

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº	AÑO
1	1957

05.57.02

REPUBLICA ARGENTINA

---

PUBLICACIONES

DE LA

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

SERIE FISICA

VOL. I — Nº 14

**ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE LA CARNOTITA ARTIFICIAL**

POR

M. JIMENEZ DE ABELEDO, M. RODRIGUEZ DE BENYACAR

y R. POLJAK



BUENOS AIRES

1957

REPUBLICA ARGENTINA

---

**PUBLICACIONES**

DE LA

**COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA**

**SERIE FISICA**

**VOL. I — N° 14**

**ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE LA CARNOTITA ARTIFICIAL**

POR

**M. JIMENEZ DE ABELEDO, M. RODRIGUEZ DE BENYACAR**

**y R. POLJAK**



**BUENOS AIRES**

**1957**

# ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE LA CARNOTITA ARTIFICIAL \*

POR M. JIMÉNEZ DE ABELEDO, M. RODRÍGUEZ DE BENYACAR  
Y R. POLJAK

(Comisión Nacional de Energía Atómica)

---

Este informe presenta los resultados obtenidos en la síntesis y estudio cristalográfico del vanadato de uranilo y potasio (carnotita sintética anhidra), los que forman parte de un programa de trabajo que incluye síntesis de compuestos de uranio, en particular minerales, y estudio de los productos obtenidos.

La utilidad de disponer de compuestos puros en los que se determinan constantes y propiedades, está ligada a los siguientes hechos:

1) En el tratamiento de los minerales, en el procesamiento del uranio, etc., pueden aparecer productos de naturaleza desconocida, cuya identificación se facilita con el conocimiento de las constantes, determinadas en compuestos puros. En particular la medida de las constantes ópticas (índices de refracción, carácter del elipsoide, etc.) que se determinan con el microscopio petrográfico, permite la caracterización de sustancias presentes en muy pequeña cantidad. Así, en el capítulo dedicado a propiedades ópticas de compuestos de uranio del volumen Actinide Elements (Nuclear Energy Series) se expresa que el propósito de determinar las constantes ópticas y morfológicas de compuestos de uranio fué el de facilitar la identificación, por medios microscópicos, en muestras de composición desconocida; se afirma además que compuestos de trasuranianos isomorfos de compuestos de uranio y torio pudieron identificarse por sus caracteres morfológicos.

2) La identificación de los minerales de uranio es en muchos casos difícil. Los minerales secundarios son productos de alteración y frecuentemente aparecen varios juntos, en asociación íntima.

3) Por las razones anteriores y por presentarse los minerales de uranio en cristales pequeños el estudio de su estructura es compli-

\* Los datos experimentales que figuran en este trabajo están en curso de publicación en la revista *Analytical Chemistry*. Trabajo presentado para su publicación el 29-7-57.

cado. Los compuestos artificiales tienen la ventaja de ser puros y de poder obtenerse muchas veces en cristales de tamaño suficiente para la obtención de roentgenogramas de cristal único, sobre los que se estudia la estructura. Los diagramas de polvo cristalino permiten establecer la identidad de los compuestos sintéticos con los minerales.

4) En los compuestos artificiales pueden introducirse a voluntad cationes diferentes de los que figuran en el mineral respectivo, estudiarse reacciones entre las capas cristalinas, fenómenos de hidratación y deshidratación, etc.

Hemos ensayado en el laboratorio la síntesis de los compuestos de uranio que figuran en el cuadro I, hasta el N° 13; en su mayoría corresponden a minerales; están en preparación la Abernathyta de Ag y  $\text{NH}_4$  y la Zeunerita de Co. Se han identificado varios de los compuestos preparados por sus diagramas de polvo cristalino, y se ha estudiado en particular la carnotita anhidra, vanadato de uranio y potasio ( $\text{KUO}_2\text{VO}_4$ ).

