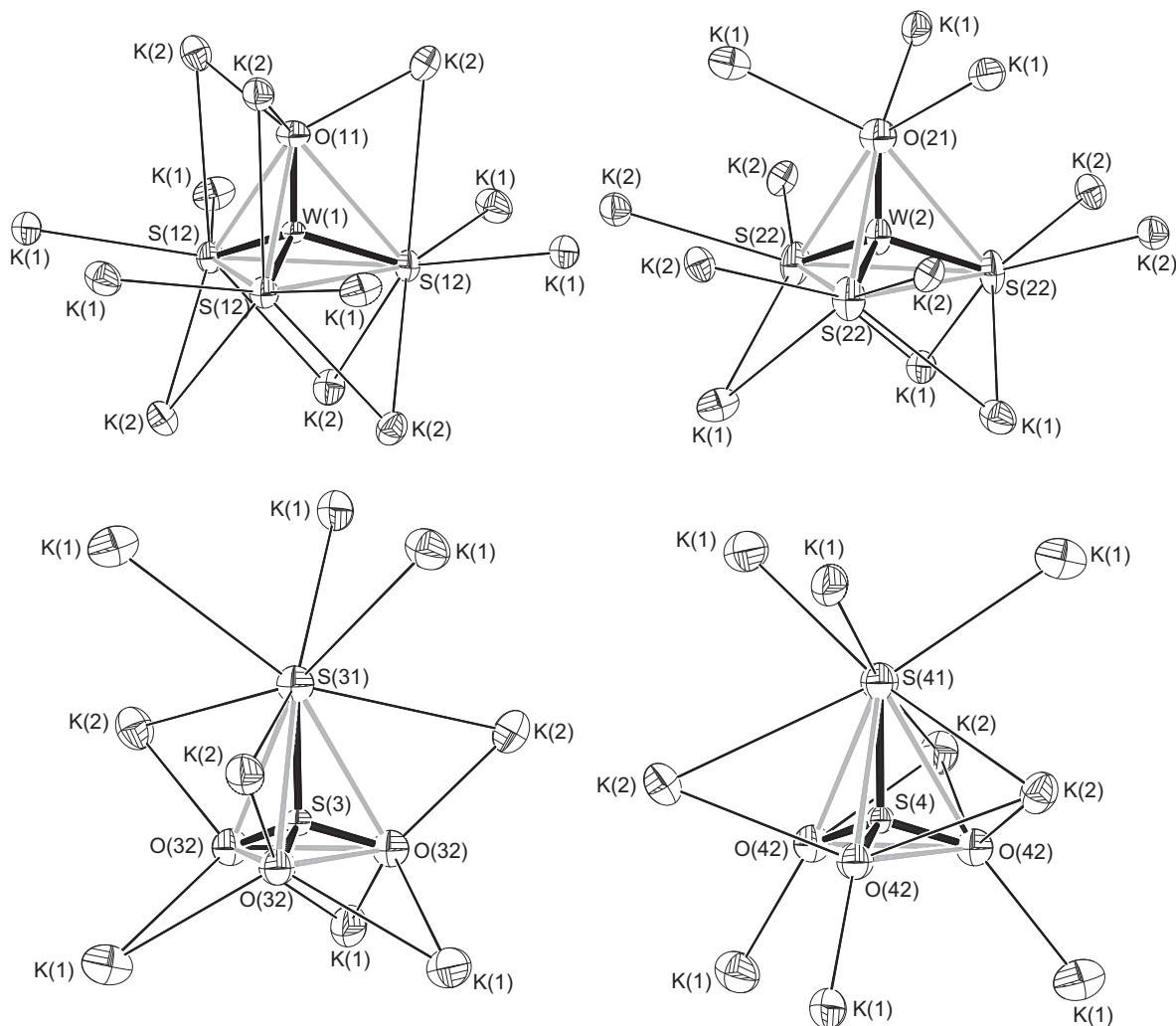


Abbildung 5. Kristallstruktur von $\text{K}_6[\text{WOS}_3]_2(\text{S}_2\text{O}_3)$: $[\text{WOS}_3]^{2-}$ - (oben) und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Anionen (unten), jeweils mit Koordinationssphären der O/S-Liganden in ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, [28]).

