

Kristallstrukturverfeinerungen von Euxenit, $Y(Nb_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$, und M-Fergusonit, $YNbO_4$

H. Weitzel

Institut für Physikalische Chemie, Fachgebiet Strukturforschung, der TH Darmstadt,
Petersenstr. 20, D-6100 Darmstadt, Bundesrepublik Deutschland

und H. Schröcke

Institut für Kristallographie und Mineralogie,
Abteilung physiko-chemische Mineralogie, der Universität München

Eingegangen am 3. März 1979; in revidierter Form am 6. Juni 1979

Abstract. By means of neutron diffraction powder data, the atomic parameters of the structures of euxenite $Y(Nb_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$ and M-fergusonite $YNbO_4$ were refined. The euxenite structure is identical to the columbite structure, if the degree of the distortion of the coordination polyhedra is neglected. The structure of M- $YNbO_4$ can be described as a deformed scheelite-structure. A M' -modification of fergusonite, existing only for $YTaO_4$, is shown to be very similar to the wolframite structure.

Einleitung

In einer früheren Arbeit (Weitzel, 1976) sind die Kristallstrukturen einiger Verbindungen mit Wolframitstruktur ABO_4 und Columbitstruktur AB_2O_6 verfeinert worden. Bei dieser Gelegenheit wurde versucht, einen Überblick über die Verbindungen zu geben, die in diesen Strukturen kristallisieren. Als in der Columbitstruktur kristallisierend wurden dabei auch Verbindungen aufgeführt, denen man sonst in der Literatur vielfach mit der Fersmit- bzw. Euxenitstruktur einen eigenen Strukturtyp zuordnet. Auf die Gleichheit der Strukturen von Fersmit und Columbit hatte Aleksandrov (1961) bereits im Zusammenhang mit einer Kristallstrukturanalyse an dem Fersmit $(Ca_{0,87}SE_{0,13})(Nb_{0,91}Ti_{0,09})(O,OH)_6$ kurz hingewiesen. Ebenso ist Aleksandrov (1963) der Hinweis auf die Ähnlichkeit der Euxenitstruktur von $SE(Nb_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$ (Ordnungszahl $Z_{SE} = 64-71$ und $SE = Y$) bzw. $SE(Ta_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$ ($Z_{SE} = 67-71$ und $SE = Y$) mit der Fersmit-Struktur zu verdanken. Daß Blasse (1966) die Verbindung $Y(Nb_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$ nicht als Euxenit sondern als Fersmit beschreibt, ergibt also keinen Widerspruch zur

Arbeit von Aleksandrov (1963) sondern bestätigt, daß Fersmit, Euxenit und Columbit weitgehend dieselbe Struktur besitzen müssen. Bei dieser Gleichsetzung bleiben Unterschiede im Maße der Verzerrungen der Kugelpackungsschichten der Sauerstoffionen unberücksichtigt. Eine Atomparameterverfeinerung an einem Euxenit ist bisher allerdings noch nicht erfolgt; diese soll in dieser Arbeit durchgeführt werden.

Von Fergusonit wurden drei Modifikationen bekannt und deren Kristallstrukturen bestimmt. Komkov (1959) fand für einen natürlichen Kristall $(Y_{0,85}Yb_{0,15})NbO_4$ die tetragonale Scheelitstruktur T und bestimmte deren Atomparameter. Erhitzen auf $1000^\circ C$ und Abkühlung auf Raumtemperatur führt Kristalle mit tetragonaler Scheelitstruktur in eine neue Phase über. In derselben Arbeit findet er bei so behandelten Kristallen eine monoklin-verzerrte Scheelitstruktur M und teilt deren Atomparameter mit. Danach bleibt die tetraedrische Umgebung, die die Nb-Ionen in der Scheelitstruktur T besitzen, in dieser M-Modifikation erhalten. Graham und Thornber (1974) haben Schwierigkeiten bei der Interpretation der Atomabstände dieser Untersuchung, so daß sie eine erneute Strukturbestimmung von solch einem monoklin-verzerrten Scheelit vorschlagen. Auch Wyckhoff (1965) schlägt dies vor. Diese Strukturverfeinerung, durchgeführt an einer Verbindung $YNbO_4$, stellt einen weiteren Teil der vorliegenden Arbeit dar. Rooksby und White (1963) finden einen kontinuierlichen Phasenübergang $M \leftrightarrow T$ bei etwa $700^\circ C$ auch für diese Verbindung $YNbO_4$; für $YTaO_4$ bei $1325^\circ C$ finden Wolten und Chase (1967) ihn ebenfalls.

Wolten (1967) konnte von $YTaO_4$ und weiteren $SETaO_4$ -Verbindungen wie $SmTaO_4$, $YbTaO_4$ und anderen eine dritte, monokline Modifikation M' finden und bestimmte die Kristallstruktur von $M'-YTaO_4$. Sugitani und Nagashima (1975) haben ohne Erfolg versucht, auch vom $YNbO_4$ diese M' -Modifikation herzustellen.

Schröcke (1966) hat die Mischbarkeit von dem Euxenit $Y(Nb_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$ mit verschiedenen Verbindungen untersucht. In den Systemen $Y(Nb_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$ mit $FeNb_2O_6$, $FeTa_2O_6$, $FeNbO_4$ und mit $FeTaO_4$ wurde dabei keine vollständige Mischbarkeit gefunden. Vielmehr trat in diesen Systemen eine „Zwischenphase“ auf. Auf Grund der ermittelten Gitterkonstanten beschrieb er die Zwischenphase als rutilähnlich. Dieser Frage wird am Beispiel der Verbindung $(Fe_{0,5}Y_{0,5})(Nb_{0,75}Ti_{0,25})_2O_6$, die aus gleichen Anteilen des Columbites $FeNb_2O_6$ und des Euxenits $Y(Nb_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$ besteht, nachgegangen.