#### PREPARACIÓN

El  $\text{KUO}_2\text{VO}_4$  se preparó por el método Canneri y Pestelli (1) que consiste en hacer reaccionar uranato de amonio con un exceso de metavanadato de potasio a la temperatura de fusión. La técnica seguida fué la siguiente:

Se preparó uranato de amonio agregando amoníaco destilado a una solución de nitrato de uranio purificado por extracción etérea. El uranato precipitado se filtró, lavó, y secó en estufa a  $120^\circ\text{C}$ .

Para la formación del  $\text{VO}_3\text{K}$ , se mezclaron íntimamente, en cápsula de platino, cantidades equimoleculares de  $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{CO}_3\text{K}_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , y la mezcla se calentó en mufla hasta fusión.

Después de enfriamiento se agregó una cantidad de uranato de amonio igual a la mitad de la calculada para transformar en  $\text{KUO}_2\text{VO}_4$  todo el vanadato de potasio; después de mezclar se calentó sobre mechero para descomponer el uranato y, una vez eliminado el  $\text{NH}_3$ , se calentó en mufla hasta  $1000^\circ\text{C}$ , temperatura que se mantuvo durante una hora. El horno se dejó luego enfriar muy lentamente.

Una vez fría, la masa se tomó con agua caliente; se filtró, lavó con agua caliente, ácido nítrico 1:19, y agua fría, y se secó en estufa.

El compuesto obtenido se presenta en forma de hermosas escamas color amarillo limón, que tienen hasta 3 mm de largo. Con HCl con-

centrado los cristales se colorean en rojo sangre, coloración que pasa luego al líquido (reacción del vanadio).

No tuvieron éxito los ensayos de preparar carnotita por el método usado por Sundberg y Sillén (2), para la obtención de cristales grandes de ese compuesto.

#### ESTUDIO ÓPTICO

Bajo el microscopio se observaron dos generaciones de cristales: grandes placas, y cantidad de pequeñas laminillas, a veces incluidas en las placas grandes; la forma general es la que ilustran las figuras 1 y 2. El relieve es alto, la birrefringencia elevada.

*Morfología cristalina.* — Sistema y clase: monoclinico, prismática (2).

La orientación axil elegida es también la adoptada por Donnay y Donnay (5); corresponde a una trasposición entre los ejes  $a$  y  $c$  de la orientación elegida por Sundberg y Sillén (2).

Elementos axiales:  $a : b : c$  1.24 : 1 : 0.784. (derivados de las dimensiones de la celda elemental) (2).

Hábito: placas romboidales, aplanadas según  $\{001\}$ . limitadas por  $\{110\}$ . Los cristales más pequeños aparecen menos alargados (fig. 2). Se determinó el espesor de varios cristales:  $a$ ) en el microscopio óptico enfocando sucesivamente la cara superior y la inferior de una plaquita, y midiendo con el micrométrico el desplazamiento vertical del tubo del microscopio;  $b$ ) midiendo la longitud de la «sombra» en micrografías de preparaciones metalizadas con aluminio evaporado a alto vacío. La relación entre largo de la sombra y altura del objeto que la produce está determinada por la posición del objeto con respecto a la fuente de metal que se evapora. Se obtuvieron valores entre 25 y 70 micrones; muchas plaquitas eran de unos 30 micrones de espesor.

Clivaje:  $\{001\}$  perfecto;  $\{100\}$  prominente.

Ángulos interfaciales:  $110 \wedge hko = 78^\circ$  (observado en el microscopio óptico y medido en micrografías electrónicas) Ángulo  $\beta = 104,2^\circ$ .

*Propiedades ópticas.* — Los índices de refracción se determinaron en el microscopio, por el método de inmersión: los granos de mineral se introducen en medios de índice conocido, con el cual se comparan los índices del mineral. Se trabaja así con medios de índice diferente



Fig. 1. — Cristal de vanadato de uranilo y potasio sombreado con aluminio  
Angulo de sombreado : 10°



Fig. 2. — Cristales de vanadato de uranilo y potasio

hasta igualar, con la aproximación posible, el índice del material que se estudia.

