

BEITRAG ZUR FRAGE DER URANYLCARBONATBILDUNG UNTER NORMALEN BEDINGUNGEN*

Z. ÚRBANEC und J. ČEJKA

*Institut für Kernforschung, 250 68 Prag-Řež
und Nationalmuseum — Naturwissenschaftliches Museum, 115 79 Prag*

Eingegangen am 17. Dezember 1973

Mit Hilfe der chemischen, thermischen und röntgenometrischen Phasenanalyse sowie der Infrarotspektroskopie wurde die durch Sättigen der wäßrigen Suspension von $\alpha\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Kohlendioxid hergestellte Phase mit der Zusammensetzung $\text{UO}_3 \cdot 0,80\text{CO}_2 \cdot 1,06\text{H}_2\text{O}$ bei Normaltemperatur und -druck hergestellt; sie wurde als Zwischenprodukt der Synthese des Uranylcarbonats, $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ isoliert. $\alpha\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde durch Oxydation der wäßrigen Suspension von $\text{UO}_2,86 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ mit Luftsauerstoff gewonnen. Es wird der Vergleich mit den Phasen der Allgemeinzusammensetzung $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{1-x}(\text{OH})_{2x}]_y \cdot \text{H}_2\text{O}$, bzw. $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{1-x} \cdot (\text{OH})_{2x}]_y$ durchgeführt, die bei Normaltemperatur, bzw. unter Hydrothermalbedingungen und mit sekundären Uranmineralen, dem Rutherfordin und Sharpit, hergestellt wurden, wobei auch deren Infrarotspektren angeführt werden. Es werden die Produkte der langdauernden Hydrolyse der beschriebenen Phase unter Laboratoriumsbedingungen und bei erhöhter Temperatur diskutiert.

In der ersten Mitteilung¹ wurden von uns die Herstellung und Eigenschaften der im System $\text{UO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei Normaltemperatur und -druck isolierten Phasen unter hydrothermalen Bedingungen kurz beschrieben. Beschrieben wurden die Phasen A $\alpha\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, B $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{1-x} \cdot (\text{OH})_{2x}]_y \cdot \text{H}_2\text{O}$, C $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ und HT- $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{1-x}(\text{OH})_{2x}]_y$, die mit Bezug auf das System der sekundären Uranminerale, Schoepit-Sharpit-Rutherfordin, diskutiert wurden.

Mit der Herstellung des Uranylcarbonats, bzw. der Phasen im System $\text{UO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei Normaltemperatur und -druck durch Einführung von Kohlendioxid in die wäßrigen Suspensionen verschiedener Modifikationen von Uranoxiden, ggf. ihrer Hydrate, beschäftigten sich eine Reihe von Autoren¹⁻¹¹. Die Geschwindigkeit der Uranylcarbonatbildung unter Laboratoriumsbedingungen wird von den Eigenschaften des UO_3 , bzw. $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^{4,6,10,11} beeinflusst. Nicht immer wurde Uranylcarbonat mit der Zusammensetzung $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ gewonnen, wo $x = 0$, und meist bewegt sich sein Wert⁹ um 0,2. In einer Reihe von Fällen^{6,8} wurden die Phasen mit der Allgemeinzusammensetzung $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{1-x}(\text{OH})_{2x}]_y \cdot \text{H}_2\text{O}$ isoliert. Die Isolierung wurde zumeist durch chemische, fallweise durch röntgenometrische und thermische Analyse durchgeführt. Durch Erweiterung dieser Methoden um die Infrarotspektroskopie wurde in unserer Arbeit ein Beitrag zur besseren Unterscheidung und Kenntnis der hergestellten Phasen geleistet. Der Mechanismus des Entstehens des Uranylcarbonats, bzw. der Uranylhydroxocarbonate und ihrer Hydrate, die als feste Lösungen im System $\text{UO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ verstanden werden können¹, wurde bisher nicht eingehend erklärt. Der tiefstgreifende Versuch seiner Erklärung beruht auf dem Prinzip der

* II. Mitteilung in der Reihe Chemie der Uranylcarbonate; I. Mitteilung: diese Zeitschrift 38, 2327 (1973).

„core-links“-Theorie⁵. Neben verschiedenen, auf thermischem Weg hergestellten Uran(VI)-oxidmodifikationen wurde von uns das α - $\text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ herangezogen, das durch Oxydation der wäßrigen Suspension von $\text{UO}_{2,86} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ hergestellt wurde; dieses wurde mit Hilfe photometrischer Uranylнитratreduktion in Gegenwart von Äthanol mittels Luftsauerstoffs bei Normaltemperatur⁵ gewonnen. Die Reproduktionen der Herstellung des hydratisierten „Uran(IV)-oxocarbonats“, $\text{UOCO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, und des aus ihm mittels Luftoxydation entstehenden $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, die unvollständig von Sahoo und Patnaik^{12,13} beschrieben wurde, gaben, ähnlich wie die Reproduktion der $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Synthese⁴, bisher keine derartigen Ergebnisse, daß ein Vergleich mit den von uns hergestellten Phasen durchgeführt werden konnte.

Die vorliegende Arbeit ist als Teil der systematischen Untersuchung des Systems UO_3 - CO_2 - H_2O anzusehen, deren Ziel nicht nur in der Erläuterung des Chemismus der im angeführten System verlaufenden Prozesse, sondern gleichzeitig auch in einem Beitrag zur tieferen Kenntnis der Prozesse der Hydratations-Oxydationsverwitterung der primären Uranminerale und Erklärung der Bedingungen des Entstehens sowie der Struktur von natürlichen Uranylcarbonaten und weiteren sekundären Uranminerale besteht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Chemikalien

Beim $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ handelte es sich um ein reines Präparat, die übrigen Chemikalien waren analysenreine Präparate (Lachema, Brno).

Die Herstellung und Zusammensetzung der einzelnen Phasen sind in Tabelle I angeführt. Die Herstellung des amorphen UO_3 , bzw. des violetten $\text{UO}_{2,86} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ -Hydrats wurden früher¹

TABELLE I

Herstellung und Zusammensetzung der Phase B

Nummer der Probe	Herstellungsbedingungen	Molverhältnis		
		UO_3	CO_2	H_2O
1 ^a	$\text{UO}_{2,86} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Oxydation}^5 \text{ der wäßrigen Suspension mit Luftsauerstoff}} \text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$			
	$\text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (8 Stunden) getrocknet bei Normaltemperatur	1	0,80	1,06
2 ^b	UO_3 (amorph) + $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (8,5 Stunden über der Fritte) getrocknet bei 120°C 2 Std.	1	0,66	0,81

^a Entspricht der Phase B (siehe¹), ^b im wesentlichen ähnliche Bedingungen wie bei der Herstellung der Probe Nr. 1 gewählt.

beschrieben. Die Hydrolyse der Probe Nr. 1 wurde bei normaler und erhöhter Temperatur (100°C) durchgeführt.

