

Zur Kristallchemie des Zirkons und des Scheelits

Autor(en): **Bayer, G.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **58 (1978)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **25.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-45193>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Zur Kristallchemie des Zirkons und des Scheelits *)

Von G. Bayer, Zürich **)

Abstract

The close structural relationship between zircon, scheelite and anhydrite is discussed from a crystal chemistry point of view. Experimental studies proved that limited solid solubility is possible between zircon- and scheelite-type compounds with related chemical composition, e. g. $\text{ZrSiO}_4(\text{Z}) - \text{ZrGeO}_4(\text{S})$, $\text{CaCrO}_4(\text{Z}) - \text{CaWO}_4(\text{S})$, $\text{CaCrO}_4(\text{Z}) - \text{CaMoO}_4(\text{S})$. In spite of its denser packing the scheelite structure is much more tolerant for ionic substitution than the zircon structure. This is also true with respect to non-stoichiometry, thus Ca^{2+} may be substituted partially by higher-valent cations of similar size, especially by rare earths. This leads to formation of scheelite-phases with cation vacancies, e. g. $\text{Ca}_{1-3/2x}\text{Me}^{3+}_{x/2}\text{WO}_4$. Limited solid solubility was found also in the system $\text{CaCrO}_4(\text{Z}) - \text{CaSO}_4(\text{A})$. High pressure experiments on the transformation zircon $\rightarrow$ scheelite in the case of CaCrO_4 were not successful. The synthesis and formation of scheelite by precipitation from solutions and by solid state reaction was investigated with reference to the system $\text{CaO}-\text{WO}_3$. Finally the very different thermal expansion behavior of various isostructural zircon- and scheelite type compounds is compared.

1. EINLEITUNG

Die Struktur des Zirkons wie auch die des Scheelits sind in neueren Arbeiten [1, 2, 3, 4] verfeinert worden und mit entsprechend grosser Genauigkeit bekannt. Ebenso wurden zahlreiche Untersuchungen über verschiedene Möglichkeiten der Ionensubstitution und Mischkristallbildung durchgeführt, die vor allem durch die Anwendung derartiger Verbindungen für fluoreszierende Materialien, für Laser und Ferroelektrika ausgelöst wurden [5, 6, 7, 8]. Trotzdem gibt es für beide Strukturtypen eine ganze Reihe kristallchemischer Aspekte, die noch nicht völlig geklärt sind. Einige ausgewählte Probleme, die derzeit experimentell bearbeitet werden, sollen im folgenden diskutiert werden:

*) Vortrag, gehalten an der Tagung der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft und der Schweizerischen Mineralogischen und Petrographischen Gesellschaft in Salzburg, 5. September 1977.

**) Institut für Kristallographie und Petrographie ETH-Zentrum, 8092 Zürich.

- Strukturelle Beziehungen zwischen Zirkon, Scheelit und Anhydrit sowie Polymorphie und Isotypie bei derartigen Verbindungen,
- Synthese von Scheelit und Zirkon,
- Mischkristallbildung, Ionensubstitution und Nichtstöchiometrie speziell bei Scheelittyp-Verbindungen.

2. KRISTALLCHEMIE

2.1. Strukturelle Beziehungen

Zirkon und Scheelit gehören beide zur grossen Gruppe der ABX_4 -Verbindungen. In Abhängigkeit von der Grösse und Wertigkeit der Kationen (A, B) und des Anions (X) treten dabei eine ganze Reihe verschiedenster Strukturtypen auf. Derzeit sind etwa zwanzig bekannt [9]. Hier seien nur diejenigen davon erwähnt, die mineralogisch-petrographisch und bei Industriemineralien von Interesse sind, und zwar: Baryt ($BaSO_4$), Anhydrit ($CaSO_4$), Monazit ($CePO_4$), Huttonit ($ThSiO_4$), Xenotim (YPO_4), Zirkon ($ZrSiO_4$), Scheelit ($CaWO_4$), Wolframit [$(Mn, Fe)WO_4$], Fergusonit ($YNbO_4$) und verschiedene Niobite und Tantalite. Abbildung 1 zeigt die Existenzbereiche einiger dieser Strukturtypen sowie Polymorphiebeziehungen in einem r_A/r_B -Diagramm.

Die hier diskutierten kristallchemischen Untersuchungen über Zirkon und Scheelit betreffen also ABX_4 -Verbindungen mit mittelgrossem bis grossem

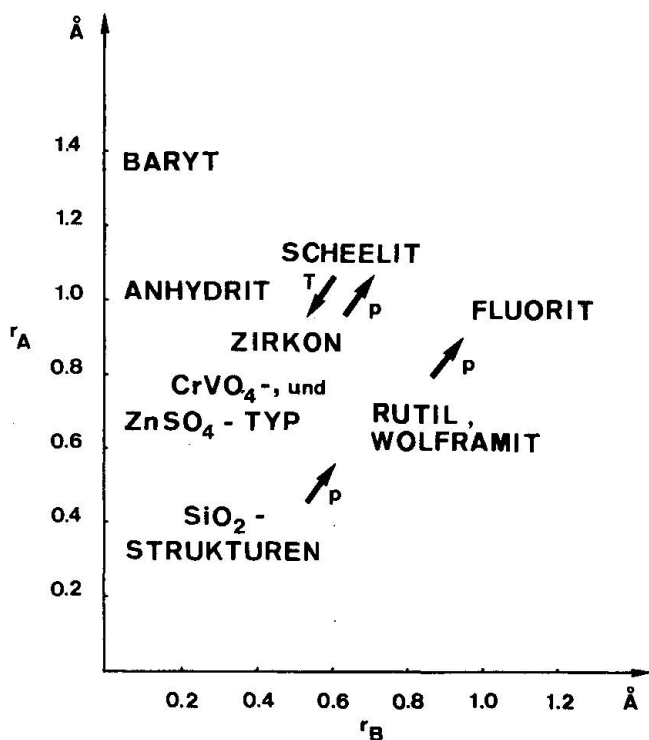


Fig. 1. Wichtige Strukturtypen bei ABX_4 -Verbindungen in Abhängigkeit von der Ionengrösse.

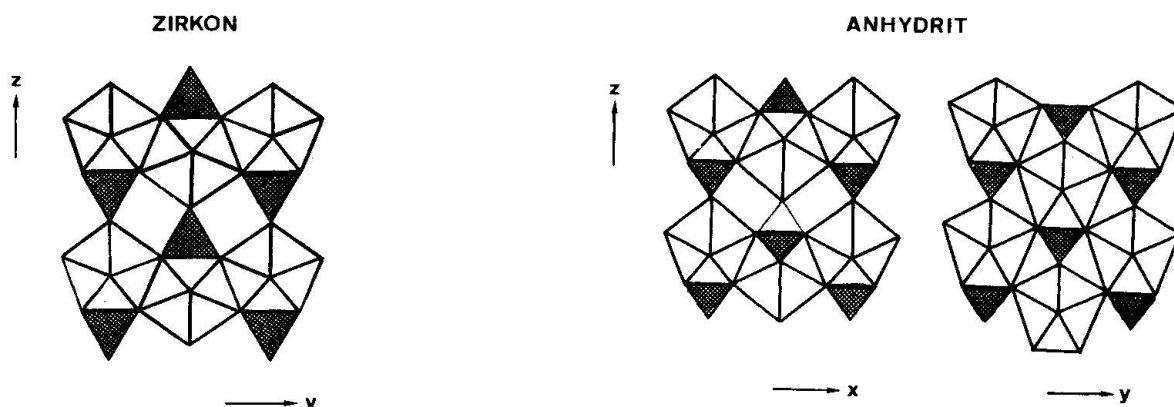


Fig. 2. Verknüpfung der $[AO_8]$ - und $[BO_4]$ -Koordinationspolyeder in der Zirkonstruktur und in der Anhydritstruktur.