Die drei Verbindungen $Y(Nb_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$, $YNbO_4$ und $(Fe_{0,5}Y_{0,5})(Nb_{0,75}Ti_{0,25})_2O_6$ wurden in den erforderlichen Mengen von ca. 15 cm^3 durch Festkörperreaktionen hergestellt, und zwar $Y(Nb_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$ und $YNbO_4$ bei $1100^\circ C$ im offenen Platintiegel und $(Fe_{0,5}Y_{0,5})(Nb_{0,75}Ti_{0,25})_2O_6$ und das zu seiner Herstellung benötigte $FeNb_2O_6$ bei $1100^\circ C$ in evakuierten Quarzampullen. Von diesen Proben wurden Neutronenbeugungspulverdiagramme bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1,069\text{ \AA}$ aufge-

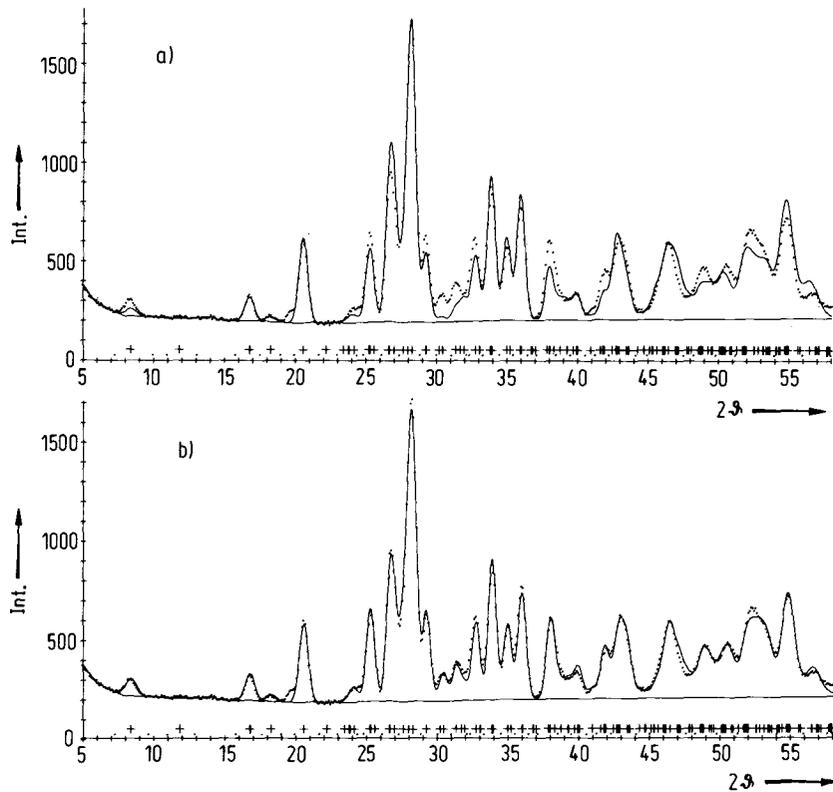


Abb. 1. Neutronenbeugungspulverdiagramm von $Y(Nb_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$. Die Punkte stellen die Meßwerte, die durchgezogene Linie das berechnete Profil dar: a) mit den Parametern von Aleksandrov (1961), b) mit den Parametern der Tabelle 1. Die untere durchgezogene Linie stellt den Untergrund zuzüglich von $(\lambda/2)$ -Reflexen dar. In der Beschriftung entsprechen Kreuze den Reflexlagen, Punkte den Reflexgruppengenzen

nommen. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des PERNOD-Programms (Klein und Weitzel, 1975) über eine Profilanalyse des gesamten Diagramms.

Kristallstrukturverfeinerung des Euxenits

$Y(Nb_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$ kristallisiert wie erwartet in der Columbitstruktur mit einer statistischen Nb/Ti-Verteilung. Die erhaltenen Atomparameter, Gitterkonstanten und Güterwerte $R = R(\text{ORFLS})$ und $R_p = R(\text{Profil})$ (Klein und Weitzel, 1975) sind in Tabelle 1 aufgeführt. Als Startwerte der Verfeinerung wurden die Atomparameter von Aleksandrov (1961) für den oben besprochenen Ca-haltigen Fersmit benutzt. Diese Parameter selbst ergaben Güterwerte

Tabelle 1. Atomparameter von $Y(Nb_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$ aus Neutronenbeugungspulverdaten in der Raumgruppe $Pbcn$

Y	$b [10^{-12} \text{ cm}]$	0,79	O(2)	b	0,577
	x	0,0		x	0,0849(2)
	y	0,2447(7)		y	0,0842(5)
	z	0,25		z	0,9193(5)
	$B [\text{Å}^2]$	1,05(6)		B	0,09(7)
Nb,Ti	b	0,185	O(3)	b	0,577
	x	0,1628(6)		x	0,2596(2)
	y	0,2965(13)		x	0,1437(5)
	z	0,8186(16)		z	0,6474(5)
	B	-0,33(18)		B	0,34(6)
O(1)	b	0,577	$a [\text{Å}]$	14,6432(20)	
	x	0,0963(2)	b	5,5528(6)	
	y	0,4425(5)	c	5,1953(7)	
	z	0,5365(4)	R	0,033	
	B	0,42(7)	R_p	0,083	

$R = 0,163$ und $R_p = 0,182$. Später von Cummings und Simonsen (1970) für reines $CaNb_2O_6$ mitgeteilte Parameter ergaben die Werte $R = 0,169$ und $R_p = 0,191$. Abbildung 1a und b zeigen das gemessene Diagramm, und zwar Abb. 1a zusammen mit einem berechneten, bei dem die Parameter von Aleksandrov (1961) benutzt wurden; in Abb. 1b wird das berechnete Diagramm gezeigt, das mit den Parametern der Tabelle 1 erhalten wurde. Man erkennt in den Abb. 1a, b bei $2\theta = 19,7^\circ$ und bei höheren Beugungswinkeln Fremdreflexe. Da diese Reflexe schwach sind, störten sie den Lauf der Verfeinerung nicht.

