

## Ein Rubidium–Cadmium-Oxovanadat(V) mit Tunnelstruktur: $\text{RbCd}_3(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$

B. Mertens und Hk. Müller-Buschbaum\*

Kiel, Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1996.

**Inhaltsübersicht.** Farblose Einkristalle von  $\text{RbCd}_3(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$  wurden in geschlossenen Stahlampullen aus  $\text{RbVO}_3$ ,  $\text{CdO}$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  dargestellt. Sie kristallisieren mit monokliner Symmetrie, Raumgruppe  $C_{2h}^5\text{-P2}_1/\text{c}$ , mit  $a = 8,397(2)$ ,  $b = 9,775(2)$ ,  $c = 12,616(2)$  Å,  $\beta = 98,50(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ . Trotz der Ähnlichkeit der chemischen Zusammensetzung zu anderen Oxovanadaten(V) bildet  $\text{RbCd}_3(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$

einen neuen Strukturtyp, der durch ein  $[\text{Cd}_3\text{V}_3\text{O}_{11}]$ -Gerüst gekennzeichnet ist, welches aus  $\text{CdO}_6$ -Oktaedern,  $\text{VO}_4$ -Tetraedern und  $\text{V}_2\text{O}_7$ -Tetraederdoppeln aufgebaut ist. Charakteristika der Kristallstruktur sind kantenverknüpfte  $[\text{Cd}_3\text{O}_{13}]$ -Baugruppen und die Überbrückung zweier  $\text{CdO}_6$ -Oktaederkanten durch eine  $\text{V}_2\text{O}_7$ -Gruppe.

## On a Rubidium Cadmium Oxovanadate(V) Showing a Tunnel Structure: $\text{RbCd}_3(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$

**Abstract.** Colorless single crystals of  $\text{RbCd}_3(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$  have been prepared by heating of  $\text{RbVO}_3$ ,  $\text{CdO}$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  in closed steel tubes. It shows monoclinic symmetry, space group  $C_{2h}^5\text{-P2}_1/\text{c}$ ,  $a = 8.397(2)$ ,  $b = 9.775(2)$ ,  $c = 12.616(2)$  Å,  $\beta = 98.50(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ . Despite the similarity of the chemical composition to other oxovanadates(V)  $\text{RbCd}_3(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$  form a new structure type, characterized by a  $[\text{Cd}_3\text{V}_3\text{O}_{11}]$

network made up from  $\text{CdO}_6$  octahedra,  $\text{VO}_4$  tetrahedra and  $\text{V}_2\text{O}_7$  divanadate groups. Typical features are edge shared  $[\text{Cd}_3\text{O}_{13}]$  units and the edge bridging of two  $\text{CdO}_6$  octahedra by one  $\text{V}_2\text{O}_7$  group.

**Keywords:** Rubidium, Cadmium, Vanadium Oxide; Crystal Structure

### Einleitung

Oxovanadate der Alkali- und Erdalkalimetalle sind in großer Zahl untersucht worden. Um die Fülle der publizierten Verbindungen zu reduzieren, sei der Literaturüberblick auf gemischte Alkali-Erdalkalimetall-Oxovanadate(V) und solche mit großen zweiwertigen Ionen anstelle der Erdalkalimetalle eingeschränkt. Hierzu gehören  $\text{LiMgVO}_4$  [1],  $\text{LiMg}_{0,125}\text{V}_{1,875}\text{O}_4$  [2],  $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$  [3],  $\text{K}_2\text{MgV}_2\text{O}_7$  [4],  $\text{Rb}_2\text{Mg}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  [5],  $\text{NaCaVO}_4$  [6, 7],  $\text{NaCa}_{0,5}\text{V}_6\text{O}_{16}$  [8],