Los elevados índices de refracción de los minerales de uranio han presentado el problema de disponer de medios de inmersión de índice también elevado, próximo o superior a 2. Para el presente trabajo se preparó una serie de mezclas fundidas de selenio y azufre; el valor del índice de cada mezcla se obtuvo de la literatura (3).

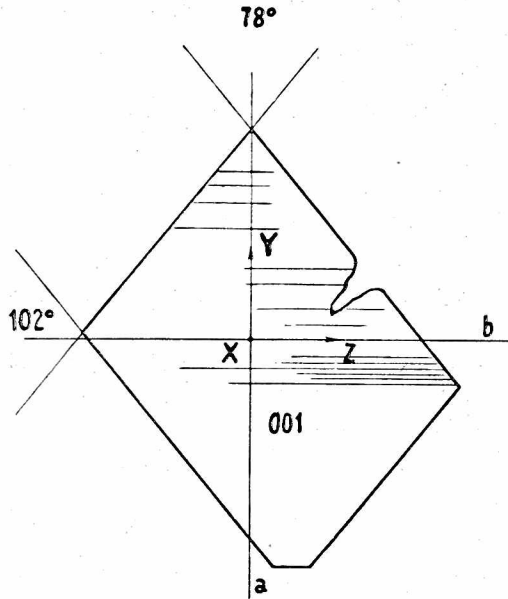


Fig. 3. — Proyección ortográfica de un cristal de vanadato de uranio y potasio

Se determinaron dos índices de la carnotita:  $n_y$  y  $n_z$ . Se calculó el índice promedio  $\sqrt[3]{n_x \cdot n_y \cdot n_z}$  a partir de la refractividad específica y la densidad, de acuerdo con la fórmula de Gladstone y Dale,  $\frac{n - 1}{d} = K$ , que se ha demostrado es aplicable a minerales (3, 4).

La densidad se determinó con picnómetro y la refractividad  $K$  se calculó a partir de la composición química y las refractividades de los componentes, según los coeficientes dados por Larsen en 1934 (3), revisados en 1955 por Jaffe (4). La fórmula a aplicar es

$$K = \frac{k_1 \cdot p_1}{100} + \frac{k_2 \cdot p_2}{100} + \dots$$

en la que  $k_1, k_2 \dots$  y  $p_1, p_2 \dots$  son respectivamente las refractividades y las proporciones por ciento de los grupos componentes del compuesto en estudio. Se usó para el  $V_2O_5$  el valor  $k = 0.34$  que da Jaffe (4). A partir de los valores de  $n_y, n_z, \sqrt[3]{n_x \cdot n_y \cdot n_z}$ , se calculo  $n_x$ .

Indices de refracción (5893 Å)  $n_x = 1.71$ ;  $n_y = 1.98$ ;  $n_z = 2.10$ .  
 $\sqrt[3]{n_x \cdot n_y \cdot n_z} = 1.925$ . (Los índices medidos experimentalmente fueron determinados con una aproximación de 0.02).

Orientación óptica  $Z = b$ ;  $X$  casi vertical, hace un ángulo de  $3^\circ$  con la normal a la placa (fig. 3).

Signo óptico: negativo.

Angulo de los ejes ópticos (5893 Å):  $49^\circ$ .

Dispersión  $r < v$ .

Color amarillo. Pleocroísmo no observable.

#### DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y DE ELECTRONES

La estructura del vanadato de uranillo y potasio anhidro ha sido determinada por Sundberg y Sillén (2) en cristales obtenidos por una técnica algo distinta de la descrita por Canneri y Pestelli. Los datos dados por aquellos autores, referidos a la orientación adoptada por nosotros, son los siguientes:

Grupo espacial:  $C_{2h}^5$

Dimensiones de la celda elemental:  $a = 10.43_0 \text{ Å}$ ;  $b = 8.40_3 \text{ Å}$ ;  $c = 6.59_0 \text{ Å}$ .

