

Neue Oxocadmate der Alkalimetalle: $K_6[CdO_4]$, $Rb_6[CdO_4]$, Rb_2CdO_2 und $Rb_2Cd_2O_3$ **

Roland Baier, Erhard Seipp und Rudolf Hoppe*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie I,
Justus-Liebig-Universität Gießen, D-6300 Gießen, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 21. Mai 1986. Angenommen 28. Mai 1986)

New Oxocadmates of the Alkali Metals:
 $K_6[CdO_4]$, $Rb_6[CdO_4]$, Rb_2CdO_2 and $Rb_2Cd_2O_3$

The crystal structure of $K_6[CdO_4]$ and Rb_2CdO_2 has been determined from single crystal X-ray diffraction data and refined to $R = 0.058$ ($K_6[CdO_4]$) and $R = 0.088$ (Rb_2CdO_2). $K_6[CdO_4]$ crystallizes hexagonal, space group $P6_3mc$ with lattice constants $a = 867.42(6)$, $c = 665.5(1)$ pm, $c/a = 0.767$ and $Z = 2$. It is isotypic with $Na_6[ZnO_4]$. Rb_2CdO_2 is orthorhombic, space group $Pbcn$ with $a = 1045.0(2)$, $b = 629.1(1)$, $c = 618.3(1)$ pm, $Z = 4$, and crystallizes with the K_2CdO_2 structure type. The crystal structures can be deduced from the motif of a closest packed arrangement of O^{2-} with hexagonal ($K_6[CdO_4]$) or cubic (Rb_2CdO_2) stacking. The tetrahedra occupied by Cd^{2+} are isolated ($K_6[CdO_4]$) or edge-shared (formation of infinite SiS_2 -like chains [$CdO_{4/2}$]) (Rb_2CdO_2). The powder diffraction pattern of $Rb_6[CdO_4]$ [$a = 906.6(1)$, $c = 694.3(1)$ pm] and $Rb_2Cd_2O_3$ [$a = 642.6(2)$, $b = 679.0(1)$, $c = 667.9(2)$ pm, $\beta = 115.2(1)^\circ$] confirm isotypie with $K_6[CdO_4]$ and $K_2Cd_2O_3$ respectively.

(Keywords: Potassium and Rubidium Oxocadmates; Crystal structure)

Einleitung

Unsere Kenntnis der Oxocadmate ist gering: Erste Angaben von Scholder [1] über $BaCdO_2$ wurden bestätigt [2]. Nach Einkristalldaten bildet Na_2CdO_2 gemäß O_3Mn_2 den Antityp des kubischen Bixbyit-Typs [3], bei dem noch unklar ist, ob reines Mn_2O_3 ihn überhaupt adaptiert [4]. Die Konstitution von K_2CdO_2 [5] ist ganz anders und entspricht gemäß $K_2[CdO_{4/2}]$ dem K_2ZnO_2 -Typ [6]. Dem Cadmat $K_2Cd_2O_3$ [7] ist $K_2Mn_2O_3$ [8] deutlich ähnlicher als $Na_2Zn_2O_3$ [9]. Auch $Na_{14}Cd_2O_9$ [10]

** Herrn Prof. Dr. Gutman zum 65. Geburtstag gewidmet.

schließt sich nach Pulverdaten dem entsprechenden Manganat $\text{Na}_{14}[\text{MnO}_4]_2\text{O}$ [11] an.

Folgende Fragen drängten sich bei unseren neuen Untersuchungen an Oxozincaten [12] bzw. Oxomanganaten(II) [13] auf:

a) Gibt es Oxocadmate mit „Inselstruktur“, die dem $\text{Na}_6[\text{ZnO}_4]$ [14] oder $\text{K}_4[\text{ZnO}_3]$ [15] entsprechen?

b) Schließen sich die Oxocadmate des Rubidiums den analogen Zincaten an, oder ist z. B. $\text{Rb}_2\text{Cd}_2\text{O}_3$ nicht doch mit $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$ isotyp?

Derartige Fragen können nur über die Züchtung entsprechender Einkristalle beantwortet werden.

Experimentelles

A) *Ausgangsmaterial*: Die Alkalimetalloxide $\text{KO}_{0,48}$ und $\text{RbO}_{0,49}$ erhielt man durch gezielte Oxydation der betreffenden Metalle mit Sauerstoff [16]. Rb-Metall wurde dazu durch Reduktion von RbCl (p.a., Fa. Merck) mit Ca-Grieß (98.5%, Fa. Merck) präpariert und durch doppelte Vakuumdestillation gereinigt [17]. K-Metall setzte man in der Handelsform (98%, Fa. Riedel de Haen), jedoch zur Reinigung geseigert, ein. CdO (p.a., Fa. Merck) wurde bei 150°C vorgetrocknet.