Die analytischen Methoden und Arbeitstechnik wurden bereits früher¹ angeführt. Die Gewichtsabnahme der Probe Nr. 1 bei verschiedenen Temperaturen wurde nach vierstündigem Erhitzen ermittelt. Außerdem wurden die Produkte der thermischen Zersetzung bei Temperaturen von 300, 370, 520, 550 und 580°C mittels des DTA-Apparates (Netzsch, Pt-Schale, Erhitzungsgeschwindigkeit 10°C/min) isoliert. Zur Messung der Infrarotspektren diente die KBr-Methode (Perkin-Elmer 225), wobei die Messungen der Nujol-Suspension mittels des Zeiss-Apparates UR 10 durchgeführt wurden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im System $\text{UO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ entstehen bei Normaltemperatur und -druck im Kohlendioxidüberschuß Phasen mit der Allgemeinzusammensetzung $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{1-x} \cdot (\text{OH})_{2x}] \cdot y \text{H}_2\text{O}$, wo $x \geq 0$, die wir als Phase B bezeichneten. Hierbei ist die Frage der Koordination des OH^- , bzw. CO_3^{2-} in der Äquatorialebene des Uranyls in den schichtartigen Verbindungen vom Typ $\text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, bzw. von Uranaten und weiteren dauernd offen und erst durch die neuesten Arbeiten werden die bisherigen Vorstellungen¹⁴⁻¹⁷ präzisiert. Es kann sogar die Gegenwart von H_3O^+ -Ionen im Zwischenschichtraum des Kristalls nicht ausgeschlossen werden¹⁸. Die Gewinnung der Phasen, in denen sich x und y in der angeführten Formel dem Nullwert nähern, wird im wesentlichen von den Eigenschaften der verwendeten Modifikationen des Uran(VI)-oxids und seiner Hydrate^{3,4,6,8,10,11} beeinflusst. Die im System $\text{UO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ entstehenden Phasen im verschiedenen Molverhältnis¹ können in den meisten Fällen als feste Lösungen in der Reihe $\text{UO}_2\text{CO}_3\text{-UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit einer den angeführten Grenzverbindungen nahen Struktur angesehen werden. Perez-Bustamante und Mitarbeiter⁶ gewannen bei Verwendung von $\text{UO}_3 \cdot 0,6 \text{H}_2\text{O}$, das durch Calcinieren von $\text{UO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei 450°C während 21 Stunden und Sättigen seiner wäßrigen Suspension mit Kohlendioxids gewonnen wurde, ein Phasengemisch vom Typ $\text{UO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (gesättigt 20 Stunden, getrocknet bei 120°C), bzw. eine feste Lösung mit der Zusammensetzung auf Grund der Umrechnung $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ (77%) und $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (23%) (gesättigt 30 Stunden, getrocknet bei Normaltemperatur). Diese feste Lösung zeigt in Übereinstimmung mit unserer Feststellung eine dem Uranylcarbonat vom Rutherfordintyp⁶ nahe Struktur. Beim angeführten Phasengemisch⁶ vom Typ $\text{UO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (bewertet auf Grund des Röntgenogramms) kann es sich in Wirklichkeit um Gemische zweier oder mehrerer fester Lösungen handeln, deren Separation und nähere Bestimmung allerdings sehr schwierig ist.

Die Phasenzusammensetzung ist auch von der Temperatur des Trocknens abhängig. Beim Trocknen von ungefähr 70°C entspricht die Zusammensetzung der Allgemein-formel $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{1-x}(\text{OH})_{2x}] \cdot y \text{H}_2\text{O}$, bzw. $[\text{UO}_2(\text{OH})_{2-2x}(\text{CO}_3)_x] \cdot y \text{H}_2\text{O}$. Beim Trocknen auf 70 bis 120°C erfolgt teilweise Dehydratation und die entstehenden

Phasen enthalten weniger oder kein Molekularwasser. Die Zusammensetzung der so hergestellten Phasen näherte sich der Zusammensetzung der unter Hydrothermalbedingungen hergestellten Phasen.

Zur Herstellung der Phase B wurden von uns $\alpha\text{-UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, das durch Oxydation der wäßrigen Suspension von $\text{UO}_{2,86} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ mittels Luftsauerstoffs gewonnen wurde, und zu Vergleichszwecken amorphes UO_3 herangezogen, wobei wir Phasen

TABELLE II

Netzebenenabstände der untersuchten Phasen und Mineralien im System $\text{UO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Probe Nr. 1	Probe Nr. 2	Phase ¹ C	Rutherfordin ³⁶	Sharpsit ³⁶	Phase ¹ HT	Phase ⁶ VIII
<i>d</i> <i>I</i> _{rel}	<i>d</i> <i>I</i> _{rel}	<i>d</i> <i>I</i> _{rel}	<i>d</i> <i>I</i> _{rel}	<i>d</i> <i>I</i> _{rel}	<i>d</i> <i>I</i> _{rel}	<i>d</i> <i>I</i> _{rel}
7,20	1	7,67 8		11,0 sch 7,85 sch 6,34 ssch		
	5,52 5	6,30 3				
	5,20 8		5,11 ss	5,34 sch		
4,94	1	4,95 6				
	4,89 1	4,91 10				
4,60	7	4,64 8	4,61 sst	4,49 st	4,61 10	4,48 10
4,28	10	4,33 8	4,22 1	4,30 sch	4,28 7	4,17 10
3,86	6	3,90 8	3,91 st	3,93 msch	3,88 5	3,80 9
		3,72 1				
		3,61		3,67 ssch		
		3,45 10		3,34 ssch		
		3,32 1				
		3,28 2				
3,20	9	3,22 8	3,22 sst	3,18 sch	3,20 5	3,15 9
		2,92 2	2,96 1	2,99 msch		
		2,88 5	2,85 4			
		2,73 1		2,74 sssch		
2,61	4	2,65 5	2,62 9	2,64 m 2,59 sch	2,62 sch	2,63 5 2,60 5
		2,53 2				2,54 2
2,50	2	2,51 5	2,49 1	2,50 ssch		2,49 2 2,47 2
2,42	1	2,44 2	2,42 1	2,42 sch	2,447 msch	2,42 2 2,39 4
		2,324 1	2,34 4		2,335 ssch	
		2,318 1				
		2,306 1				
2,29	1	2,294 1		2,298 sch		2,289 8 2,27 4
		2,209 5	2,21 1		2,237 ssch	
2,13	3			2,147 m	2,153 sch	2,129 3 2,11 6

TABELLE II
(Fortsetzung)

Probe Nr. 1		Probe Nr. 2		Phase ¹ C		Rutherfordin ³⁶	Sharpit ³⁶	Phase ¹ HT		Phase ⁶ VIII	
<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>
2,04	5	2,067	8			2,025 mst	2,071 sch	2,052	5	2,02	9
		1,991	5	2,01	3		1,990 ssch	1,951	2		
		1,944	1			1,948 ssch					
1,898	2	1,920	3	1,93	5	1,922 sch	1,899 sch	1,917	3	1,92	2
1,86	1	1,878	2	1,84	1	1,872 ssch		1,866	3	1,89	4
		1,821	1							1,84	3
		1,788	2								
		1,743	3								
		1,719	2			1,728 sch		1,731	3	1,73	3
						1,694 ssch		1,715	3		
						1,660 ssch		1,680	2		
						1,606 ssch		1,657	2		
						1,589 ssch		1,648	2		
								1,604	1		
								1,583	1	1,58	2
								1,571	1	1,55	1

Intensitätsgrad der Banden: Erläuterung der Abkürzungen am Schluß der Mitteilung.