Kristallstrukturverfeinerung des M-Fergusonits

Für die M-Phase des Fergusonits schlägt Ferguson (1957) die Raumgruppe $I2/a$ vor; er löst die Struktur jedoch nicht. Komkov (1959) findet als Struktur eine deformierte Scheelitstruktur mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Er diskutiert ausführlich die Frage der Raumgruppe und entscheidet sich für die Raumgruppe $I2$, die üblicherweise als Raumgruppe $C2$ geführt wird. Insbesondere verwirft er die Raumgruppe $I2/a$, d.i. $C2/c$, und begründet dies eingehend. Nach seinen Ausführungen müssen bereits die Schweratome Y und Nb auf Punktlagen sitzen, die in dieser Raumgruppe nicht existieren. Er geht daher zur Raumgruppe $I2$ über, in der die vier Y-Ionen der Elementarzelle auf zwei statt einer Punktlage sitzen; dasselbe gilt für die Nb-Ionen. Es gelingt Komkov Sauerstoffpositionen zu finden, so daß damit die Struktur gelöst ist. In Tabelle 2 sind Komkov's Parameter in der

Tabelle 2. Atomparameter von M- und T-Fergusonit, aufgestellt in der Raumgruppe $I2$ [$\beta = 85,5^\circ$ (M) bzw. 90° (T)] nach Komkov (1959)

Phase		M	M	M	T
Y ₁	x	0	0	0	0
	y	0,476	0,476	0,494	$\frac{1}{2}$
	z	0	0	0	0
Y ₂	x	0	0	0	0
	y	0,238	0,238	0,256	$\frac{1}{4}$
	z	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Nb ₁	x	0	0	0	0
	y	0,0	0,0	0,018	0
	z	0	0	0	0
Nb ₂	x	0	0	0	0
	y	0,714	0,714	0,732	$\frac{3}{4}$
	z	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
O ₁	x	0,185	0,185	0,185	0,185
	y	0,08	0,072	0,090	0,092
	z	0,25	0,25	0,25	0,25
O ₂	x	0,25	0,25	0,25	0,25
	y	0,83	0,822	0,840	0,842
	z	0,315	0,315	0,315	0,315
O ₃	x	0,185	0,185	0,815	0,185
	y	0,65	0,642	0,660	0,658
	z	0,75	0,75	0,25	0,75
O ₄	x	0,25	0,25	0,75	0,25
	y	0,90	0,892	0,910	0,908
	z	0,815	0,815	0,185	0,815

ersten Spalte in seiner Originalaufstellung aufgeführt. In der zweiten Spalte ist ein Parametersatz aufgeführt, der sich nur in den vier y -Koordinaten der Sauerstoffionen geringfügig von Komkov's Parametern unterscheidet. Von diesem zweiten Parametersatz kann man zeigen, daß er ein Symmetriezentrum besitzt. Dazu verschiebt man den Nullpunkt der y -Koordinate um 0,018. Außerdem wendet man die zweizählige Achse in 000 auf die Atome O₃ und O₄ an. Es ergibt sich dann der Parametersatz der dritten Spalte von Tabelle 2, an dem man ein Symmetriezentrum in $0\frac{3}{8}\frac{1}{4}$ ablesen kann. Damit kann aber bereits Komkov's Aussage, daß die Schweratome nicht in der Raumgruppe $I2/a$ unterzubringen sind, nicht mehr richtig sein. Auch die Sauerstoffionen sind durch ein Symmetriezentrum gekoppelt, wenn man die beschriebenen kleinen Koordinatenabänderungen vorgenommen hat.

In der letzten Spalte sind die Parameter des tetragonalen Scheelits, transformiert in die Aufstellung des deformierten Scheelits, aufgeführt. In Komkov's (1959) Parametersatz des Scheelits sind dabei vor der Transforma-

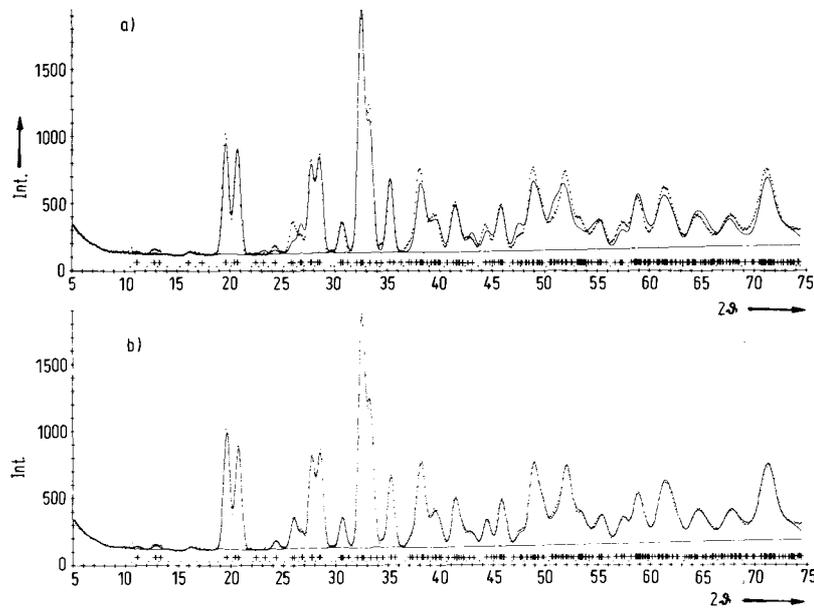


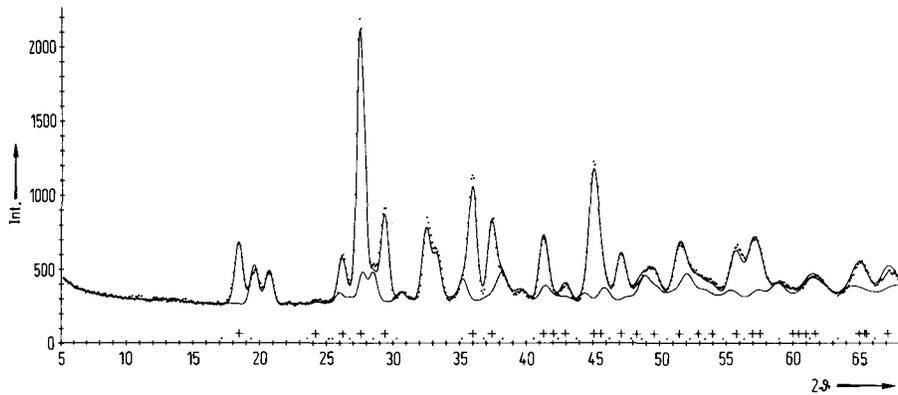
Abb. 2. Neutronenbeugungspulverdiagramm von M-YNbO_4 ; die durchgezogene Linie wurde berechnet a) mit den Parametern von Komkov (1959), b) mit den Parametern der Tabelle 3

