

## $(\text{Zr}_{0,33}\text{Ti}_{0,67})\text{O}_2$ — ein natürliches Zirkonium-Titanoxid mit $\alpha\text{-PbO}_2$ -Struktur

Alexander Willgallis

Institut für Mineralogie der Freien Universität, Takustraße 6, D-1000 Berlin 33

und Hans Hartl

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität,  
Fabeckstraße 34/36, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 10. September 1982

*Srilankit / Zirkonium-Titanoxid*

**Abstract.** The mineral Srilankit  $(\text{Zr}_{0,33}\text{Ti}_{0,67})\text{O}_2$  crystallizes orthorhombic in the space group *Pbcn* with the lattice constants  $a = 4,706(5)$ ,  $b = 5,553(5)$ ,  $c = 5,024(4)$  Å,  $Z = 4$ . The crystal structure was determined from single crystal X-ray diffractometer data and refined to  $R = 3,4\%$ . Zr and Ti are distributed at random among the sites of the  $\alpha\text{-PbO}_2$  structure. Each metal ion is bonded to six oxygens forming distorted  $(\text{Ti,Zr})\text{O}_6$ -octahedra with metal-oxygen distances of 1,924(4), 2,002(4) and 2,138(4) Å.

### Einleitung

In Waschkonzentrat von Edelsteinseifen von Rakwana/Sri Lanka treten vereinzelt 1–2 cm große Geröllstücke auf, die im wesentlichen aus seltenen oxidischen Mineralen der Elemente Ca, Zr, Ti und wechselnden Gehalten an U, Th und Fe bestehen und zu geringeren Anteilen aus  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{MgTiO}_3$ . In diesen verwachsenen Mineralaggregaten wurde auflichtmikroskopisch (Abb. 1) und mikroanalytisch eine bisher nicht beschriebene Mineralphase erkannt. Sie wird in der Folge als „Skrilankit“ bezeichnet<sup>1</sup>.

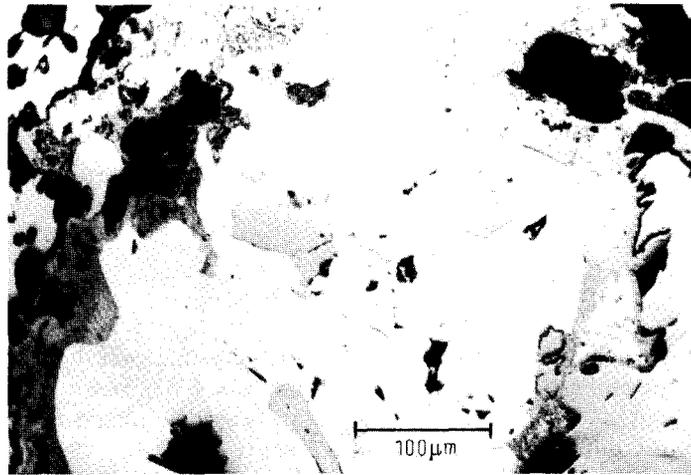
Die Elektronenstrahlmikroanalyse von 50 Einzelmessungen dieses Minerals ergab im Mittel:

ZrO <sub>2</sub>	43,4 Gew.-%
HfO <sub>2</sub>	0,5 Gew.-%
TiO <sub>2</sub>	56,3 Gew.-%
UO <sub>2</sub>	0,0–0,2 Gew.-%

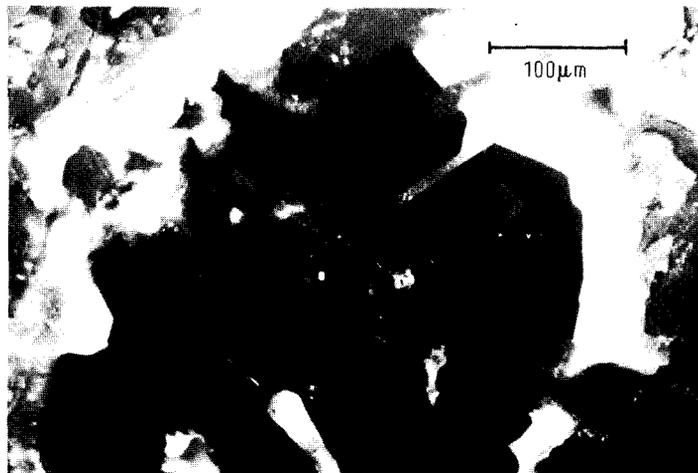
<sup>1</sup> Die Bezeichnung und Beschreibung wurde bei der International Mineralogical Association bereits angenommen