TABELLE III
Gitterparameter der Phasen vom Rutherfordintyp

Probe	<i>a</i> ₀	<i>b</i> ₀	<i>c</i> ₀ , Å
Probe Nr. 1	4,771(10)	9,105(31)	4,217(13)
Probe Nr. 7 ^a	4,827(6)	9,178(16)	4,284(7)
Probe Nr. 8 ^a	4,829(5)	9,172(9)	4,273(7)
Probe Nr. 10 ^a	4,834(6)	9,179(11)	4,266(8)
Perez-Bustamante ⁶	4,823(9)	9,142(18)	4,252(11)
Staritzky ¹⁹	4,85	9,22	4,296
Hoekstra ²⁰	4,85(1)	9,22(2)	4,30(1)
Rutherfordin ^{21,23}	4,845(10)	9,205(8)	4,296(6)
PuO ₂ CO ₃ ²²	4,80(1)	9,26(2)	4,25(1)

^a Siehe¹.

mit der Zusammensetzung $\text{UO}_3 \cdot 0,80 \text{CO}_2 \cdot 1,06 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{UO}_3 \cdot 0,66 \text{CO}_2 \cdot 0,81 \text{H}_2\text{O}$ (Tab. I) isolierten. Beide diese Phasen können also als Zwischenprodukte der Herstellung des Uranylcarbonats, $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, angesehen werden. Die gewonnenen Proben wurden von uns einerseits mit den Ergebnissen von Bachelet und Mitarbeitern³, bei deren Arbeit es wahrscheinlich um ein Gemisch des Uranylcarbonats und des hydratisierten Uranylhydroxids³ ohne nähere Beschreibung der Zusammensetzung ging, andererseits mit den Phasen⁶ von der Zusammensetzung $\text{UO}_3 \cdot 0,72-0,75 \text{CO}_2 \cdot 0,46-0,54 \text{H}_2\text{O}$ verglichen.

Auf Grund der röntgenometrischen Analyse (Tab. II) ist die Probe Nr. 1 strukturell identisch mit dem Uranylcarbonat vom Rutherfordintyp, es zeigen sich lediglich Andeutungen der Gegenwart einer weiteren Phase¹ (Phase C?). Bei der Probe Nr. 2 handelt es sich nur um eine Andeutung des Entstehens eines Phasengemisches vom Rutherfordintyp, $\alpha\text{-UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und weiterer, vorläufig nicht näher bestimmten, im Verlauf der Uranylcarbonatherstellung festgestellten Phase. Die von Perez-Bustamante und Mitarbeiter⁶ hergestellte Phasen sind trotz dem hohen Wassergehalt vom Gesichtspunkt des Uranuntergitters gleichfalls strukturell identisch mit dem Uranylcarbonat vom Rutherfordintyp. Durch den Vergleich der Gitterparameter (Tab. III) der Probe Nr. 1, der von uns hergestellten Proben aus der vorhergegangenen Mitteilung¹ (Proben Nr. 7, 8, 9), der von Perez-Bustamante und Mitarbeitern⁶ hergestellten Phasen, der Hydrothermalphasen^{19,20}, des natürlichen Rutherfordins²¹ und des PuO_2CO_3 ²² wird bestätigt, daß sämtliche angeführten Phasen isostrukturell sind.

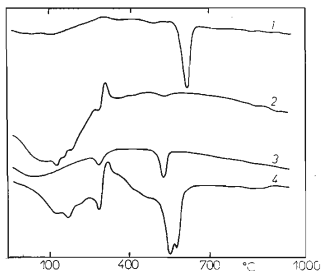


ABB. 1

DTA-Kurven der untersuchten Phasen

(DTA Netzsch), Empfindlichkeit 0,25, Erhitzungsgeschwindigkeit 10°C/min. 1 Probe Nr. 7 (siehe¹), Einwaage 0,100 g, 2 Probe Nr. 6 = Phase C (siehe¹), Einwaage 0,0053 g + 0,0032 g Al_2O_3 , sandwich packing, Empfindlichkeit 0,05, 3 Probe Nr. 2, Einwaage 0,100 g, 4 Probe Nr. 1, Einwaage 0,35 g.

TABELLE IV

Zusammensetzung der bei der thermischen Zersetzung entstandenen Produkte der Probe Nr. 1

Nummer der Probe	Zersetzungs- temperatur, °C ^a	Molverhältnisse		
		UO ₃	CO ₂	H ₂ O
1 ^b		1	0,80	1,06
3	300	1	0,85	0,60
4	370	1	0,75	0,68
5	520	1	0,51	0,27 ^c
6	550	1	0,31	0,29 ^c
7	580	1	0,15	0,36 ^c

^a Die Proben wurden bei DTA isoliert, Erhitzungsgeschwindigkeit 10°C/min; ^b ursprüngliche Probe; ^c wahrscheinlich absorbiertes Wasser.

Interessanterweise enthält Plutonylcarbonat, ähnlich wie Uranylcarbonat, 0–0,5 H₂O auf 1 mol PuO₂CO₃ (siehe²²), wodurch gleichfalls kein ausgeprägter Einfluß auf die Debye-Scherrer-Aufnahme erfolgt. Die Frage ist jedoch, in welchem Ausmaß es sich hier um das Uranylcarbonathydrat oder um eine feste Lösung im System UO₂CO₃–UO₂(OH)₂ · H₂O handelt. Der Unterschied in den Gitterparametern der Probe Nr. 1 im Vergleich mit den übrigen angeführten Phasen (Tab. III) deutet darauf hin, daß auch bei der Aufrechterhaltung der Untergitterstruktur des Urans markante Änderungen in der Anordnung der Liganden in der Äquatorialebene des UO₂²⁺ erfolgen. Beim Uranylcarbonat vom Rutherfordintyp wird die Anordnung in Form einer hexagonalen Bipyramide mit 6 Sauerstoffatomen in der Äquatorialebene des UO₂²⁺ vorausgesetzt, wobei zwei Carbonatgruppen bidentat und zwei monodentat gebundene Liganden^{21,23} bilden. Komplizierter ist die Koordination in UO₃ · 2 H₂O, das wahrscheinlich zwei oder mehr nichtäquivalente Uranylgruppen enthält^{16,24}. Außerdem deutet die der Brasseurschen Hypothese entsprechende Gegenwart von Hydroxoniumionen im Zwischenschichtraum¹⁸ des UO₃ · H₂O auf weitere Alternativen bei der Diskussion der Raumanordnung der hydratisierten Uranylhydroxocarbonate hin, in denen sowohl die Struktur des Uranylcarbonats als auch die des UO₃ · 2 H₂O projiziert werden kann. Ein ähnlicher Zustand zeigt sich auch bei der Mehrzahl der sekundären Uranminerale mit Schichtenstruktur^{25,26}.