B) *Synthesbedingungen*: Innige Gemenge der binären Oxide wurden in verschlossenen Silbertiegeln zur Reaktion gebracht:

	Pulver	Einkristalle
$\text{K}_6[\text{CdO}_4]$	6.2 $\text{KO}_{0,48}$ + 1 CdO ; 500°C ; 14 d	6.2 $\text{KO}_{0,48}$ + 1 CdO ; 750°C ; 42 d
$\text{Rb}_6[\text{CdO}_4]$	6.2 $\text{RbO}_{0,49}$ + 1 CdO ; 500°C ; 14 d	—
Rb_2CdO_2	2.0 $\text{RbO}_{0,49}$ + 1 CdO ; 500°C ; 5 d	2.2 $\text{RbO}_{0,49}$ + 1 CdO ; 600°C ; 14 d
$\text{Rb}_2\text{Cd}_2\text{O}_3$	1.1 $\text{RbO}_{0,49}$ + 1 CdO ; 500°C ; 5 d	—

C) *Eigenschaften*: Pulverproben von $\text{Rb}_2\text{Cd}_2\text{O}_3$ sind orangefarben, solche der übrigen Oxide blaßgelb. Die Einkristalle zeigen die Farbe des Pulvers. Gegen Licht und Röntgenstrahlung sind die Präparate empfindlich, sie dunkeln nach. Bei allen Oxiden beobachtet man, zerreibt man sie unter trockenem Argon, eine Farbvertiefung. Mit Luftfeuchtigkeit erfolgt schnelle Zersetzung zu farblosen Hydrolyseprodukten, weshalb die präparativen Arbeiten unter Schutzgas vorgenommen werden mußten.

D) *Röntgenographische Untersuchungen*: Von allen Oxiden wurden mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.178$ pm) Pulveraufnahmen nach *Guinier-Simon* [18] angefertigt (Tab. 1—4). Von den unter Schutzgas in Markröhrchen präparierten Einkristallen wurden mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm) Aufnahmen nach der Drehkristall-, *Weißenberg*- und Präzessionsmethode angefertigt, zur Bestimmung der Raumgruppe und zur Auswahl geeigneter Kristallindividuen für die Sammlung der Reflexintensitäten. Letztere erfolgte mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100), Einzelheiten sind Tabelle 5 zu entnehmen.

Ergebnisse

Für die Kristallstrukturen von $\text{K}_6[\text{CdO}_4]$ und $\text{Rb}_6[\text{CdO}_4]$ wurde Isotypie zu $\text{Na}_6[\text{ZnO}_4]$, von Rb_2CdO_2 zu K_2CdO_2 und von $\text{Rb}_2\text{Cd}_2\text{O}_3$ zu $\text{K}_2\text{Cd}_2\text{O}_3$ festgestellt.

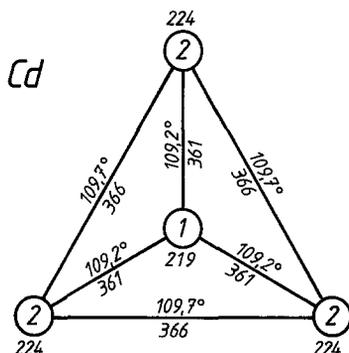


Abb. 1. Schlegelprojektion des C.P. von Cd in $K_6[CaO_4]$ mit interatomaren Abständen (in pm) und Valenzwinkeln

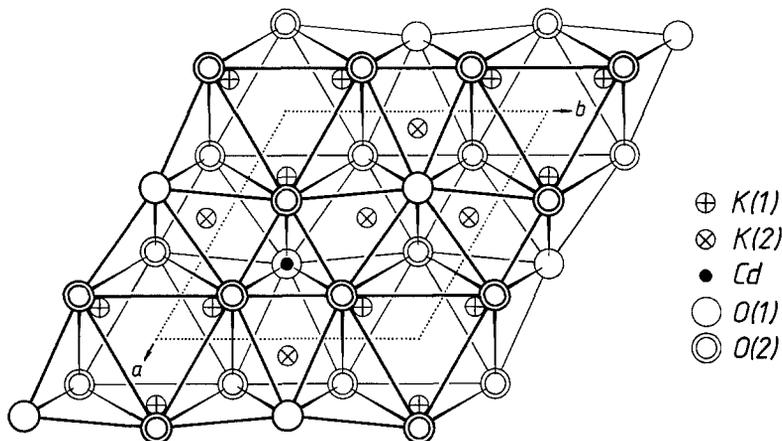


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $K_6[CaO_4]$; gezeigt ist eine Sauerstoff-Doppelschicht mit den dazwischen befindlichen Kationen. Projektion längs $[00.1]$

Nach Pulverdaten (Guinier-Simon) liegen folgende Gitterkonstanten vor:

$K_6[CaO_4]$: $a = 867.42(6)$; $c = 665.5(1)$ pm

$Rb_6[CaO_4]$: $a = 906.6(1)$; $c = 694.3(1)$ pm

Rb_2CdO_2 : $a = 1045.0(2)$; $b = 629.1(1)$; $c = 618.3(1)$ pm

$Rb_2Cd_2O_3$: $a = 642.6(1)$; $b = 679.0(1)$; $c = 667.9(2)$ pm; $\beta = 115.2(1)^\circ$

Nähere Angaben zur Parameterverfeinerung finden sich in Tabelle 5.

