

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

В. Я. ВЕРХОВСКИЙ, Э. А. КУЗЬМИН, В. В. ИЛЮХИН,  
академик Н. В. БЕЛОВ

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Na-ТИТАНОГЕРМАНАТА  
 $\text{Na}_2(\text{TiO})(\text{GeO}_4)$**

Ничтожное количество в природе собственных минералов германия нужно считать следствием низкого кларка, отнюдь не связанным с «качеством» самого элемента, поскольку положение в центре менделеевской таблицы позволяет германию играть в соединениях двойную роль — катионную (Ge локализуется в октаэдрах) и анионную (Ge в тетраэдрах). Эта кристаллохимическая предпосылка на фоне искусственного завышения кларка в лабораториях (гидротермальный автоклавный синтез) открывает большие возможности для получения устойчивых Ge-соединений, число которых может резко возрасти по

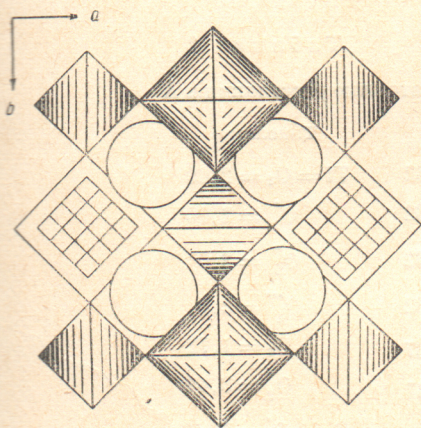


Рис. 1

Рис. 1.  $\text{Na}_2\text{TiGeO}_5$ . Проекция структуры на плоскость  $xy$  в полиэдрах. Атомы Ti в (полу)октаэдрах, атомы Ge в тетраэдрах, кружки — катионы Na

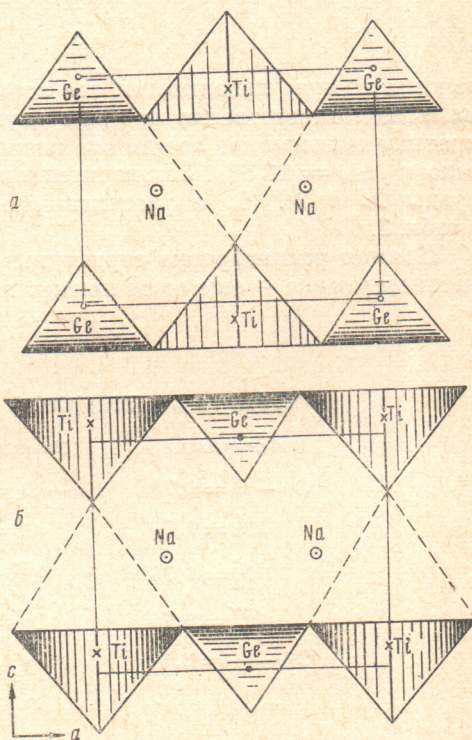


Рис. 2

Рис. 2.  $\text{Na}_2\text{TiGeO}_5$ . Проекция структуры на плоскость  $xz$  в полиэдрах. Выделены два слоя структуры:  $a$  — более светлые полиэдры на уровне  $x = 0$  и  $b$  — более темные на уровне  $x = a/2$ . Пунктирной линией Ti-пятивершинник дополнен до октаэдра

сравнению с силикатами, если учесть, что нет запрета на реализацию Ge в тетраэдрах и октаэдрах в рамках одной структуры (1, 2).

Несмотря на широко отмечаемое кристаллохимическое сродство Ge и Si, нельзя априори утверждать полную аналогию Si- и Ge-соединений, даже когда эти элементы находятся в тетраэдре, и действительно, одна из по-

следних расщипровок структуры TR-германата с Ge в тетраэдрах <sup>(3)</sup> эффективно показала неизоструктурность его соответствующему силикату.

Исследованный нами Na-титаногерманат Na<sub>2</sub>(TiO)[GeO<sub>4</sub>] синтезирован в гидротермальных условиях в системе Na<sub>2</sub>O — GeO<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O (только в титановых вкладышах) при концентрациях NaOH выше 20% <sup>(4)</sup>.

Прозрачные, бесцветные кристаллы пластинчатого габитуса (основные формы {001}, {201}, {111}) обладали большими внутренними напряжениями, и достаточно правильной формы пригодный для рентгеновских исследований монокристалльный обломок был отрезан от крупного кристалла.