$\text{K}_3\text{CaV}_5\text{O}_{15}$  [9],  $\text{KCa}_{10}\text{V}_7\text{O}_{28}$  und  $\text{RbCa}_{10}\text{V}_7\text{O}_{28}$  [10],  $\text{KSrVO}_4$  und  $\text{KBaVO}_4$  [11],  $\text{NaPb}_4(\text{VO}_4)_3$  und  $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$  [12],  $\text{NaCdVO}_4$  [6],  $\text{NaCd}_4(\text{VO}_4)_3$  [13, 14],  $\text{KCa}_4(\text{VO}_4)_3$  [15],  $\text{K}_4\text{CdV}_5\text{O}_{15}\text{Cl}$  [16] und  $\text{KBaCd}_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$  [17]. Die Substanzen der Zusammensetzung  $\text{A}^+\text{M}^{2+}\text{VO}_4$  kristallisieren im  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Typ.  $\text{NaCaVO}_4$  gehört zum  $\text{Na}_2\text{CrO}_4(\text{II})$ -Typ [18] und ist mit der Struktur von  $\text{CrVO}_4$  verwandt [19]. Für  $\text{NaSrVO}_4$  wurden sowohl die  $\alpha$ - als auch  $\beta$ -Form von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  gefunden. Wird in  $\text{NaCaVO}_4$   $\text{Ca}^{2+}$  gegen  $\text{Cd}^{2+}$  ersetzt, so gelangt man zu  $\text{NaCdVO}_4$ , daß in der Kristallstruktur des Strontiumphosphats  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  kristallisiert.  $\text{KCa}_4(\text{VO}_4)_3$  kristallisiert im Gegensatz zu  $\text{APb}_4(\text{VO}_4)_3$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ) nicht mit Apatit-, sondern als Variante der Scheelitstruktur. Auch  $\text{Ba}_2\text{BiV}_3\text{O}_{11}$  [20, 21] und  $\text{Sr}_2\text{BiV}_3\text{O}_{11}$  [22] zeigen zur hier untersuchten Substanz  $\text{RbCd}_3(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$  keine kristallchemischen Ähnlichkeiten.

\* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. Hk. Müller-Buschbaum  
Inst. f. Anorg. Chemie der Universität  
Olshausenstr. 40  
D-24098 Kiel

## Darstellung von $\text{RbCd}_3(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ -Einkristallen und deren röntgenographische Untersuchung

Zur Darstellung von  $\text{RbCd}_3(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$  wurden  $\text{RbVO}_3$ ,  $\text{CdO}$  (Merck, rein) und  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Merck, p. a.) im molaren Ver-

**Tabelle 1** Kristallographische Daten und Meßparameter für  $\text{RbCd}_3(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$  mit Standardabweichungen in Klammern

|                                       |                                                                                          |
|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kristallsystem                        | monoklin                                                                                 |
| Raumgruppe                            | $\text{C}_{2h}^5\text{-P2}_1/\text{c}$                                                   |
| Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ]     | $a = 8,397(2)$<br>$b = 9,775(2)$<br>$c = 12,616(2)$<br>$\beta = 98,50(2)$<br>$1024,2(3)$ |
| Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]        |                                                                                          |
| Zahl der Formeleinheiten              | 4                                                                                        |
| Diffraktometer                        | Phillips PW 1100 modifiziert durch Stoe                                                  |
| Strahlung/Monochromator               | $\text{MoK}\alpha/\text{Graphit}$                                                        |
| Meßmodus                              | $\omega/2\theta$ , background-peak-background                                            |
| Korrekturen                           | Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktor                                             |
| Meßbereich ( $2\theta$ ) [ $^\circ$ ] | 6–60                                                                                     |
| Meßzeit/Schritt [s]                   | 2–16                                                                                     |
| Bereich der Indices $h; k; l$         | 0/11; 0/13; –17/17                                                                       |
| Gemessene Reflexe                     | 3171                                                                                     |
| Symmetrieunabhängige Reflexe          | 2988                                                                                     |
| Reflexe für $I > 2\sigma(I)$          | 2030                                                                                     |
| Absorptionskorrektur                  | EMPIR [41]                                                                               |
| Absorptionskoeffizient                | 13,257                                                                                   |
| Extinktionskoeffizient                | 0,0015(2)                                                                                |
| Goodness-of-fit                       | 1,215                                                                                    |
| Anzahl der Parameter (anisotrop)      | 164                                                                                      |
| Gütefaktoren (für alle Reflexe)       | $R1 = 0,089$ ; $wR2 = 0,149$                                                             |
| für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$      | $R1 = 0,046$ ; $wR2 = 0,140$                                                             |

hältnis von 1:3:1 innig vermennt und in einem einseitig verschlossenem Korundröhrchen in einer verschraubten Stahllampulle auf  $800^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 12 h wurde die Temperatur in Schritten von  $7^\circ/\text{h}$  auf  $750^\circ\text{C}$  abgesenkt und für weitere 24 h gehalten. Anschließend folgte eine raschere ( $20^\circ/\text{h}$ ) Erniedrigung der Temperatur auf  $500^\circ\text{C}$ . Die Stahllampulle wurde dann dem Ofen entnommen und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Das farblose Reaktionsprodukt ist nicht homogen und enthält geringe Anteile von  $\text{RbCd}_4(\text{VO}_4)_3$ . Neben viel mikrokristallinem Material sind kleine Einkristalle zu erkennen.

Die Darstellung von  $\text{RbVO}_3$  erfolgte nach Angaben der Literatur [23] durch Erhitzen eines innigen Gemenges aus  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  (Merck, 99%) und  $\text{V}_2\text{O}_5$  in einem Platintiegel an Luft auf  $750^\circ\text{C}$ . Es ist zweckmäßig, den Glühprozeß zur Homogenisierung mehrfach zu unterbrechen.