Thermisches Verhalten

Wie die thermische Analyse der Probe Nr. 1 (DTA-Kurve, Abb. 1, 2, 3), die Zusammensetzung, die Netzebenenabstände und Infrarotspektren der Produkte der thermischen Zersetzung (Tab. IV, V und VI) zeigen, verläuft die Dehydratation dieser Phase in drei Stufen, die sich gegenseitig überdecken und auf der DTA-Kurve durch

TABELLE V

Netzebenenabstände der bei der thermischen Zersetzung entstandenen Produkte (Probe Nr. 1)

Probe Nr. 3 300°C		Probe Nr. 4 370°C		Probe Nr. 5 520°C		Probe Nr. 6 550°C		Probe Nr. 7 580°C	
<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>
						8,48	1d	8,64	1d
6,59	2d	6,49	3d					7,03	1d
4,43	5	4,54	8	4,56	5	4,38	1		
		4,26	9	4,30	6				
4,18	8			4,19	3	4,13	1	4,17	8
3,77	5	3,84	8	3,90	4	3,78	1		
3,34	1	3,40	1	3,43	5	3,32	9	3,44	9
3,11	8	3,20	10	3,23	8	3,12	3		
2,56	3	2,61	7	2,63	10	2,55	10	2,64	9
		2,48	1						
2,44	1	2,42	3	2,43	1				
2,37	2								
2,25	1	2,29	2	2,27	1				
2,10	4	2,13	5	2,15	3	2,09	1	2,09	5
2,01	10	2,05	10	2,05	7	2,01	3d	2,00	3
				1,96	1			1,96	4
1,882	4	1,920	4						
1,832	2	1,875	1						
		1,798	1d					1,800	1
				1,774	5			1,779	10
1,702	4	1,744	1d			1,732	8	1,726	2
		1,662	1d			1,683	1	1,689	1
1,624	1d	1,608	2d	1,597	2d			1,590	4
1,568	2d					1,559	3	1,568	1
1,537	1d	1,519	2d	1,523	2d				
1,485	3					1,482	3	1,443	4
1,411	2	1,437	2d	1,437	2d	1,402	4d	1,430	4
1,355	2	1,384	2d	1,380	2d	1,353	2	1,388	2
								1,327	3
		1,319	2d	1,308	2d			1,305	1
1,289	1	1,280	2d	1,282	2d	1,291	2	1,288	7
1,255	1					1,262	4	1,253	2d
		1,220	2d					1,228	1d
1,193	1							1,131	2d
								1,107	3d
								1,092	2d
								1,081	2d
								1,041	1d
								0,994	3d
								0,949	2d
								0,919	2d

endotherme Reaktionen charakterisiert sind. Nach Sobry^{16,18} beruht die erste Dehydrationsphase im wesentlichen auf dem Freiwerden von H_3O^+ -Ionen, deren Gegenwart im Molekül nicht ausgeschlossen werden kann. Ebenso wie bei der Phase¹ C erfolgt bei der Probe Nr. 1 teilweise, durch einen exothermen Pik charakterisierte Decarbonisation bei 330°C. Durch diese Reaktion unterscheidet sich die Probe Nr. 1 markant von den hydratisierten Uranylhydroxocarbonaten ähnlicher Zusammensetzung, bei deren Herstellung verschiedene, auf thermische Weise gewonnenen UO_3 -Modifikationen, ggf. von durch ihre nachfolgende Hydratation erhaltenen Phasen herangezogen wurden. Die in Schichten gebundenen OH-Gruppen werden bei 400°C übersteigenden Temperaturen in Freiheit gesetzt. Zwischen 500–600°C verlaufen zwei gleichfalls sich gegenseitig überdeckende endotherme Reaktionen, von denen die eine im wesentlichen die UO_2CO_3 -Zersetzung und die zweite die Zersetzung von UO_3 , bzw. UO_{3-x} zu U_3O_8 vorstellt.

TABELLE VI

Infrarotspektren der bei der thermischen Zersetzung entstandenen Produkte (Probe Nr. 1)

Probe Nr. 3 300°C	Probe Nr. 4 370°C	Probe Nr. 5 520°C	Probe Nr. 6 550°C	Probe Nr. 7 580°C
	425		(422) schm	420 msch
	475			494 ssch
	530	535 sch	535 schm	520 schm
614 ssch	615 ssch			
704 ssch,a	704 ssch,a	704 ssch,a	702 ssch	
		750 ssch	745 sch	745 msch
786 sch,a	787 schm,a	786 sch,a	786 schm,a	787 r
808 sch,a	808 sch,a	807 sch,a	807 sch,a	807 r
	842	890 sssch	890 ssch	890 ssch
(935) r				930 sssch
963 msch	962 m	960 sch	964 schm	965 ssch
1 045 r	1 047 sssch	1 048 ssch	1 048 ssch	1 050 ssch
1 065 r	1 067 sssch		1 069 sssch	
	1 085	1 090	1 085	
1 110 ssch	(1 100) sch	1 120 ssch	1 112 ssch	
		(1 400) r	(1 400) r	(1 400) r
1 428 msch	1 425 m	1 420 schm	1 421 msch	1 420 sch
	1 520			
(1 535) msch	1 535 m	1 535 sch,m	1 535 msch	1 530 sch
			(1 555) r	
1 658 ssch				
3 230–60 sch,b	3 205 sch,b			
(3 450) sch,b	(3 435) sch,b			

TABELLE VII

Infrarotspektren der untersuchten Phasen und Mineralien im System $UO_3-CO_2-H_2O$

Interpretierung	Probe Nr. 1	Probe Nr. 2	Phase ¹		Rutherfordin ^a			Sharpit ^d		UO ₂ CO ₃ Hoekstra	Phase ¹ C
			HT I + HT II	M 1	M 2	M 22	M 24				
$\delta(O_1UO_1)?$	222 ssch,a 227 ssch,a		223 sch,a								
$\delta(O_1UO_1)$	UK 253 st (270) r		(240-243) r 257-258 st							255	
$\nu(U-O_{II})$	UK 352 m (390) r		353 m,a							352	
$\nu(U-O_{II})$	467 sch (520) ssch (545) ssch		(550) ssch,b			614 sch,a 635 ssch,a 678 r	612 sch				413 m 420 m 448 ssch
$\nu_4(CO_3)-\delta$	UK 704 m,a 767 ssch,a		705 m,a 767 sch,a			(691) r 702 sch,a (770) r	688 ssch 702 sch 773 sch,a	691 ssch 705 sch 776 sch,a			525 m,a 601 sch 662 sch
$\nu_4(CO_3)-\delta$	UK 784 st,a		784 st,a			781 m,a	781 st,a	785			781 ssch,a
$\nu_2(CO_3)-\gamma$	UK 806 st,a (815) r		807 st,a (815) r			804 sch,a	806 m,a	801 ssch,a 825 sch,a 845 sch	803 ssch,a 825 sch,a 845 sch		828 sch,a 849 sch,a 870 sch,a
$\nu_3(O_1UO_1)$ oder $\delta(U-OH)$	868 ssch 898 ssch (905) r 917 sch,a		872 sch								
							913 st				914 st