(Tabelle 5) mit den Atomabständen in den reinen Trisulfidwolframaten [10] sowie im Chlorid und im Hydrogensulfid sehr gut vergleichbar und wieder etwas geringer als die Summe der Shannon-Radien (182 bzw. 226 pm [30]).

Die Oxido-Liganden der Trisulfidwolframate (Atombezeichner O(N1)) sind wie in den anderen Doppelsalzen jeweils verzerrt tetraedrisch von einem W- und drei K-Kationen koordiniert, die K–O-Abstände von 268.3 und 308.8 pm sind etwas kleiner bzw. größer als die Summe der Ionenradien von 278 pm. Die S-Liganden sind zusätzlich zu Wolfram

von vier K^+ im Abstand von 329.5 bis 338.6 pm umgeben, für S(12) wird die Koordinationssphäre um einen weiteren längeren S–K-Kontakt von 364.2 pm auf 1 + 5 erweitert (Tabelle 5). Die Koordinationszahlen und Abstandsbereiche entsprechen den Werten in den Doppelsalzen $\text{K}_3[\text{WOS}_3](\text{SH})$ und $\text{K}_3[\text{WOS}_3]\text{Cl}$ [7, 8]. Insgesamt sind beide Metallat-Ionen, wie in den Strukturen der 1 : 1-Doppelsalze $\text{K}_3[\text{WOS}_3]Y$, von zwölf K-Kationen verzerrt kuboktaedrisch koordiniert ($V_{\text{W}(1)\text{K}_{12}} = 199.0 \times 10^6 \text{ pm}^3$ bzw. $V_{\text{W}(2)\text{K}_{12}} = 216.6 \times 10^6 \text{ pm}^3$). Um W(1) sind diese zwölf Kationen so verteilt, dass alle sechs

Tabelle 5. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $\text{K}_6[\text{WOS}_3]_2(\text{S}_2\text{O}_3)$ (¹: $\text{K}^+ - \text{S}^{\text{VI}}$ -Kontakt; ²: CN bei Anwesenheit von $\text{S}_2\text{O}_3(3\text{N})/\text{S}_2\text{O}_3(4\text{N})$; ³: Abstand zwischen Atomen der beiden fehlgeordneten Thiosulfat-Ionen $\text{S}_2\text{O}_3(3\text{N})$ und $\text{S}_2\text{O}_3(4\text{N})$.)

Atome	Abst.	Hfk.	CN	Atome	Abst.	Hfk.	CN	Atome	Abst.	Hfk.	CN
K(1)	- O(42)	251.6(6)		K(2)	- O(32)	246.5(5)					
	- O(32)	294.6(3)	2×		- O(11)	268.3(2)					
	- O(21)	308.8(3)			- O(42)	302.7(2)	2×				
	- S(41)	320.6(3)			- S(4)	331.6(1) ¹					
	- S(12)	329.5(1)	2×		- S(21)	332.0(1)	2×				
	- S(22)	338.2(1)	2×		- S(31)	337.6(2)					
	- S(31)	349.4(4)			- S(12)	338.6(1)	2×				
	- S(12)	364.2(1)	8/7 ²		- S(3)	344.8(2) ¹					
					- S(41)	353.8(2)	8/9 ²				
W(1)	- O(11)	175.3(5)		O(11)	- W(1)	175.3(5)		S(12)	- W(1)	220.4(1)	
	- S(12)	220.4(1)	3×	4	- K(2)	268.3(2)	3×	1+3	- K(1)	329.5(1)	2×
									- K(2)	338.6(1)	2×
									- K(2)	364.2(1)	1+5
W(2)	- O(21)	179.4(6)		O(21)	- W(2)	179.4(6)		S(22)	- W(2)	221.3(1)	
	- S(22)	221.3(1)	3×	4	- K(1)	308.8(3)	3×	1+3	- K(2)	332.0(1)	2×
									- K(1)	338.2(1)	2×
											1+4
S(3)	- S(4)	51.0(4) ³		S(31)	- S(3)	202.1(5)		O(32)	- S(3)	146.6(6)	
	- O(32)	146.6(6)	3×		- K(2)	337.6(2)	3×		- K(2)	246.5(5)	
	- S(31)	202.1(5)	4		- K(1)	349.4(4)	3×	1+6	- K(1)	294.6(3)	2×
											1+3
S(4)	- O(42)	147.8(7)	3×	S(41)	- S(4)	200.6(6)		O(42)	- S(4)	147.8(7)	
	- S(41)	200.6(6)	4		- K(1)	320.6(3)	3×		- K(1)	251.6(6)	
					- K(2)	353.8(2)	3×	1+6	- K(2)	302.7(2)	2×
											1+3