Analytisch wurde  $\text{RbCd}_3(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$  an den zur Röntgenstrukturanalyse verwendeten Einkristallen mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) untersucht. Zur Anwendung kam die standardfreie Meßtechnik. Die Messungen ergaben ein Verhältnis von  $\text{Rb}:\text{Cd}:\text{V} = 1,2:3:2,6$ . Mit Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen ( $\text{MoK}\alpha$ , h0l) sowie Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die kristallographischen Daten bestimmt. Diese sind zusammen mit den Meßbedingungen in Tab. 1 aufgeführt. Mit dem Programm SHELXS-86 [24] wurden die Lagen der Metalle, mit Fourier-Synthesen unter Anwendung des Programms SHELXL-93 [25] die Positionen von Sauerstoff bestimmt. Die verfeinerten Parameter sind in Tab. 2 zusammengestellt. Mit diesen Daten berechnen sich die in Tab. 3 aufgelisteten wichtigsten Metall-Sauerstoff Abstände. Wegen der sehr kleinen Kristalle wurden mehrere Messungen mit unterschiedlicher Meßzeit pro Schritt durchgeführt. Für einen Kristall, dessen Daten der Strukturbestimmung zugrunde gelegt wurden, beträgt die maximale Meßzeit 16 s pro Schritt, dennoch sind 1/3 aller Reflexe kleiner  $I > 2\sigma(I)$ . Dies erklärt, warum der Gütefaktor  $R1 = 0,046$  für 2030 Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ) auf  $R1 = 0,089$  für alle 2988 Reflexe ansteigt.

**Tabelle 2** Lageparameter ( $\times 10^4$ ), äquivalente und anisotrope\* Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] $\times 10^3$  für  $\text{RbCd}_3(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ , mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe  $\text{C}_{2h}^5\text{-P2}_1/\text{c}$  besetzen alle Atome die Lage (4e)

| Atom  | x       | y       | z       | U(eq) | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$ | $U_{13}$ | $U_{12}$ |
|-------|---------|---------|---------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cd(1) | 9170(1) | 1250(1) | 7380(1) | 14(1) | 12(1)    | 15(1)    | 15(1)    | 0(1)     | 2(1)     | 0(1)     |
| Cd(2) | 4521(1) | 6462(1) | 9323(1) | 14(1) | 13(1)    | 15(1)    | 13(1)    | 1(1)     | 2(1)     | 1(1)     |
| Cd(3) | 5635(1) | 1011(1) | 8462(1) | 15(1) | 15(1)    | 16(1)    | 15(1)    | –2(1)    | 2(1)     | 1(1)     |
| Rb    | 8895(1) | 7512(1) | 9896(1) | 20(1) | 20(1)    | 21(1)    | 19(1)    | –4(1)    | 4(1)     | –1(1)    |
| V(1)  | 2210(2) | 9337(1) | 8953(1) | 12(1) | 12(1)    | 11(1)    | 13(1)    | 1(1)     | 2(1)     | 0(1)     |
| V(2)  | 2341(2) | 9312(1) | 6479(1) | 12(1) | 13(1)    | 12(1)    | 12(1)    | 1(1)     | 1(1)     | 1(1)     |
| V(3)  | 6802(1) | 8255(1) | 7146(1) | 12(1) | 13(1)    | 12(1)    | 13(1)    | 0(1)     | 3(1)     | 1(1)     |
| O(1)  | 2139(6) | 7581(5) | 8994(4) | 16(1) | 18(2)    | 12(2)    | 19(2)    | 2(2)     | 0(2)     | 2(2)     |
| O(2)  | 2189(6) | 7567(5) | 6477(4) | 16(1) | 18(2)    | 13(2)    | 18(2)    | 4(2)     | 6(2)     | –2(2)    |
| O(3)  | 6781(6) | 0096(6) | 7152(4) | 14(1) | 16(2)    | 16(2)    | 12(2)    | –1(2)    | 4(2)     | –1(2)    |
| O(4)  | 0505(6) | 9986(6) | 6271(4) | 15(1) | 14(2)    | 14(2)    | 17(2)    | –2(2)    | –1(2)    | 5(2)     |
| O(5)  | 5805(7) | 7627(6) | 8125(4) | 22(1) | 24(2)    | 27(2)    | 15(2)    | 4(2)     | 4(2)     | –1(2)    |
| O(6)  | 5857(6) | 7661(6) | 5924(4) | 17(1) | 16(2)    | 18(2)    | 16(2)    | 3(2)     | 0(2)     | –2(2)    |
| O(7)  | 0357(6) | 9980(6) | 8772(4) | 19(1) | 16(2)    | 20(3)    | 19(2)    | 3(2)     | –1(2)    | 4(2)     |
| O(8)  | 3439(6) | 9919(6) | 5544(4) | 17(1) | 16(2)    | 17(2)    | 18(2)    | 1(2)     | 4(2)     | –3(2)    |
| O(9)  | 3249(7) | 9978(6) | 0074(5) | 21(1) | 29(3)    | 14(2)    | 18(2)    | 1(2)     | 0(2)     | –1(2)    |
| O(10) | 8705(6) | 7700(6) | 7336(5) | 20(1) | 12(2)    | 13(2)    | 35(3)    | 2(2)     | –1(0)    | 6(2)     |
| O(11) | 3225(6) | 9856(6) | 7835(4) | 14(1) | 12(2)    | 16(2)    | 13(2)    | 0(2)     | 0(2)     | –2(2)    |