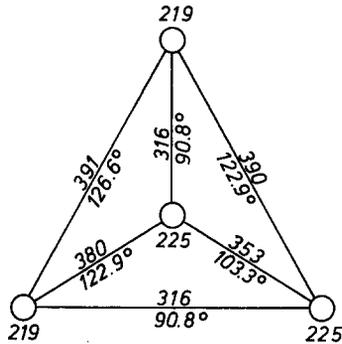


Abb. 3. Schlegelprojektion des C.P. von Cd in Rb_2CdO_2 mit interatomaren Abständen (in pm) und Valenzwinkeln

Tabelle 1. Auswertung einer Guinier-Simon-Aufnahme von $\text{K}_6[\text{CdO}_4]^*$.
CuK α -Strahlung ($\lambda = 154.178$ pm), Kalibrierung mit Tiefquarz
($a = 491.26$, $c = 540.43$ pm bei 18°C)

h	k	l	$10^3 \sin^2 \theta_c$	$10^3 \sin^2 \theta_0$	I_c	I_0	$d_c [\text{Å}]$
1	0	0	10.53	10.64	5.641	3.0	7.5121
1	0	1	23.95	24.00	5.064	4.0	4.9816
1	1	0	31.59	31.71	1.195	0.5	4.3371
2	0	0	42.12	42.29	0.540	0.5	3.7561
0	0	2	53.67	—	0.035	—	3.3277
2	0	1	55.54	55.60	2.938	2.5	3.2711
1	0	2	64.20	64.21	3.441	3.0	3.0426
2	1	0	73.72	73.67	1.931	2.0	2.8393
1	1	2	85.26	85.25	3.129	3.0	2.6401
2	1	1	87.13	87.06	10.000	10.0	2.6116
3	0	0	94.78	—	0.007	—	2.5040
2	0	2	95.79	95.81	3.370	3.0	2.4908
3	0	1	108.19	108.16	1.553	2.0	2.3436
2	2	0	126.37	126.28	5.210	6.0	2.1686
2	1	2	127.38	127.47	0.639	0.5	2.1599
1	0	3	131.28	131.28	2.261	1.0	2.1276
3	1	0	136.90	—	0.081	—	2.0835
3	0	2	148.44	148.53	1.633	1.5	2.0008
3	1	1	150.32	150.33	1.116	1.0	1.9883
2	0	3	162.87	162.73	1.355	1.5	1.9102
4	0	0	168.49	168.47	0.249	0.5	1.8780
2	2	2	180.03	—	0.145	—	1.8168
4	0	1	181.91	181.60	0.724	1.0	1.8074
3	1	2	190.57	190.47	0.656	1.0	1.7659
2	1	3	194.46	194.53	1.458	1.5	1.7481

* Weitere Daten siehe [12]

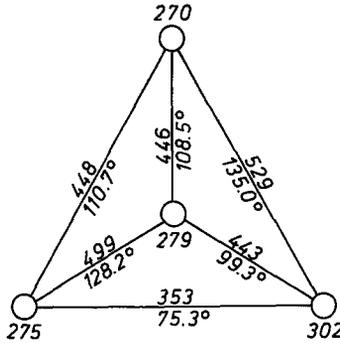


Abb. 4. Schlegelprojektion des C.P. von Rb in Rb_2CdO_2 mit interatomaren Abständen (in pm) und Valenzwinkeln

Tabelle 2. Auswertung einer Guinier-Simon-Aufnahme von $Rb_6[CdO_4]^*$.
CuK α -Strahlung ($\lambda = 154.178$ pm), Kalibrierung mit Tiefquarz
($a = 491.26$, $c = 540.43$ pm bei $18^\circ C$)

h	k	l	$10^3 \sin^2 \theta_c$	$10^3 \sin^2 \theta_0$	I_c	I_0	$d_c [Å]$
1	0	0	9.64	9.69	2.238	1.0	7.8513
1	0	1	21.97	22.00	0.521	0.5	5.2012
1	1	0	28.92	—	0.000	—	4.5329
2	0	0	38.56	—	0.000	—	3.9256
0	0	2	49.31	49.30	0.302	0.5	3.4716
2	0	1	50.89	50.90	4.562	4.0	3.4173
1	0	2	58.95	58.97	3.793	3.5	3.1751
2	1	0	67.48	67.53	1.956	1.0	2.9675
1	1	2	78.23	78.24	1.836	2.0	2.7562
2	1	1	79.81	79.81	10.000	10.0	2.7287
3	0	0	86.77	87.05	0.359	0.5	2.6171
2	0	2	87.87	87.89	5.266	5.0	2.6006
3	0	1	99.09	99.06	2.133	2.0	2.4489
2	2	0	115.69	115.67	4.924	4.0	2.2665
2	1	2	116.79	116.81	0.428	0.5	2.2557
1	0	3	120.58	120.68	1.753	2.5	2.2200
3	1	0	125.33	—	0.016	—	2.1776
3	0	2	136.07	136.11	1.168	1.0	2.0898
3	1	1	137.65	137.70	0.269	0.5	2.0778
2	0	3	149.50	149.51	1.185	1.0	1.9937
4	0	0	154.25	—	0.122	—	1.9628
2	2	2	164.99	—	0.053	—	1.8978
4	0	1	166.58	166.40	0.667	1.0	1.8888
3	1	2	174.64	174.70	0.446	0.5	1.8447
2	1	3	178.43	178.32	0.590	0.5	1.8250