Tetraederkanten überbrückt sind und zusätzlich jedes S-Atom zwei terminal koordinierte K-Atome trägt (Abb. 5 oben). Für W(2) ist die Verteilung der Kationen um das Metallat sehr ähnlich; allerdings sind die an O(21) koordinierenden K(1)-Kationen entlang der W–O-Bindungsachse so verschoben, dass die SO-Kanten hier nicht mehr überbrückt sind, sondern O(21) nur noch dreifach terminal von K^+ umgeben ist.

Die Zentralatome der fehlgeordneten Thiosulfat-Ionen, S(3) bzw. S(4) (Abb. 5 unten), sind ebenfalls $3m$ -symmetrisch mit drei O^{2-} -Liganden im Abstand von 146.6 bzw. 147.8 pm und einem S^{2-} -Ligand im Abstand von 202.1 bzw. 200.6 pm verknüpft. Diese Bindungslängen stimmen trotz der Fehlordnung sehr gut mit den intramolekularen Abständen im $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Anion in verschiedenen anderen Alkalimetall-Salzen überein (z. B. in $\text{K}_2(\text{S}_2\text{O}_3)$: $d_{\text{S-S}} = 199.8/200.5$ pm; $d_{\text{S-O}} = 146.0-147.2$ pm [15]). Die Oxido-Liganden O(32) und O(42) sind jeweils von $1 \times \text{S}(3/4) + 3 \times \text{K}$ verzerrt tetraedrisch koordiniert, die Sulfido-Liganden S(N1) weisen dagegen mit je $1 \times \text{S}(N) + 6 \times \text{K}$ wieder eine höhere Koordinationszahl

auf. Im Unterschied zu den $[\text{WOS}_3]^{2-}$ -Tetraedern sind die Thiosulfat-Tetraeder insgesamt nur von neun Gegenionen umschlossen. Diese sind in Form eines gestreckten dreifach überkappten trigonalen Prismas bzw. zweier flächenverknüpfter flacher Oktaeder ($V_{(\text{S}_2\text{O}_3)_{\text{K}_9}} = 119.8 \times 10^6 \text{ pm}^3$) angeordnet.

Die Gesamtstruktur von $\text{K}_6[\text{WOS}_3]_2(\text{S}_2\text{O}_3)$ ist in Abbildung 6a dargestellt. Die beiden Sorten von Tetraeder-Anionen sind mit ihren auf den dreizähligen Achsen liegenden O/S(N1)-Liganden in unterschiedliche Richtungen der polaren c -Achse ausgerichtet. Die $[\text{WOS}_3]^{2-}$ -Ionen selber sind nach dem Motiv der doppelt-hexagonal dichten Kugelpackung (Stapelfolge |:ABAC:| oder hc) gestapelt, wobei die Schichten A von den W(1)-, die Schichten B/C von den W(2)-zentrierten Tetraedern gebildet werden. Innerhalb dieser Schichten befinden sich jeweils auch die K-Kationen der gleich benannten kristallographischen Lage (Schicht A: (W/K)(1); Schichten B/C: (W/K)(2)), die untereinander jeweils Kagomé(3.6.3.6.)-Netze ausbilden (hellgraue Stäbe in Abb. 6). In den Sechseckmaschen dieser Netze