Die Anzahl der Kationen, bezogen auf 8 Sauerstoffatome, beträgt:

$$\left. \begin{array}{r} \text{Zr + Hf} \quad 1,340 \\ \text{Ti} \quad \quad 2,646 \\ \text{U} \quad \quad 0,003 \end{array} \right\} 3,989.$$



a



b

**Abb. 1.** Srilankit mit idiomorphen Umrissen in Sekundärmineralien eingebettet. **a** Polarisationsfilter parallel (Hellstellung). **b** Polarisationsfilter gekreuzt (Dunkelstellung)

Unter Berücksichtigung des relativen Fehlers von  $\pm 1-2\%$  für die Hauptbestandteile bei dieser Analysenmethode ist die Formel



in guter Übereinstimmung mit den Analysenwerten.

Die eigentliche Mineralbeschreibung, die bereits an anderer Stelle erfolgte (Willgallis u. a., 1983), und die folgenden röntgenographischen Untersuchungen waren erschwert, weil die zur Verfügung stehende Substanzmenge nur wenige  $mm^3$  betrug. Dennoch gelang es, aus mikroskopischen Anschliffpräparaten so viel von dem spröden und harten (Mohshärte  $6^{1/2}$ ) Material zu isolieren, daß sowohl die Pulver- als auch die Einkristall-Röntgenmethode möglich wurde.

Die Auswertung mehrerer Debye-Scherrer- und Gandolfi-Aufnahmen von unterschiedlichen Mineralproben (Camera 57,3 mm,  $CuK\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter) führte zu den  $d$ -Werten (Tabelle 1), die z. B. zu den synthetischen Verbindungen  $ZrTiO_4$  (Blasse, 1966; Newnham, 1967),  $NbScTiO_6$  (Blasse, 1967) und dem noch immer umstrittenen Mineral Ixiolith =  $(Ta, Fe, Sn, Nb, Mn)_2O_4$  (Nickel u. a., 1963; Borisenko u. a., 1969; Rösler, 1981) große Ähnlichkeit zeigten. Von diesen Verbindungen liegen in Ermangelung von geeignetem Material jedoch keine Einkristalluntersuchungen vor. Entsprechende Strukturbestimmungen stützen sich im allgemeinen auf Vergleiche mit der Columbitstruktur. Beziehungen dieser Art wurden von Laves und Mitarbeiter (1963) eingehend diskutiert. Aus diesen Arbeiten konnte bereits auf das orthorhombische Kristallsystem für Srilankit geschlossen werden. Sie ermöglichten eine erste Bestimmung der Gitterkonstanten sowie der Raumgruppe  $Pbcn$ , analog der  $\alpha$ - $PbO_2$ -Struktur.

**Tabelle 1.** Indizierung, Netzebenenabstände und relative beobachtete  $I_o$  bzw. berechnete  $I_c$  Interferenzintensitäten von Srilankit (Debye-Scherrer-Verfahren)

$h$	$k$	$l$	$d_{obs}$	$I/I_o$	$I/I_c$	$h$	$k$	$l$	$d_{obs}$	$I/I_o$	$I/I_c$
1	1	0	3,61	25	25	2	2	1	1,692	25	20
1	1	1	2,92	100	100	1	1	3	1,516	35	13
0	2	0	2,77	3	9	2	2	2	1,460	5	5
0	0	2	2,51	10	9	3	1	1	1,442	10	11
0	2	1	2,43	5	8	0	2	3	1,430	5	8
2	0	0	2,36	5	4	0	4	1	1,340	3	5
1	0	2	2,22	5	5	0	0	4	1,257	3	1
1	2	1	2,16	10	11	1	3	3	1,201	3	
1	1	2	2,06	5	6	3	2	2			
0	2	2	1,864	15	8	1	4	4	1,182	3	
2	2	0	1,793	15	8	3	3	1	1,167	3	
1	3	0	1,721	30	11	2	4	1	1,146	3	
2	0	2			18	0	2	4			