A-Ion ($r \sim 0,85-1,40 \text{ \AA}$) und kleinem, tetraedrisch koordiniertem B-Ion. Diese Größenverhältnisse der Kationen treffen auch auf den Anhydrit zu, der deshalb hier mitbesprochen werden soll. Dass zwischen diesen drei Strukturtypen strukturell-geometrische Beziehungen bestehen, soll am Beispiel der chemisch verwandten $2+/6+$ -Verbindungen $CaCrO_4$ (Zirkon), $CaWO_4$ (Scheelit) und $CaSO_4$ (Anhydrit) gezeigt werden. Wie erwähnt, zeigen sie zunächst sehr ähnliche Koordinationsverhältnisse: Ca ist in allen 3 Strukturen von 8 Sauerstoffen in Form eines deformierten Trigon-Dodekaeders umgeben, während die B-Ionen (Cr^{6+} , W^{6+} , S^{6+}) alle tetraedrische Sauerstoffkoordination zeigen. Die Verknüpfung dieser Koordinationspolyeder ist vergleichbar beim Zirkon und beim Anhydrit, dagegen grundsätzlich verschieden beim Scheelit. Abbildung 2 zeigt eine Gegenüberstellung des Bauprinzips der Zirkon- und der Anhydritstruktur. In beiden Strukturen sind alternierend $[AO_8]$ -Dodekaeder und $[BO_4]$ -Tetraeder über gemeinsame Kanten zu Ketten verknüpft, die parallel zur z-Achse laufen. Diese Ketten werden über symmetrisch äquivalente Dodekaederkanten seitlich verknüpft. Die in Abbildung 2 gezeigten Schnitte parallel (100) für Zirkon und parallel (010) für Anhydrit sind praktisch identisch. Dies betrifft auch die geringfügige Verzerrung der unterschiedlich grossen $[BO_4]$ -Tetraeder zu tetragonalen Bisphenoiden. Während nun beim Zirkon die seitliche Kettenverknüpfung über Kanten in x- und y-Richtung identisch ist, trifft dies beim Anhydrit nicht zu. Hier erfolgt die Verknüpfung der $[AO_8]$ - $[BO_4]$ -Polyederketten in der y-Richtung nur mehr über Dodekaederecken [10].

Beim Scheelit liegen die topologischen Verhältnisse vollkommen anders. Der wichtigste Unterschied ist zunächst, dass die $[BO_4]$ -Tetraeder nur Eckenverknüpfung mit den $[AO_8]$ -Dodekaedern aufweisen. Letztere sind in Richtung der z-Achse schraubenförmig (4_1 -Achse) über Kanten zu Ketten verknüpft, die parallel zur z-Achse gewunden sind. Seitlich sind diese geschraubten Ketten wieder über gemeinsame Dodekaederkanten und über $[BO_4]$ -Tetraederecken verknüpft. Diese Verknüpfungsverhältnisse sind zweidimensional nicht ganz einfach dar-

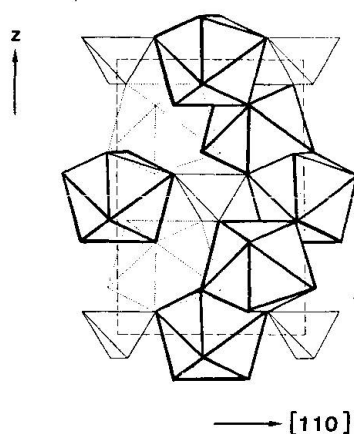


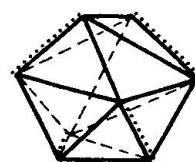
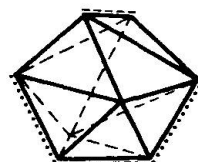
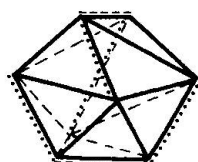
Fig. 3. Anordnung der Koordinationspolyeder in der Scheelitstruktur.

zustellen. Abbildung 3 zeigt eine Projektion der Scheelitstruktur in der Richtung $[\bar{1}10]$, wo der Polyeder-Verband einigermaßen gut erkennbar ist.

In der folgenden Tabelle 1 ist eine Gegenüberstellung der Verknüpfungselemente der $[AO_8]$ -Dodekaeder in den drei verschiedenen Strukturen zusammengefasst.

Tabelle 1. Verknüpfungselemente der Trigon-Dodekaeder in den Strukturen des Zirkons, Anhydrits und Scheelits

	Zirkon	Anhydrit	Scheelit
Gemeinsame Kanten mit $[AO_8]$ -Dodekaedern	4	2	4
Gemeinsame Kanten mit $[BO_4]$ -Tetraedern	2	2	—
Nicht verknüpfte Kanten	12	14	14



Beim Zirkon und beim Anhydrit sind die 0-0-Abstände der gemeinsamen Kanten zwischen Dodekaedern und Tetraedern stark verkürzt, was entsprechend der 3. Pauling-Regel eine Erhöhung der Stabilität durch Vergrößerung der Kationendistanz ermöglicht. Von der Polyederverknüpfung her betrachtet, müsste demnach die Scheelitstruktur, bei der die $[BO_4]$ -Tetraeder nur Eckenverknüpfung aufweisen, die stabilste sein. Dies würde auch in Übereinstimmung damit sein, dass die Zirkonstruktur eine gewisse Instabilität zeigt (Metamiktisierung, thermische Dissoziation) und bei hohen Drucken in die Scheelitstruktur übergeht.

Trotz dieser Unterschiede im Bauprinzip der drei ABO_4 -Verbindungen bestehen enge strukturelle Beziehungen. Dies betrifft die Koordinationsverhältnisse, d. h. Ähnlichkeit der $[AO_8]$ -Dodekaeder und $[BO_4]$ -Tetraeder; jeder

Sauerstoff ist mit zwei A- und einem B-Kation koordiniert. Die Ca-O-Abstände sind in der gleichen Größenordnung: CaSO_4 ($2 \times 2,345 \text{ \AA}$, $2 \times 2,46 \text{ \AA}$, $2 \times 2,51 \text{ \AA}$, $2 \times 2,564 \text{ \AA}$; Mittelwert = $2,47 \text{ \AA}$), CaCrO_4 ($8 \times 2,45 \text{ \AA}$), CaWO_4 ($4 \times 2,44 \text{ \AA}$, $4 \times 2,48 \text{ \AA}$; Mittelwert = $2,46 \text{ \AA}$). Die O-O-Abstände der Dodekaederkanten variieren allerdings in grösseren Bereichen, was durch die unterschiedliche Verknüpfung und Grösse der $[\text{BO}_4]$ -Tetraeder in den drei Strukturen bedingt ist. Rein geometrisch sind die Dimensionen der Elementarzellen vergleichbar. Tabelle 2 zeigt eine Gegenüberstellung der Gitterkonstanten und Zellvolumina für die drei $2^+/6^+$ -Verbindungen. Der Zellinhalt beträgt in allen Fällen 4 Formeleinheiten; für die Scheelitzelle wurden die Gitterkonstanten in der angegebenen Weise gewählt.