$\nu_{as}(\text{O}_1\text{UO}_2)$	2 H	954 sst	960 sst	(940) r	(945) r	954 st,a	953 st,a	930 st,a
		UK		985 m	978 sst	982 sstsch	982 r	
$\delta(\text{U-OH})$	2 H	1 007 ssch		1 070 sch		(1 020) sch	1 010 sch	1 025 ssch
					(1 105) r	(1 090) ssch	(1 070) ssch	
$\nu_1(\text{CO}_3)^{-\nu_{as}}$	UK	1 113 sch,a	1 117 ssch,a	1 112 m,a	1 112 sch,a	1 118 m	(1 110) ssch	1 117
					1 115 sch,b	(1 155) r	(1 190) r	
$\nu_3(\text{CO}_3)^{-\nu_{as}}$	UK	1 315 sch				1 381 st,a	1 381 m,a	1 151 m,a
		1 426 sst	1 427 st,a	1 425 sst	1 425 st,a	1 415	1 418 st	1 418 st
$\nu_3(\text{CO}_3)^{-\nu_{as}}$	UK	(1 510) sch,r	1 510 st	1 509-1 535 sst	1 503 st	1 540 sst	1 540 sst	1 472 sch
			1 543 st			1 612 m	1 612 m	1 518 sch
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	UK	1 666 st,a	(1 635) r			1 740 sch	1 740 sch	1 558 m
						1 788 sch	1 740 sch	1 612 m
$\nu(\text{OH})$	UK	(2 628) ssch				1 830 ssch		1 472 sch
		(2 665) ssch				1 901 ssch,a	1 900 ssch	1 518 sch
$\nu(\text{OH})$	UK	2 720 ssch,a	3 382 m,a	3 430 m	3 435 st	3 425 st	3 435 st	1 612 m
						(2 510) r	2 635 ssch	2 635 ssch
$\nu(\text{OH})$	UK	3 402 st,a				3 150 bis	(3 200) r	(3 300) m,sb
		(3 530) r				3 250 r	(3 540) rsch	3 430 st,a

Intensitätsgrad der Banden: Erläuterung der Abkürzungen am Schluß der Mitteilung.

Infrarotspektren

Wie die Untersuchung der Infrarotspektren der Probe Nr. 1 (Tab. VII) zeigt, sind die Frequenzen und der Charakter der Absorptionsbanden im Bereich von 600 bis 1200 cm^{-1} , die mit den Schwingungen ν_1 , ν_2 und ν_4 der CO_3^{2-} -Gruppe verbunden sind, gleich wie die der Hydrothermalphasen¹. Es ändern sich nur die Frequenzen der durch Spalten des Modus ν_3 entstehenden Banden, wobei ν_3 im freien CO_3^{2-} -Ion degeneriert ist. Im Spektrum der Probe Nr. 1 sind die Wellenzahlen höher (1432 und 1555 cm^{-1}) und die Spaltung größer (123 cm^{-1}) als bei den Hydrothermal-Proben¹, bei denen die Wellenzahlen beweglich sind und zwischen 1420 bis 1432 und 1509 bis 1529 cm^{-1} liegen und die Spaltung zwischen 82 bis 100 cm^{-1} schwankt. Diese Tatsache deutet auf eine größere Deformation der CO_3^{2-} -Gruppe in der Probe Nr. 1 hin. Wie aus der Analyse im Bereich der H_2O -Deformationsschwingungen bei 1600 cm^{-1} geschlossen werden kann, enthält die Probe Nr. 1 Molekularwasser, wodurch sie sich von den Hydrothermalphasen unterscheidet. Die Wellenzahl $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 1675$ bis 1680 cm^{-1} ist höher als die des $\alpha\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1627 cm^{-1}), eine Tatsache, die darauf hindeutet, daß es sich bei der Probe Nr. 1 nicht um ein bloßes Gemisch von UO_2CO_3

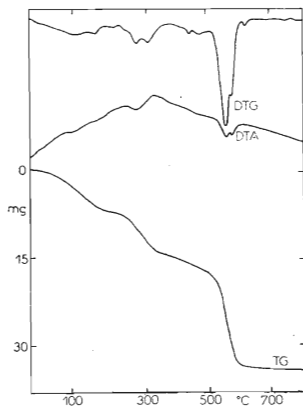


ABB. 2

Derivatogramm der Probe Nr. 1 (Derivatograf Erdey-Paulik-Erdey). Erhitzungsgeschwindigkeit $10^\circ\text{C}/\text{min}$, Einwaage $0,200\text{ g}$.

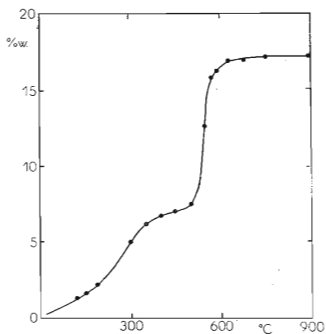


ABB. 3

Isothermische Erhitzungskurve der Probe Nr. 1 (Gewichtsabnahme)

und $\text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ handelt, wiewohl sich die für $\alpha\text{-UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ charakteristischen Skelettschwingungen der U-O-Bindung ohne Änderung äußern und ziemlich intensiv ($547, 465$ und 445 cm^{-1}) sind. Wie aus den hohen Werten der Deformationsschwingung $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ und der entsprechenden Valenzschwingungen $\delta_{\text{OH}} = 3405$ bis 3408 cm^{-1} vorausgesetzt werden kann, ist das Molekularwasser in der Struktur durch starke Wasserstoffbrücken gebunden. Das bei 953 bis 958 cm^{-1} liegende Band der antisymmetrischen Valenzschwingung der Uranylgruppe ist mit der Uranylfrequenz in $\alpha\text{-UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ identisch. Die Probe Nr. 1 stellt offensichtlich¹ die feste Lösung des Uran(VI)-carbonats und des -oxidhydrats mit der Allgemeinzusammensetzung $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{1-x}(\text{OH})_{2x}] \cdot y \text{H}_2\text{O}$ vor. Auf Grund unserer Ergebnisse schließen wir, daß das System $\text{UO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ gleich kompliziert ist, wie beispielsweise das System $\text{UO}_3\text{-H}_2\text{O}$; dies wurde oben angeführt und ergibt sich aus der eingehenden Diskussion von Hoekstra und Siegel²⁷. Durch das Infrarotspektrum des Rutherfordins^{28,29} und die von uns durchgeführte Messung sowie die Interpretation³⁷ wird die Identität des Rutherfordins mit dem Hydrothermaluranylcarbonat, $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ bestätigt, wo x sich dem Nullwert nähert. Das beim Rutherfordin gefundene Band^{28,29} von 985 cm^{-1} der antisymmetrischen Valenzschwingung der Uranylgruppe $\nu_3 \text{UO}_2^{2+}$ entspricht den Angaben von Hoekstra³⁰, dem von uns gemessenen Rutherfordin und unseren Hydrothermalphasen (Tab. VII). Demgegenüber liegt bei den bei Normaltemperatur und -druck hergestellten Phasen $\nu_3 \text{UO}_2^{2-}$ bei $954\text{--}960 \text{ cm}^{-1}$, bei den bei Normaltemperatur und erhöhtem Kohlendioxiddruck hergestellten Phasen³⁷ bewegt sich $\nu_3 \text{UO}_2^{2+}$ um $958\text{--}962 \text{ cm}^{-1}$, also im Bereich der antisymmetrischen Valenzschwingung der Uranylgruppe^{27,31,32} in $\alpha\text{-UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Das Infrarotspektrum des Sharpits, das von uns hier nur zwecks Ergänzung angeführt wird, weist einen kom-