**Tabelle 3** Interatomare Abstände [Å] für  $\text{RbCd}_3(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$  mit Standardabweichungen im Klammern

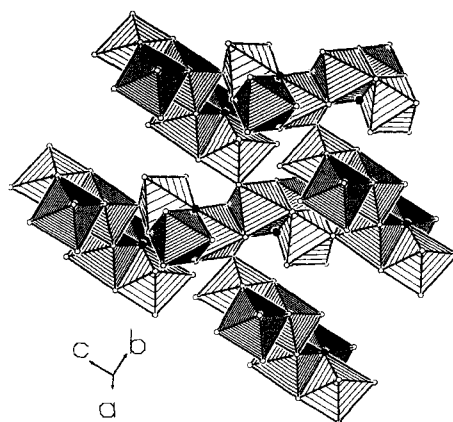
|            |          |            |          |
|------------|----------|------------|----------|
| Cd(1)–O(7) | 2,259(5) | Cd(2)–O(1) | 2,263(5) |
| –O(10)     | 2,266(5) | –O(8)      | 2,270(5) |
| –O(4)      | 2,281(5) | –O(5)      | 2,286(6) |
| –O(3)      | 2,282(5) | –O(6)      | 2,324(5) |
| –O(1)      | 2,312(5) | –O(8)      | 2,331(5) |
| –O(2)      | 2,350(5) | –O(3)      | 2,417(5) |
| Cd(3)–O(9) | 2,172(6) | Rb–O(4)    | 2,956(6) |
| –O(3)      | 2,219(5) | –O(7)      | 2,987(6) |
| –O(6)      | 2,249(5) | –O(6)      | 3,032(5) |
| –O(11)     | 2,350(5) | –O(9)      | 3,047(6) |
| –O(2)      | 2,370(5) | –O(1)      | 3,104(6) |
| –O(5)      | 2,692(6) | –O(10)     | 3,113(6) |
|            |          | –O(7)      | 3,138(6) |
| V(1)–O(7)  | 1,663(6) | –O(2)      | 3,163(5) |
| –O(9)      | 1,669(6) | –O(5)      | 3,166(6) |
| –O(1)      | 1,718(5) | –O(4)      | 3,179(5) |
| –O(11)     | 1,824(5) | –O(8)      | 3,202(6) |
|            |          | –O(10)     | 3,215(6) |
| V(2)–O(4)  | 1,661(5) | V(3)–O(10) | 1,671(5) |
| –O(8)      | 1,708(5) | –O(5)      | 1,705(6) |
| –O(2)      | 1,710(5) | –O(6)      | 1,727(5) |
| –O(11)     | 1,840(5) | –O(3)      | 1,800(6) |