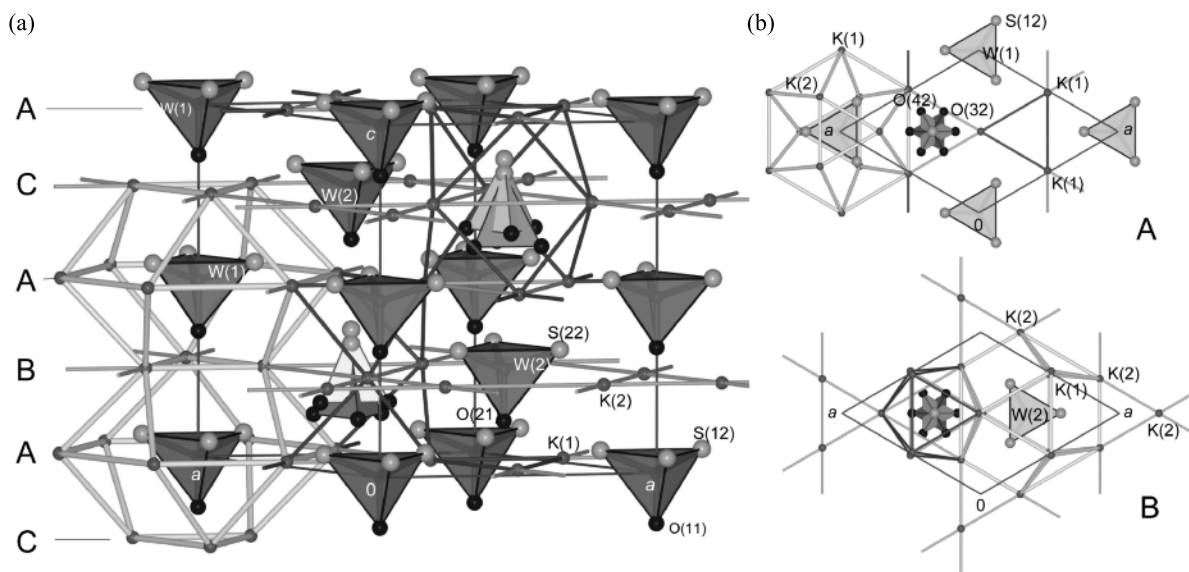


Abbildung 6. Kristallstruktur von $\text{K}_6[\text{WOS}_3]_2(\text{S}_2\text{O}_3)$: a: Perspektivische Ansicht sowie b: Projektionen der Schichten A und B senkrecht $[001]$ (rechts) (S: große hellgraue Kugeln; O: kleine schwarze Kugeln; K: graue Kugeln; $[\text{WOS}_3]$ -Tetraeder: dunkelgraue Polyeder; (S_2O_3) -Tetraeder: hellgraue Polyeder, [29]).

befinden sich jeweils die Trisulfidwolfram-Ionen, so dass insgesamt in jeder Schicht eine hexagonal dichte Packung der Zusammensetzung $\text{K}_3[\text{W}]$ mit einer 3 : 1-Überstruktur resultiert (s. Projektionen der Schichten in Abb. 6b). Bei Berücksichtigung der doppelt-hexagonalen Stapelfolge entlang $[001]$ resultiert damit für $\text{K}_3[\text{W}]$ eine Atomanordnung wie im Ni_3Ti -Typ. Je drei K_3 -Maschen benachbarter Netze bilden bei Stapelung gemäß ABA bzw. ACA Paare von über eine gemeinsame Fläche verknüpften Oktaedern (dunkelgraue dünne Stäbe in Abb. 6). In diesen flachen K-Doppeloktaedern befinden sich die leicht fehlgeordneten Thiosulfat-Tetraeder (s. Beschreibung ihrer K-Umgebung oben). Aus dieser Beschreibung der Struktur in Anlehnung an die Packung der Metallatome in Ni_3Ti folgt unmittelbar auch die typische kuboktaedrische Umgebung der $[\text{WOS}_3]$ -Tetraeder (dicke hellgraue Stäbe in Abb. 6a).

Die Atome K(1) sind von vier Wolfram- und zwei Thiosulfat-Tetraedern umgeben (Abb. 7 links). Die Metallat-Tetraeder koordinieren dabei über eine $\text{S}(22)_2$ -Kante und eine Ecke O(21) (W(2)) bzw. über S(12)-Ecken ($2 \times \text{W}(1)$). Von einem Thiosulfat-Tetraeder besteht zusätzlich eine Koordination durch eine S(31)/S(41)-Ecke. Abhängig von der Orientierung koordiniert das zweite Thiosulfat-Tetraeder über eine