* Weitere Daten siehe [12]

Tabelle 3. Auswertung einer Guinier-Simon-Aufnahme von $\text{Rb}_2\text{CdO}_2^*$
(Meßbedingungen siehe Tabelle 1)

h	k	l	$\sin^2\theta_c \cdot 10^3$	$\sin^2\theta_0 \cdot 10^3$	d_c	I_0	$k \cdot I_c$
1	1	0	20.46	20.42	5.3899	2	2.2
2	0	0	21.77	21.78	5.2250	1	1.4
2	1	1	52.33	52.28	3.3701	1	1.1
0	2	0	60.06	60.06	3.1457	1	1.7
3	1	0	63.99	64.03	3.0474	10	13.4
1	0	2	67.62	67.64	2.9646	3	3.8
0	2	1	75.60	75.50	2.8037	3	3.8
3	1	1	79.53	79.58	2.7335	3	2.6
1	2	1	81.04	80.95	2.7079	4	5.5
2	2	0	81.82	82.05	2.6950	1	1.0
1	1	2	82.63	82.65	2.6818	5	4.9
2	0	2	83.94	83.85	2.6607	3	2.4
2	1	2	98.96	98.93	2.4506	4	3.8
4	1	1	117.63	117.48	2.2477	1	1.3
0	2	2	122.23	122.32	2.2050	2	1.3
3	1	2	126.17	126.17	2.1703	2	1.1
1	3	0	140.57	140.44	2.0561	2	0.9
2	2	2	144.00	144.03	2.0315	3	2.1
4	2	0	147.12	147.01	2.0098	1	0.7
4	0	2	149.25	149.36	1.9955	2	2.2
1	1	3	160.35	160.39	1.9251	1	1.0
4	1	2	164.26	164.24	1.9021	1	1.1
2	3	1	172.44	172.29	1.8564	2	1.9

* Bez. weiterer Daten siehe [13]

Tabelle 4. Auswertung einer Guinier-Simon-Aufnahme von $\text{Rb}_2\text{Cd}_2\text{O}_3^*$
(Meßbedingungen siehe Tabelle 1)

h	k	l	$\sin^2\theta_c \cdot 10^3$	$\sin^2\theta_0 \cdot 10^3$	d_c	I_0	$k \cdot I_c$
1	0	0	17.57		5.8162		0.7
0	1	1	29.15	29.14	4.5149	1	1.8
1	1	1	61.10	61.12	3.1197	3	3.8
0	0	2	65.05	65.23	3.0225	2	2.8
2	0	0	70.27	70.34	2.9081	2	1.7
1	2	—1	71.02	70.98	2.8928	10	10.8
2	0	—2	77.81	77.89	2.7635	8	5.1
0	1	2	77.94		2.7612		2.8
2	1	0	83.16	83.17	2.6732	5	3.7
1	2	1	99.77	99.80	2.4406	5	3.9
1	3	0	133.58	133.69	2.1092	3	0.4
1	1	—3	133.69		2.1083		1.9
3	1	—1	144.13	144.13	2.0306	2	1.6
1	3	1	164.22	164.41	1.9023	3	1.0
1	2	—3	172.37	172.49	1.8568	1	1.8

* Bez. weiterer Daten siehe [13]

Tabelle 5. Kristallographische Daten und Angaben zur Intensitätsmessung und zur Parameterverfeinerung

	K ₆ [CdO ₄]	Rb ₂ CdO ₂
Kristallsystem; Raumgruppe	hexagonal; P 6 ₃ mc	orthorhombisch; Pbcn
Gitterkonstanten, Standardabweichungen in Klammern	$a = 867.42(6)$ pm $c = 665.54(1)$ pm	$a = 1045.0(2)$ pm $b = 629.1(1)$ pm $c = 618.3(1)$ pm
[<i>Guinier-Simon</i> -Aufnahme, CuK α -Strahlung ($\lambda = 154.178$ pm), Kalibrierung mit T-Quarz ($a = 491.26$, $c = 540.43$ pm bei 18 °C)]		
Volumen der Elementarzelle	$V = 433.68(9) \cdot 10^6$ pm ³	$V = 406.5(1) \cdot 10^6$ pm ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 2$	$Z = 4$
Molare Masse	$M = 411.0$ g/mol	$M = 315.34$ g/mol
Molares Volumen (röntgenographisch)	130.58 cm ³ /mol	61.21 cm ³ /mol
Molares Volumen (Summe der Ausgangsoxide)	136.0 cm ³ /mol	61.94 cm ³ /mol
Dichte (pyknometrisch bestimmt)	3.10 g/cm ³	5.05 g/cm ³
Dichte (röntgenographisch bestimmt)	3.147 g/cm ³	5.153 g/cm ³
Kristallform, -farbe	Platte; gelb	quaderförmig, gelb
Diffraktometer		Vierkreis (PW 1100)
Strahlung, Monochromator		AgK α ($\lambda = 56.09$ pm.), Graphit
Abtastung, Abtastbreite und -geschwindigkeit		ω -scan; $1.8^\circ; 0.06^\circ/s$
Messbereich		$3^\circ \leq \Theta \leq 26^\circ$
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	680 (von 1 358 gemessenen)	806 (von 1865 gemessenen)
Interne Konsistenz des Datensatzes	$R_I = 3.07\%$	$R_I = 3.7\%$
Nicht berücksichtigte Reflexe	—	55 mit $ F_0 < 1.2\sigma(F_0)$
Korrekturen	Polarisations- und <i>Lorenz</i> -faktor	Polarisations- und <i>Lorenz</i> -faktor
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 25.10$ cm ⁻¹ (AgK α)	$\mu = 149.5$ cm ⁻¹
Lösungsverfahren	Isotypie zu Na ₆ [ZnO ₄]	Isotypie zu K ₂ CdO ₂
Parameterverfeinerung (SHELX 76 [21])		„full matrix“-least squares, „anisotrope“-Temperaturfaktoren, Gewichte wurden verfeinert
Zahl der verfeinerten Parameter	24	26
$R = \sum F_0 - F_c / \sum F_0 $	5.82%	8.8%
$R_w = \sum \sqrt{w} F_0 - F_c / \sum \sqrt{w} F_0 $	6.85%	9.1%
Wichtung	$w = 1.0 / [\sigma^2(F_0) + 0.032193 F_0 ^2]$	$w = 0.6243 / [\sigma^2(F_0) + 0.006378 F_0^2]$