Volumen de la celda:  $560.0 \text{ Å}^3$ .

Número de unidades por celda: 4.

Del estudio de diagramas de cristal único Weisseberg y giratorio, Sundberg y Sillén concluyen que «el eje digonal coincide con la diagonal del ángulo agudo de la placa». De los otros dos ejes uno, que ellos llaman ( $c$ ), está también contenido en el plano de la placa; el tercero ( $a$ ) forma un ángulo con ella.

Los diagramas de cristal giratorio obtenidos con nuestros cristales indican que el eje digonal yace en el plano de la placa y coincide con la bisectriz del ángulo *obtusos* (fig. 3); otro eje, el que nosotros llamamos ( $a$ ) está también contenido en la placa y el tercero ( $c$ ) forma un ángulo con ella. Estos resultados han sido confirmados en roentgenogramas tomados según el método de precesión por el inge-

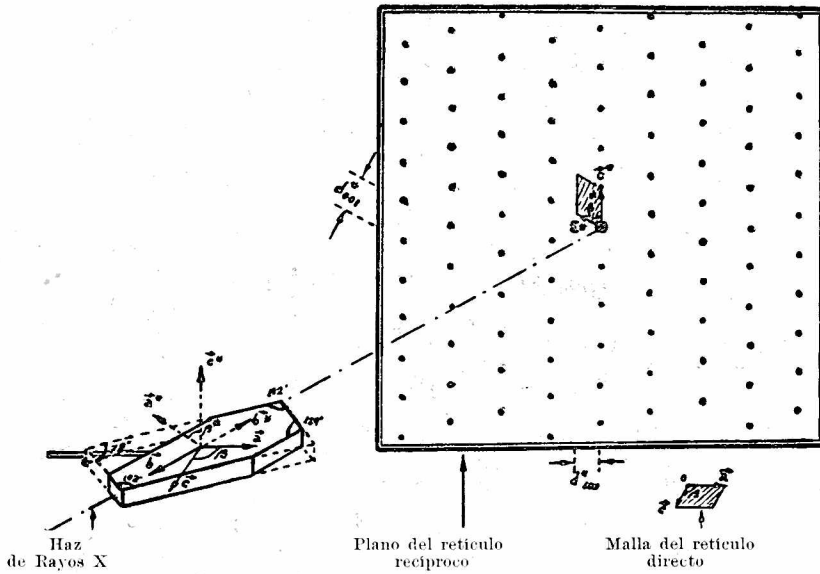


Fig. 4. — Posición relativa de un cristal de carnitita sintética y el roentgenograma obtenido según el método de precesión. Plano reticular recíproco fotografiado :  $a^* c^*$ . Diagramas y datos facilitados por el Ing. Tavora. (5).

