

Verfeinerung der Kristallstruktur des Natriummetagermanats, Na_2GeO_3

Von

H. Völlenklee, A. Wittmann und H. Nowotny

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien
und dem Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie
der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 18. Februar 1971)

*Refinement of the Crystal Structure of Sodium Metagermanate,
 Na_2GeO_3*

The crystal structure of sodium metagermanate, Na_2GeO_3 , has been refined by three-dimensional data resulting an R -value of 4.4%. The mean Ge—O distances in the metagermanate chain were found to be 1.836 Å for the bridging oxygen atom and 1.713 Å for the terminal oxygen atom. An average value of 2.39 Å was calculated for the Na—O distance ($c.n. = 5$).

Die Kristallstruktur des Natriummetagermanats, Na_2GeO_3 , wurde mit dreidimensionalen Daten bis zu einem R -Wert von 4.4% verfeinert. Daraus ergab sich für die Metagermanatkette ein mittlerer Ge—O-Abstand von 1.836 Å für das Brückensauerstoffatom und von 1.713 Å für das terminale Sauerstoffatom. Der mittlere Na—O-Abstand beträgt 2.39 Å ($KZ = 5$).

Einleitung

Über das Auftreten eines Germanats der Zusammensetzung Na_2GeO_3 im Zweistoffsystem $\text{Na}_2\text{O—GeO}_2$ wurde wiederholt berichtet^{1–4}. Nach *Ginetti*⁵ liegt Isotypie mit dem entsprechenden Natriummetasilicat Na_2SiO_3 vor, dessen Kristallstruktur von *Grund* und *Pizy*⁶ ermittelt und später von *McDonald* und *Cruickshank*⁷ weiter verfeinert wurde. *Ginetti*

¹ *W. Pugh*, J. Chem. Soc. [London] **1926**, 2828.

² *R. Schwarz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2477 (1929).

³ *R. Schwarz* und *F. Heinrich*, Z. anorg. allgem. Chem. **205**, 43 (1932).

⁴ *Ss. G. Tresswjatskij*, Ber. Akad. Ukrain. SSR **1958**, 295.

⁵ *Y. Ginetti*, Bull. Soc. Chim. Belg. **63**, 460 (1954).

⁶ *A. Grund* und *M. Pizy*, Acta cryst. [Kopenhagen] **5**, 837 (1952).

⁷ *W. S. McDonald* und *D. W. J. Cruickshank*, Acta cryst. [Kopenhagen] **22**, 37 (1967).

verfeinerte die Kristallstruktur des Natriummetagermanats Na_2GeO_3 lediglich in einer Projektionsrichtung bis zu einem R -Wert von 28%, weshalb auch für diese Verbindung eine genaue Parameterbestimmung wünschenswert erschien.

Experimenteller Teil

Als Ausgangssubstanzen zur Herstellung der Verbindung dienten Na_2CO_3 (p. a., Merck) und GeO_2 (99.999%, Fluka; Quarzform), die in äquimol. Verhältnis gemischt und in einem Pt-Tiegel auf 1200° C erhitzt wurden. Die so erhaltene Schmelze wurde im Ofen abgekühlt, wobei die Verbindung nadelförmig auskristallisierte. Aus Pulveraufnahmen ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) wurden folgende Gitterparameter für die orthorhombische Elementarzelle berechnet (in Klammern Werte nach *Ginetti*, umgerechnet in Å):

$$\begin{aligned} a &= 10.85 \quad (10.87) \text{ \AA}, \\ b &= 6.225 \quad (6.223) \text{ \AA}, \\ c &= 4.930 \quad (4.920) \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Da sich die Verbindung an Luft durch Einwirkung von Wasserdampf und Kohlendioxid innerhalb einiger Wochen fast vollständig zersetzt, war es notwendig, den Einkristall für die *Weissenberg*-Aufnahmen durch ein dünnwandiges Röhrchen aus Lindemannglas zu schützen. Von einem prismatischen Kristall mit den Abmessungen $0.07 \times 0.10 \times 0.18$ mm wurden integrierte *Weissenberg*-Aufnahmen um [001] (Nadelachse) der 0. bis 4. Schichtlinie angefertigt ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung). Die Schwärzungen der integrierten Reflexe wurden mit einem Mikrodensitometer der Firma Enraf-Nonius (Modell II) bei einem Blendendurchmesser von 0.3 mm vermessen.

