Zur Kenntnis des Uranminerals Trögerit

Von A. WEISS, F. TABORSZKY, K. HARTL und
E. TRÖGER

Aus dem Eduard Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt und dem Mineralogischen Institut der Universität Freiburg

(Z. Naturforschg. 12 b, 356—358 [1957]; eingegangen am 18. Februar 1957)

Das Uranmineral Trögerit wurde auf Grund seines Kationen-Austauschvermögens, seiner Fähigkeit zur eindimensionalen innerkristallinen Quellung, seiner chemischen Zusammensetzung, seiner Dichte und seiner Gitterdimensionen als Uranglimmer identifiziert. Die Strukturformel ergab sich zu:

1,64 Äquivalente Kationen pro Formeleinheit sind austauschfähig gebunden, davon 1,08 Äquivalente Uranylionen.

Die Kristalle weisen starke Gitterstörungen auf. Ungestörte Kristalle zeigen z. T. Überstrukturen, die zu einer Vergrößerung der Elementarzelle gegenüber normalen Uranglimmern führen.

Unter Wasser ergab sich eine monokline Zelle mit

$$\begin{aligned} a &= 7,15 \text{ \AA}, \\ b &= 6,9 \text{ \AA}, \\ c &= 11,2 \text{ \AA}, \\ \text{und } \beta &\approx 95^\circ. \end{aligned}$$

Die lufttrockenen Kristalle waren tetragonal mit

$$\begin{aligned} a &= 13,98 \text{ \AA} = 2 \cdot 6,99 \text{ \AA}, \\ \text{und } c &= 33,92 \text{ \AA} = 4 \cdot 8,48 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Die bei 210° C getrockneten Kristalle waren gleichfalls tetragonal mit

$$\begin{aligned} a &= 7,04 \text{ \AA}, \\ \text{und } c &= 8,39 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Trögerit¹ ist ein seltenes Uranmineral, dessen Struktur noch nicht gedeutet worden ist. MEIXNER² formulierte das Mineral als

während MROSE³ annahm, daß der Trögerit mit künstlichem Oxonium-Uranospinit

identisch sei. Für unsere eigenen Untersuchungen stand uns Originalmaterial von Schneeberg/Sachsen zur Verfügung. Die quantitative Analyse von sorgfältig ausgelesenen Kristallen ergab etwas niedrigere Werte für UO_3 und As_4O_{10} als sie WINKLER⁴ gefunden hatte, zusätzlich wurden beträchtliche Mengen Bi_4O_6 , PbO und P_4O_{10} gefunden. Der Trögerit besitzt ein hohes Kationen-Austauschvermögen von ca. 170 mval/100 g bei 110° C ge-

trocknetem Material. Als Extremwerte beim Austausch gegen die Ammonium-Ionen einer wässrigen Ammoniumchloridlösung wurden an grobkristallinem Trögerit ca. 152 mval, an fein zerriebenen ca. 184 mval/100 g erhalten bei jeweils 140 Stdn. Verweildauer unter der Austauschlösung. Als austauschfähig gebundene Kationen wurden nachgewiesen:

Das Mineral kann reversibel ins Kristallinnere Wasser aufnehmen. Die wasserreiche Form ist grünlich, die wasserfreie Form kanariengelb gefärbt. Im natürlichen Material liegen wasserhaltige und wasserfreie Bereiche vor. Dies erklärt wohl die Angabe von GOLDSCHMIDT⁵, daß der gelbe Trögerit mit grünem Zeunerit verwachsen sei. Die Abwesenheit von Zeunerit $Cu \cdot x H_2O \cdot \{UO_2 \cdot AsO_4\}_2$ in unserer

¹ A. WEISBACH, Neues J. Mineralog. 1871, 870.

² H. MEIXNER, Chem. d. Erde 12, 433 [1939].

³ M. E. MROSE, Amer. Mineralogist 38, 1159 [1953].

⁴ CL. WINKLER, J. prakt. Chem. 7, 7 [1873].

⁵ V. M. GOLDSCHMIDT, Z. Kristallogr., Mineralog., Abt. A 31, 468 [1899].

Probe trotz einzelner grüner Bereiche ergab sich daraus, daß Kupfer nur in Spuren enthalten war.

Bei der eigenen *optischen Untersuchung* ließ sich die Angabe von GOLDSCHMIDT bestätigen, daß das Mineral unter gekreuzten Nicols uneinheitlich er-

men nur schlecht auswertbar waren. Es gelang jedoch, einige ungestörte Kriställchen zu finden. Mit diesen ergaben sich die Gitterkonstanten:

$$a = b = 2 \cdot 6,9_9 = 13,9_8 \text{ \AA}, \\ c = 4 \cdot 8,4_8 = 33,9_2 \text{ \AA}$$

mit (00l) nur für $l = 4n$ und (hk0) nur für $h + k = 2n$. Die beobachteten Auslöschungen führen zu der Raumgruppe $D_4^4 - P4_12_12$ bzw. $D_4^8 - P4_32_12$.