O(42)-Ecke oder eine $\text{O}(32)_2$ -Kante. Die Gesamtkoordinationszahl von K(1) durch die O/S-Liganden der Tetraeder-Anionen ergibt sich damit zu 7 bzw. 8 im Verhältnis von ca. 1 : 1. In der Umgebung der K(2)-Kationen befinden sich ebenfalls vier Wolfram-, jedoch nur ein Thiosulfat-Tetraeder (Abb. 7 rechts). Die beiden W(2)-zentrierten Tetraeder koordinieren K(2) dabei nur über S(22)-Ecken, die W(1)-Tetraeder der Schichten A dagegen über S_2 - bzw. SO-Kanten. Wiederum abhängig von der Orientierung der O-Liganden der fehlgeordneten Thiosulfat-Ionen wird die Umgebung von K(2) durch eine SO-Kante ($\text{S}_2\text{O}_3(3)$) oder durch eine O_2S -Fläche ($\text{S}_2\text{O}_3(4)$) des Thiosulfat-Ions ergänzt. Damit folgen für das Kation dieser Lage Gesamtkoordinationszahlen von 8 bzw. 9. Mit der Orientierungsfehlordnung der O(32)/O(42)-Liganden der Thiosulfat-Ionen gehen, gegenüber der Summe der Shannon-Radien $\text{K}^+ + \text{O}^{2-}$ von 278 pm, vergleichsweise kurze Abstände K(1)–O(42) von 251.6 pm einerseits und K(2)–O(32) von 246.5 pm andererseits einher.

Vergleich aller Doppelsalze

In allen drei Strukturtypen der Titelverbindungen parkettieren die K-Koordinationspolyeder um die An-

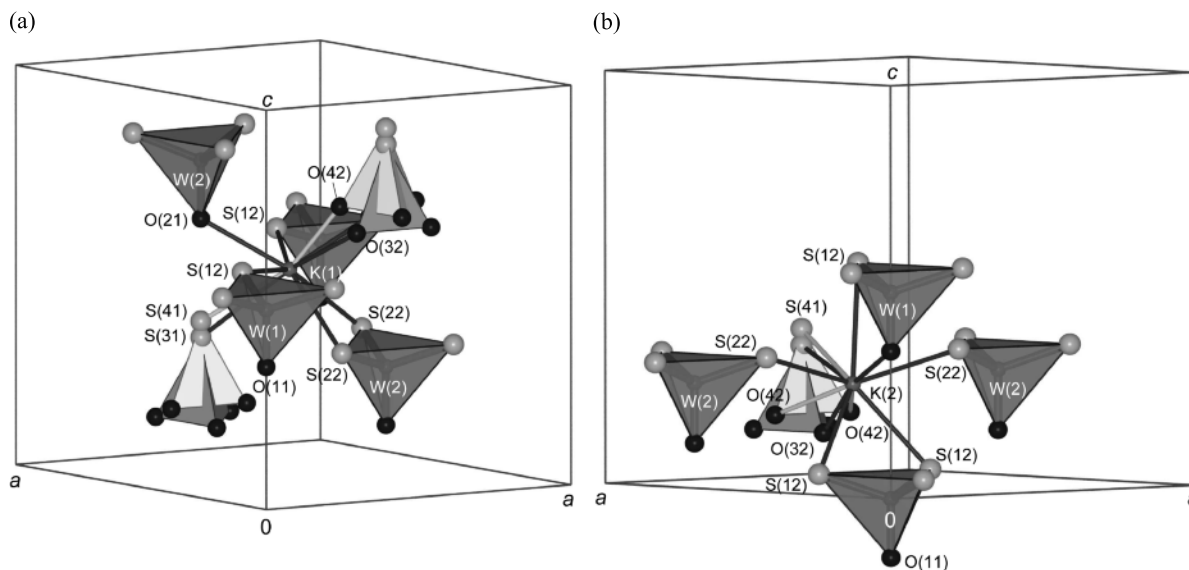


Abbildung 7. Koordinationssphären der K-Kationen in der Kristallstruktur von $\text{K}_6[\text{WOS}_3]_2(\text{S}_2\text{O}_3)$ (S: große hellgraue Kugeln; O: kleine schwarze Kugeln; K: graue Kugeln; $[\text{WOS}_3]$ -Tetraeder: dunkelgraue Polyeder; (S_2O_3) -Tetraeder: hellgraue Polyeder, [29]).