Verfeinerung der Kristallstruktur

Eine eingehende Untersuchung über den Verlauf von Filmschwärzungen mit zunehmender Belichtung durch Röntgenstrahlen hat gezeigt, daß zum Teil erhebliche Abweichungen von dem meist als linear angenommenen Verlauf auftreten⁸. Für die untersuchten Filmsorten konnte der Verlauf der Schwärzungskurve durch die Formel $S_{\text{eff}} = S_{\text{max}}(1 - e^{-k \cdot t})$ gut wiedergegeben werden⁹ (S_{eff} = beobachtete Schwärzung, S_{max} = max. erreichbare Schwärzung, k = Normierungskonstante, t = Belichtungszeit). Die maximal erreichbare Schwärzung ist eine für das verwendete Filmmaterial charakteristische Größe, die aus Eichkurven mit Hilfe der angeführten Formel durch Ausgleichsrechnung ermittelt wurde⁸. Die durchgeführte Korrektur beträgt für die stärksten Reflexe mit einer beobachteten Schwärzung um 1.5 etwa 19%. Die Meßwerte wurden ferner mit dem Polarisations- und Lorentz-Faktor sowie Absorptionsfaktoren für zylindrische Kristalle ($\mu R = 0.7$) korrigiert.

⁸ E. Bayer, Diplomarbeit, Technische Hochschule Wien, 1970.

⁹ Hidetake Morimoto und Ryozi Uyeda, Acta cryst. [Kopenhagen] **16**, 1107 (1963).

Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate, wobei die von *Ginetti* veröffentlichten Parameter als Ausgangswerte eingesetzt wurden. Das Gewicht wurde nach der Formel $w = 1/(1 + [(F_0 - 60)/30]^2)$ berechnet. Acht Zyklen der Ausgleichsrechnung lieferten für isotrope Temperaturkoeffizienten unter Zugrundelegung der Atomformfaktoren für neutrale Atome¹⁰ einen *R*-Wert von 4.69 (5.18)%*. Der Übergang zu anisotropen Temperaturkoeffizienten führte zu keiner signifikanten Verbesserung der *R*-Werte; ein Wechsel der Atomformfaktoren von neutralen Atomen auf Na^+ , Ge^{4+} und O^{2-} brachte hingegen den *R*-Wert auf 4.41 (4.80)% (Atomformfaktor für O^{2-} nach *Suzuki*¹¹).

Cruickshank und *McDonald*¹² haben gezeigt, daß die Vernachlässigung des Effektes der anomalen Dispersion auf die Atomformfaktoren mitunter erhebliche Parameterfehler verursachen kann. Besondere Vorsicht ist bei polaren Raumgruppen geboten, in denen die durch anomale Streuung hervorgerufenen Phasenverschiebungen durch Abweichungen der Atome von den korrekten Lagen in Richtung der polaren Achse simuliert werden können.

Wegen der bei dieser Kristallstruktur vorliegenden polaren Raumgruppe $\text{Cmc}2_1 - \text{C}_{2v}^{12}$ wurde die Verfeinerung unter Berücksichtigung

Tabelle 1. Atomparameter und Temperaturkoeffizienten für Na_2GeO_3 ; Werte in Klammern geben die Standardabweichungen der letzten Stellen an; in der 2. Zeile sind jeweils die Werte aus der Verfeinerung ohne Berücksichtigung der anomalen Dispersion angeführt; Raumgruppe $\text{Cmc}2_1 - \text{C}_{2v}^{12}$

Atom	Punktlage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Na	8 (b)	0.1672 (4)	0.3394 (7)	0.9658 (18)	1.43 (9)
		0.1671 (4)	0.3395 (8)	0.9652 (19)	1.15 (9)
Ge	4 (a)	0	0.1625 (3)	0.5	0.81 (4)
			0.1625 (3)		1.01 (4)
O (1)	4 (a)	0	0.1111 (17)	0.8695 (28)	0.52 (20)
			0.1121 (18)	0.8642 (29)	0.31 (20)
O (2)	8 (b)	0.1368 (7)	0.2933 (12)	0.4463 (20)	1.00 (18)
		0.1371 (7)	0.2935 (12)	0.4428 (20)	0.80 (18)

* In Klammern ist stets der gewichtete *R*-Wert

$$R' = [\sum w(F_0 - F_c)^2 / \sum w F_0^2]^{1/2} \cdot 100\%$$

angeführt.

¹⁰ International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 3. Birmingham: The Kynoch Press. 1962.

¹¹ T. Suzuki, Acta cryst. [Kopenhagen] **13**, 279 (1960).

¹² D. W. J. Cruickshank und W. S. McDonald, Acta cryst. [Kopenhagen] **23**, 9 (1967).