### Beschreibung der Kristallstruktur mit Diskussion

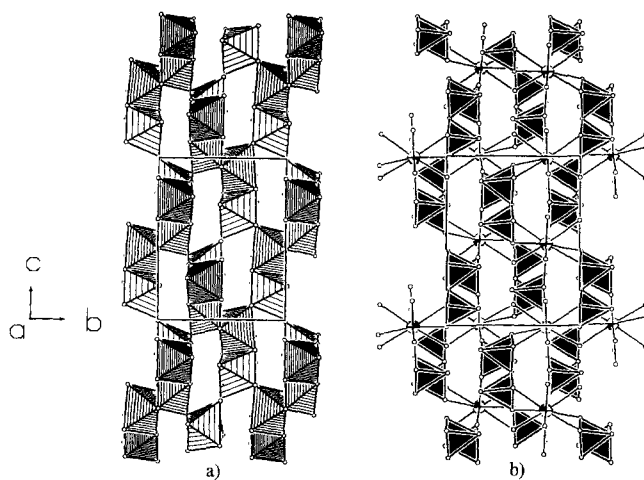
Die Röntgenstrukturanalyse von  $\text{RbCd}_3(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$  führt zu einer neuen Kristallstruktur der Oxovanadate. Die tetraedrische Sauerstoffkoordination von  $\text{V}^{5+}$  und die oktaedrische von  $\text{Cd}^{2+}$  entsprechen der Erwartung.  $\text{Rb}^+$  ist antikuboktaedrisch von 12  $\text{O}^{2-}$  koordiniert. Die Verknüpfung dieser Polyeder führt zu einer recht komplizierten Tunnelstruktur, die zur Veranschaulichung aus Strukturausschnitten zusammengesetzt wird. In Abb. 1 ist die Verknüpfung von  $\text{CdO}_6$ -Oktaedern mit Blick etwa längs [111] dargestellt. Ein auffälliges Strukturmerkmal sind drei miteinander über Kanten verknüpfte  $\text{CdO}_6$ -Oktaeder, die einen gemeinsamen Eckpunkt in O(3) haben und  $[\text{Cd}_3\text{O}_{13}]$ -Gruppen ausbilden. O(3) ist in Abb. 1 durch Schwärzung hervorgehoben. Je zwei  $[\text{Cd}_3\text{O}_{13}]$ -Gruppen verknüpfen über eine Kante zu  $[\text{Cd}_6\text{O}_{24}]$ -Oktaederblöcken, die miteinander über Ecken zu einem  $^3[\text{Cd}_3\text{O}_{11}]$ -Gerüst vernetzen. Das Einzeichnen weiterer Polyeder macht diese Darstellung unanschaulich. Daher wird in Abb. 2a das  $^3[\text{Cd}_3\text{O}_{11}]$ -Gerüst längs [100] projektiv wiedergegeben. Die auffallend großen Lücken werden durch  $\text{V}^{5+}$  aufgefüllt. Ergänzend hierzu zeigt Abb. 2b, daß in den Lücken von Abb. 2a zueinander isolierte  $\text{VO}_4$ -Tetraeder und  $\text{V}_2\text{O}_7$ -Tetraederdoppel auftreten. Die Superposition der Teilbilder 2a und 2b führt zu einem  $^3[\text{Cd}_3\text{V}_3\text{O}_{11}]$ -Gerüst. Die ebenfalls in Abb. 2b eingezeichneten  $\text{Rb}^+$ -Ionen erhalten mit den angrenzenden  $\text{O}^{2-}$ -Nachbarn

des  $^3[\text{Cd}_3\text{V}_3\text{O}_{11}]$ -Gerüsts eine antikuboktaedrische Umgebung. Gemäß Abb. 2b sind die  $\text{RbO}_{12}$ -Polyeder, sofern sie getrennt vom  $^3[\text{Cd}_3\text{V}_3\text{O}_{11}]$ -Gerüst betrachtet werden, längs [010] über Kanten zu  $^1[\text{RbO}_{10}]$ -Polyedersträngen verknüpft. Abb. 3 zeigt mit Blick längs [010], daß in  $\text{RbCd}_3(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$  eine Tunnelstruktur vorliegt, die vom  $[\text{Cd}_3\text{V}_3\text{O}_{11}]$ -Gerüst gebildet wird. Die Tunnel sind mit  $\text{Rb}^+$ -Ionen aufgefüllt.

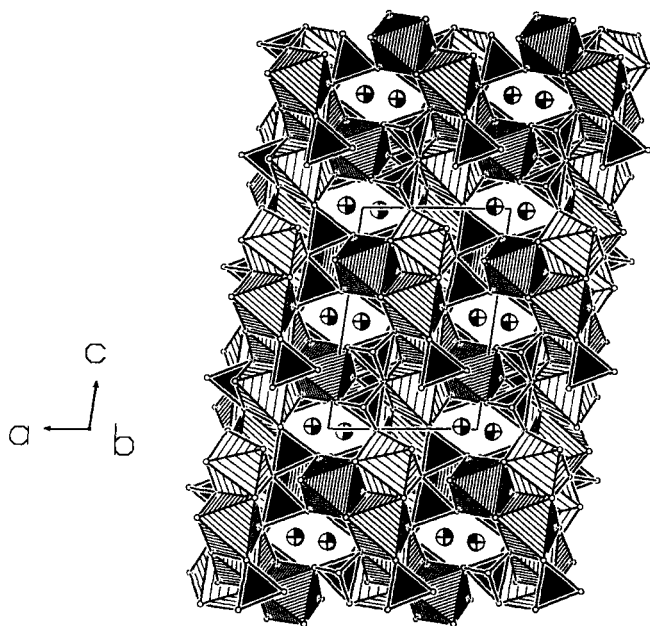
Schließlich zeigt der in Abb. 4 gewählte Strukturausschnitt, daß je ein  $\text{V}_2\text{O}_7$ -Tetraederdoppel die Kanten zweier  $\text{Cd(1)O}_6$ -Oktaeder überbrückt, so daß gewellte  $^1[\text{CdV}_2\text{O}_9]$ -Polyederketten den Kristall längs