ionen, die Kuboktaeder $[M]\text{K}_{12}$ um die Metallat-Ionen, die Oktaeder $Y\text{K}_6$ bzw. die Doppeloktaeder $(\text{S}_2\text{O}_3)\text{K}_9$, den Raum vollständig. Ebenfalls in allen Strukturen sind die K- und die M-Kationen nach dem Motiv dichtester Kugelpackungen angeordnet. Für die Halogenide und die Hydrogensulfide bestehen so direkte strukturelle Bezüge zur Cu_3Au -Packung (| :ABC: | bzw. *c*-Stapelfolge) für $[M]\text{K}_3$ bzw. nach Füllung der allseits eckverknüpften Oktaeder mit dem Y^- -Ion zum Perowskit-Typ ($[M]Y\text{K}_3$). Das Thiosulfat-Doppelsalz leitet sich entsprechend von einer Ni_3Ti -Packung für $[M]\text{K}_3$ (| :ABAC: | bzw. *hc*-Stapelfolge) bzw. nach Füllung der beiden über eine Fläche verknüpften Oktaeder mit einem $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Ion vom HT-BaMnO₃-Typ ($[M](\text{S}_2\text{O}_3)_{1/2}\text{K}_3$) ab.

Die Volumina der $[M]\text{K}_{12}$ -Kuboktaeder unterscheiden sich in den Titelverbindungen nur sehr geringfügig, auch da Mo^{VI} und W^{VI} praktisch gleiche Ionenradien aufweisen. Im Thiosulfat betragen die Volumina 199.0 und $216.6 \times 10^6 \text{ pm}^3$, in den Hydrogensulfiden 208.8 (Mo) bzw. $207.0 \times 10^6 \text{ pm}^3$ (W, bei $T = -125^\circ\text{C}$). Im Molybdat-Chlorid ist das Volumen des Kuboktaeders übereinstimmend mit der partiellen Substitution des Trisulfidodurch das Disulfidometallat mit $201.3 \times 10^6 \text{ pm}^3$ etwas kleiner. Da Oktaeder und Kuboktaeder in den

Titelverbindungen den Raum vollständig ausfüllen, sind auch die $Y\text{K}_6$ -Oktaeder von sehr ähnlicher Größe, obwohl die Alkalimetall-Hydrogensulfide etwas größere Volumina/Formeleinheit (V_{FE} für KCl: $62.1 \times 10^6 \text{ pm}^3$ [33], vgl. mit $70.3 \times 10^6 \text{ pm}^3$ [31] für KSH) und größere K–Y-Abstände ($d_{\text{K}-Y}$ für KCl: 314.2 pm , vgl. mit 330.3 pm für KSH) zeigen als die Chloride.

Die Molvolumina der Titelverbindungen setzen sich im Sinne ihres Doppelsalzcharakters mit nur sehr geringen Abweichungen additiv aus den Volumina der Einzelsalze KCl (NiO-Typ), KSH (NaCl-Typ), $\text{K}_2(\text{S}_2\text{O}_3)$ ($V_{\text{FE}} = 141.75 \times 10^6 \text{ pm}^3$, eigener Typ [15]) und $\text{K}_2[(\text{Mo}/\text{W})\text{OS}_3]$ ($V_{\text{FE}} = 180.95/183.3 \times 10^6 \text{ pm}^3$, β - $\text{K}_2[\text{SO}_4]$ -Typ [2, 5]) zusammen. Für die Chloride ergibt sich als Summe der Molvolumina von $\text{K}_2[(\text{Mo}/\text{W})\text{OS}_3]$ und KCl ein Wert von $243.1/245.5 \times 10^6 \text{ pm}^3$, beobachtet werden $238.9 \times 10^6 \text{ pm}^3$ für die Mo- und $244.4 \times 10^6 \text{ pm}^3$ für die W-Verbindung. Die entsprechende Betrachtung für die Hydrogensulfide liefert als Summe der Einzelsalze Volumina von $251.3/253.7 \times 10^6 \text{ pm}^3$, beobachtet werden auch hier etwas geringere Werte von $247.3 \times 10^6 \text{ pm}^3$ (Mo) bzw. für die Tieftemperaturmessung des Wolfram-Salzes von $245.8 \times 10^6 \text{ pm}^3$. Für das

Thiosulfat $K_6[WOS_3]_2(S_2O_3)$ ergibt sich durch Summation der Volumina von $K_2[WOS_3]$ ($2\times$) und der wasserfreien Form von $K_2(S_2O_3)$ ein Wert von $508.5 \times 10^6 \text{ pm}^3$, beobachtet wird mit $514.4 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ein um 1.2% größeres Volumen. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Packung der Ionen in der wasserfreien Form von $K_2(S_2O_3)$ weniger günstig ist als z. B. im Drittel- oder Monohydrat (s. Diskussion in [15]).