TABELLE VIII

Zusammensetzung der Hydrolysenprodukte der Probe Nr. 1

Nummer der Probe	Hydrolysenbedingungen	Molverhältnisse		
		UO_3	CO_2	H_2O
1 ^a		1	0,80	1,06
8	3 Monate an der Luft	1	0,74	1,42
9	1 Woche im Wasser, 20°C	1	0,74	1,20
10	2 Wochen im Wasser, 20°C	1	0,75	1,22
11	1 Jahr im Wasser ^b	1	0,16	1,91
12	1 Jahr im Wasser ^c	1	0,38	3,02
13	20 Stunden bei 100°C	1	0,38	1,62

Die Proben im Wasser wurden von Zeit zu Zeit gemischt. ^a Ursprüngliche Probe, ^b feste Phase, isoliert vom Gefäßboden, ^c feste Phase, isoliert von der Gefäßwand.

plizierteren Charakter auf, der wahrscheinlich auf die Gegenwart nichtäquivalenter Uranyl-, wie auch auf die von nichtäquivalenten Carbonatgruppen hindeutet. Die Werte der antisymmetrischen Valenzschwingung der Uranylgruppe weisen auf die Möglichkeit der Sharpitbildung in der Verwitterungszone unter ähnlichen Bedin-

TABELLE IX

Netzebenenabstände der Hydrolyseprodukte der Probe Nr. 1

Probe Nr. 1		Probe Nr. 8		Probe Nr. 9		Probe Nr. 10		Probe Nr. 11		Probe Nr. 12		Probe Nr. 13	
<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>d</i>	<i>I_{rel}</i>
										9,14	1d		
										7,80	1d		
7,20	1					7,26	3	7,38	10	6,98	10d		
4,94	1					4,95	1	5,08	1			5,19	10
4,60	7	4,56	7	4,56	8	4,54	9						
4,28	10	4,25	8	4,28	10	4,24	10	4,32	1	4,16	5d		
3,86	6	3,83	7	3,88	9	3,83	9						
		3,53	1	3,63	1	3,53	1	3,58	6				
								3,49	1			3,44	10
3,199	9	3,18	10	3,21	10	3,166	10	3,22	7				
								3,166	2				
										2,87	1d	2,86	7
2,614	4	2,610	5	2,629	8	2,607	7					2,558	5
2,501	2	2,484	1	2,501	1	2,487	1	2,532	1			2,496	7
2,419	1	2,416	3	2,435	3	2,410	3						
2,297	1	2,294	1	2,314	1	2,294	3						
2,135	3	2,135	2	1,142	2	2,125	4					2,145	5
2,047	5	2,049	2	2,069	9	2,045	8	2,043	1			2,058	5
								1,967	2			1,993	7
1,898	2	1,902	4	1,918	5	1,897	3						
1,860	1	1,873	1	1,880	1	1,868	1						
												1,824	2
								1,790	1			1,787	6
1,728	1	1,733	3	1,753	2	1,730	4	1,744	1			1,748	4
						1,652	1	1,641	1				
1,588	1			1,607	1	1,588	1						
		1,509	1	1,521	1	1,503	3						
1,420	1	1,429	1	1,439	1	1,426	1						
		1,386	1	1,392	1	1,377	3						
		1,304	2	1,305	1	1,334	1						
		1,296	2	1,289	1								
		1,216	2	1,228	1	1,234	3						

gungen wie beim Mineral Schoepit hin. Die Relation zwischen Sharpit und der von uns vorausgesetzten¹ Phase C wird offensichtlich nicht besonders ausgeprägt sein, wenn hievon überhaupt die Rede sein kann.

Hydrolyse

Die Hydrolyse der festen Probe Nr. 1 wurde von uns einerseits bei Normaltemperatur an der Luft in der wäßrigen Suspension (Proben Nr. 9–12), andererseits in der wäßrigen Suspension bei der Temperatur von 100°C (Probe Nr. 13) untersucht. Die Zusammensetzung der Hydrolysenprodukte ist in Tabelle VIII, die Netzebenenabstände und Infrarotspektren sind in den Tabellen IX und X, die DTA-Kurven in Abb. 4 angeführt. Das gewählte Verfahren der Hydrolysebeobachtung der Probe Nr. 1 gestattet aus den gewonnenen Werten die Beständigkeit dieser Phase bei normaler und erhöhter Temperatur sowie in der wäßrigen Suspension zu beurteilen. Die Probe Nr. 1 wird bereits durch den Einfluß der Luftfeuchtigkeit hydrolysiert, wobei sukzessive Ersatz des CO_3^{2-} durch OH^- -Ionen und Eintritt von Molekularwasser in den Zwischenschichtraum erfolgt. Einen schnellen Verlauf zeigt diese Hydrolyse in der wäßrigen Suspension. Auch wenn sich die Hydrolysenprodukte nach 1, bzw. 2 Wochen noch nicht markanter von der ursprünglichen Probe unterscheiden, kann bereits aus den Änderungen in den Netzebenenabständen, des Infrarotspektrums und der DTA-Kurve wie auch aus der chemischen Analyse auf den verlaufenden hydrolytischen

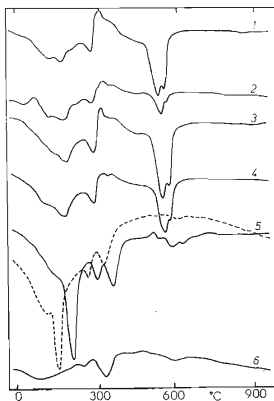


ABB. 4

DTA-Kurve der Hydrolysenprodukte der Probe Nr. 1

(DTA Netzsch), Empfindlichkeit 0,25, Erhitzungsgeschwindigkeit 10°C/min. 1 Probe Nr. 1, Einwaage 0,35 g, 2 Probe Nr. 8, Einwaage 0,10 g, 3 Probe Nr. 9, Einwaage 0,40 g, 4 Probe Nr. 10, Einwaage 0,30 g, 5 Probe Nr. 11, Einwaage 0,40 g; gestrichelte Linie – Empfindlichkeit 0,05, Einwaage 0,030 g, sandwich packing-(Al_2O_3), 6 Probe Nr. 13, Einwaage 0,10 g.