Tabelle 6. Lageparameter und Koeffizienten der „anisotropen“ Temperaturfaktorstelle in

Atom	Lage	x	y	z	U_{11}
K(1)	6c	0.1434 (2)	—0.1434 (2)	0.9711 (4)	0.0193 (7)
K(2)	6c	0.5362 (2)	—0.5362 (2)	0.1422 (4)	0.0214 (7)
Cd	2b	$\bar{0}\bar{3}$	$\bar{0}\bar{6}$	0.25 ^b	0.0118 (3)
O(1)	2b	$\bar{0}\bar{3}$	$\bar{0}\bar{6}$	0.9207 (26)	0.031 (5)
O(2)	6c	0.8073 (5)	—0.8073 (5)	0.8606 (13)	0.023 (3)

^a Der „anisotrope“ Temperaturfaktor hat die Form: $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$.

Tabelle 7. Lageparameter und Koeffizienten der „anisotropen“

Atom	Lage	x	y	z	U_{11}
Rb	8d	0.3423	0.1057 (2)	0.1015 (2)	0.0317 (7)
Cd	4c	0	0.0329 (2)	0.25	0.0172 (5)
O	8d	0.4010 (8)	0.311 (1)	0.482 (1)	0.028 (4)

Die Atomparameter der verfeinerten Strukturen von K_6CdO_4 und Rb_2CdO_2 sind den Tabellen 6 und 7, wichtige interatomare Abstände und Winkel in den Tabellen 8 und 9 bzw. Abb. 1, 3 und 4 aufgeführt.

Die Verfeinerung der Gitterkonstanten aus den Pulveraufnahmen erfolgte mit dem Programm SOS [19], Pulverintensitäten berechnete man mit dem Programm LAZY-PULVERIX [20], wobei für Rb_6CdO_4 und $Rb_2Cd_2O_3$ die Lageparameter von K_6CdO_4 bzw. $K_2Cd_2O_3$ angenommen wurden.

Diskussion

$K_6[CdO_4]$ ist ein Oxocadmat mit Inselstruktur. Von diesem Typ kannte man bislang nur $Na_{14}O[CdO_4]_2$ [10].

Es liegt der $Na_6[ZnO_4]$ -Typ vor. Zum Vergleich sind Angaben zu einigen isostrukturellen Chalkogeniden bzw. Oxidhalogeniden in Tabelle 10 aufgeführt.

Dem Aufbau liegt das Motiv einer hexagonal dichtesten Kugelpackung von O^{2-} zugrunde. Statt $c'/a' = 1.633$, wie für eine einfache h.c.p.-Anordnung, ist der entsprechende Wert hier jedoch kleiner: 1.543 ($2c/a$). Die Hälfte der Tetraederlücken wird von K(1) und Cd, drei Viertel der Oktaederlücken von K(2) besetzt. Bezeichnet man die Tetraederplätze

ren^a ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$) für $\text{K}_6[\text{CdO}_4]$, Standardabweichungen in Einheiten der letzten Klammern

U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
0.0193 (7)	0.022 (1)	0.0034 (4)	—0.0034 (4)	0.0078 (8)
0.0214 (7)	0.0150 (8)	—0.0004 (4)	0.0004 (4)	0.0121 (8)
0.0118 (3)	0.0097 (4)	0	0	0.0059 (2)
0.031 (5)	0.018 (5)	0	0	0.015 (2)
0.023 (3)	0.016 (3)	0.002 (1)	—0.002 (1)	0.019 (3)

^b Zur Ursprungsbestimmung festgehalten.

Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$) für Rb_2CdO_2

U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
0.0314 (7)	0.0373 (8)	—0.0138 (5)	—0.0058 (5)	0.0020 (5)
0.0099 (5)	0.0068 (4)	0	0.0007 (3)	0
0.021 (3)	0.010 (3)	—0.002 (3)	0.003 (3)	—0.016 (3)

mit a, b , die Oktaederplätze mit c , so werden drei Viertel der Tetraederplätze a von $\text{K}(1)$ eingenommen, $1/4$ der Tetraederplätze b (jene, die mit unbesetzten Plätzen a eine gemeinsame Tetraederfläche besitzen) von Cd . Drei Viertel der Oktaederplätze c werden von $\text{K}(2)$ eingenommen, derart, daß die Alkalimetallionen sich um die *unbesetzten* Tetraederplätze a gruppieren.

Bedingt durch die unterschiedliche Größe der Koordinationspolyeder (C.P.) von K^+ und Cd^{2+} treten Abweichungen von dem Motiv der idealen h.c.p.-Anordnung der O^{2-} -Ionen auf. Demgemäß betragen die Effektiven Koordinationszahlen [23] von $\text{O}(1)$ bzw. $\text{O}(2)$, berücksichtigt man nur O^{2-} als Nachbarn, lediglich 6.8 bzw. 5.6 statt 12, vergleiche Tabelle 8. Kation-Kation-Abstoßung führt zur Auslenkung der K^+ aus ihren C.P.-Zentren. Besonders augenfällig ist dies bei $\text{K}(2)$, vergleiche Abb. 2, dessen Koordinationszahl nicht 6, sondern effektiv nur noch 4.6 beträgt, siehe Tabelle 8.

Das gleichfalls neue Oxid $\text{Rb}_6[\text{CdO}_4]$ ist nach *Guinier*daten, siehe Tabelle 2. gleichfalls zu $\text{Na}_6[\text{ZnO}_4]$ isotyp. Auf eine nähere Diskussion wird wegen ausstehender Untersuchungen an Einkristallen verzichtet.

Dem K_2CdO_2 -Typ, zu dem Rb_2CdO_2 gehört, liegt in der „Idealstruktur“ das Motiv einer kubisch dichtesten Kugelpackung von O^{2-} mit A^+

Tabelle 8. $K_6[CdO_4]$, *Motive der gegenseitigen Zuordnung* [22], *Abstände (in pm)*, *Koordinationszahlen (naiv abgezählte) — C. N. — und berechnete Effekte — ECoN* [23] *und Mittlere Fiktive Ionenradien, MEFIR* [23]. Bei ECoN bzw. MEFIR berücksichtigt: ^a nur gegenseitig geladene Nachbarn; ^b alle Nachbarn; ^c nur O²⁻-Startwerte der Ionenradien nach Shannon [24] (in pm): 137 K(1); 138 K(2); 78 Cd; 140 O(1), O(2)

	1 * O(1)	3 * O(2)	C. N.	ECoN ^a	MEFIR ^a	ECoN ^b	MEFIR ^b
3 * K(1)	1/3 (287.3)	1/1 + 2/2 (269.6) (270.6)	4	3.90	135.2	5.26	138.1
3 * K(2)	1/3 + 1/3 (269.8) (338.6)	2/2 + 2/2 (277.1) (307.1)	3 + 2 + 1	4.58	139.7	7.10	143.1
1 * Cd	1/1 (219.2)	3/1 (223.8)	4	3.99	79.6	3.99	79.6
C. N.	7 + 3	6 + 2					
ECoN ^a	7.32	7.27					
MEFIR ^a	140.5	140.2					
ECoN ^b	7.50	7.40					
MEFIR ^b	140.7	140.4					
ECoN ^c	6.78	5.63					
MEFIR ^c	190.8	190.1					

Weitere kürzeste Abstände (in pm):

K(1)—K(1):	2 * 373.3	K(1)—K(2):	2 * 316.7
K(2)—K(2):	2 * 339.5	K(1)—Cd:	340.4
K(2)—Cd:	313.1	Cd—Cd:	6 * 601.3
O(1)—O(1):	6 * 601.3	O(1)—O(2):	3 * 361.1
O(2)—O(2):	2 * 366.1		

Tabelle 9. *Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN, MEFIR (Abstände in pm)*

	2^*O^{2-}	C.N.	ECoN	MEFIR ^a	MEFIR ^b
2^*Rb^+	1/1 270.0 1/1 275.1 1/1 279.2 1/1 302.1	4	3.7	140 (142)	138 (138)
1^*Cd^{2+}	2/1 218.9 2/1 225.2	4	4.0	79 (78)	82 (82)
C.N.	6				
ECoN	5.6				
MEFIR ^a	139 (140)				
MEFIR ^b	140 (140)				

^a Startwerte nach Shannon [24] (in Klammern)

^b Startwerte nach den gewichteten Mitteln der Abstände, berechnet nach dem ECoN-Konzept [23]

Weitere kürzeste Abstände:

$d(\text{Rb}^+ - \text{Rb}^+) = 336.5 \text{ pm}$; $d(\text{Rb}^+ - \text{Cd}^{2+} - \text{Cd}^{2+}) = 328.4 \text{ pm}$; $d(\text{Cd}^{2+} - \text{Cd}^{2+}) = 311.9 \text{ pm}$; $d(\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}) = 316.1 \text{ pm}$

(A^+ : K^+ , Rb^+) in Oktaederlücken und Cd^{2+} in Tetraederlücken zugrunde. Die Tetraederlücken sind so besetzt, daß sich eine nach dem SiS_2 -Prinzip aufgebaute Kette kantenverknüpfter Tetraeder, die zu einem Bisphenoid gestreckt sind (Abb. 3), ergibt. Das C.P. um Rb^+ weicht in der „Realstruktur“ stark vom Oktaeder ab. Es liegen vier Abstände $d(\text{Rb}-\text{O})$ von 270—302 pm und zwei deutlich längere von 379 und 393 pm vor, so daß das C.P. besser als extrem verzerrter Tetraeder (Abb. 4) beschrieben wird.