Zusammenfassung und Ausblick

Mit K^+ als Gegenion bilden die Trisulfidometallate $[MOS_3]^{2-}$ von Molybdän und Wolfram bei Anwesenheit weiterer einfacher Anionen wie Halogenid, Hydrogensulfid oder auch Thiosulfat bevorzugt Doppelsalze. Dies ist ganz offensichtlich auf die günstige Packung der Kationenkoordinationspolyeder der beiden Anionensorten zurückzuführen. Nur im Fall der Trisulfidometallate und mit Kalium als Gegenion liegen K^+ -Kuboktaeder als Polyeder um die Molybdät- oder Wolframat-Tetraeder vor. In gemischten Oxido/Sulfido-Metallaten mit anderen S-Gehalten oder in Salzen mit den größeren Gegenionen Rb^+ und Cs^+ tritt dagegen eine unsymmetrische 10- oder 11-fache Kationen-Umgebung um die Metallat-Ionen auf, die mit den Oktaedern oder Doppeloktaedern um die zusätzlichen einfachen Anionen weniger ideal gepackt werden kann als die hochsymmetrischen Kuboktaeder. Letztlich führt die raumfüllende Packung von Oktaedern und Kuboktaedern um die Strukturen, die den Antitypen (oder verzerrten Varianten) von Oxidometallaten mit großen Gegenionen wie $CaTiO_3$ oder HT- $BaMnO_3$ entsprechen, in denen Ca bzw. Ba kuboktaedrisch und Ti bzw. Mn oktaedrisch von O-Ionen umgeben sind.

Die Volumen- und Abstandsbetrachtungen sowie die detaillierten Auswertungen der Schwingungsspektren zeigen, dass es sich bei den Titelverbindungen um echte Doppelsalze handelt, bei denen eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Anionensorten nicht

zu beobachten ist. Bisher nicht erklärte Bandenverschiebungen in den Schwingungsspektren der Doppelsalze können im Vergleich mit den kürzlich ebenfalls vollständig strukturell charakterisierten reinen Molybdaten [2] bzw. Wolframat- [10] auf die geringfügige Änderung der Umgebung der O/S-Liganden durch Kalium zurückgeführt werden. Im Fall der reinen Ammoniumsalze [38] sind die Änderungen der Bandenlagen dagegen auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen.

Die Existenz der hier näher untersuchten Doppelsalze legt es nahe, dass weitere zusätzliche Anionen zur Stabilisierung der bei Ligandensubstitutionen auftretenden gemischten O/S-Zwischenstufen hilfreich sein können. Bei Synthesen aus wässrigen Lösungen erfolgt häufig ungeplant eine vergleichbare Stabilisierung dieser ionischen Intermediate durch die Bildung fester Hydrate. So kristallisiert z. B. das Monosulfidosalz $K_2[WO_3S]$ nicht wasserfrei, sondern nur als Hydrat [39].

Da gemischte Oxido/Sulfido-Metallate verglichen mit den reinen Oxido- bzw. Sulfido-Verbindungen generell nur wenig untersucht und selten sind, versuchen wir in laufenden Arbeiten entsprechende Anionen auch mit anderen Metall-Ionen außer Molybdän(VI), Wolfram(VI) und Vanadium(V) zu synthetisieren und in Form (ggf. gemischter) Salze zu kristallisieren. Deren spektroskopische, kristallchemische und bindungstheoretische Charakterisierung ist insbesondere aufgrund der interessanten Eigenschaften und der ungewöhnlichen Bindungssituation gemischter Chalkogenido-Metallate interessant.