Zur Verdoppelung der a- und b-Achse führten allerdings nur einige sehr schwache, diffuse Gitterstäbe in den Weißenberg-Aufnahmen um [010].

Als Gitterkonstante für das bei 210°C getrocknete, wasserfreie Mineral ergaben sich

$$a = b = 7,0_4 \text{ \AA}, \\ c = 8,3_9 \text{ \AA}.$$

Analysen von WINKLER (auf lufttrockenes Material bezogen)				Eigene Analyse (Mittelwert) (auf bei 210°C getrocknetes Material bezogen)	
[%]				[%]	
UO ₃	63,76	59,73	59,30	UO ₃	65,17
As ₄ O ₁₀	19,64	17,39	17,89	As ₄ O ₁₀	22,08
H ₂ O	14,81	17,03	17,81	P ₄ O ₁₀	1,20
Bi ₄ O ₆	—	0,74	2,21	CaO	0,65
CuO	—	0,56	—	MgO	0,25
CoO	—	Spuren	1,45	PbO	1,56
				Bi ₄ O ₆	8,79
				CuO	Spuren
				CoO	Spuren
				H ₂ O 210–1000°	0,16
				110–210°	1,71
				lufttr. — 110°	7,9

Tab. 1. Analysen von Trögerit.

scheint. In der Plättchenebene sind die Kristalle z. T. in scheinbar isotrope Felder unterteilt, die in doppelbrechende übergehen. Zum Teil sind quasi-isotrope und doppelbrechende Bereiche scharf gegeneinander abgegrenzt, z. T. miteinander vergittert. In den quasi-isotropen Bereichen ist $n_{y,z} = 1,63$ in Übereinstimmung mit den Werten von LARSEN⁶ und $2V_x = 8 - 10^\circ$. Die doppelbrechenden Bereiche entsprechen den wasserreichen Bereichen. An ihnen wurde entsprechend dem höheren Wassergehalt n_{yz} mit 1,617 niedriger gefunden. Der Öffnungswinkel $2V_x$ beträgt in diesen Bereichen ca. 51° . Bei den optischen Messungen mit der Einbettungsmethode sinkt in den wasserfreien, gelben Bereichen n_{yz} langsam ab, während $2V_x$ dagegen ansteigt. Mit Einbettungs-Flüssigkeiten, welche Wasserspuren enthalten, erfolgt eine besonders rasche Änderung entsprechend der Wasseraufnahme ins Kristallinnere^{6a}.

Die *röntgenographische Untersuchung* durch Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen mit CuK α -Strahlung ergab, daß der Trögerit zur eindimensionalen innerkristallinen Quellung befähigt ist und deshalb zur Gruppe der Uranglimmer gehört⁷.

Bei den lufttrockenen gelben Kristallen waren die Gitterstörungen meistens so stark, daß die Aufnah-

Die Kristalle wiesen durchwegs starke Gitterstörungen auf. Nur die Interferenzfolgen (h00), (0k0), (00l), (10l), (30l) und (50l) erwiesen sich als scharf. Die Gitterstäbe (20l), (40l), (60l), (22l), (42l), (62l) usw. zeigten nur zusammenhängende, zu größeren ϑ -Winkeln hin langsam abklingende Schwärzungen. Als gesetzmäßige Auslöschung waren zu erkennen: (h00) nur mit $h = 2n$, (0k0) nur mit $k = 2n$ und 00l nur mit $l = 2n$.

Für das mit Wasser bei 20°C gesättigte Mineral wurden die Gitterkonstanten

$$a = 7,1_5 \text{ \AA}, \\ b = 6,9_9 \text{ \AA}, \\ c = 11,2 \text{ \AA}, \\ \beta \approx 95^\circ$$

erhalten. Wegen der geringen Anzahl der beobachteten Interferenzen und der starken Gitterstörungen sind die Dimensionen dieses Elementarkörpers aber nicht sehr genau. Keiner dieser drei Elementarkörper läßt sich einfach mit den alten, makroskopischen Achsenverhältnissen von SCHRAUF⁸ in Einklang bringen. Vielleicht sind die Achsenverhältnisse von SCHRAUF an einer der Quellungsstufen ermittelt, von welchen wir infolge der außerordentlich großen Gitterstörungen bisher noch keine auswertbaren Wei-

⁶ E. LARSEN, US Geol. Survey Bull. 679.

^{6a} Vgl. hierzu die ähnlichen Beobachtungen bei quellungsfähigen Silikaten: C. W. CORRENS u. M. MEHMEI, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 94, 337 [1936]; E.

MAEGDEFRAU u. U. HOFMANN, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 98, 299 [1937]; R. E. GRIM u. W. F. BRADLEY, J. Amer. ceram. Soc. 23, 242 [1940].

⁷ A. WEISS u. U. HOFMANN, Z. Naturforsch. 7b, 362 [1952].