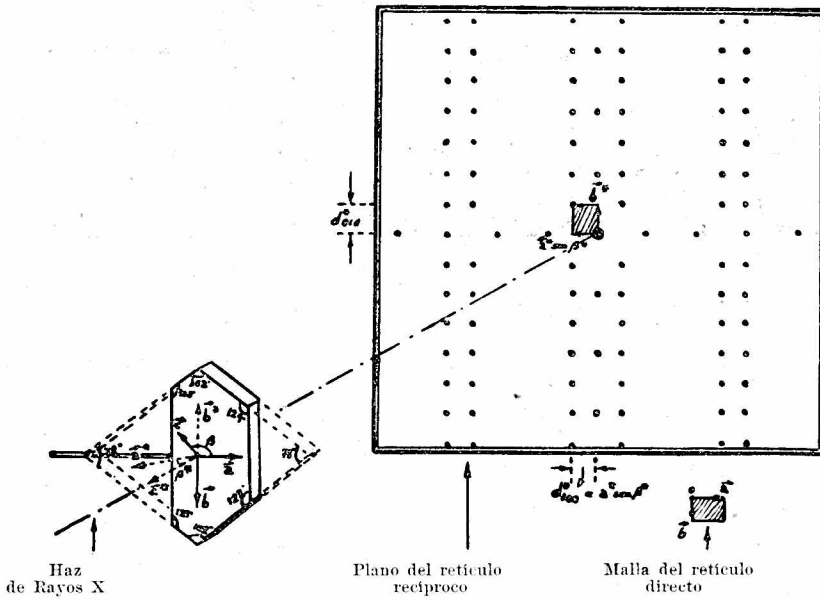


Fig. 5. — Posición relativa de un cristal de carnitita sintética y roentgenograma obtenido según el método de precesión. Plano reticular recíproco fotografiado : perpendicular a  $a$ . Diagramas y datos facilitados por el Ing. Tavora. (5).

niero E. Tavora a quien se deben los datos de las figuras 4 y 5 (5).

Aprovechando las posibilidades que ofrece un microscopio Philips de 3 etapas se obtuvieron diagramas de difracción de electrones de laminillas aisladas (figs. 6 y 7). En estos diagramas Kikuchi se ve

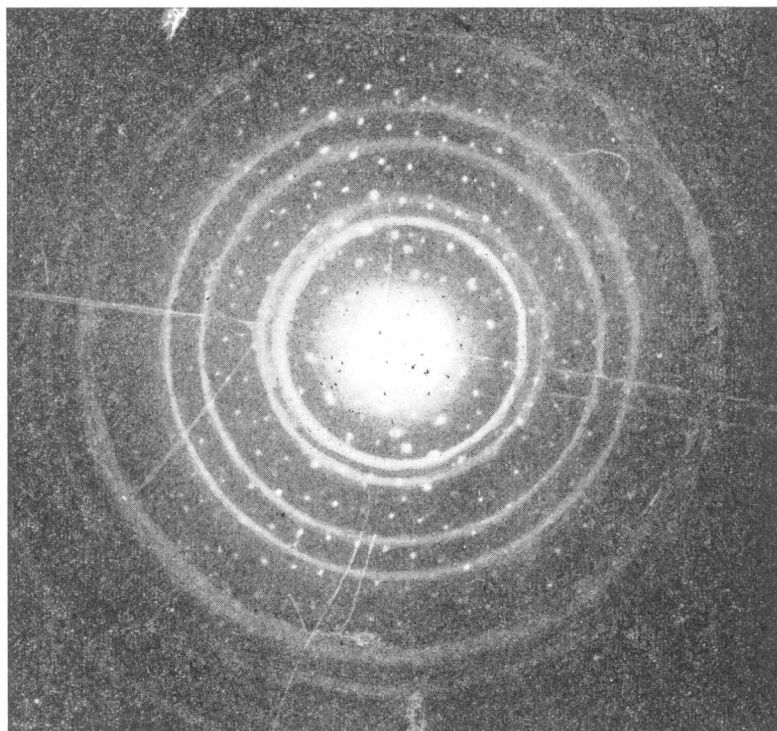


Fig. 6. — Diagrama de difracción de electrones. Cristal de vanadato de uranio y potasio, sombreado con oro

que hay dos ejes contenidos en el plano de la placa, que se cortan a  $90^\circ$ . De las medidas realizadas en diagramas de difracción de electrones calibrados con oro, se obtienen valores :  $b = 8.45 \text{ \AA}$  ;  $a = 10.43 \text{ \AA}$ .