Tabelle 2. Gitterkonstanten, Zellvolumina und Sauerstoffpackungsdichte bei $\text{A}^{[8]}\text{B}^{[4]}\text{O}_4[2\text{A}+1\text{B}]$ -Verbindungen

	Gitterkonstanten ($\text{\AA}$)			$\llbracket c/a \rrbracket$	Zellvolumen ($\text{\AA}^3$)	Sauerstoffpackungsdichte (%)
CaSO_4 (Anhydrit)	6,99 (a)	6,99 (b)	6,24 (c)	0,89	309,7	61
CaCrO_4 (Chromatit)	7,25 (a)	7,25 (a)	6,34 (c)	0,875	332,2	56
CaWO_4 (Scheelit)	7,42 ($a/\sqrt{2}$)	7,42 ($a/\sqrt{2}$)	5,70 ($c/2$)	0,77	313,8	59

Trägt man die a-Gitterkonstanten gegen den Ionenradius der tetraedrisch koordinierten Kationen auf, so ergibt sich eine lineare Abhängigkeit. In Richtung der z-Achse weist der Scheelit eine starke Kontraktion im Vergleich zu den anderen Strukturen auf, was durch die geschraubten Dodekaederketten mitbedingt ist. Die Scheelitstruktur ist trotz grösserem B-Ion dichter gepackt als die Zirkonstruktur. Eine Druckpolymorphie Zirkon $\rightarrow$ Scheelit wäre daher denkbar. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, ist diese auch tatsächlich an einigen Zirkonverbindungen experimentell verifiziert worden. Der Anhydrit als dichtestgepackte dieser drei Verbindungen konnte dagegen bisher noch nicht durch Hochdruckumwandlung entsprechender Zirkonverbindungen hergestellt werden.

2.2. Polymorphie

Der unterschiedliche Chemismus und Bindungscharakter der Mineralien Anhydrit, Zirkon und Scheelit würde eher gegen Polymorphie-Beziehungen sprechen. Tatsächlich gibt es aber einige Verbindungen mit diesen Strukturen, wo sowohl Temperatur- wie auch Druckpolymorphie gefunden wurde. Dies trifft bisher nur auf die Umwandlung Zirkon $\rightarrow$ Scheelit zu; beim Anhydrit erfolgt bei hohen Temperaturen ein Übergang zum NaCl-Typ. Wie erwähnt, könnte

man die Scheelitstruktur als Hochdruckform der Zirkonstruktur auffassen. Dies äussert sich in der höheren Sauerstoffpackungsdichte beim Scheelit und durch die bei der Umwandlung Zirkon $\rightarrow$ Scheelit auftretende starke Volumenabnahme von ca. 10%. Entsprechend sind für diese Umwandlung hohe Drücke, im 100-kbar-Bereich, und höhere Temperaturen erforderlich. Ausser für ZrSiO_4 und ThGeO_4 ist diese Druckpolymorphie auch bei Arsenaten und Vanadaten der Seltenen Erden experimentell nachgewiesen worden [9]. Beim ThGeO_4 sowie auch beim PaGeO_4 , UGeO_4 und NpGeO_4 entsteht übrigens bei der Festkörpersynthese unter Normaldruck zunächst die Scheelitform, die bei höherer Temperatur unter Volumenzunahme von ca. 12% irreversibel in die Zirkonstruktur umgewandelt wird. In Tabelle 3 sind die beiden Modifikationen für das ZrSiO_4 und das ThGeO_4 einander gegenübergestellt.

Tabelle 3. Vergleich der Zirkon- und Scheelitmodifikationen beim ZrSiO_4 und ThGeO_4

		Gitterkonstanten (Å)		Zellvolumen (Å ³)	Packungsdichte (%)
ZrSiO_4	Zirkon	6,61(a)	5,99(c)	261,3	70
	Scheelit	6,69(a $\sqrt{2}$)	5,24(c/2)	234,4	«78»
ThGeO_4	Zirkon	7,33(a)	6,53(c)	341,4	54
	Scheelit	7,27(a $\sqrt{2}$)	5,77(c/2)	304,9	60

Beim Scheelit (CaWO_4) und beim Powellit (CaMoO_4) konnte bei Drücken von ca. 60 kbar eine reversible Umwandlung in die Wolframitstruktur erreicht werden. Diese besitzt eine deformierte hexagonal dichteste Sauerstoffpackung, wobei sowohl Ca wie W bzw. Mo in Oktaederlücken eingebaut sind [11].

2.3. Isotypie

Während beim Anhydrit nur wenige isotype Verbindungen bekannt sind, konnten sowohl beim Zirkon wie auch beim Scheelit zahlreiche Verbindungen mit diesen Strukturen synthetisch hergestellt werden. Eine Zusammenstellung derartiger Verbindungen ist kürzlich in dem Buch «The Major Ternary Structural Families» von O. MÜLLER und R. ROY [9] gegeben worden. Tabelle 4 zeigt eine Auswahl von Oxidverbindungen daraus, geordnet nach Kationenwertigkeiten.

Generell lässt sich feststellen, dass die Scheelitstruktur gegenüber Ionensubstitution wesentlich toleranter ist als die Zirkonstruktur. Dies betrifft vor allem die Grösse der A-Kationen und auch die bei Scheelitverbindungen häufig zu beobachtende Nichtstöchiometrie, d. h. Leerstellen bei den A-Gitterplätzen. Darüber wird im experimentellen Teil noch eingehender berichtet. Als Beispiele für nichtstöchiometrische Scheelitphasen werden in der Literatur [9] zum Beispiel folgende zugegeben: $\text{Eu}_2 \square (\text{WO}_4)_3$, $\text{Nd}_2 \square (\text{MoO}_4)_3$, $\text{La}_2 \square (\text{WO}_4)_3$ etc.

Tabelle 4. Isotype Verbindungen mit Zirkon- und Scheelitstruktur

Struktur- typ	Kationenwertigkeiten						
	1 ⁺ /7 ⁺	2 ⁺ /6 ⁺	3 ⁺ /5 ⁺	4 ⁺ /4 ⁺	1 ⁺ /3 ⁺ /6 ⁺	2 ⁺ /4 ⁺ /5 ⁺	3 ⁺ /4 ⁺ /6 ⁺
Anhydrit	NaClO ₄	CaSO ₄	—	—	—	—	—
Zirkon	—	CaCrO ₄	YPO ₄ YVO ₄ (SE)PO ₄ , (SE)AsO ₄ , (SE)VO ₄ , (SE)CrO ₄	ZrSiO ₄ , A ⁴⁺ SiO ₄ (A = Hf, Th, Pa, U, Np, Pu, Am), ThGeO ₄	—	CaTh(VO ₄) ₂ SrTh(VO ₄) ₂ CdTh(VO ₄) ₂ CaTh(AsO ₄) ₂	Y ₂ SiMoO ₈
Scheelit	A ¹⁺ JO ₄ , A ¹⁺ ReO ₄ , A ¹⁺ TcO ₄ , (A = Na, K, Rb, Cs, Tl, NH ₄ , Ag)	A ²⁺ WO ₄ , A ²⁺ MoO ₄ , (A = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd)	—	A ⁴⁺ GeO ₄ , (A = Zr, Hf, Ce, Th, Pa, U, Np)	Na(SE)(WO ₄) ₂ , K(SE)(WO ₄) ₂ , Na(SE)(MoO ₄) ₂ , K(SE)(MoO ₄) ₂	—	Y ₂ SiWO ₈ , La ₂ SiWO ₈ , Gd ₂ GeWO ₈ , Gd ₂ TiWO ₈

Sie werden als monoklin deformierte Scheelit-Überstrukturen beschrieben, die möglicherweise ferroelektrisch sind. Beim Zirkon ist über derartige Nichtstöchiometrie bisher nichts bekannt geworden. Auffallend ist, dass beim Scheelit bisher keine 3⁺/5⁺-Verbindungen bekannt sind und beim Zirkon keine 1⁺/7⁺-Verbindungen. Eine eventuelle Mischkristallbildung zwischen Scheelit- und Zirkonverbindungen und auch Anhydrit ist bisher ebenfalls noch weitgehend unbekannt. Über eigene Untersuchungen wird im folgenden Abschnitt berichtet.

3. EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN

Von speziellem Interesse war zunächst die Bildung von Scheelit- und Zirkontypverbindungen unter Verwendung verschiedener Synthesemethoden, sowie Mischkristallbildung und Ionensubstitution bei derartigen Verbindungen. Zur Verfolgung des Reaktionsablaufs und zur Identifizierung der Reaktionsprodukte standen folgende Untersuchungsmethoden zur Verfügung: Röntgen-Pulvermethoden, Heizröntgen, Thermoanalyse (DTA und TG) und mikroskopische Methoden. Für die Festkörpersynthesen wurden die analysenreinen Ausgangsprodukte mit Zusatz von Azeton gemischt, zu Pillen gepresst und diese bei verschiedenen Temperaturen erhitzt.

3.1. Synthese von Scheelit und das System CaO-WO₃

Die Herstellung von Scheelit ist sehr einfach durchführbar, entweder durch Fällung aus wässriger Lösung oder durch Festkörperreaktion. Bei Zugabe von Na₂WO₄-Lösung zu einer Ca(NO₃)₂-Lösung fällt sofort ein sehr feinkristalliner Niederschlag von CaWO₄ aus, der entsprechend ein Röntgendiagramm mit stark verbreiterten und zum Teil diffusen Reflexen ergibt. Wie DTA- und Rönt-

gen-Untersuchungen zeigten, erfolgt die Rekristallisation dieser CaWO_4 -Präparate im Bereich von etwa $680\text{--}720^\circ\text{C}$. Auch bei Lösungsmischungen, die vom Verhältnis $\text{Ca}/\text{W} = 1/1$ abweichen, fällt immer nur CaWO_4 aus und nie die andere im System CaO-WO_3 noch existierende Verbindung Ca_3WO_6 . Diese kann nur durch Festkörperreaktion erhalten werden, wie weiter unten gezeigt wird.

Eine andere bisher noch nicht beschriebene Darstellung von CaWO_4 ist die durch Umkristallisation von Gips, ebenfalls in wässriger Lösung. Legt man ein Gips-Spaltplättchen in eine $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung, so erfolgt bereits nach wenigen Minuten von der Oberfläche ausgehend die Keimbildung und das Wachstum von Scheelitkriställchen, bis nach einigen Stunden das Gipsplättchen in ein polykristallines Aggregat aus CaWO_4 umgewandelt ist. Diese langsamere ablaufende Fällungsreaktion beruht auf der geringen Löslichkeit des Gipses in Wasser, wobei die freigesetzten Ca^{2+} -Ionen praktisch in situ durch die WO_4^{2-} -Ionen in der Lösung als Scheelit langsam auskristallisiert werden (s. Abb. 4).

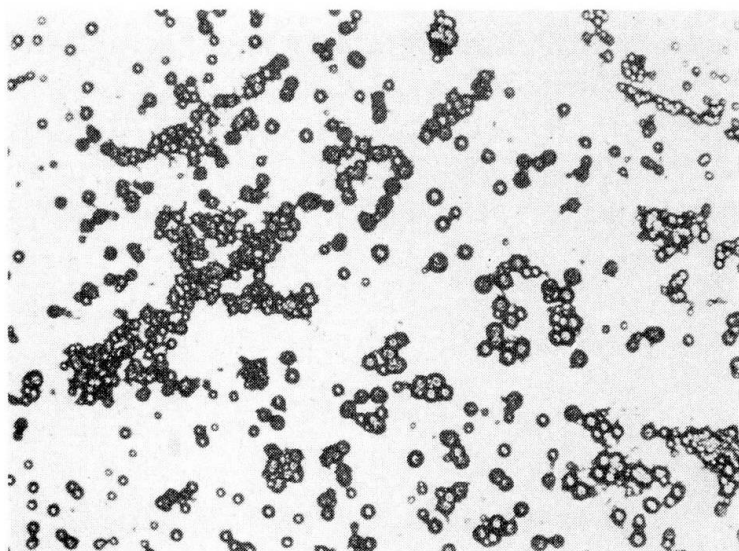
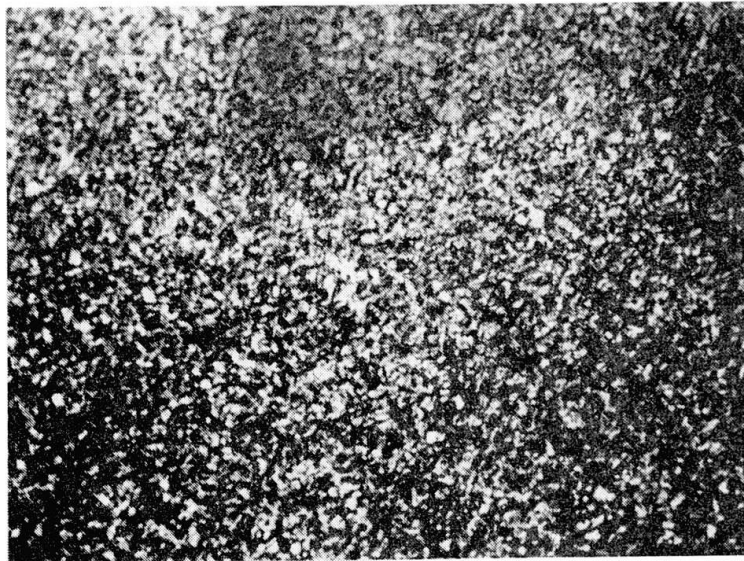


Fig. 4. Wachstum von CaWO_4 -Kristallen auf einem Gipsspaltplättchen ($180\times$).

Bei der Festkörpersynthese kann man mit thermisch zu CaO zersetzbaren Ca -Verbindungen wie CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eine vollständige Reaktion mit WO_3 zu Scheelit bei etwa $850\text{--}900^\circ\text{C}$ erreichen. Das dabei entstehende CaWO_4 ist gut kristallisiert und rekristallisiert nur mehr wenig bei Erhitzen auf 1200°C . Die Rekristallisation kompakter, polykristalliner Scheelitproben wird aber enorm beschleunigt bei nichtstöchiometrischer Zusammensetzung, zum Beispiel $\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,17}\text{WO}_4$ (s. Abb. 5), und bei Auftreten einer eutektischen Schmelzphase. Letzteres konnte bei weitgehend erfolglosen Versuchen zur partiellen Substitution von Ca^{2+} durch andere zweiwertige Kationen wie Mg , Zn , Ni , Co , Cu beobachtet werden. Lediglich Mn , Sr , Ba konnten in grösseren Mengen (bis zu 50 Atom-%) für Ca^{2+} in Scheelit substituiert werden. Die stark rekristallisierten Scheelitproben sind mechanisch äusserst schwach und zerrieseln vollkommen zu

a)



b)

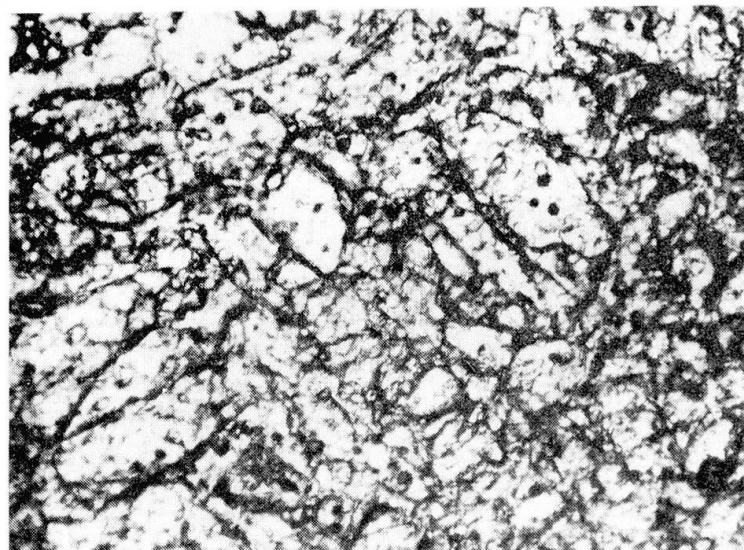


Fig. 5. Mikrostruktur von reinem CaWO_4 (a) und eines nichtstöchiometrischen Scheelitmischkristalls $\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,17}\text{WO}_4$ (b) nach Erhitzen auf 1250°C ($180\times$).