tion die x - und y -Koordinaten des Sauerstoffs vertauscht worden. Nur bei Vornahme dieser Vertauschung ergibt sich die Scheelitstruktur. Ohne diese Vertauschung ergeben sich z. B. mit $2,0 \text{ \AA}$ O—O-Abstände, die viel zu klein sind. Auch um Komkov's Abstände in seiner Tabelle 1 zu bekommen, muß man diese Vertauschung vornehmen. Wyckhoff (1965), Wolten (1967) und Graham und Thornber (1974) haben diese Vertauschung ebenfalls vorgenommen. Man sieht, daß die x - und z -Koordinaten dieselben wie im deformierten Scheelit sind und daß die y -Koordinaten beider Parametersätze nur sehr wenig voneinander abweichen. Auch dies zeigt, daß Komkov's Röntgendaten die Existenz eines Symmetriezentrums und damit die Raumgruppe $I2/a$ nicht ausschließen.

Die Unsicherheit bezüglich der Existenz eines Symmetriezentrums sowie die bloße Übernahme der meisten Koordinaten vom tetragonalen Scheelit als Koordinaten des deformierten Scheelits untermauern zusätzlich zu den in der Einleitung aufgeführten Gründen die Notwendigkeit einer Strukturverfeinerung dieser Struktur des deformierten Scheelits. In der mit der Raumgruppe $I2/a$ identischen Raumgruppe $C2/c$ wurde daher eine Atomparameterverfeinerung mit Hilfe des Neutronenbeugungsdiagramms durchgeführt. In dieser Raumgruppe sind die Atome O_1 und O_3 durch ein Symmetriezentrum gekoppelt, ebenso die Atome O_2 und O_4 . Es verbleiben somit nur vier Atome in der asymmetrischen Einheit. Komkov's (1959) Atomparameter und

Tabelle 3. Atomparameter von YNbO_4 aus Neutronenbeugungspulverdaten in der Raumgruppe $C2/c$

Y	$b [10^{-12} \text{ cm}]$	0,79	O(1)	b	0,58		
	x	0,0	x	0,2117(3)			
	y	0,3763(1)	y	0,7818(1)			
	z	0,25	z	0,2145(4)			
	$B [\text{Å}]$	0,45(2)	B	0,49(2)			
Nb	b	0,71	O(2)	b	0,58	$a [\text{Å}]$	7,6454(3)
	x	0,0	x	0,2477(2)	b	10,9994(5)	
	y	0,8578(1)	y	0,9599(1)	c	5,3172(2)	
	z	0,25	z	0,6533(3)	$\beta [^\circ]$	138,42	
	B	0,57(3)	B	0,32(2)	R	0,018	
						R_p	0,057

**Abb. 3.** Neutronenbeugungspulverdiagramm des Gemisches $(\text{Fe}_{0,5}\text{Y}_{0,5})(\text{Nb}_{0,75}\text{Ti}_{0,25})_2\text{O}_6$. Die Untergrundlinie enthält neben den $(\lambda/2)$ -Reflexen einer Verbindung mit Rutilstruktur auch die Reflexe einer Verbindung YNbO_4 mit deformierter Scheelitstruktur

Keller's (1962) Gitterkonstanten dienten als Ausgangswerte der Verfeinerung. Sie ergaben die Güterwerte $R = 0,126$ und $R_p = 0,156$. Das Ergebnis der Verfeinerung ist in Tabelle 3 zusammengefaßt; Abb. 2 a und b zeigen das gemessene Diagramm, und zwar Abb. 2 a zusammen mit einem berechneten, bei dem die Parameter von Komkov (1959) benutzt wurden, und Abb. 2 b zusammen mit einem berechneten, bei dem die Parameter der Tabelle 3 verwandt wurden. Der monokline Winkel β wurde nicht verfeinert. Allerdings wurde nach Transformation der Koordinaten in die Raumgruppe $I2$ auch ein Profil statt mit stumpfem Winkel $\beta' = 94,53^\circ$ mit spitzem Winkel $\beta' = 85,47^\circ$ berechnet. Die Güterwerte sind in diesem Fall beide schlechter als 0,2, so daß sich die von Komkov (1959) und von Wolten (1967) angegebene Zuordnung des Winkels β' zu den Koordinaten als richtig bestätigt hat. Die

von Graham und Thornber (1974) als notwendig angesehene Vertauschung des Winkels, wie diese sie für die Erstellung ihrer Tabelle 4 vorgenommen haben, ist daher falsch. Der Versuch, die Güterwerte durch Übergang zu Komkov's Raumgruppe $C2$, in der die Zahl der Atome verdoppelt ist, weiter zu verbessern, brachte keine besseren Resultate, so daß es nicht notwendig ist, die Nichtexistenz des Symmetriezentrums zu verlangen.

Abbildung 3 zeigt das Neutronenbeugungspulverdiagramm der Substanz mit der Bruttoformel $(Fe_{0,5}Y_{0,5})(Nb_{0,75}Ti_{0,25})_2O_6$. Das Diagramm zeigt dieselben Reflexe, wie sie Schröcke (1966) in seiner Tabelle 7a angegeben hat. Die stärksten Reflexe lassen sich in einer Rutilzelle indizieren. Schröcke's Vorschlag, die weiteren Reflexe in einer Überstrukturzelle des Rutils zu indizieren, läßt sich nicht aufrechterhalten; die Abweichungen der Lagen sind dazu zu groß. Stattdessen wurden mit dem Versuch, diese Reflexe einer Phase mit der deformierten Scheelitstruktur des $M-YNbO_4$ zuzuordnen, gute Ergebnisse erzielt. In Abb. 3 sind die Reflexe dieser Struktur, gerechnet für eine chemische Verbindung mit der angenommenen Formel $YNbO_4$, dem Untergrund zugeschlagen worden. Der Skalierungsfaktor dieser Reflexe wurde dabei aus solchen $YNbO_4$ -Reflexen gewonnen, die sich nicht mit Rutilreflexen überlappen; diese waren in ausreichender Zahl vorhanden. Aus der Verfeinerung ergibt sich für den Kationenplatz des Rutils eine Streuamplitude $b = 0,38 \cdot 10^{-12}$ cm und für die Gitterkonstanten $a = 4,7110(3)$ Å und $c = 3,0306(3)$ Å. Die Gütefaktoren betragen $R = 0,08$ und $R_p = 0,15$, wobei die Parameter der Rutilkomponente verfeinert wurden.