### Experimentelles und Strukturbestimmung

Die benutzte Mikrosonde war vom Typ SEMQ der Firma Applied Research Laboratories. Das Standardmaterial Ti, Zr sowie  $TiO_2$  und  $ZrO_2$  enthält im Rahmen der Nachweisgrenze dieser Untersuchungsmethode keine Fremdelemente. Die Matrixkorrektur wurde nach Colby (1968) bzw. Bence und Albee (1968) durchgeführt.

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde ein flacher Kristallsplitter mit einer größten Dicke von 0,08 und einem maximalen Querschnitt von 0,25 mm verwendet. Mit Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ( $CuK\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter) konnte die erwartete Elementarzelle bestätigt werden. Die Reflexstatistik ( $0kl$  für  $k = 2n$ ,  $h0l$  für  $l = 2n$  und  $hk0$  für  $h+k = 2n$  vorhanden) und die Kristallstrukturaufklärung lassen lediglich die Raumgruppe  $Pbcn$  zu. Überstrukturreflexe oder diffuse Beugungserscheinungen konnten auch auf lange belichteten Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen nicht festgestellt werden. Die Gitterkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anhand indizierter Reflexe mehrerer Debye-Scherrer- und Gandolfi-Aufnahmen verfeinert (Straumanis-Methode,  $CuK\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter, Stäbchendickenkorrektur). Die errechneten Gitterkonstanten  $a = 4,706(5)$ ,  $b = 5,553(5)$ ,  $c = 5,024(4)$  Å stimmen innerhalb der Standardabweichung mit den aus den Einkristalldiffraktometermessungen bestimmten Werten überein. Für eine experimentelle Dichtebestimmung nach der Pyknometermethode stand bisher noch nicht genügend reines Material Srilankrit zur Verfügung. Die errechnete Dichte für die Zusammensetzung  $(Zr_{0,33}Ti_{0,67})O_2$  beträgt unter der Annahme von 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle  $d_{r0} = 4,765 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Die Intensitätsmessungen wurden auf einem rechnergesteuerten Diffraktometer SIEMENS AED ( $MoK\alpha$ -Strahlung, Zr-Filter,  $\theta/2\theta$ -Abtastung) durchgeführt. Im Beugungswinkelbereich  $5,5 \leq \theta \leq 34^\circ$  wurden 1363 Reflexe vermessen. Von den 227 kristallographisch unabhängigen Reflexintensitäten, die durch Mittelwertbildung erhalten wurden, hatten 16 einen Wert kleiner  $2\sigma(I)$ . Sie wurden als unbeobachtet eingestuft. Die Lageparameter der Metall- und Sauerstoffatome wurden einer Pattersonsynthese entnommen. Es zeigte sich, daß die spezielle Lage 4c (Wyckoff-Notierung) statistisch mit Ti und Zr besetzt wird. Zur Verfeinerung der Strukturparameter wurden die Atomformfaktoren für  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  und  $O^{1-}$  und Werte für die anomale Dispersion eingesetzt (International Tables for X-ray Crystallography, 1974). Für alle Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren berücksichtigt. Auf eine Freigabe der durch die Analysen vorgegebenen Populationsparameter (Ti = 0,67 und Zr = 0,33) während der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung mußte wegen der starken Korrelation dieser Parameter mit den Temperaturfaktoren und dem Skalierungsfaktor verzichtet werden. Verfeinerungszyklen mit veränderten Populationsparametern ergaben schlechtere