Kristalliten. Dies hängt wahrscheinlich auch mit der ausgeprägten Anisotropie der an und für sich schon hohen Wärmeausdehnung des Scheelits zusammen ($\alpha_a = 13,7$, $\alpha_c = 21,5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, $20\text{--}1020^\circ\text{C}$), die zu einer Lockerung und Mikrorissbildung im gröberkristallinen Verband führt [12]. Die Festkörpersynthese von Scheelit konnte auch durch Diffusionsbehandlung, d. h. Einbetten von Anhydrit-, Calcit- oder Fluorit-Kristallen in WO_3 -Pulver und Erhitzen auf $950\text{--}1000^\circ\text{C}$ durchgeführt werden. Dass der Scheelit thermodynamisch ein sehr stabiles Wolframat ist, zeigten unter anderem Versuche, bei denen Mischungen aus $1\text{MgWO}_4/1\text{CaCO}_3$, $1\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2/1\text{WO}_3$ auf 1000°C erhitzt wurden. In beiden Fällen entstand reiner Scheelit und MgO (s. Abb. 6).

Wie bereits erwähnt, existiert im System CaO-WO_3 ausser Scheelit noch ein zweites Wolframat mit der Zusammensetzung Ca_3WO_6 (s. Abb. 7). Diese nur synthetisch bekannte Verbindung kristallisiert mit einer Kryolith-ähnlichen

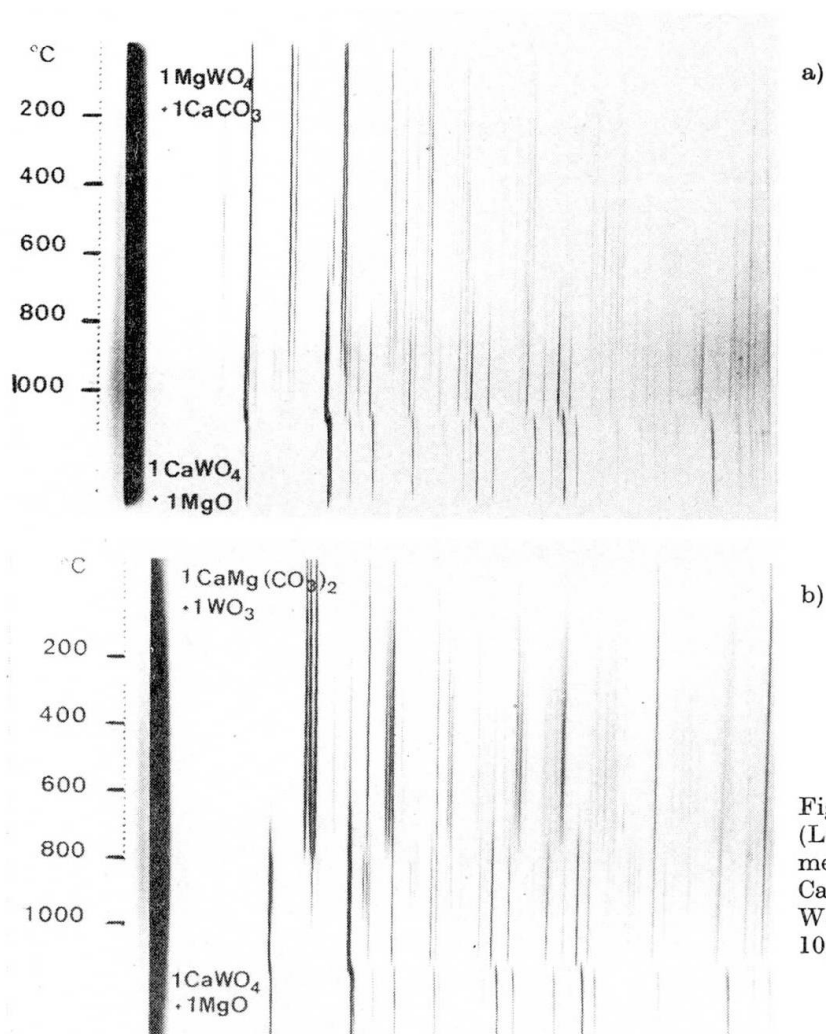


Fig. 6. Heizröntgenaufnahme (Lenné-Kamera) von stöchiometrischen Mischungen $\text{MgWO}_4/\text{CaCO}_3$ (a) und $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2/\text{WO}_3$ (b). Höchstemperatur 1050°C , Heizgeschwindigkeit 1°C/min in Luft.

Fig. 7. System $\text{CaO}-\text{WO}_3$.

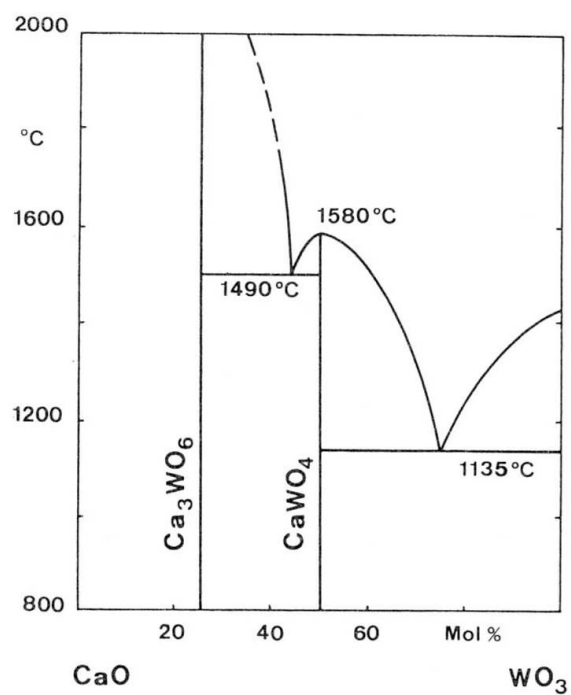
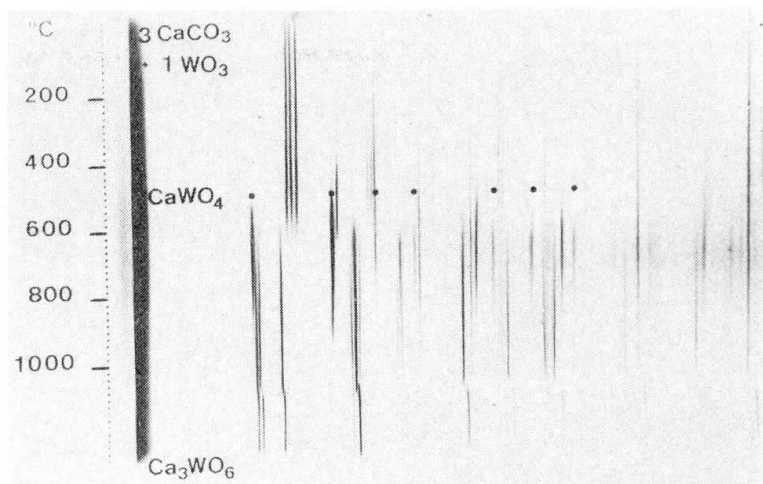


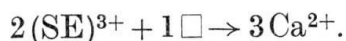
Fig. 8. Heizröntgenaufnahme einer Mischung $3\text{CaCO}_3/1\text{WO}_3$. Höchsttemperatur 1070°C , Heizgeschwindigkeit 1°C/min in Luft.