Eine dritte Phase wie FeO oder dergleichen ist in dem Diagramm nicht nachweisbar, auch nicht in einem Diagramm eines Röntgenstrahldiffraktometers. Über die chemische Zusammensetzung der beiden Phasen läßt sich wenig aussagen. Um verständliche Wertigkeiten und die experimentellen Werte für die Streuamplituden der drei Kationen zu erhalten, müßte man das Gemisch in einen Rutil $Fe_{0,29}Nb_{0,33}Ti_{0,38}O_2$ und einen deformierten Scheelit $(Y_{0,59}Nb_{0,27}Fe_{0,14})NbO_4$ zerlegen. Man kann das Problem erst durch umfangreiche Studien des gesamten Systems $Fe-Nb-Ta-Ti-Y-O$ klären. Trotzdem sollte aber die Nichtexistenz einer homogenen Zwischenphase im behandelten System und auch in den weiteren, in der Einleitung aufgeführten Systemen bewiesen sein.

Diskussion

Die Bindungsabstände und -winkel für $Y(Nb_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$ und die Abstände für $M-YNbO_4$, die sich aus den Tabellen 1 und 3 ergeben, sind Tabellen 4 und 5 zu entnehmen. Sie wurden mit dem ORTEP-Programm berechnet (Johnson, 1965). In Tabelle 4 sind die Abstände in derselben Reihenfolge aufgeführt wie in Tabelle 4 der Arbeit über die Columbite (Weitzel, 1976). Eine ausführliche Diskussion der Merkmale der behandelten Strukturen und ihrer

Tabelle 4. Abstände (in Å) und Bindungswinkel in $Y(Nb_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$

Y–O(1)(2 ×)	2,326 Å		(Nb,Ti)–O(2)	1,722 Å	
Y–O(2)(2 ×)	2,300		(Nb,Ti)–O(3)	1,876	
Y–O(2)(2 ×)	2,378		(Nb,Ti)–O(1)	1,973	
Y–O(1)(2 ×)	2,497		(Nb,Ti)–O(3)	2,078	
			(Nb,Ti)–O(1)	2,081	
O(1)–Y–O(1)(1 ×)	4,101 Å	123,6°	(Nb,Ti)–O(3)	2,408	
O(1)–Y–O(2)(2 ×)	3,777	109,5			
O(1)–Y–O(2)(2 ×)	3,324	91,9	O(2)–(Nb,Ti)–O(3)	2,941 Å	109,6°
O(1)–Y–O(2)(2 ×)	2,992	79,0	O(2)–(Nb,Ti)–O(1)	2,818	100,6°
O(1)–Y–O(2)(2 ×)	4,604	156,4	O(3)–(Nb,Ti)–O(3)	2,867	92,8
O(2)–Y–O(2)(1 ×)	4,241	134,4	O(2)–(Nb,Ti)–O(3)	2,979	102,8
O(2)–Y–O(2)(2 ×)	2,761	72,3	O(1)–(Nb,Ti)–O(3)	2,967	102,2
O(2)–Y–O(2)(2 ×)	2,786	73,1	O(2)–(Nb,Ti)–O(1)	2,703	90,1
O(2)–Y–O(2)(1 ×)	3,046	79,6	O(3)–(Nb,Ti)–O(3)	2,791	80,2
O(1)–Y–O(1)(2 ×)	2,916	74,3	O(3)–(Nb,Ti)–O(1)	3,884	157,9
O(1)–Y–O(1)(2 ×)	2,675	67,3	O(2)–(Nb,Ti)–O(3)	4,103	166,7
O(2)–Y–O(1)(2 ×)	4,684	155,0	O(1)–(Nb,Ti)–O(3)	3,841	146,1
O(2)–Y–O(1)(2 ×)	2,703	68,4	O(1)–(Nb,Ti)–O(1)	2,675	83,4
O(2)–Y–O(1)(2 ×)	4,084	113,8	O(3)–(Nb,Ti)–O(3)	3,049	85,3
O(2)–Y–O(1)(2 ×)	4,449	131,7	O(3)–(Nb,Ti)–O(1)	2,456	72,4
O(1)–Y–O(1)(1 ×)	3,588	91,9	O(1)–(Nb,Ti)–O(3)	2,456	67,8
			O(1)–(Nb,Ti)–O(3)	2,961	82,2

Tabelle 5. Abstände (in Å, alle 2 ×) in den Koordinationspolyedern in $M-YNbO_4$; in Klammern M-Fergusonit nach Komkov (1959)

Y–O(1)	2,312 Å (2,424; 2,348)	Nb–O(2)	1,835 Å (1,881; 1,987)
Y–O(2)	2,340 (2,169; 2,424)	Nb–O(1)	1,953 (1,887; 1,813)
Y–O(2)	2,398 (2,295; 2,419)	Nb–O(1)	2,437 (2,570; 2,463)
Y–O(1)	2,401 (2,451; 2,319)	Nb–O(2)	3,055 (2,847; 2,963)

Verwandtschaften ist von Graham und Thornber (1974) und bezüglich der Euxenite auch von Weitzel (1976) durchgeführt worden.