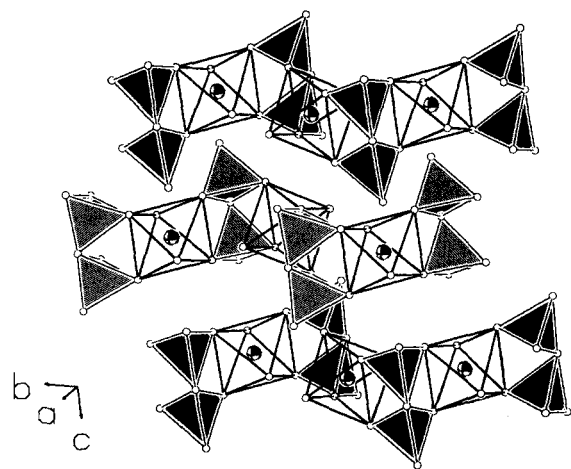
**Abb. 1** Verknüpfung von  $\text{Cd(1)O}_6$ - (enge Schraffur),  $\text{Cd(2)O}_6$ - (mittlere Schraffur) und  $\text{Cd(3)O}_6$ -Oktaedern (weite Schraffur), zu  $[\text{Cd}_3\text{O}_{13}]$ -Oktaedertripeln. Der allen drei  $\text{CdO}_6$ -Oktaedern gemeinsame Sauerstoff O(3) ist schwarz hervorgehoben. Je zwei  $[\text{Cd}_3\text{O}_{13}]$ -Oktaedertripel bilden  $[\text{Cd}_6\text{O}_{24}]$ -Oktaederblöcke, die über Ecken zu einem  $[\text{Cd}_3\text{O}_{11}]$ -Gerüst vernetzen.



**Abb. 2** a) Projektive Darstellung der Verknüpfung von  $\text{CdO}_6$ -Oktaedern mit Blick längs [100]. Schraffur wie in Abb. 1. b) Projektive Darstellung der Verknüpfung von  $\text{VO}_4$ -Tetraedern und  $\text{V}_2\text{O}_7$ -Tetraederdoppeln (enge Schraffur) mit  $\text{RbO}_{12}$ -Antikuboktaedern (offene Darstellung). Große Kugel mit Segment =  $\text{Rb}^+$ .



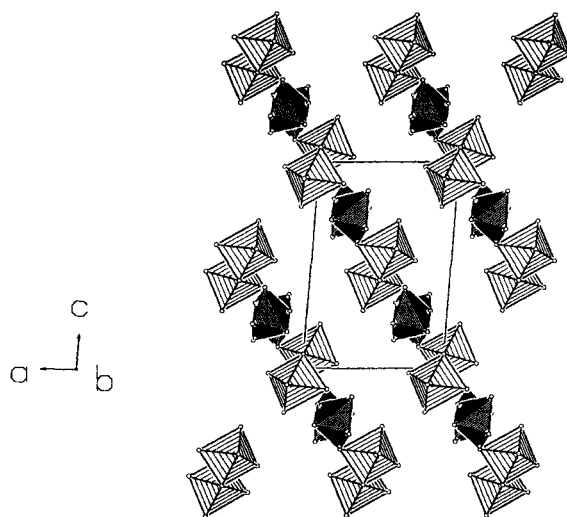
**Abb. 3** Projektive Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{RbCd}_3(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$  mit Blick längs  $[010]$ . Die Symbole entsprechen Abb. 1 und Abb. 2.



**Abb. 4** Verknüpfung von  $\text{V}_2\text{O}_7$ -Tetraederdoppeln (enge Schraffur) mit  $\text{Cd}(1)\text{O}_6$ -Oktaedern (offene Darstellung) zu  $[\text{CdV}_2\text{O}_9]$ -Polyederketten.

$[010]$  durchziehen. Die noch freien Oktaederecken sind an zwei weitere  $\text{VO}_4$ -Tetraeder geknüpft. Zur Verbesserung der Anschaulichkeit sind diese Tetraeder in Abb. 4 nicht eingezeichnet. Der Bindungswinkel  $\text{V}-\text{O}-\text{V}$  beträgt in der  $\text{V}_2\text{O}_7$ -Baugruppe wegen der Überbrückung einer Oktaederkante  $117,9^\circ$ . In diesem Detail ähnelt  $\text{RbCd}_3(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$  der Verbindung  $\text{KBaCd}_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$  [17], in der ein  $\text{V}_2\text{O}_7$ -Tetraederdoppel eine  $\text{CdO}_6$ -Prismenkannte überbrückt (Winkel  $\text{V}-\text{O}-\text{V} = 116,9^\circ$ ) sowie den Phosphaten  $\text{NaTiP}_2\text{O}_7$  [26],  $\text{NaMoP}_2\text{O}_7$  [27],  $\text{Ba}_{0,5}\text{MoP}_2\text{O}_8$  [28] und  $\text{Na}_2(\text{VO})\text{P}_2\text{O}_7$  [29], in denen je eine  $\text{TiO}_6$ -,  $\text{MoO}_6$ - und  $\text{VO}_6$ -Oktaederkante durch ein  $\text{P}_2\text{O}_7$ -Tetraeder-