Von $\text{Rb}_2\text{Cd}_2\text{O}_3$ konnten bislang nur Pulverpräparate erhalten werden. Es liegt Isotypie mit $\text{K}_2\text{Cd}_2\text{O}_3$ vor. Auch hier wird wegen fehlender Untersuchungen an Einkristallen auf eine nähere Diskussion verzichtet.

Wir haben, um die Strukturbestimmungen an strukturell so unterschiedlich aufgebauten Substanzen miteinander zu vergleichen, den Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE [25], für die durch Einkristalldaten belegten Oxide berechnet und mit der Summe der MAPLE-Werte der binären Komponenten verglichen, siehe Tabelle 11 und 12. Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend. Das Ergebnis zeigt, daß der Wechsel der Koordinationszahl (C.N.) für Cd^{2+} von 6 (in CdO) zur C.N. 4 (bei den hier untersuchten Oxiden) keine gravierende Änderung von MAPLE zur Folge hat.

Tabelle 10. Gitterkonstanten (in pm), effektive Koordinationszahlen (ECoN [21])
Verbindungen des

Verbindung	<i>a</i>	<i>c</i>	2 <i>c/a</i>	ECoN (A 1) ^a
Na ₆ [ZnO ₄] [14]	756.2	585.0	1.547	3.8
K ₆ [MgO ₄] [26]	847.9	658.5	1.553	4.0
K ₆ [CdO ₄] [27]	867.4	665.5	1.535	3.9
K ₆ [HgS ₄] [27]	998.5	765.2	1.533	3.9
Na ₆ [CoS ₄] [28]	890.9	687.8	1.544	3.9
Na ₆ [ZnS ₄] [29]	892.4	688.9	1.544	3.9
Cl ₆ [OBa ₄] [30]	997	749	1.503	3.9
Cl ₆ [OYb ₄] [31]	913.8	688.7	1.507	3.8
Cl ₆ [OEu ₄] [32]	944.1	715.6	1.516	4.0
Br ₆ [OEu ₄] [32]	982.6	750.0	1.526	3.9

^a Nur gegenseitig geladene Nachbarn berücksichtigt. Formeltyp:
(A1)₃(A2)₃[M(X1)(X2)₃]

Tabelle 11. Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE) für K₆[CdO₄]
(Angaben in kcal/mol)

	Bewertung	binär	ternär	Δ(tern.-bin.)	Δ · Bewertg.
K(1) ⁺	3*	104.9 ^a	107.9	3.0	9.0
K(2) ⁺	3*	104.9 ^a	103.1	—1.8	—5.4
Cd ²⁺	1*	494.0 ^b	489.3	—4.7	—4.7
O(1) ²⁻	1*	416.0 ^c	423.9	7.9	7.9
O(2) ²⁻	3*	416.0 ^c	419.2	3.2	9.6
Σ		2787	2804		16.4 ± 0.59%

^a Aus K₂O

^b Aus CdO

^c Mittelwert aus MAPLE(O²⁻) in K₂O (390.1 kcal/mol) und CdO (494.0 kcal/mol) gemäß: (3 · 390.1 + 494.0)/4

Schlußbemerkung

Bisher schlugen alle Versuche fehl, ein dem K₆[CdO₄] entsprechendes Oxomercurat darzustellen.

Es fällt auf, daß Oxocadmate des Cäsiums bislang nicht beschrieben wurden. Bei Versuchen, Cs₂CdO₂ darzustellen, erhielten wir Einkristalle einer monoklinen Phase (*a* = 2084, *b* = 674, *c* = 2566 pm, β = 94.3°), möglicherweise Cs₂Cd₂O₃. Im System Cs/Li/Cd/O existiert zumindest eine Phase, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Schließlich erhielten wir kürzlich als erstes definiertes Oxocadmat mit Cäsium Cs₂K₂Cd₃O₅, das zusammen mit dem ebenfalls erst jüngst von uns

und Madelungfaktoren (MF) [25] der bisher an Einkristallen untersuchten $\text{Na}_6[\text{ZnO}_4]$ -Typs

$\text{ECoN}(\text{A}2)^{\text{a}}$	$\text{ECoN}(\text{M})^{\text{a}}$	$\text{ECoN}(\text{X}1)^{\text{a}}$	$\text{ECoN}(\text{X}2)^{\text{a}}$	MF
4.2	4.0	6.5	7.1	19.0591
5.3	4.0	8.5	7.6	17.5289
4.6	4.0	7.3	7.3	18.5191
5.2	4.0	7.2	7.0	18.5537
4.9	4.0	7.7	7.3	19.0224
5.0	4.0	7.5	7.3	18.8216
5.1	4.0	7.0	6.9	18.4698
4.8	4.0	5.9	7.0	18.1865
4.9	4.0	6.6	6.9	18.4695
5.2	3.9	6.5	7.2	17.9094