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für Na_2GeO_3

(hkl)	$ F_0 $	$ F_c $	(hkl)	$ F_0 $	$ F_c $	(hkl)	$ F_0 $	$ F_c $
(200)	85	89	(221)	49	48	(332)	124	126
(400)	41	40	(421)	57	57	(532)	52	51
(600)	158	166	(621)	87	90	(732)	34	35
(800)	81	78	(821)	29	29	(932)	66	67
(1000)	37	39	(1021)	33	34	(1132)	35	35
(1200)	67	63	(1221)	53	50	(042)	56	54
(110)	53	48	(131)	30	27	(242)	28	28
(310)	118	121	(331)	14	19	(442)	34	33
(510)	50	48	(731)	21	19	(642)	47	46
(710)	28	31	(041)	77	75	(842)	16	16
(910)	57	56	(241)	49	47	(1042)	21	20
(1110)	26	28	(441)	60	58	(152)	19	21
(1310)	20	20	(641)	66	67	(352)	41	40
(020)	116	116	(841)	24	23	(552)	22	21
(220)	20	18	(1041)	33	34	(952)	20	19
(620)	63	62	(151)	39	37	(062)	68	68
(820)	32	33	(351)	85	83	(262)	36	36
(1220)	19	19	(551)	35	35	(462)	35	34
(130)	51	50	(751)	27	29	(662)	51	55
(330)	160	163	(951)	52	51	(862)	29	28
(530)	65	65	(061)	25	22	(172)	20	24
(730)	37	37	(661)	12	12	(372)	23	28
(930)	83	82	(171)	31	31	(572)	15	15
(1130)	45	44	(371)	41	44	(113)	63	65
(040)	78	74	(571)	20	25	(313)	84	87
(240)	46	43	(202)	52	55	(513)	48	50
(440)	48	49	(402)	34	37	(713)	49	51
(640)	62	62	(602)	114	124	(913)	60	61
(1040)	27	29	(802)	56	56	(1113)	27	30
(1240)	42	38	(1002)	34	30	(023)	101	99
(350)	42	40	(1202)	50	50	(223)	63	61
(060)	75	74	(112)	28	26	(423)	60	59
(260)	33	33	(312)	80	82	(623)	80	79
(460)	33	31	(512)	31	30	(823)	37	42
(660)	61	59	(712)	25	20	(1023)	36	38
(860)	26	25	(912)	41	42	(133)	17	17
(170)	24	29	(1112)	17	20	(333)	24	22
(370)	29	31	(1312)	17	14	(533)	14	12
(111)	80	78	(022)	91	88	(733)	14	14
(311)	84	89	(222)	29	26	(043)	58	55
(511)	31	34	(422)	24	24	(243)	34	35
(711)	60	59	(622)	53	53	(443)	39	38
(911)	75	74	(822)	31	29	(643)	48	48
(1111)	18	19	(1022)	12	14	(843)	22	24
(1311)	25	24	(1222)	17	19	(1043)	25	24
(021)	103	104	(132)	48	46	(063)	19	23

Fortsetzung (Tabelle 2)

(hkl)	$ F_0 $	$ F_c $	(hkl)	$ F_0 $	$ F_c $	(hkl)	$ F_0 $	$ F_c $
(173)	20	18	(224)	26	24	(044)	32	29
(204)	37	43	(424)	26	26	(244)	19	17
(404)	43	46	(624)	28	33	(444)	16	15
(604)	57	65	(824)	18	19	(644)	24	24
(804)	29	31	(1024)	17	16	(844)	13	14
(1004)	33	28	(134)	45	43	(154)	19	21
(114)	20	21	(334)	70	70	(354)	27	30
(314)	35	38	(534)	35	36	(554)	21	19
(514)	21	17	(734)	33	34	(064)	47	48
(914)	23	22	(934)	43	42	(264)	29	32
(024)	49	47						

der anomalen Dispersion für die Na- und Ge-Atome fortgeführt (Korrekturwerte nach *Cromer*¹³). Da nicht bekannt war, ob es sich bei den beobachteten F -Werten um $F(hkl)$ oder $F(hk\bar{l})$ handelt, wurde ein von *Hamilton*¹⁴ vorgeschlagenes Verfahren angewandt: Der Datensatz wird mit den beiden Indizierungen getrennt verfeinert und dann auf Grund des erreichten besseren R -Wertes entschieden, welche Vorzeichengebung zutrifft. Die R -Werte einer derartigen Verfeinerung sind nachstehend zusammengefaßt:

	$F(hkl)$	$F(hk\bar{l})$
Vor der Verfeinerung	5.51 (5.51)	5.71 (5.82)
Nach Verfeinerung (4 Zyklen)	4.38 (4.60)	4.41 (4.63)

Die R -Werte vor der Verfeinerung sprechen deutlich für einen Datensatz mit der Indizierung $F(hkl)$. Im Laufe der Verfeinerung gleichen sich die R -Werte für $F(hk\bar{l})$ durch Parameteränderungen in entgegengesetzter Richtung stark an die Werte für $F(hkl)$ an, der Unterschied bleibt jedoch bestehen.