Dank

A. J. L. ist für die finanzielle Unterstützung nach dem LGFG Baden-Württemberg und durch den Fonds der Chemischen Industrie sehr dankbar. Bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchten wir uns ebenfalls für die großzügige finanzielle Unterstützung und bei Herrn M. Braitsch für die tatkräftige Mithilfe bei den synthetischen und kristallographischen Arbeiten bedanken.

-
- [1] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 934–955.
 [2] A. J. Lehner, K. Kraut, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2012**, 67b, 127–148.
 [3] A. J. Lehner, C. Röhr, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2011**, 31, 89.
 [4] A. Müller, W. Sievert, H. Schulze, *Z. Naturforsch.* **1972**, 27b, 720–722.
 [5] A. Müller, H. Schulze, W. Sievert, N. Weinstock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 403, 310–318.
 [6] E. Königer-Ahlborn, H. Schulze, A. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 428, 5–15.

- [7] A. Müller, N. Weinstock, B. Krebs, B. Buss, A. Ferwanah, *Z. Naturforsch.* **1971**, *26b*, 268–269.
- [8] B. Krebs, B. Buss, A. Ferwanah, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *387*, 142–153.
- [9] W. Sievert, Dissertation, Universität Dortmund, Dortmund **1974**.
- [10] A. J. Lehner, C. Röhr (in Vorbereitung).
- [11] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467–473.
- [12] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [13] L. M. Gelato, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467–473.
- [14] X-SHAPE (version 1.03), Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany) **2005**.
- [15] A. J. Lehner, L. V. Schindler, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2013**, *68b*, 323–337.
- [16] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, (Fax: +49-7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de, http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/depot_anforderung.html unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 425984 $\text{K}_3[\text{MoOS}_3]\text{Cl}$, 425985 $\text{K}_3[\text{MoOS}_3](\text{SH})$, 425986 $\text{K}_3[\text{WOS}_3](\text{SH})$ und 425987 $\text{K}_6[\text{WOS}_3]_2(\text{S}_2\text{O}_3)$ erhalten werden.
- [17] A. Müller, E. Diemann, U. Heidborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *371*, 136–148.
- [18] M. J. F. Leroy, M. Burgard, A. Müller, *Bull. Soc. Chim. France* **1971**, *4*, 1183–1186.
- [19] A. Müller, G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *346*, 71–76.
- [20] F. Gonzalez-Vilchez, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1416.
- [21] K. H. Schmidt, A. Müller, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *14*, 115–179.
- [22] H. Schulze, Dissertation, Universität Dortmund, Dortmund **1972**.
- [23] N. Weinstock, Dissertation, Universität Dortmund, Dortmund **1973**.
- [24] E. Dowty, *Phys. Chem. Miner.* **1987**, *14*, 67.
- [25] E. Dowty, VIBRATZ (version 2.2). Shape Software, Kingsport, Tennessee (USA) **2009**.
- [26] A. Müller, E. Diemann, U. Heidborn, *Z. Naturforsch.* **1969**, *24b*, 1482–1483.
- [27] A. Müller, E. Diemann, E. J. Baran, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *375*, 87–97.
- [28] M. N. Burnett, C. K. Johnson, ORTEP-III. ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (USA) **1996**.
- [29] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 188–192.
- [30] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751–767.
- [31] H. Jacobs, U. Metzner, R. Kirchgässner, H. D. Lutz, K. Beckenkamp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *598*, 175–192.
- [32] C.-K. Chi, E. R. Nixon, *J. Phys. Chem. Solids* **1972**, *33*, 2101–2111.
- [33] V. N. Baumer, S. S. Galkin, L. V. Glushkova, T. P. Rebrova, Z. W. Shtitelman, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7367–7371.
- [34] H. Bärnighausen, *Commun. Math. Comput. Chem.* **1980**, *9*, 139–175.
- [35] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1519–1537.
- [36] M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov, H. Wondratschek, *Z. Kristallogr.* **2006**, *221*, 15–27.
- [37] M. I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J. M. Perez-Mato, H. Wondratschek, *Acta Crystallogr.* **2006**, *A62*, 115–128.
- [38] A. J. Lehner, C. Röhr (in Vorbereitung).
- [39] A. J. Lehner, M. Braitsch, C. Röhr, *Z. Kristallogr.* **2012**, *227*, 557–568.