TABELLE X
Infrarotspektren der Hydrolysenprodukte der Probe Nr. 1

Interpretierung	Probe Nr. 1	Probe Nr. 8	Probe Nr. 9	Probe Nr. 10	Probe Nr. 11	Probe Nr. 12	Probe Nr. 13
$\delta(\text{O}_1\text{UO}_1)$	222 ssch,a 227 ssch,a						237 sch
	UK						270 sch 311 m (350) r 380 sch
$\nu(\text{U-O}_{II})$	253 st (270) r						
	UK						
	2 H 2 H 2 H	443 ssch 467 sch	(470) sch,b	445 ssch 465 sch	444 m,a		467 m 520 ssch 545 sch
	UK	547 sch 605 ssch 707 sch,a	545 sch,b 705 sch,a (770) r	547 sch (600) sb 706 sch,a (770) r	547 m,a (740) ssch,b	550 m 603 ssch	
$\nu_4\nu_2(\text{CO}_3)$	704 m,a 767 ssch,a						
	UK	788 m,a	787 m,a	787 m,a			
	UK	809 m,a	809 m,a	809 ssch,a	809 ssch,a		801 sch,a
$\nu_3(\text{O}_1\text{UO}_1)$	(815) r	846 ssch,a	852 ssch,a	850 ssch,a	840 sch,a	844 ssch	842 ssch
oder	2 H						
$\delta(\text{OH})$	868 ssch	872 ssch	875 ssch	880 ssch			874 sch 892 sch,a
	2 H						
$\delta(\text{OH})$	898 ssch (905) r	903 ssch,a	(903) r	(902) r	(905) r		
	2 H	924 ssch,a	922 sch,r	(923) r	922 m,a		(920) sch 943 st
$\nu_{as}(\text{O}_1\text{UO}_1)$	954 sst	958 st,a	958 st,a	959 st,a	959 st,a		
	2 H(UK)	1 018 ssch	1 014 ssch	1 014 r	1 012 m,a		1 005 sch
$\delta(\text{OH})$	1 007 ssch						

$\nu_1(\text{CO}_3)$	UK	1 113 sch,a	1 122 ssch	(1 120) ssch	(1 120) ssch	1 121 m	1 313 sch,a
		1 315 sch	1 328 ssch,a	1 327 ssch	1 323 ssch,a	1 323 ssch	
$\nu_3(\text{CO}_3)$	UK	1 426 ssch	1 433 st,a	1 431 st,a	1 432 st,a	1 422 ssch,b	
	UK	(1 510) r,sch	1 522 r,ssch	1 520 r,sch	(1 520) r		
		1 543 sst	1 557 st	1 552 st	1 545 bis		
$\delta(\text{H}_2\text{O})$		1 666 st,a	1 680 m	1 676 m,a	1 675 m,a	1 625 sch,r	1 664 m,a
		3 402 st,a	3 407 m,a	3 408 m,a	3 405 m,a	1 669 m,a	(3 300) r
$\nu(\text{OH})$		(3 530) r	3 550 sch	3 545 ssch,r	3 535 ssch	3 375	3 385 st
						3 480	(3 480) rsch
						3 550	

Anmerkungen und Erläuterungen zu den Zeichen und Abkürzungen

^a Rutherfordin (Shinkolobwe, Katanga); Sharpit — M 22 (USNM 115 318), M 24 (RGM 2768), Shinkolobwe, Katanga. Die Rutherfordin- und Sharpitproben enthalten wahrscheinlich kleine Sulfatmengen.

Kolonie „Interpretierung“ ν = Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung in der Atomgruppenebene, γ = Außerebenendeformations-schwingung.

Indexe s = symmetrisch, as = antisymmetrisch; 2 H = im UO_3 , 2 H_2O -Spektrum erscheinende Absorption; UK = im UO_2CO_3 -Spektrum beobachtete Absorption.

Intensitätsgrad der IR-Spektren, Erläuterung der Abkürzungen: sst sehr stark, st stark, mst mittelstark, m mittel, sch schwach, msch mittel-schwach, ssch sehr schwach, sssch äußerst schwach.

Charakter des Maximums: a ausgeprägt, b breit, sb sehr breit, r bloßer Reflex, (xxx) Wellenzahl ist mit geringerer Präzision als 0,5% abgelesen.

Die Bandennummerierung der CO_3 -Gruppenschwingungen geht von der Beziehung zu den Schwingungen der freien Ionen mit der Punkt-symmetrie D_{3h} aus.

Bezeichnung der Sauerstoffatome: O_I = in der Uranylgruppe, O_{II} = Ligandensauerstoffe in der Uranyläquatorialebene. Die Wellenzahlen sind in cm^{-1} ausgedrückt.

Prozeß geschlossen werden. Das nach einem Jahr isolierte hydrolytische Produkt unterscheidet sich bereits markant von der ursprünglichen Probe. Neben der festen Phase (Probe Nr. 11) wurde von uns eine geringfügige Menge der Phase der Probe Nr. 12 isoliert. Die Probe Nr. 11 enthält auf Grund der Analyse 84 mol% $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 16 mol% UO_2CO_3 . Die Gegenwart von Uranylcarbonat äußert sich neben der Hauptkomponente, d.i. $\alpha\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, am Debyeogramm nicht. Es zeigt sich lediglich eine Andeutung der Gegenwart der Phase C. Die Probe Nr. 12 erwies sich als röntgenamorph, am Debyeogramm zeigten sich lediglich einige sehr diffuse Banden. Wie die Infrarotspektren der Probe Nr. 11 zeigten, wurde eine Phase vom Typ A ($\alpha\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) mit einer Beimischung der Phase B, bzw. eine feste Lösung mit der dem $\alpha\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nahen Struktur isoliert, während die offensichtlich durch Ausscheiden aus der Lösung entstandene röntgenamorphe Phase (Probe Nr. 12) ein Übergangsprodukt der Phasen vom Typ A, bzw. B in der Phase vom Typ C vorstellt. Interessant ist der Verlauf der DTA-Kurve (Probe Nr. 11), die im wesentlichen einen ähnlichen Charakter des $\alpha\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aufweist. Darüberhinaus zeigt sich ein weiterer endothermer Pik bei ungefähr 300°C . Diese Reaktion kann durch Freiwerden von OH^- -Ionen, die im Hydrolysenverlauf einen Teil des CO_3^{2-} im Molekül ersetzen, bedingt sein. Diese Carbonationen werden aus der ursprünglichen, nicht hydrolysierten Probe exotherm bei annähernd gleicher Temperatur in Freiheit gesetzt. Einen analogen Verlauf zeigt in diesem Bereich auch die Probe Nr. 13. Bei Hydrolysenzwischenprodukten der Probe Nr. 1 handelt es sich wiederum um feste Lösungen von veränderlicher Zusammensetzung, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{1-x}(\text{OH})_{2x}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Die Probe Nr. 13 enthält kein Molekularwasser. Bei dem Hydrolysenendprodukt der Phasen im System $\text{UO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ handelt es sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Gauthier und Wey³³ bei Normaltemperatur um Phasen vom Typ $\alpha\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bei der Temperatur von 100°C um die Phasen vom Typ $\alpha\text{-UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; um eine Übergangsphase handelt es sich offensichtlich bei der Probe Nr. 13, die eine feste Lösung im System $\text{UO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ mit einer dem $\alpha\text{-UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nahen Struktur bildet. Der Hydrolysenverlauf bei Normaltemperatur ist durch sukzessiven Austausch der CO_3^{2-} -Ionen in der Uranyläquatorialebene für OH^- -Ionen und Durchdringung des Molekularwassers in den Zwischenschichttraum charakterisiert. Voraussetzungs-gemäß erfolgt Vergrößerung der Entfernung zwischen den einzelnen Schichten, wobei durch das Zwischenschichtmolekularwasser die einzelnen Schichten mittels Wasserstoffbrücken verbunden sind; die Beteiligung von H_3O^+ -Ionen kann hier nicht ausgeschlossen werden. Die Hydrolyse bei Normaltemperatur ist allerdings von der Absorption von Luftkohlendioxid begleitet, wodurch das sukzessive Entstehen einer Carbonatphase¹ vom Typ C herbeigeführt wird. In diesen, vor allem durch die Infrarotspektren und die thermische Analyse der entstandenen Phasen relativ gut charakterisierten Prozessen bleibt das Uranuntergitter verhältnismäßig lang mit dem wachsenden CO_2 -Gehalt erhalten, so daß eine ausgeprägte Änderung in den Debyeogrammen nicht erfolgt, abgesehen davon, daß sich der Übergang