Die Abstände des $Y(Nb_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$ unterscheiden sich von denen, die Aleksandrov (1961) für den natürlichen Fersmit und Cummings und Simonsen (1970) für $CaNb_2O_6$ erhalten haben. Die letzten beiden Abstandsätze sind sich dabei außerordentlich ähnlich. Die Ca–O-Abstände lauten in der Reihenfolge von Tabelle 4 für die Atomparameter von Aleksandrov (1961) 2,337 Å, 2,392 Å, 2,441 Å und 2,724 Å und für die von Cummings und Simonsen (1970) 2,320 Å, 2,352 Å, 2,428 Å und 2,803 Å, wobei der letzte Abstand in Tabelle 3 dieser Autoren fehlt und stattdessen der erste Abstand doppelt aufgeführt ist. Beim $Y(Nb_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$ fällt auf, daß der größte Y–O-Abstand noch unter 2,5 Å bleibt. Somit ist für das Y-Ion eine [8]-

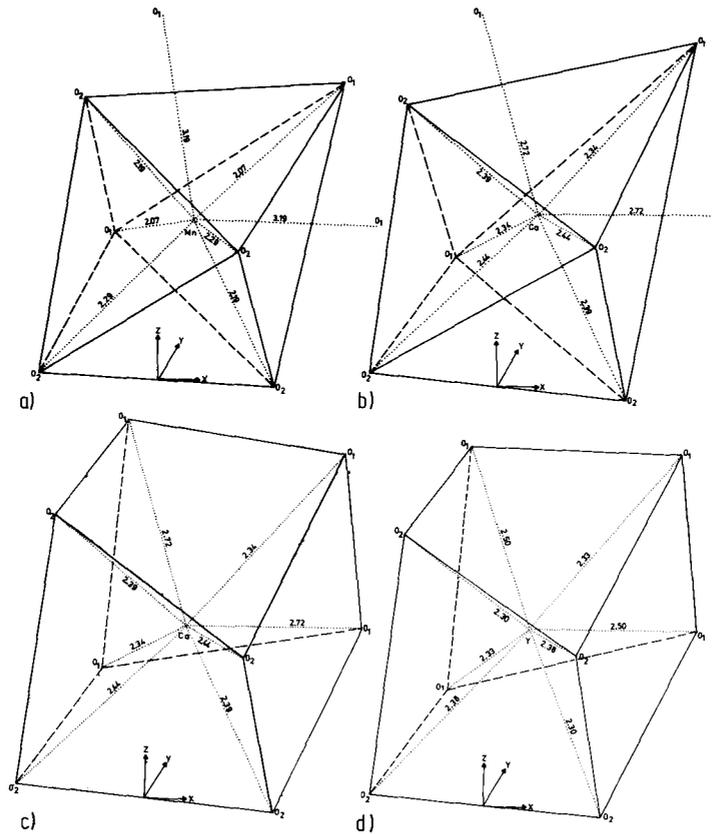


Abb. 4. Me^{2+} - bzw. Me^{3+} -Koordinationspolyeder von a) Columbit $MnNb_2O_6$ (Weitzel, 1976), b, c) Fersmit $CaNb_2O_6$ (Aleksandrov, 1961) und d) Euxenit $Y(Nb_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$ (diese Arbeit)

Koordination des Me-Ions sehr gut erfüllt. Für die (Ca,SE)- und die Ca-Verbindungen ist dagegen eine $[6 + 2]$ -Koordination dieses Platzes charakteristisch, während dieser Gitterplatz in Columbiten wie $MnNb_2O_6$ eine reine $[6]$ -Koordination besitzt. Abbildung 4 zeigt die drei Koordinationspolyeder, wobei das des $CaNb_2O_6$ zweimal dargestellt wurde, um die Zwischenstellung seiner Koordination zu erläutern. Abbildung 5 zeigt eine Schicht der Sauerstoffionen. Deutlich erkennt man den regelmäßigen Bau dieser Schicht beim $FeNbO_4$ mit Dreiecksflächen als Polyederflächen und die zunehmende Verzerrung dieser Schichten bis hin zum $Y(Nb_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$ mit zur Hälfte Vierecksflächen. Die Nb- bzw. (Nb,Ti)-Oktaeder ändern ihre Bindungsverhältnisse entsprechend, d. h. vom Columbit über den Fersmit zum Euxenit wächst der größte Nb- bzw. (Nb,Ti)-O-Abstand, was man durch den Übergang einer $[6]$ -Koordination beim Columbit zu einer $[5 + 1]$ -Koordination beim

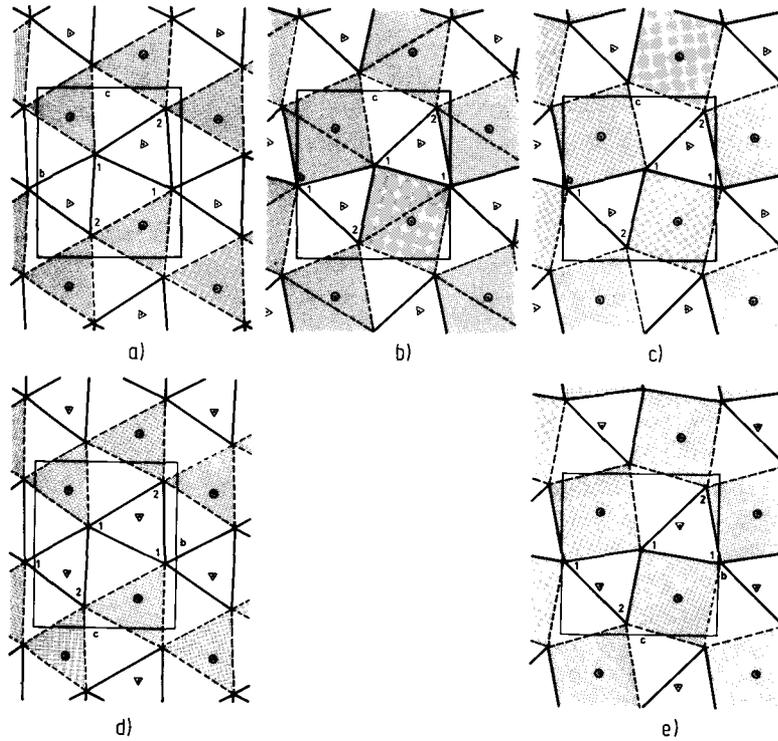


Abb. 5. Schicht von Sauerstoffionen zwischen den Me^{2+} - und Me^{6+} - bzw. Me^{3+} - und Me^{5+} -Ionen in a) $MnNb_2O_6$ (Weitzel, 1976), b) $CaNb_2O_6$ (Aleksandrov, 1961), c) $Y(Nb_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$ (diese Arbeit), d) $FeNbO_4$ (Weitzel und Schröcke, 1973) und e) $M'-YTao_4$ (Wolten, 1967). Dreiecke stellen die Lagen der hochwertigen Kationen oberhalb der Sauerstoffschicht dar, Kreise die Lagen der niedrigwertigen Kationen unterhalb der Sauerstoffschicht

Fersmit und Euxenit ausdrücken kann. Ein O—O-Abstand (in der Tabelle doppelt gezählt) im (Nb,Ti)-Oktaeder beträgt bei allen drei Untersuchungen etwa 2,5 Å. Ähnliches wurde auch für die meisten Wolframite gefunden (Weitzel, 1976). Die (Nb,Ti)—O-Abstände liegen beim $Y(Nb_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$ zwischen 1,7 Å und 2,4 Å. Damit ist dieses Oktaeder stärker verzerrt als im $Bi(Nb_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$, wo die Abstände zwischen 1,8 Å und 2,2 Å schwanken (Kato und Kikuchi, 1978).