In Tab. 1 sind die Parameter aus der Verfeinerung mit $F(hkl)$ -Werten wiedergegeben. Die Unterschiede zu den Atomparametern nach *Ginetti* betragen bis zu 0.19 Å. Tab. 2 zeigt einen Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden.

Diskussion der Kristallstruktur

In Abb. 1 ist die tetraedrische Zweiereinfachkette der Zusammensetzung $[\text{GeO}_3]^{2-}$ in der Kristallstruktur des Natriummetagermanats

¹³ D. T. Cromer, Acta cryst. [Kopenhagen] **18**, 17 (1965).

¹⁴ W. C. Hamilton, Acta cryst. [Kopenhagen] **18**, 502 (1965).

dargestellt. Wie zu erwarten, besitzt das nur an ein Germaniumatom gebundene Sauerstoffatom O(2) einen deutlich kürzeren Bindungsabstand als das Brückensauerstoffatom O(1). Die Abweichung der

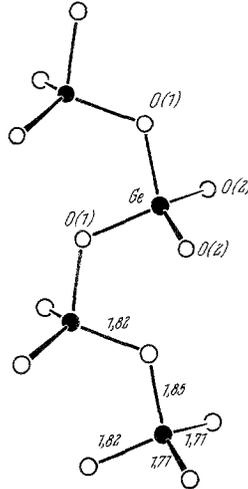


Abb. 1. Zweiereinfachkette in Na_2GeO_3 ; interatomare Abstände in Å

Tabelle 3. Interatomare Abstände und Winkel (in Å bzw. Grad) für Na_2GeO_3 ; in Klammern sind die entsprechenden Werte für Na_2SiO_3 angegeben

Ge—O (1)	1.851 ± 0.014	(1.677)	O (1) —Ge —O (1')	100.7	(103.1)
Ge—O (1')	1.821 ± 0.011	(1.688)	O (1) —Ge —O (2,2')	103.6	(107.1)
Ge—O (2,2')	1.713 ± 0.008	(1.592)	O (1') —Ge —O (2,2')	112.9	(110.8)
			O (2) —Ge —O (2')	120.1	(116.9)
Mittelwert	1.774				
			Ge —O (1)—Ge'	120.7	(133.7)
Na—O (1)	2.352 ± 0.012		O (1) —Na —O (2)	68.7	
Na—O (2)	2.599 ± 0.013		O (1) —Na —O (2')	91.2	
Na—O (2')	2.410 ± 0.013		O (1) —Na —O (2'')	118.6	
Na—O (2'')	2.312 ± 0.009		O (1) —Na —O (2''')	119.4	
Na—O (2''')	2.283 ± 0.009		O (2) —Na —O (2')	159.9	
			O (2) —Na —O (2'')	92.9	
			O (2) —Na —O (2''')	92.1	
Mittelwert	2.391		O (2') —Na —O (2'')	98.0	
			O (2') —Na —O (2''')	97.2	
			O (2'') —Na —O (2''')	119.2	

O—X—O-Winkel vom idealen Tetraederwinkel 109.4° ist beim Germanat stets größer als beim Silicat. Es besteht jedoch auffallende Ähnlichkeit in der Deformation des $[\text{GeO}_4]$ -Tetraeders mit jener des $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeders in Na_2SiO_3 ; Vergleichswerte für Na_2SiO_3 sind in Tab. 3 eingeklammert angeführt.

Der Bindungswinkel am Brückensauerstoffatom schließt sich mit 120.7° an den entsprechenden Winkel des Lithiummetagermanats Li_2GeO_3 ¹⁵ (122.1°) an, während die Winkel für die beiden Silicate Na_2SiO_3 und Li_2SiO_3 ¹⁶ (133.7 bzw. 134°) höher liegen.

Das Natriumion ist in Form einer verzerrten trigonalen Dipyramide von 5 Sauerstoffatomen umgeben und weist mit 2.39 \AA praktisch den gleichen mittleren Sauerstoffabstand wie in Na_2SiO_3 mit 2.38 \AA auf.

Die Rechenarbeiten konnten mit der Rechenanlage IBM 7040 des Institutes für numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien durchgeführt werden, wofür wir dem Vorstande, Herrn Prof. Dr. *H. Stetter*, bestens danken.

Zu besonderem Dank sind wir Herrn Dipl.-Ing. *E. Bayer* für die Anfertigung und photometrische Vermessung der *Weissenberg*-Aufnahmen verpflichtet.

Der Firma Owens-Illinois Inc., Toledo (Ohio), danken wir für die gewährte Unterstützung.

¹⁵ *H. Völlenklee* und *A. Wittmann*, *Mh. Chem.* **99**, 244 (1968).

¹⁶ *H. Seemann*, *Acta cryst.* [Kopenhagen] **9**, 251 (1956).