**Tabelle 2.** Fraktionelle Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren [Å<sup>2</sup>]<sup>a</sup>

	Zr/Ti	O
<i>x</i>	0	0.2729(8)
<i>y</i>	0.1837(4)	0.3890(6)
<i>z</i>	0.25	0.4225(7)
<i>U</i> <sub>11</sub>	0.0113(8)	0.015(2)
<i>U</i> <sub>22</sub>	0.0126(8)	0.011(2)
<i>U</i> <sub>33</sub>	0.0127(8)	0.018(2)
<i>U</i> <sub>12</sub>	0.0	-0.002(2)
<i>U</i> <sub>13</sub>	-0.0038(6)	0.004(2)
<i>U</i> <sub>23</sub>	0.0	0.004(2)

$$^a T_{\text{anisotrop}} = \exp [-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + \dots + 2U_{12} hka^*b^* + \dots)]$$

*R*-Werte. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt, da sich die Form des Kristalles nicht durch Flächen beschreiben ließ.

Die Verfeinerung ergab einen konventionellen *R*-Wert von 3,4% und einen gewichteten *R*-Wert von 4,2%. Verwendet wurde das Gewichtsschema  $w = x \cdot y$ ;  $x = \sin \theta$  für  $\sin \theta \leq 0,30$  und  $X = 1$  für  $\sin \theta \geq 0,30$ ;  $y = 35/F_0$  für  $F_0 > 35$  und  $y = 1$  für  $F_0 \leq 35$ . Die endgültigen Atomparameter sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem X-ray 76 durchgeführt (Stewart, 1976)<sup>2</sup>.

### Beschreibung der Struktur und Diskussionen

(Zr<sub>0,33</sub>Ti<sub>0,67</sub>)O<sub>2</sub> kristallisiert in der  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-Struktur. Zr und Ti sind statistisch auf eine Hälfte der Oktaederlücken einer verzerrten, hexagonal dichten Kugelpackung verteilt. Die Oktaeder sind über gemeinsame Kanten zu Zickzack-Ketten parallel zur *c*-Achse verknüpft, die Ketten wiederum über gemeinsame Oktaederecken zu einem dreidimensional ausgedehnten Oktaedernetzwerk verbunden. Auf Grund der Zr/Ti-Fehlordnung können natürlich nur gemittelte Atomabstände und -winkel angegeben werden; es ist aber zu erwarten, daß diese durch die Strukturaufklärung ermittelten Werte von den tatsächlichen Werten wenig abweichen. Die Sauerstoffatome sind nahezu planar von 3 Metallatomen mit Abständen von 1,924(4), 2,002(4) und 2,138(4) Å koordiniert; die Winkel Metall–O–Metall betragen 102,7(2), 127,3(2) und 127,4(2)°. Die drei unterschiedlichen Metall–O-Abstände im Oktaeder treten paarweise auf (das Metallatom sitzt auf einer zweizähligen

<sup>2</sup> Weitere Einzelheiten zu dieser Arbeit können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50421, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden

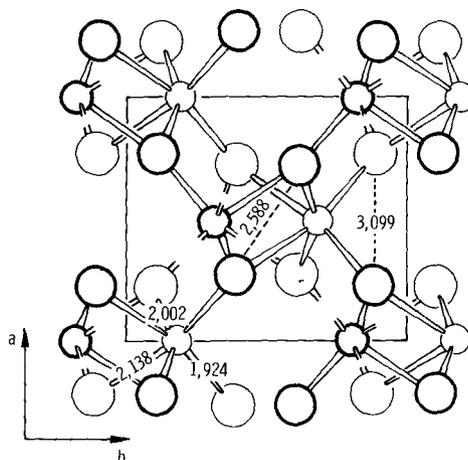


Abb. 2. Kristallstruktur von Srilankit ( $Zr_{0,33}Ti_{0,67}O_2$ ) in Blickrichtung [001]

Achse), für die Winkel O – Metall – O zwischen trans-stehenden Sauerstoffatomen wurde  $156,7(2)$  und zweimal  $165,9(2)^\circ$  ermittelt, die anderen liegen zwischen  $77,3(2)$  und  $107,3(2)^\circ$ . Die O – O-Abstände der gemeinsamen Oktaederkanten sind mit  $2,558(5)$  Å deutlich kürzer als die „freien“ Kanten mit Werten von  $2,752(5)$  bis  $3,099(5)$  Å. Die Metall – Metall-Abstände für die kantenverknüpften Oktaeder wurden mit  $3,234(2)$  Å berechnet.