Für $M-YNbO_4$ unterscheiden sich die Abstände, die sich aus dem Parametersatz von Komkov (1959) ergeben und die in Tabelle 5 in Klammern beigefügt sind, etwas von den Werten, die Komkov selbst in seiner Tabelle 2 errechnet hat. Die Nb—O-Abstände, die Graham und Thornber (1974) in ihrer Tabelle 4 aus Komkov's Parametern errechnet haben, weichen hingegen erheblich von Komkov's Werten ab und beruhen auf einer Fehlinterpretation der Ergebnisse von Komkov. Tabelle 5 zeigt, daß die neuen Abstände in den

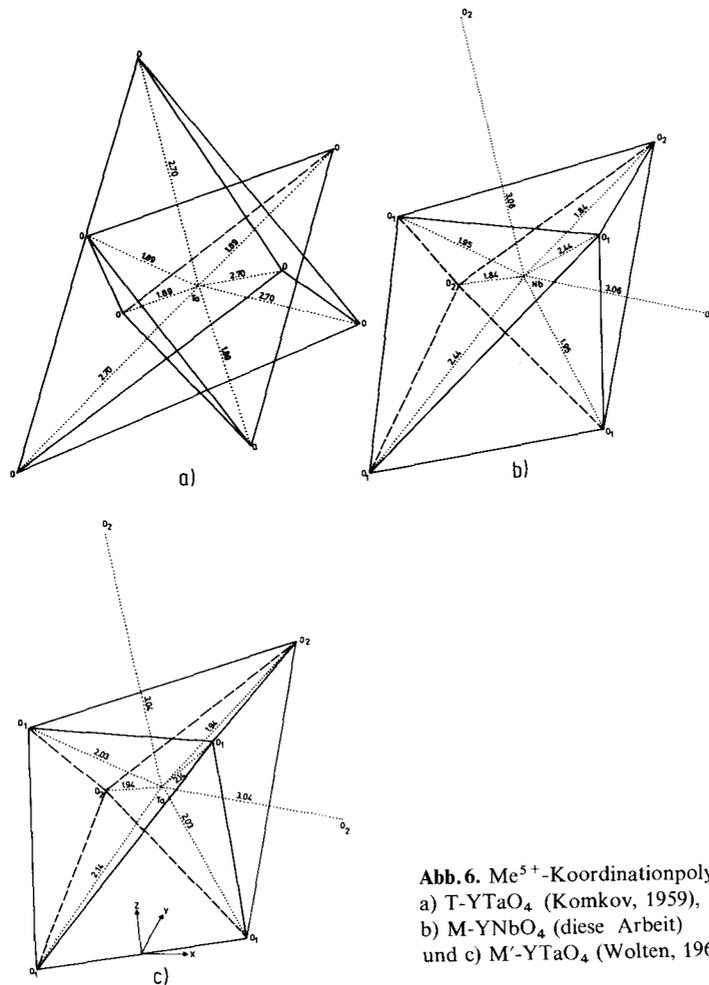


Abb. 6. Me^{5+} -Koordinationspolyeder von
 a) T-YTaO₄ (Komkov, 1959),
 b) M-YNbO₄ (diese Arbeit)
 und c) M'-YTao₄ (Wolten, 1967)

Koordinationspolyedern des M-YNbO₄ angenähert die Ergebnisse von Komkov (1959) bestätigen. Abweichungen bis 0,2 Å kommen allerdings vor. Die Y-Ionen verbleiben im M-YNbO₄ und M-Fergusonit gleichermaßen in einer [8]-Koordinationspolyeder. Die von Graham und Thornber (1974) vorgeschlagene [4 + 4]-Koordinationspolyeder mit zwei ineinandergestellten Nb-Koordinationspolyedern verschiedener Größe, die beim tetragonalen Scheelit vorliegt, kann nur sehr angenähert als richtig bezeichnet werden. Es wachsen vielmehr verglichen zum Scheelit im M-Fergusonit und im M-YNbO₄ zwei der großen Nb-O-Abstände des Scheelits auf 2,8–3,1 Å, wohingegen die beiden anderen, im Scheelit ebenso großen Nb-O-Abstände auf 2,4–2,6 Å sinken.

Damit liegt in der M-Modifikation eine [4 + 2]-Koordination vor. Abbildung 6a und b zeigen diese Koordinationspolyeder.

Es soll noch diskutiert werden, wie weit die M'-Modifikation des $YTaO_4$, deren Struktur Wolten (1967) bestimmt hat, mit den besprochenen Strukturen verwandt ist. Wolten selbst beschreibt die Y-Ionen als von einem verzerrten Würfel und die Ta-Ionen als von einem verzerrten Tetraeder umgeben. Graham und Thornber (1974) zeigen demgegenüber, daß das Ta-Ion in dieser M'-Modifikation oktaedrisch koordiniert ist, und sie leiten daraus und aus der Art der Y-Koordination eine Verwandtschaft dieser Struktur zum Euxenit ab. Noch sinnvoller scheint es uns zu sein, die Struktur dieser M'-Modifikation als vom Wolframtyp zu bezeichnen. Stellt man die Elementarzelle, die Wolten angibt, in der Raumgruppe $P2/c$ des Wolframits auf, so stellt man fest, daß in der M'-Modifikation dieselben Punktlagen wie im Wolframit besetzt sind. Auch die Oktaederbesetzungen sind identisch, und die Abstandsverhältnisse werden sehr verwandt. Das Y-Ion besitzt allerdings eine [8]-Koordination, während im Wolframit für das analoge Kation eine [6]-Koordination vorliegt. Die vier, jeweils doppelt auftretenden Ta-O-Abstände lauten 1,935 Å, 2,027 Å, 2,135 Å und 3,042 Å. Damit liegt wie für das W-Ion des Wolframits für das Ta-Ion des M'- $YTaO_4$ eine [6]-Koordination vor. Man kann das Verwandtschaftsverhältnis zwischen M'-Fergusonit und Wolframit am besten als von derselben Art wie jenes zwischen Euxenit und Columbit bezeichnen. Abbildung 5e zeigt, wie sehr die Struktur des M'- $YTaO_4$ den Strukturen von Columbit und Wolframit gleicht. Das Mineral Samarskit (Y,SE,Fe,U,Ti) $(Nb,Ta,Ti)O_4$ könnte in der M'-Modifikation des $YTaO_4$ kristallisieren (Komkov, 1965).