Struktur. Sie konnte nur durch Festkörperreaktion und nicht durch Fällung erhalten werden. Wie Heizröntgenuntersuchungen (s. Abb. 8) zeigten, bildet sich beim Erhitzen einer Mischung $3\text{CaCO}_3 + 1\text{WO}_3$ im Zersetzungsbereich des Calcits zunächst Scheelit. Gegen Ende der Calcitzersetzung ab ca. 700°C entsteht zunehmend Ca_3WO_6 , wobei der primär entstandene Scheelit mehr und mehr aufgebraucht wird. Auch dies ist ein Hinweis auf die Stabilität des Scheelits.

3.2. Ionensubstitution und Nichtstöchiometrie beim Scheelit

Die Scheelitstruktur ist bekanntlich sehr tolerant was die Grösse und die Wertigkeit der einzubauenden Ionen betrifft. Dies trifft vor allem für die grösseren A-Ionen zu (etwa von $0,85\text{ \AA}$ bis $1,40\text{ \AA}$), während die Grösse der tetraedrisch koordinierten B-Ionen um $0,40\text{ \AA}$ liegt. Mischkristallbildung wurde ausser in reinen Scheelitsystemen wie $\text{AWO}_4\text{-A}'\text{WO}_4$, $\text{AWO}_4\text{-AMoO}_4$, $\text{AGeO}_4\text{-A}'\text{GeO}_4$ etc. interessanterweise auch in den Systemen CaWO_4 (Scheelit)- CaCrO_4 (Zirkon), CaMoO_4 (Scheelit)- CaCrO_4 (Zirkon) gefunden. Dabei konnten bis zu 15 Mol-% der Zirkonphase eingebaut werden oder, anders ausgedrückt, 15 Atom-% Cr^{6+} für W^{6+} substituiert werden mit entsprechender Verkleinerung der Elementarzelle. Bei unterschiedlichem Chemismus, z. B. Wolframate-Germanate, wurde keine Mischkristallbildung beobachtet. Auch im System CaWO_4 (Scheelit)- MgWO_4 (Wolframit), wo zwar die Wertigkeiten der Ionen übereinstimmen, aber ganz unterschiedliche Koordinationsverhältnisse vorliegen, war röntgenographisch bis 1400°C keine Mischkristallbildung festzustellen. Wie erwähnt, hatte die bis auf Mn^{2+} erfolglose Substitution 2wertiger Kationen für Ca nur den Effekt der starken Rekristallisation und des Zerrieselns der grobkristallinen Proben (s. Abb. 9). Dagegen war die partielle Substitution von Ca^{2+} durch 3wertige Seltene Erden sehr erfolgreich nach dem Schema:



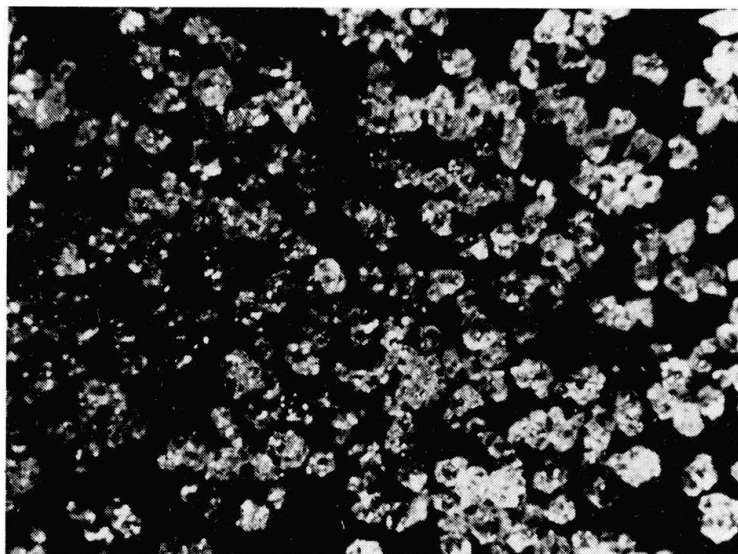


Fig. 9. Mg-dotierte Scheelitprobe, starke Rekristallisation und Zerfall nach Erhitzen auf 1350° C (65×).

In den dabei entstehenden nichtstöchiometrischen Scheeliten wären also unbesetzte Dodekaederzentren vorhanden. Im Prinzip könnte man diese Phasen als Mischkristalle auffassen zwischen Scheelit (CaWO_4) und den früher erwähnten Verbindungen $(\text{SE})_2(\text{WO}_4)_3$, die eine deformierte Scheelitüberstruktur aufweisen. Bei den hier untersuchten Scheelitphasen $\text{Ca}_x(\text{SE})_{2/3(1-x)}\text{WO}_4$ dürfte es sich aber um rein tetragonale Verbindungen handeln; in keinem Fall wurden Überstruktur-Reflexe oder Aufspaltungen beobachtet. Substitutionen, die zu reinen Phasen führten, waren in vielen Fällen bis zu einer Grenzzusammensetzung $\text{A}_{0,1}^{2+}(\text{SE})_{0,6}^{3+}\text{BO}_4$ möglich, wobei A = Ca, Sr, Ba, Pb; SE = ausser Seltenen Erden auch Y, Bi; B = W, Mo. Auch der Einbau 4wertiger Kationen anstelle von Ca^{2+} wird gegenwärtig untersucht. Grössenmässig kommen hier Ce^{4+} , Th^{4+} und eventuell noch Zr^{4+} und Hf^{4+} in Frage. Über die Resultate solcher Ionensubstitutionen, die ebenfalls zu nichtstöchiometrischen Scheeliten führen, wird an anderer Stelle berichtet werden.

3.3. Synthese, Ionensubstitution und Polymorphie bei Zirkontyp-Verbindungen

Im Zusammenhang mit Wärmeausdehnungsmessungen an Zirkon und Scheelit wurde eine ganze Reihe isotyper Verbindungen durch Festkörperreaktionen synthetisch hergestellt und untersucht. Dabei zeigte sich, dass Zirkontypverbindungen – mit Ausnahme des CaCrO_4 – eine wesentlich niedrigere Wärmeausdehnung besitzen und dass die Grösse und die Anisotropie der Wärmeausdehnung stark von der Wertigkeit der A- und B-Ionen abhängt [12]. Tabelle 5 bringt eine kurzgefasste Zusammenstellung dieser Resultate.