Tabelle 12. Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE) für Rb_2CdO_2 (Angaben in kcal/mol)

	Bewertung	binär	ternär	$\Delta(\text{tern.}-\text{bin.})$	$\Delta \cdot \text{Bewertg.}$
Rb^+	2*	100.2 ^a	104.8	4.6	9.2
Cd^{2+}	1*	494.0 ^b	490.0	—4.0	—4.0
O^{2-}	2*	433.3 ^c	439.4	6.1	12.2
Σ		1 561	1 578		17.4 \cong 1.1%

^a Aus Rb_2O

^b Aus CdO

^c Mittelwert aus Rb_2O und CdO

erhaltenen $\text{Rb}_2\text{Li}_2\text{Cd}_3\text{O}_5$ auch zu den ersten Vertretern quaternärer Oxocadmate der Alkalimetalle zählt. Über diese Verbindungen berichten wir in Kürze an anderer Stelle.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Unterstützung dieser Arbeiten mit Sach- und Personalmitteln.

Die Messungen am Vierkreisdiffraktometer wurden von Herrn Dr. *Serafin* vorgenommen. Alle Rechnungen wurden am Hochschulrechenzentrum der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt.

Literatur

- [1] *Scholder R* (1969) *Angew Chem* 66: 461
- [2] *von Schnering HG* (1962) *Z Anorg Allg Chem* 314: 144
- [3] *Vielhaber E, Hoppe R* (1970) *Rev Chim Miner* 6: 169
- [4] *Norrestam R* (1967) *Acta Chem Scand* 21: 2871
- [5] *Vielhaber E, Hoppe R* (1972) *Z Anorg Allg Chem* 392: 209
- [6] *Vielhaber E, Hoppe R* (1968) *Z Anorg Allg Chem* 360: 7
- [7] *Vielhapper E, Hoppe R* (1971) *Z Anorg Allg Chem* 382: 270
- [8] *Seipp E, Hoppe R* (1985) *Z Anorg Allg Chem* 530: 117
- [9] *Vielhaber E, Hoppe R* (1965) *Z Anorg Allg Chem* 338: 209
- [10] *Brachtel G, Hoppe R* (1978) *Z Anorg Allg Chem* 441: 83
- [11] *Brachtel G, Hoppe R* (1978) *Z Anorg Allg Chem* 438: 97
- [12] Dissertation *Baier R* (1987) Gießen
- [13] Dissertation *Seipp E* (1987) Gießen
- [14] *Kastner P, Hoppe R* (1974) *Z Anorg Allg Chem* 409: 69
- [15] *Baier R, Hoppe R*, in Vorbereitung
- [16] *Klemm W, Helms A* (1939) *Z Anorg Allg Chem* 242: 33
- [17] *Hackspill L* (1905) *CR Acad Sci* 141: 106; *Hackspill L* (1911) *Bull Soc Chim Fr* 9: 464
- [18] *Simon A* (1970) *J Appl Crystallogr* 3: 11
- [19] *Soose J, Meyer G* (1980) Programme zur Auswertung von Guinieraufnahmen. Staatsexamensarbeit J Soose, Gießen
- [20] *Yvon K, Jeitschko W, Parthé E* (1977) *J Appl Crystallogr* 10: 73
- [21] *Sheldrick GM* (1976) SHELX 76. Program for crystal structure determination. University of Cambridge
- [22] *Hoppe R* (1980) *Angew Chem* 92: 106
- [23] *Hoppe R* (1979) *Z Kristallogr* 150: 23
- [24] *Shannon RD, Gummerman PS* (1976) Central Research Department E.I. DuPont De Nemours, Wilmington, Delaware, U.S.A.
- [25] *Hoppe R* (1966) *Angew Chem* 78: 52 (1966); *Hoppe R* (1966) *Angew Chem Int Ed* 5: 95; *Hoppe R* (1970) *Angew Chem* 82: 7 (1970); *Hoppe R* (1970) *Angew Chem Int Ed* 9: 25; *Hoppe R* (1970) *Advan Fluorine Chem* 6: 387; *Hoppe R* (1973) *Izvj Jugoslav Centr Krist* 8: 21; *Hoppe R* (1975) In: *Crystal structure and chemical bonding in inorganic chemistry*. Amsterdam, pp 127 ff
- [26] *Darriet B, Devalette M, Roulleau F, Avallet M* (1974) *Acta Cryst B* 30: 2667
- [27] *Sommer H, Hoppe R* (1978) *Z Anorg Allg Chem* 443: 201
- [28] *Klepp K, Bronger W* (1983) *Z Naturforsch* 38 b: 12
- [29] *Klepp K, Bronger W* (1983) *Rev Chim Miner* t 20: 682
- [30] *Frit B, Holmberg B* (1970) *Acta Cryst B* 26: 16
- [31] *Schleid Th, Meyer G* (1986) *J Less Common Metals* (im Druck)
- [32] *Schleid Th, Meyer G*, unveröffentlicht