Los diagramas se obtienen por trasmisión y sólo los dan aquellas plaquitas muy finas, suficientemente transparentes. En el caso de la carnotita son en general fragmentos de contorno irregular, por lo cual de los diagramas de difracción de electrones no puede dedu-

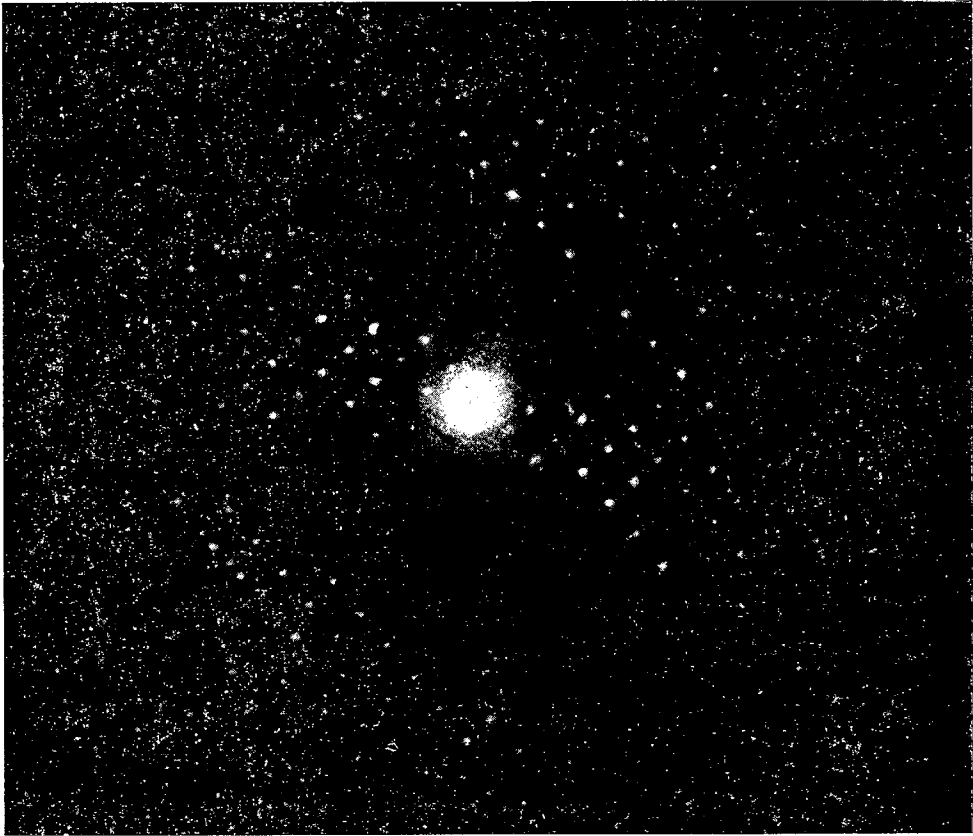


Fig. 7. — Diagrama de difracción de electrones. Cristales de vanadato de uranilo y potasio

cirse la posición de los ejes cristalinos con respecto al contorno del cristal.

#### MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Las preparaciones para la observación en el microscopio electrónico se obtuvieron según las técnicas corrientes, a partir de suspen-