Die Vanadate wurden auf 900° C, YPO_4 bei 1100° C, die Germanate bei 1300° C und die Silikate bei 1500° C erhitzt und röntgenographisch auf Vollständigkeit des Reaktionsablaufs untersucht. Beim ThGeO_4 konnte die Tieftempe-

Tabelle 5. Lineare Wärmeausdehnung von Zirkon (Z)- und Scheelit (S)-Typverbindungen

Verbindung	Kationen- Wertig- keit	Gitter- konstanten (Å)	Lineare Wärmeausdehnung ($\times 10^6/^{\circ}\text{C}$), 20–1020° C
CaCrO ₄ (Z)	2 ⁺ , 6 ⁺	a = 7,2327 c = 6,2806	$\alpha_a = 8,4 \pm 0,9$ $\alpha_c = 18,2 \pm 1,3$ (20–820° C)
YPO ₄ (Z)	3 ⁺ , 5 ⁺	a = 6,8839 c = 5,9998	$\alpha_a = 5,4 \pm 0,4$ $\alpha_c = 6,0 \pm 0,5$
YVO ₄ (Z)	3 ⁺ , 5 ⁺	a = 7,1202 c = 6,2940	$\alpha_a = 4,0 \pm 0,4$ $\alpha_c = 10,5 \pm 0,8$
SrThV ₂ O ₈ (Z)	2 ⁺ , 3 ⁺ , 5 ⁺	a = 7,3912 c = 6,5406	$\alpha_a = 3,9 \pm 0,3$ $\alpha_c = 10,7 \pm 0,8$
ZrSiO ₄ (Z)	4 ⁺ , 4 ⁺	a = 6,6081 c = 5,9867	$\alpha_a = 3,4 \pm 0,3$ $\alpha_c = 5,6 \pm 0,4$
HfSiO ₄ (Z)	4 ⁺ , 4 ⁺	a = 6,5774 c = 5,9662	$\alpha_a = 3,1 \pm 0,3$ $\alpha_c = 5,1 \pm 0,3$
ThGeO ₄ (Z)	4 ⁺ , 4 ⁺	a = 7,2301 c = 6,5349	$\alpha_a = 2,3 \pm 0,2$ $\alpha_c = 5,0 \pm 0,4$
TaBO ₄ (Z)	5 ⁺ , 3 ⁺	a = 6,2165 c = 5,4828	$\alpha_a = 3,6 \pm 0,3$ $\alpha_c = 4,7 \pm 0,3$ (20–850° C)
NaIO ₄ (S)	1 ⁺ , 7 ⁺	a = 5,3354 c = 11,9454	$\alpha_a = 34,2 \pm 3,0$ $\alpha_c = 59,6 \pm 5,0$ (20–180° C)
CaWO ₄ (S)	2 ⁺ , 6 ⁺	a = 5,2430 c = 11,3783	$\alpha_a = 13,7 \pm 0,6$ $\alpha_c = 21,5 \pm 0,9$
BaWO ₄ (S)	2 ⁺ , 6 ⁺	a = 5,6092 c = 12,7184	$\alpha_a = 6,8 \pm 0,5$ $\alpha_c = 27,7 \pm 0,9$ (20–850° C)
PbWO ₄ (S)	2 ⁺ , 6 ⁺	a = 5,4618 c = 12,0486	$\alpha_a = 11,5 \pm 0,8$ $\alpha_c = 29,2 \pm 1,5$ (20–850° C)
ZrGeO ₄ (S)	4 ⁺ , 4 ⁺	a = 4,8754 c = 10,5585	$\alpha_a = 5,1 \pm 0,4$ $\alpha_c = 8,8 \pm 0,6$
HfGeO ₄ (S)	4 ⁺ , 4 ⁺	a = 4,8546 c = 10,4945	$\alpha_a = 4,6 \pm 0,4$ $\alpha_c = 7,5 \pm 0,6$
CeGeO ₄ (S)	4 ⁺ , 4 ⁺	a = 5,0396 c = 11,1551	$\alpha_a = 4,8 \pm 0,4$ $\alpha_c = 10,4 \pm 0,8$
ThGeO ₄ (S)	4 ⁺ , 4 ⁺	a = 5,1397 c = 11,5406	$\alpha_a = 3,4 \pm 0,3$ $\alpha_c = 7,5 \pm 0,5$

raturform mit Scheelitstruktur durch langzeitiges Erhitzen (50 h) der stöchiometrischen ThO₂-GeO₂-Mischung bei 1050° C erhalten werden. Diese wandelt sich oberhalb von 1100° C irreversibel in die Zirkonstruktur um. Am schwierigsten war die Zirkonverbindung TaBO₄ herzustellen. Erst nach Zusatz von 0,2 Mol Li₂CO₃ als Mineralisator zur stöchiometrischen Mischung 1Ta₂O₅ + 1B₂O₃ und anschliessendem Erhitzen unterhalb 900° C war die Synthese erfolgreich. Bei Temperaturen über 900° C zerfällt TaBO₄, wahrscheinlich infolge Bevorzugung der 3er-Koordination durch das Bor. Im Falle der Zirkonverbindung CaCrO₄ wurde der Ablauf der Festkörperreaktion mit thermoanalytischen Methoden und Heizröntgen verfolgt. Ausgehend von stöchiometrischen Mischungen 1CaCO₃/0,5Cr₂O₃ und 1Ca(OH)₂/0,5Cr₂O₃, konnte gezeigt werden, dass Cr³⁺ durch das bei der Zersetzung entstehende CaO quantitativ zum Cr⁶⁺ oxidiert wird unter gleichzeitiger Bildung von CaCrO₄. Abbildung 10 zeigt die ent-

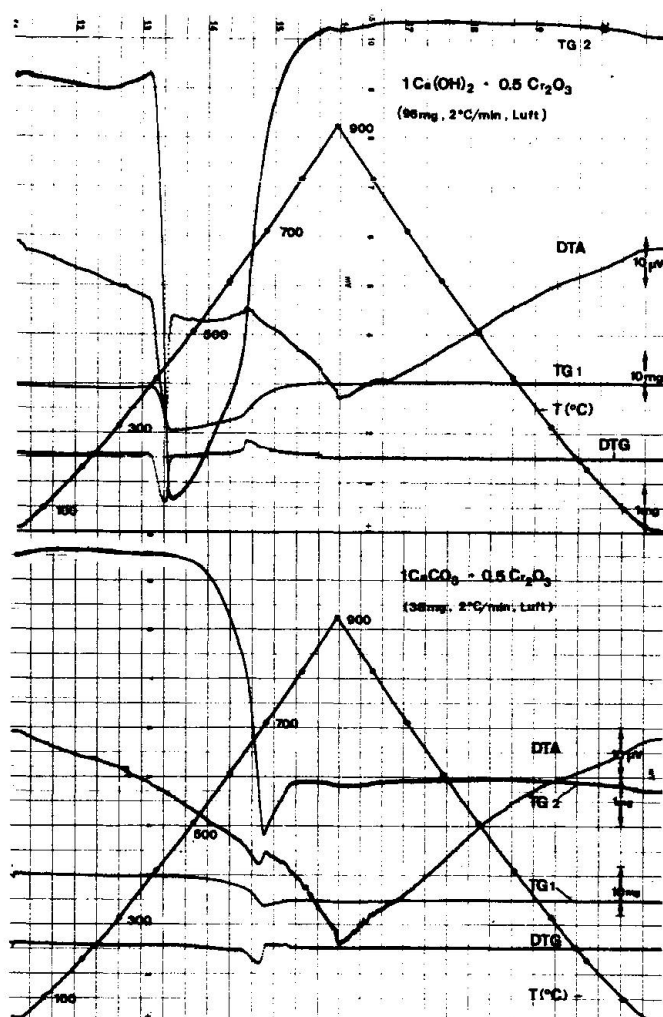


Fig. 10. DTA/TG-Diagramme der CaCrO_4 -Synthese durch Festkörperreaktion unter Verwendung von Cr_2O_3 .

sprechenden TG/DTA-Diagramme. Während die Zersetzung der Ca-Verbindung und die Aufoxidation des Chroms im Falle des Hydroxids klar getrennt sind, überlappen sich diese beiden Reaktionen in der Mischung mit CaCO_3 . CaCrO_4 ist übrigens wasserlöslich und kann daher nicht wie Scheelit durch Fällung hergestellt werden. Beim Eindampfen entsprechender Lösungen und Trocknen bei 250°C entsteht es sofort mit Zirkonstruktur.