Da Überstrukturreflexe, die auf eine geordnete Struktur hingewiesen hätten, nicht auftreten und da sich andererseits Ti und Zr im Verhältnis 2 : 1 nicht auf die 4 Metallpositionen der  $\alpha$ - $PbO_2$ -Struktur verteilen lassen, erscheint die statistische Verteilung vernünftig. Der Strukturtyp  $\alpha$ - $PbO_2$  ist nicht neu im System  $TiO_2$  bzw.  $TiO_2/ZrO_2$ . Er liegt dort in der Hochdruckphase  $TiO_2$  II (Simons und Dache, 1967) und in  $ZrTiO_4$  (Blasse, 1966; Newnham, 1967) vor. Im Falle des  $ZrTiO_4$  vermutet Blasse, daß die Zr- und Ti-Atome zumindest teilweise geordnet sind. Als Hinweis darauf wertet er u. a. das  $c/a$ -Verhältnis der hexagonal dichten Packung (idealer Wert: 1,63), das er im Falle der Raumgruppe  $Pbcn$  durch  $a/(\frac{1}{4}b + \frac{\sqrt{2}}{6}c)$  annähert.

Dieses Verhältnis soll größer werden, wenn Kationen mit unterschiedlichen Ionenradien (hier  $Zr^{4+}$  und  $Ti^{4+}$ ) geordnet, d. h. in alternierenden Schichten senkrecht zur hexagonalen  $c$ -Achse ( $a$ -Achse in der rhombischen Zelle  $Pbcn$ ) im Gitter vorliegen. Für  $\alpha$ - $PbO_2$  und  $TiO_2$  II beträgt dieses Verhältnis 1,61 bzw. 1,64, für  $ZrTiO_4$  (=  $Zr_{0,5}Ti_{0,5}O_2$ ) dagegen 1,71. In dieses Konzept paßt sehr gut der Wert für  $(Zr_{0,33}Ti_{0,67}O_2)$  der mit 1,66 für eine gegenüber  $ZrTiO_4$  reduzierte Ordnung spricht. Durch den teilweisen Ersatz von Zr durch Ti wird der Ordnungszustand gegenüber  $ZrTiO_4$  bei praktisch gleichbleibendem Zellvolumen ( $ZrTiO_4$ :  $131,7 \text{ \AA}^3$ ;  $(Zr_{0,33}Ti_{0,67}O_2)$ :  $131,2 \text{ \AA}^3$ ] erniedrigt.

Mehrfach durchgeführte Untersuchungen des Phasenverhaltens von  $TiO_2-ZrO_2$  bzw.  $Ti-Zr-O$  (z. B. Brown u. a., 1954; Hoch u. a., 1961) im Temperaturbereich von etwa  $1000-2000^\circ C$  bei Normaldruck geben keine Hinweise für eine dem Srilankit analoge Verbindung oder ein Mischkristallverhalten. Lediglich Coughanour u. a. (1954) stellten fest, daß in synthetischem  $ZrTiO_4$  bis zu 10 Mol.-% Zr durch Ti ersetzt werden können. Unter natürlichen Bildungsbedingungen wird dagegen das Verhältnis 2 : 1 für Ti zu Zr erreicht. Über die Entstehung von Srilankit ist man auf Vermutungen angewiesen. Da es sich um Seifengerölle handelt, sind der primäre Bildungsraum und daran zu knüpfende Genesebedingungen verloren gegangen. Die allgemeine Annahme, die Edelsteine Sri Lankas seien letztlich pegmatitisch in den präkambrischen Massengesteinen des Hochlandes entstanden, schränkt Cooray (1978) mit der Bemerkung ein, daß nur wenige Pegmatite dieser Art eigentlich bekannt seien. Hier soll erinnert werden, daß die bereits eingangs erwähnte oxidische Mineralparagenese bestehend aus Zirkonolith, Zirkelit, Baddeleyit u. a. insbesondere in Karbonatiten magmatischen Ursprungs (z. B. Kola-Halbinsel und Sibirien/UdSSR; Palabora/SA) zu finden ist (Ramdohr u. Strunz, 1978). Allerdings ist in Sri Lanka ein derartiges Karbonatgestein mit dem typischen Inhalt seltener Elemente nicht bekannt.