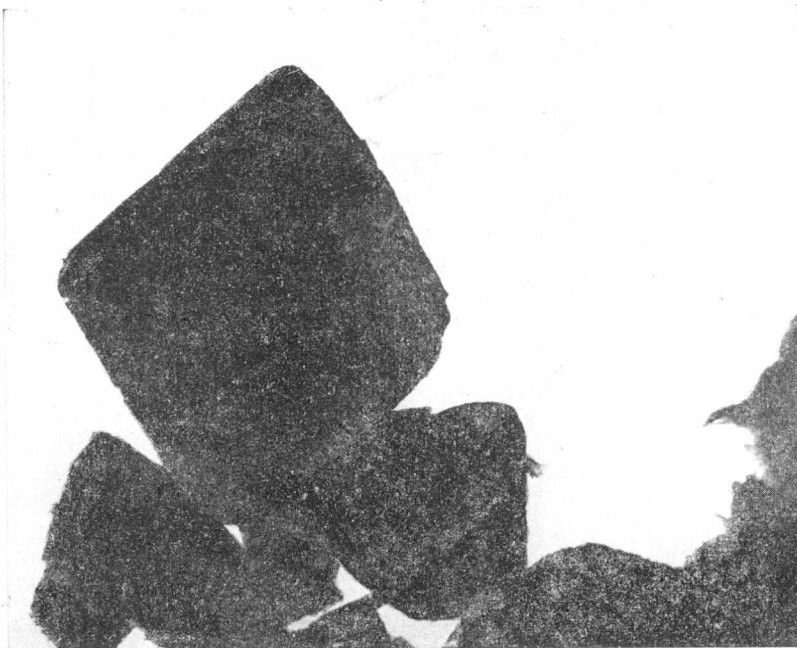


Fig. 8. — Micrografía electrónica de cristal de vanadato de uranilo y potasio

siones acuosas de la parte más fina del material: algunas suspensiones se prepararon con agitador mecánico. En varios casos la muestra se pulverizó ligeramente en mortero de ágata antes de prepararse la suspensión. El aspecto general de los cristales es el que puede verse en las figuras 8 y 9. Los ángulos coinciden con los de los cristales de mayor tamaño estudiados en el microscopio óptico.

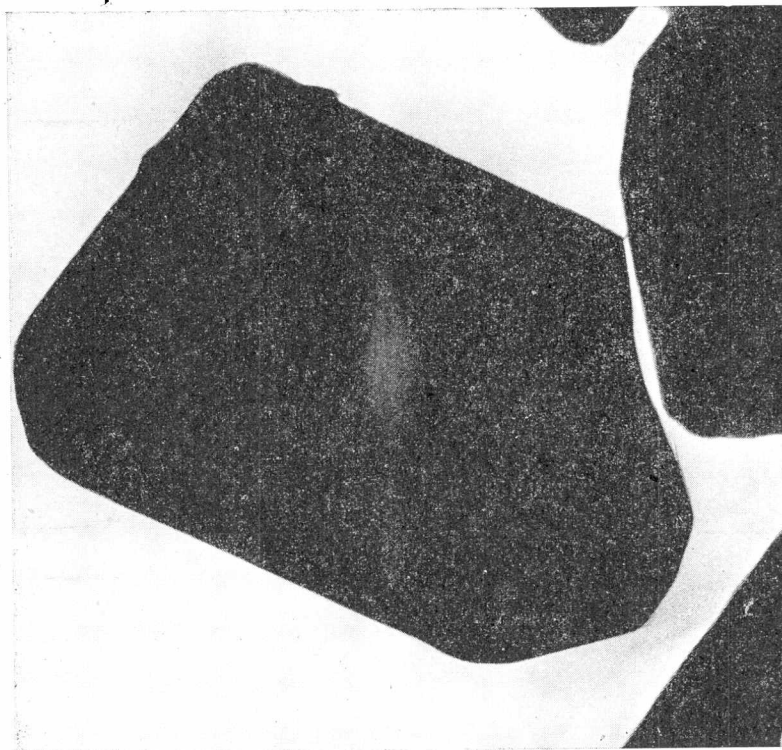


Fig. 9. — Micrografía electrónica de una placa de vanadato de uranilo y potasio

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren dejar constancia de su reconocimiento a la colaboración prestada por la doctora Edelmira Mórtola con el trabajo en la platina de Fedorov, por el Ingeniero E. Tavora con la toma e interpretación de diagramas en cámara de precesión, y por la doctora C. L. de Pandolfi con algunas observaciones microscópicas.