doppel überbrückt wird. Je nach Oktaedergröße sind die Winkel  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  verschieden, in  $\text{Na}_2(\text{VO})\text{P}_2\text{O}_7$  zum Beispiel  $131,55^\circ$ . In  $\text{KV}_3\text{P}_4\text{O}_{16}$  [30],  $\text{SrV}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  [31] und  $\text{CdV}_2(\text{V}_2\text{O}_7)_2$  [32] wurden Kantenverknüpfungen zweier Diphosphatgruppen an einem  $\text{VO}_6$ -Oktaeder beobachtet ( $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -Winkel =  $132,2$  und  $135,9^\circ$  [30];  $132,5^\circ$  [31] und  $138,74^\circ$  [32]). Die Überbrückung von Oktaederkanten an zwei getrennten Oktaedern tritt erstmals an der hier untersuchten Substanz auf.



**Abb. 5** Projektive Darstellung der Verknüpfung von  $\text{Cd}_2\text{O}_{10}$ -Oktaederdoppeln (weite Schraffur) und  $[\text{CdO}_4]$ -Ketten in  $\text{KBaCd}_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ . Die  $[\text{CdO}_4]$ -Ketten werden hier aus kantenverknüpften trigonalen  $\text{CdO}_6$ -Prismen (enge Schraffur) gebildet.

Ein Vergleich der vorliegenden Kristallstruktur mit dem Aufbau von  $\text{NaCdVO}_4$  [6],  $\text{NaCd}_4(\text{VO}_4)_3$  [13, 14],  $\text{KCd}_4(\text{VO}_4)_3$  [15] sowie den Cadmiumvanadaten  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  [33, 34] und  $\text{CdV}_2\text{O}_6$  [35, 36] läßt keine kristallchemischen Ähnlichkeiten erkennen. Die an Abb. 1 diskutierten  $[\text{Cd}_3\text{O}_{13}]$ -Baugruppen gibt es nur in der hier untersuchten Verbindung  $\text{RbCd}_3(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ . Erstaunlich sind auch die kristallchemischen Unterschiede zwischen  $\text{KBaCd}_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$  und  $\text{RbCd}_3(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ , die sich in der Bruttoformel nur wenig unterscheiden. In  $\text{KBaCd}_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$  besetzen  $\text{K}^+$  und  $\text{Ba}^{2+}$  unregelmäßig gebaute Polyeder statistisch und  $\text{Cd}^{2+}$  tritt oktaedrisch und trigonal prismatisch koordiniert auf. Wie Abb. 5 verdeutlicht, sind in  $\text{KBaCd}_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$  die  $\text{CdO}_6$ -Oktaeder und -Prismen nicht dreidimensional, sondern in Ebenen vernetzt. Dieser Schichtaufbau ähnelt dem von  $\text{Cd}_2\text{VPO}_7$  [37]. Es wurde gezeigt, daß  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  [33, 34] und  $\text{Cd}_2\text{VPO}_7$  aus  $\text{CdO}_6$ -Oktaederschichten aufgebaut sind, die sich von der  $\text{CdO}$ -Struktur herleiten lassen [37]. Der höhere Gehalt an  $\text{Cd}^{2+}$  und der Verlust an  $\text{Ba}^{2+}$  führen in  $\text{RbCd}_3(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$  zur dreidimensionalen Vernetzung im  $[\text{Cd}_3\text{O}_{11}]$ -Gerüst.

Die kristallchemischen Unterschiede zwischen Alkali-Erdalkalimetall- und Alkalimetall-Cadmium-Oxovanadaten zeigen, daß die Ähnlichkeit der Ionenradien zum Beispiel zwischen  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  nicht ausreicht, isotype Verbindungen zu bilden. Die Eigenschaft des Cadmiums, in Oxovanadaten oktaedrisch von  $\text{O}^{2-}$  koordiniert zu sein, verhindert offenbar den Austausch gegen  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$ . Ein gutes Beispiel hierfür sind  $\text{RbCd}_3(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$  und  $\text{KBaCd}_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ , die unter Vernachlässigung der Größenunterschiede zwischen  $\text{K}^+$  und  $\text{Rb}^+$ , bezüglich der chemischen Zusammensetzung durch Ersatz eines  $\text{Cd}^{2+}$  durch  $\text{Ba}^{2+}$  ineinander überführt werden können. Es ist bisher nur selten gelungen,  $\text{Cd}^{2+}$  in nichtoktaedrischer Sauerstoffkoordination zu erhalten. Zu den wenigen Beispielen zählen  $\text{KBaCd}_2\text{V}_3\text{O}_{11}$  mit  $\text{Cd}^{2+}$  in trigonalen Prismen und  $\text{CdCu}_{1,5}\text{Mg}_{1,5}\text{Pb}_{0,5}\text{V}_3\text{O}_{12}$  [38] mit  $\text{Cd}^{2+}$  in würfelförmlicher Koordination.