Nach den petrologischen Überlegungen ist anzunehmen, daß die Bildungstemperatur für Srilankit zwischen  $700$  bis höchstens  $1000^\circ C$  lag und Drucke von mindestens einigen kbar in Betracht zu ziehen sind. Syntheseveruche mit solchen Rahmenbedingungen sind in Vorbereitung.

Frau I. Brüdgam danken wir für die Anfertigung der Einkristallfilmaufnahmen, Herrn Dr. W. Dreissig, Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin, für die Intensitätsmessungen am Einkristalldiffraktometer.

## Literatur

- Bence, A. E., Albee, A. L.: Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. *J. Geol.* **76**, 382–403 (1968)
- Blassé, G.: Compounds with  $\alpha$ - $PbO_2$  structure. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **345**, 222 (1966)
- Blassé, G.: Crystal structure and fluorescence of compositions  $ATiTaO_6$  and  $ATiSbO_6$ . *Mater. Res. Bull.* **2**, 497–502, Pergamon Press (1967)
- Borisenko, L. F., Maksimova, N. W., Kasakova, M. E.: Sc-ixiolite – a new kind of tantaloniobate of the type  $(A,B)_nO_{2n}$ . *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **189**, 619–622 (1969)
- Brown, F. H., Duwez, P.: The zirconia-titania system. *J. Am. Chem. Soc.* **37**, 129–132 (1954)
- Colby, I. M.: MAGIC IV – A computer program for quantitative electron microprobe analysis. *Adv. X-ray analysis*, **11**, 287–305 (1968)
- Cooray, P. G.: Geology of Sri Lanka Precambrian. Third Reg. Conf. Geol. Min. Resour. Southeast Asia, Bangkok, Thailand, 701 (1978)
- Coughanour, L. W., Roth, R. S., De Prose, V. A.: Phase equilibrium relation in the systems lime – titania and zirconia – titania. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **52**, RP 2470, 37–42 (1954)
- Hoch, M., Dean, R. L.: The system titanium – zirconium – oxygen. *AIME Trans.* **221**, 1162–1173 (1961)
- International Tables for X-ray Crystallography*, Bd. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974)

- Laves, F., Bayer, G., Panagos, A.: Strukturelle Beziehung zwischen den Typen  $\alpha$ - $PbO_2$ ,  $FeWO_4$  (Wolframit und  $FeNb_2O_6$  (Columbit), und über die Polymorphie des  $FeNbO_4$ . Schweiz. Mineral.-Petrogr. Mitt. **43**, 217–234 (1963)
- Newnham, R. E.: Crystal structure of  $ZrTiO_4$ . J. Am. Ceram. Soc. **50**, 216–224 (1967)
- Nickel, E. H., Rowland, I. F., McAdam, R. C.: Ixiolite – a columbite substructure. Am. Mineral. **48**, 961–979 (1963)
- Rösler, H. J.: *Lehrbuch der Mineralogie*. 2. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1981)
- Ramdohr, P., Strunz, H.: *Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie*. 16. Aufl. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart (1978)
- Simons, P. Y., Dachille, F.: The structure of  $TiO_2$  II, a high-pressure phase of  $TiO_2$ . Acta Crystallogr. **23**, 334–336 (1967)
- Stewart, J. M.: The X-ray 76 system. Techn. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland
- Willgallis, A., Siegmann, E., Hettiaratchi, E.: Srilankite, a new Zr-Ti-oxide mineral. N. Jb. Miner. Mh. **1983**, 151–157 (1983)