wahrscheinlich über die röntgenamorphe Phase vollzieht. Es kann sich hier gleichzeitig ein Austausch der Liganden in der Uranyläquatorialebene und eine Änderung der Uranylkoordination, ggf. das Entstehen von nichtäquivalenten Uranylgruppen einstellen. Eine Konfrontation der Bedingungen des Entstehens und namentlich der Struktur sekundärer Uranmineralien, des Rutherfordins $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, des Sharpits $[(\text{UO}_2)_6(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, des untersuchten Minerals³⁴ mit der annähernden Zusammensetzung $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, der weiteren, unvollkommen beschriebenen, dem Sharpit nahen Uranylcarbonaten³⁵⁻³⁷ sowie der künstlich hergestellten Phasen $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [$x = 0;1$ (siehe⁴), $2,2$ (siehe¹); $2,5$ (siehe^{12,13})] und der festen Lösungen im System $\text{UO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ wurde bisher nicht durchgeführt, wodurch die Kompliziertheit der Beziehungen in diesen Phasen mit Schichtenstruktur ihre Bestätigung findet.

Abschließend sprechen wir Prof. J. Lepersonne (Musée Royal de l'Afrique Centrale, Tervuren, Sharpit R. G. M 2768) und Dr J. S. White Jr. (US National Museum of Natural History, Smithsonian Institution, Washington, Sharpit USNM 115318 = R.G.M. 2767) für die liebenswürdige Bereitstellung der Sharpitproben und Herrn W. W. Pinch (Pinch Mineralogical Museum, Kensington) für die freundliche Überlassung der Rutherfordinproben unseren Dank aus. Desweiteren danken wir Dr. H. R. Hoekstra (Argonne National Laboratory) für die Informationen hinsichtlich der bei den synthetischen Uranylcarbonaten beobachteten Infrarotspektren und schließlich Dr. J. Körbl und Herrn E. Kraus (Forschungsinstitut für Pharmazie und Biochemie, Prag) für das Derivatogramm von Probe Nr. 1.

LITERATUR

1. Čejka J., Urbanec Z.: diese Zeitschrift, 38, 2327 (1973).
2. Bullwinkel E. P.: USAEC Report RMO 2614 (1954).
3. Bachelet M., Cheylan F., Douis M., Goulette J. C.: Bull. Soc. Chim. France 1956, 441.
4. Černjajev I. I., Golovnja V. A., Ellert G. V.: Ž. Neorgan. Chim. I, 2726 (1956).
5. Čejka J.: diese Zeitschrift 24, 3180 (1959).
6. Perez-Bustamante J. A., Polonio J. B., Cellini R. F.: Anales Real Soc. Espan. Fís. Quím. (Madrid) Ser. B-Quím. 58, 677 (1962).
7. Upor E.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 51, 119 (1967).
8. Tsymbal C.: *Dissertation*. Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble 1967.
9. Čejka J.: Sborník Vysoké školy chemicko-technologické Praha, Mineralogie 7, 75 (1965).
10. Čejka J.: Chem. listy 54, 124 (1960).
11. Čejka J.: *Dissertation*. Technische Hochschule für Chemie, Prag 1970.
12. Sahoo B., Patnaik D.: Nature 185, 683 (1960).
13. Sahoo B., Patnaik D.: Current Sci. (India) 29, 16 (1960).
14. Courtois A.: *Dissertation*. Faculté des Sciences de l'Université de Nancy 1968.
15. Sobry R.: J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 1515 (1973).
16. Sobry R.: J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 2753 (1973).
17. Sobry R.: Am. Mineralogist 56, 1065 (1971).
18. Sobry R., Rinne M.: J. Magn. Res. 12, 152 (1973).
19. Staritzky E., Cromer D. T.: Anal. Chem. 28, 1211 (1956).
20. Hoekstra H. R.: Private Mitteilung.

21. Christ C. L., Clark J. R.: *Am. Mineralogist* 41, 844 (1956).
22. Navratil J. D., Bramlet H. L.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35, 157 (1973).
23. Christ C. L., Clark J. R., Evans H. T. Jr.: *Science* 121, 472 (1955).
24. Urbanec Z.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
25. Brasseur H.: *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* 85, 242 (1962).
26. Povarenych A. S.: *Kristallochimičeskaja Klassifikacija Mineral'nych Vidov*, S. 127. Naukova Dumka, Kiev 1966.
27. Hoekstra H. R., Siegel S.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35, 761 (1973).
28. Wilkins R. W. T.: *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* 1971, 440.
29. Wilkins R. W. T.: *Z. Krist.* 134, 285 (1971).
30. Hoekstra H. R.: *Inorg. Chem.* 2, 492 (1963).
31. Urbanec Z.: *Dissertation*. Institut für Kernforschung, Prag - Řež 1966.
32. Fodor M., Pokó Z., Mink J.: *Mikrochim. Acta* 1966, 865.
33. Gauthier M., Wey R.: *Compt. Rend.* 255, 1626 (1962).
34. Walenta K.: Private Mitteilung.
35. Chervet J. im Buche: *Les minéraux uranifères français* (M. Roubault, Red.) S. 89. Inst. Nat. des Sci. et Techn. Nucl., Presses Universitaires de France, Paris 1960.
36. Guillemin C., Vaes J. F., Destas A.: *Minéraux d'Uranium Du Haut Katanga*, S. 46. Les Amis du Musée Royal du Congo Belge, Tervuren 1958.
37. Čejka J., Urbanec Z.: Unveröffentlichte Ergebnisse.

Übersetzt von K. Grundfest.