Alle Rechnungen wurden auf einer IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [39, 40] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405927 angefordert werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

## Literatur

- [1] J. Barbier, *Europ. J. Solid State Chem.* **1988**, 25, 609.
- [2] E. Pollert, *Kristall Techn.* **1973**, 8, 859.
- [3] E. V. Murashova, Yu. A. Velikodnyi, V. K. Trunov, *Zh. Strukt. Khim.* **1988**, 29, 182.
- [4] E. V. Murashova, Yu. A. Velikodnyi, V. K. Trunov, *Rus. J. Inorg. Chem.* **1988**, 33, 904.
- [5] N. V. Avtamonova, V. K. Trunov, L. G. Makarevich, *Izvest. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **1990**, 26, 350.
- [6] G. Le Flem, R. Olazcuaga, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 1968 2769.
- [7] D. J. Ijdo, *Acta Crystallogr.* **1982**, B 38, 923.
- [8] H. G. Bachmann, *Beitr. Min. Petrogr.* **1962**, 8, 210.
- [9] F. D. Martin, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50 b, 243.
- [10] O. Schrandt, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51 b, 473.
- [11] O. Schrandt, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51 b, 477.
- [12] L. Merker, H. Wondratschek, *Z. Kristallogr.* **1957**, 109, 110.
- [13] M. Ben Amara, M. Vlasse, R. Olazcuaga, G. Le Flem, *Acta Crystallogr.* **1979**, B 35, 50.
- [14] S. C. Abrahams, P. Marsh, J. Ravez, *Acta Crystallogr.* **1983**, C 39, 680.
- [15] E. Holt, S. Drain, R. Olazcuaga, M. Vlasse, *Acta Crystallogr.* **1977**, B 33, 95.
- [16] S. Münchau, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51 b, 493.
- [17] S. Münchau, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 622.
- [18] J. K. Nimmo, *Acta Crystallogr.* **1981**, B 37, 431.
- [19] B. C. Frazer, P. J. Brown, *Phys. Rev.* **1962**, 125, 1283.
- [20] J. Boje, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 525.
- [21] J. Huang, Q. Gu, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **1994**, 110, 226.
- [22] J.-F. Huang, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **1992**, 97, 228.
- [23] F. C. Hawthorne, C. Calvo, *J. Solid State Chem.* **1977**, 22, 157.
- [24] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen (1986).
- [25] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, *Program for Crystal Structure Refinement*, Göttingen (1993).
- [26] A. Leclaire, A. Benmoussa, M. M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1988**, 77, 299.
- [27] A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1988**, 76, 131.
- [28] G. Costentin, M. M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1990**, 89, 83.
- [29] L. Benhamada, A. Grandin, M. M. Borel, A. Leclaire, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1992**, 101, 154.
- [30] C.-S. Lee, K.-H. Lii, *J. Solid State Chem.* **1991**, 92, 362.
- [31] S.-J. Hwu, E. D. Willis, *J. Solid State Chem.* **1991**, 93, 69.
- [32] S. Boudin, A. Grandin, A. Leclaire, M. M. Borel, B. Raveau, *Acta Crystallogr.* **1994**, C 50, 840.
- [33] P. K. L. Au, C. Calvo, *Canad. J. Chem.* **1967**, 45, 2297.
- [34] E. V. Sokolova, Yu. K. Egorov-Tismenko, M. A. Simonov, T. I. Krasnenko, *Krystallografiya* **1986**, 31, 1222.
- [35] J. C. Bouloux, J. Galy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969 **1969**, 736.
- [36] J. C. Bouloux, G. Perez, J. Galy, *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.* **1972**, 95, 130.
- [37] S. Boudin, A. Grandin, A. Leclaire, M. M. Borel, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 365.
- [38] S. Münchau, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50 b, 1158.
- [39] C. K. Johnson, ORTEP, *Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustration*, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, TN (1965).
- [40] K.-B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel (1982).
- [41] Psi-scan Programm, Fa. Stoe & Cie., Darmstadt (1987).