Таблица 1

Структура Na<sub>2</sub>(TiO)[GeO<sub>4</sub>]. Координаты базисных атомов и тепловые поправки  $B_j$

АТОМЫ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_j = B + u_j$
Ti	0,500	0	0,924	-0,35
Ge	0	0	0	-0,49
Na	0,250	0,250	0,500	-1,51
O <sub>1</sub>	0,213	0	0,888	-0,74
O <sub>2</sub>	0,500	0	0,257	-0,92

Параметры тетрагональной ячейки:  $a = 6,67 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,16 \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ ; федоровская группа  $D_{4h}^7 = P \frac{4}{n} mm$

определяется однозначно по погасаниям. Трехмерный экспериментальный материал составили 300 ненулевых отражений  $0kl - 4kl$  и  $hk0 - hk1$  ( $MoK\alpha$ -излучение,  $\sin \theta / \lambda \leq 0,9 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Анализ трехмерной функции Патерсона  $P(xyz)$  локализовал все атомы структуры: Ti, Ge, Na и O, занимающие соответственно частные двукратные, четырехкратные и восьмикратные положения. Уточнение позиционных и тепловых параметров привело к  $R_{hkl} = 12,8\%$ . Заключительные координаты атомов структуры собраны в табл. 1, а рассчитанные по ним межатомные расстояния — в табл. 2.

Прямая расщипровка структуры Na<sub>2</sub>(TiO)[GeO<sub>4</sub>] показала, что Na-титаногерманат — еще один пример полного изоморфного замещения Si на

Таблица 2

Структура Na<sub>2</sub>(TiO)[GeO<sub>4</sub>]. Межатомные расстояния в  $\text{\AA}$

Ge-тетраэдр	Na-октаэдр	Ti-полиэдр
Ge — O = 1,74	Na — O <sub>1</sub> = 2,32	Ti = O <sub>1</sub> = 2,00
O <sub>1</sub> ' = 1,74	O <sub>1</sub> ' = 2,32	O <sub>1</sub> ' = 2,00
O <sub>1</sub> '' = 1,74	O <sub>1</sub> '' = 2,32	O <sub>1</sub> '' = 2,0
O <sub>1</sub> ''' = 1,74	O <sub>1</sub> ''' = 2,32	O <sub>1</sub> ''' = 2,0
O <sub>1</sub> — O <sub>1</sub> = 2,82	O <sub>2</sub> ' = 2,67	O <sub>2</sub> = 1,72
	O <sub>2</sub> = 2,67	O <sub>2</sub> ' = 3,44
		O <sub>1</sub> — O <sub>2</sub> ' = 3,42
		O <sub>1</sub> = 2,70
		O <sub>2</sub> = 3,00

Ge в четверной системе Na<sub>2</sub>O — V<sub>x</sub>O<sub>y</sub> —  $\left\{ \begin{matrix} \text{SiO}_2 \\ \text{GeO}_2 \end{matrix} \right\}$  — H<sub>2</sub>O (согласно <sup>(5)</sup> именно в четверных системах наблюдается чистый изоморфизм Si и Ge). Катион Ge, замещающий изоморфно равнозарядный Si, расположен в весьма правильном тетраэдре: Ge — O = 1,74  $\text{\AA}$  при O — O = 2,82  $\text{\AA}$ . Крупный Na находится в несколько искаженном (уплощенном) октаэдре: расстояния Na — O лежат в узких пределах: Na — O<sub>1</sub> = 2,32  $\text{\AA}$  <sup>(4)</sup> и Na — O<sub>2</sub> = 2,67  $\text{\AA}$  <sup>(2)</sup>.

Несмотря на возросший ионный радиус Ge по сравнению с Si, общий мотив структуры Na<sub>2</sub>(TiO)[GeO<sub>4</sub>] не изменился по сравнению с

$\text{Na}_2(\text{TiO})[\text{SiO}_4]$ . Сохранилась и малообычная для Ti пятерная координация: четыре расстояния Ti—O = 2,00 Å, пятое — очень короткое — 1,72 Å, при шестом 3,44 Å (в соответствующем силикате: 1,67 и 3,41 Å). Таким образом, еще раз подтверждается выдвинутое ранее <sup>(6)</sup> предположение о существовании в силикатных (германатных) структурах титанильной группы, иона Ti = O (двойная связь). Можно полагать, что Ti в подобных соединениях играет двойственную роль: «полукатионную» — «полуанионную», т. е., наряду с равновеликим (по заряду и по ионному радиусу) Ge, участвует в построении трехмерного каркаса структуры из чередующихся Ge-тетраэдров и Ti-пятивершинников (полуоктаэдров).

Авторы выражают глубокую благодарность И. П. Кузьминой и О. К. Мельникову за большую помощь в синтезе кристаллов.

Институт кристаллографии  
Академии наук СССР  
Москва

Горьковский государственный университет  
им. Н. И. Лобачевского

Поступило  
11 VIII 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> N. Ingri, G. Lundgren, Acta chim. scand., 17, 617 (1963). <sup>2</sup> H. Nowotny, A. Wittmann, Monatsh. Chem., 84, 701 (1953); 85, 558 (1954); 87, 654 (1956). <sup>3</sup> Ю. И. Шепелев, Ю. И. Смолин, Т. В. Упатова, ДАН, 186, 322 (1969). <sup>4</sup> И. П. Кузьмина, Диссертация, М., 1968. <sup>5</sup> А. Н. Лобачев, Л. Н. Демьянец и др., Kristall und Technik, 4 (1969). <sup>6</sup> А. В. Никитин, В. В. Илюхин и др., ДАН, 157, 1355 (1964).