Für Untersuchungen über Mischkristallbildung wurden zunächst die Systeme CaCrO_4 - CaWO_4 , CaCrO_4 - CaMoO_4 und CaCrO_4 - CaSO_4 ausgewählt. Im Falle der Systeme Zirkon-Scheelit zeigte sich, dass bis zu ca. 20 Mol-% CaWO_4 bzw. CaMoO_4 in das CaCrO_4 eingebaut werden unter entsprechender Vergrößerung der Gitterkonstanten. Dagegen wird CaSO_4 nicht in die Zirkonstruktur aufgenommen, umgekehrt aber bis zu ca. 30 Mol-% CaCrO_4 in die Struktur des Anhydrits. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass bei der ersten gesicherten Fundstelle von Chromatit in Jordanien dieser zusammen mit Gips als Kristallrasen auf Kluftflächen in Kalken und Mergeln vorkommt. Dies lässt auf eine Entstehung aus aszendenden, chromhaltigen Lösungen schließen [13].

Strukturell bestehen enge Beziehungen zwischen Gips und Anhydrit und somit auch zum CaCrO_4 . Nichtstöchiometrische Phasen wie im Falle des Scheelits konnten beim Zirkon nicht hergestellt werden, was mit der wesentlich geringeren Toleranz der Zirkonstruktur gegenüber Ionensubstitution im Einklang steht.

Was die Polymorphie Zirkon $\rightarrow$ Scheelit betrifft, so wurden experimentelle Untersuchungen am CaCrO_4 (Chromatit) durchgeführt. Diese Zirkonverbindung wurde deshalb ausgewählt, weil sie eine Tendenz zur Mischkristallbildung mit Scheelitverbindungen zeigt. Für die Hochdruckversuche wurden zunächst reines CaCrO_4 und der Zirkon-Mischkristall $\text{CaCr}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_4$ bei 5 kbar hydrostatischem Druck zwei Stunden auf 450°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Entlastung zeigten die Röntgenaufnahmen keine Veränderung der Zirkonstruktur. Da für die Umwandlung Zirkon $\rightarrow$ Scheelit beim ZrSiO_4 bedeutend höhere Drucke (120 kbar) und Temperaturen (900°C) erforderlich sind, wurde in einer weiteren Versuchsreihe CaCrO_4 bei Drucken von 35 kbar während 6 Stunden auf 800°C erhitzt¹⁾. Um eine bereits bei niedrigeren Drucken beginnende Dissoziation $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ zu verhindern, wurde ein $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Puffer zugegeben. Die Proben wurden unter Druck auf Raumtemperatur abgekühlt und röntgenographisch untersucht. Dabei zeigte sich keine Veränderung der CaCrO_4 -Probe, die nach wie vor die Zirkonstruktur aufwies.

4. ZUSAMMENFASSUNG

Nach einer eingehenden Diskussion der strukturellen Beziehungen zwischen Zirkon, Scheelit und Anhydrit werden eigene Versuche zur Synthese von Scheelit- und Zirkontypverbindungen beschrieben. In diesem Zusammenhang wurden auch die Mischkristallbildung und Nichtstöchiometrie speziell bei Scheelit-typverbindungen untersucht. Am Beispiel von $2+/6+$ -Verbindungen wird gezeigt, dass bei Ähnlichkeit des Chemismus begrenzte Mischkristallbildung möglich ist zwischen Zirkon (CaCrO_4) und Scheelit (CaWO_4 , CaMoO_4), sowie zwischen Scheelit und Zirkon und auch zwischen Anhydrit (CaSO_4) und Zirkon (CaCrO_4). Allgemein war festzustellen, dass die Scheelitstruktur gegenüber Ionensubstitution wesentlich toleranter ist als die Zirkonstruktur. Dies äussert sich auch in der weitgehend möglichen Nichtstöchiometrie bei Scheelitphasen. Vor allem war hier die partielle Substitution von 3wertigen SE-Ionen in weiten Grenzen möglich nach dem Schema: $2(\text{SE})^{3+} + \square \rightarrow 3\text{Ca}^{2+}$. Bei den Untersuchungen zur Synthese des Scheelits zeigte sich, dass dieser ausser durch Festkörperreaktion auch direkt durch Fällung aus wässriger Lösung oder durch

¹⁾ Herrn Prof. Dr. W. Schreyer, Ruhr-Universität Bochum, Institut für Mineralogie, sei an dieser Stelle für die Durchführung der Hochdruckversuche bestens gedankt.

Umkristallisation von Gips zu Scheelit in wässriger Na_2WO_4 -Lösung gewonnen werden kann. Interessant ist, dass bei den Fällungsreaktionen nur Scheelit entsteht, unabhängig vom Mischungsverhältnis der Ausgangslösungen. Die zweite im System CaO-WO_3 bekannte Verbindung Ca_3WO_6 konnte nur durch Festkörperreaktion hergestellt werden. Auch hier entsteht primär Scheelit, der dann bei höherer Temperatur mit dem überschüssigen CaO weiterreagiert. Im Vergleich zum MgWO_4 (Wolframitstruktur) ist der Scheelit die stabilere Verbindung. In Mischungen aus Dolomit und WO_3 oder Calcit und MgWO_4 bildete sich nach Erhitzen auf 1000°C Scheelit und MgO . Was die Polymorphie Zirkon $\xrightarrow{\text{p,T}}$ Scheelit betrifft, so waren diesbezügliche Hochdruckversuche (bis 35 kbar, 800°C) beim CaCrO_4 bisher erfolglos.

Frau H. Hertig (Institut für Kristallographie und Petrographie ETHZ) und Herrn P. Möckli möchte ich für ihre Mitarbeit bei den verschiedenen experimentellen Untersuchungen bestens danken, sowie auch Herrn Dr. H. G. Wiedemann (Mettler Instrumente AG, Greifensee, Schweiz) für die Durchführung der Heizröntgenaufnahmen.

Literatur

1. I. R. KRSTANOVIC: *Acta Cryst.* **11**, 896 (1958).
2. K. ROBINSON, F. V. GIBBS and P. H. RIBBE: *Amer. Mineral.* **56**, 782 (1971).
3. A. ZALKIN and D. H. TEMPLETON: *J. Chem. Phys.* **40**, 501 (1964).
4. M. I. KAY, B. C. FRAZER and I. ALMODOVAR: *J. Chem. Phys.* **40**, 504 (1964).
5. A. BRIL, W. L. WANMAKER and J. BROOS: *J. Chem. Phys.* **43**, 311 (1965).
6. G. BLASSE: *J. inorg. nucl. Chem.* **30**, 2091 (1968).
7. O. DEUTSCHBEIN, G. GRIMOUILLE, C. PAUTRAT et G. PETIT-LE-DU: *Rev. Phys. Appl.* **1**, 138 (1966).
8. H. J. BORCHARDT and P. E. BIERSTED: *Appl. Phys. Letters* **8**, 51 (1966).
9. O. MÜLLER and R. ROY: *The major ternary structural families*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1974.
10. F. C. HAWTHORNE and R. B. FERGUSON: *Canadian Mineralogist* **13**, 289 (1975).
11. M. NICOL and J. F. DURANA: *J. Chem. Phys.* **54**, 1436 (1971).
12. G. BAYER: *J. Less-Common Metals* **26**, 255 (1972).
13. F.-J. ECKHARDT und W. HEIMBACH: *Naturwissenschaften* **50**, 612 (1963).

Manuskript eingegangen am 18. April 1978.