Benberg-Aufnahmen erhalten konnten. In den Pulverdiagrammen ließen sich solche Quellungsstufen aber an den Schichtabständen von ca. 9,6 Å und 10,2 Å sicher nachweisen.

Die Gitterdimensionen, die chemische Zusammensetzung, das Kationen-Austauschvermögen und die

Fähigkeit zur innerkristallinen Quellung⁷ lassen den *Trögerit* eindeutig in die *Gruppe der Uranglimmer* einreihen. Unter Berücksichtigung der Dichte von 3,9₅–4,1₂ für das bei 210° C getrocknete Material ergibt sich als wahrscheinliche *Strukturformel für den Trögerit*:

Die Strukturformel wurde einmal aus dem Volumen der Elementarzelle, der chemischen Zusammensetzung, der Dichte und der Art und Menge der austauschfähig gebundenen Kationen errechnet. Sie wurde unabhängig davon auch aus der chemischen Zusammensetzung und dem Ionen-Austauschvermögen errechnet mit der Voraussetzung, daß die Summe von AsO_4^{3-} und PO_4^{3-} in der Uranglimmer-Schicht = 1,00 ist.

Schwierigkeiten bereitete lediglich die Einordnung des Wismuts. Nach der analytischen Untersuchung liegt es wahrscheinlich in der Oxydationsstufe +3 vor. Beim Kationenaustausch konnte Wismut in der Gleichgewichtslösung nicht nachgewiesen werden. Es ließen sich aber auch keine durch eine Hydrolyse der bei einem eventuellen Austausch von Wismut entstehenden

wismuthaltigen Gleichgewichtslösung freiwerdenden H_3O -Ionen nachweisen. Die H_3O -Ionen wurden erst beim Austausch in einer neutralen Ca-Acetat-Lösung frei. Da bei der optischen Untersuchung andererseits keine wismuthaltigen Verunreinigungen, wie z. B. Walpurgin, der z. T. mit dem Trögerit gemeinsam vorkommt, festgestellt werden konnten, erscheint die Einreihung in die Uranglimmer-Schichten an Stelle von UO_2 sinnvoll.

Man könnte auch annehmen, daß nicht Bi^{3+} -Ionen, sondern Bismutyl-Ionen BiO^+ an Stelle der Uranylionen in der Uranglimmer-Schicht sitzen. Diese Annahme fände unter anderem eine Stütze in der Analyse des wismuthaltigen Trögerits von WINKLER⁴, aus der sich dann die Strukturformel

ergäbe.

Eine derartige Deutung unserer Analysenergebnisse ist jedoch nicht im Einklang mit dem experimentell bestimmten Kationen-Austauschvermögen, welches mehr dafür spricht, daß die Uranglimmer-Schichten durch den Wismutgehalt eine geringere negative Überschußladung erhalten als bei idealer Zusammensetzung oder gar beim Einbau von BiO^+ an Stelle von UO_2^{2+} .

Die im Gegensatz zu den anderen bisher näher untersuchten Uranglimmern in allen Quellungsstufen sehr viel stärker ausgeprägten Gitterstörungen und die begierige Wasseraufnahme unter gleichzeitiger innerkristalliner Ordnung, auch nach dem Erhitzen auf 200° C, sprechen für diese niedrigere Schichtladung und sind mit den Erfahrungen bei der innerkristallinen Quellung von Mineralen der Montmorillonit-Vermikulit- und Glimmergruppe⁹ gut im Einklang.

Daß die Formel des Trögerits von der idealen Zusammensetzung $\text{UO}_2 + x \text{H}_2\text{O} \{ \text{UO}_2\text{AsO}_4 \}_2$ abweicht, wird auch durch die ausgeprägte Überstruktur in der a–b-Ebene beim luftgetrockneten Trögerit gestützt.

Der beim Umtausch der austauschfähigen Kationen gegen NH_4^+ -Ionen einer wässrigen NH_4Cl -Lösung entstehende „Ammonium-Trögerit“ erwies sich als ähnlich mit einem synthetisch hergestellten Ammoniumuranylarsenat, wenn man von den Gitterstörungen und der geringeren Schichtladung absieht.

Beim Austausch der Kationen gegen große Alkylammonium-Ionen wird der Trögerit wie die anderen Minerale der Uranglimmer-Gruppe organophil und kann in den verschiedensten Flüssigkeiten quellen¹⁰. So beträgt z. B. der Schichtabstand eines „n-Stearylammonium-Trögerit“ nach der Trocknung bei 65° C 27,6 Å, unter einer wässrigen Sterarylammmoniumchlorid-Lösung 33,0 Å und unter n-Dodecylalkohol z. B. 47,0 Å.

⁸ A. SCHRAUF, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. B 2, 185 [1872].

⁹ A. WEISS, A. MEHLER u. U. HOFMANN, Z. Naturforschg. 11b, 435 [1956]; A. WEISS, G. KOCH u. U. HOFMANN, Ber. dtsh. keram. Ges. 32, 12 [1955].

¹⁰ A. WEISS, K. HARTL u. U. HOFMANN, im Druck.