Auf Grund der geschilderten Strukturzusammenhänge kommt dem M-Fergusonit eine größere Bedeutung zu, da seine Struktur das Bindeglied zwischen den Strukturen des Wolframits in Form des M'-Fergusonits mit dichter Anionenpackung und des nicht-dichtgepackten Scheelits in Form des T-Fergusonits darstellt. Wie man einzelne Strukturteile des M'-Fergusonits transferieren muß, um von seiner Struktur zur Struktur des M-Fergusonits zu gelangen, beschreibt Wolten (1967) an Hand seiner Abb. 3 und 1 b und c sehr ausführlich. Ebenso beschreibt er an Hand seiner Abb. 1 a, b und c, durch welche Deformationen man den T-Fergusonit in den M-Fergusonit transformiert. An den einzelnen Nb-Koordinationspolyedern kann man diese Zwischenstellung des M-Fergusonits zwischen dem Scheelit und dem Wolframit erläutern. Beschreibt man die Nb-Umgebung im Scheelit als [4 + 4]-Koordination, so liegt im M-Fergusonit eine [4 + 2]- und im Wolframit eine [6]-Koordination vor. Abbildung 6a, b und c zeigt, wie sich die Bindungsverhältnisse beim Me^{5+} -Ion kontinuierlich beim Übergang von der T- über die M- zur M'-Phase ändern.

Dem Kernforschungszentrum KfK in Karlsruhe, Abteilung KTB, danken wir vielmals für einen Meß- und Arbeitsplatz am Reaktor FR2, weiterhin dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- Aleksandrov, V. B.: The Crystal Structure of Fersmite. Dokl. Akad. Nauk SSSR Earth Sci. Sect. **132**, 597–600 (1961)
- Aleksandrov, V. B.: Isomorphism of Cations in Titaniferous Tantaloniobates of Composition AB_2X_6 . Dokl. Akad. Nauk SSSR Earth Sci. Sect. **153**, 129–131 (1963)
- Blasse, G.: New Compounds of the AB_2O_6 Type. J. Nucl. Chem. **28**, 1122–1124 (1966)
- Cummings, J. P., Simonsen, S. H.: The Crystal Structure of Calcium Niobate. Amer. Mineral. **55**, 90–97 (1970)
- Ferguson, R. B.: The Crystallography of Synthetic $YTaO_4$ and Fused Fergusonite. Canad. Mineral. **6**, 72–77 (1957)
- Graham, J., Thornber, M. R.: The Crystal Chemistry of Complex Niobium and Tantalum Oxides. I. Structural Classification of MO_2 Phases. Amer. Mineralog. **59**, 1026–1039 (1974)
- Johnson, C. K.: ORTEP. A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations. REPORT ORNL-3794, revised. Oak Ridge National Laboratory, Oak-Ridge, Tennessee 1965
- Kato, K., Kikuchi, T.: Die Kristallstruktur von Wismuttitanoniobat $BiTiNbO_6$. Acta Crystallogr. **B34**, 2393–2397 (1978)
- Keller, C.: Über ternäre Oxide des Niobs und Tantals vom Typ ABO_4 . Z. anorg. allgem. Chem. **318**, 89–106 (1962)
- Klein, S., Weitzel, H.: PERNOD – Ein Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturparametern aus Neutronenbeugungspulverdiagrammen. J. Appl. Crystallogr. **8**, 54–59 (1975)
- Komkov, A. I.: The Structure of Natural Fergusonite and of a Polymorphic Modification. Sov. Physics: Crystallogr. **4**, 796–800 (1959)
- Komkov, A. I.: Structure and Composition of Samarskite. Dokl. Akad. Nauk SSSR Earth Sci. Sect. **160**, 127–129 (1965)
- Rooksby, H. P., White, E. A. D.: The Structure of 1:1 Compounds of Rare Earth Oxides with Niobia and Tantalum. Acta Crystallogr. **16**, 888–890 (1963)
- Schröcke, H.: Über Festkörpergleichgewichte innerhalb der Columbit-Tapiolitgruppe, sowie der Columbit-Tapiolitgruppe mit $YTi(Nb,Ta)O_6$, Euxenit, und mit $FeNbO_4$. N. Jahrb. Mineral. Abh. **106**, 1–54 (1966)
- Sugitani, Y., Nagashima, K.: Flux Growth of $YNbO_4$. Mineralog. J. **8**, 66–71 (1975)
- Weitzel, H.: Kristallstrukturverfeinerung von Wolframiten und Columbiten. Z. Kristallogr. **144**, 238–258 (1976)
- Weitzel, H., Schröcke, H.: Nichtstöchiometrische Mischphasen mit α - PbO_2 -Struktur und mit verwandten Strukturen I. $FeNbO_4$ im System Fe_2O_3 – Nb_2O_5 . N. Jahrb. Mineral. Abh. **119**, 285–309 (1973)
- Wolten, G. M.: The Structure of the M' -Phase of $YTaO_4$, a third Fergusonite Polymorph. Acta Crystallogr. **23**, 939–944 (1967)
- Wolten, G. M., Chase, A. B.: Synthetic Fergusonites and a new Polymorph of Yttrium Tantalate. Amer. Mineralog. **52**, 1536–1541 (1967)
- Wyckhoff, R. W. G.: Crystal Structures. 2nd Ed. Vol. 3, Chapter VIII, *a*/3 (1965)