#### LITERATURA CITADA

- (1) CANNERI, G., y PESTELLI, V. La sintesi della carnotita. Gazz. chim. ital. 54, 641 (1924).
- (2) SUNDBERG, I., and SILLÉN, L. G., On the crystal structure of  $KUO_2VO_4$  (synthetic anhydrous carnotite). Arkiv Kemi, Band 1 N° 42 (1949).
- (3) LARSEN, E. S., and BERMAN, H. The microscopic determination of the non opaque minerals. Geol. Survey Bull., 848, pág. 31.

- (4) JAFFE, H. N. Application of the rule of Gladstone and Dale to minerals, Am. Mineralogist Vol. 41, 757 (1956).
- (5) E. TAVORA: (Laboratorio de Cristalografía; Departamento Nacional da Produção Mineral, Río de Janeiro). Comunicación personal

CUADRO I

Minerales y compuestos análogos de uranio

Sintetizados en el laboratorio de Microscopía Electrónica (C.N.E.A.)

Nombre	Fórmula	Radio iónico del cation A
1. Carnotita	$K(UO_2)VO_4$	$K^+ = 1.33$
2. Autunita	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2$	$Ca^{+2} = 0.99$
3. Shroeckingerita	$Ca_2Na(UO_2)(CO_3)_3SO_3F \cdot 10H_2O$	$Ca^{+2} = 0.99$ $Na^{\pm} = 0.95$
4. Zippeita	$SO_4OH(UO_2)_2 \cdot 4H_2O$	
5. Zeunerita	$Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	$Cu^{+2} = 0.70$
6. Zeunerita de manganeso	$Mn(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot nH_2O$	$Mn^{+2} = 0.80$
7. Uranospinita	$Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	$Ca^{+2} = 0.99$
8. Novaceckita	$Mg(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot nH_2O$	$Mg^{+2} = 0.65$
9. Abernathyita	$K(UO_2)(AsO_4) \cdot 4H_2O$	$K^{\pm} = 1.33$
10. Rabbita	$Ca_3Mg_3(UO_2)_2(CO_3)_6(OH)_4 \cdot 18H_2O$	$Ca^{+2} = 0.99$ $Mg^{+2} = 0.65$
11. Troegerita	$H_2(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$	
12. Andersonita	$Na_2Ca(UO_2)(CO_3)_3 \cdot 6H_2O$	$Na^+ = 0.95$ $Ca^{+2} = 0.99$
13. Bayleyita	$Mg_2(UO_2)(CO_3)_3 \cdot 18H_2O$	$Mg^{+2} = 0.65$
14. Abernathyita de $NH_4$	$NH_4(UO_2)(AsO_4) \cdot nH_2O$	$NH_4^+ = 1.42$
15. Abernathyita de Ag	$Ag(UO_2)(AsO_4) \cdot nH_2O$	$Ag^+ = 1.26$
16. Zeunerita de cobalto	$Co(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot nH_2O$	$Co^{+2} = 0.72$
17. Tsyumunita	$Ca(UO_2)_2(VO_4)_2$	$Ca^{+2} = 0.99$

**CUADRO II**  
**Roentgenograma de polvo cristalino del K (UO<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>) (Carnotita**  
**sintética anhidra)**

hkl (ref. 2)	d Å calc. (a)	d Å obs. (b)	I (c)
		6.32	ff
		5.04	dd
		4.15	dm
120	3.702	3.48	dm
112	3.281		
200	3.196	3.19	f
013	3.128		
113	3.103		
122	3.084	3.08	m
202	3.060		
(211)	3.060		
210	2.974		
211	2.700		
031	2.689	2.69	d
113	2.597	2.59	dd
220	2.553		
213	2.542	2.533	dm
222	2.474		
(114)	2.465	2.464	dd
032	2.451		
(202)	2.444		
033	2.155		
(231)	2.132	2.142	m
300	2.130		
(311)	2.124		
		2.064	dd
115	2.021	2.020	d
213	2.018		
140	1.996		
313	1.982	1.979	d
015	1.966		
042	1.941		
		1.939	fm
311	1.935		
124	1.933		
233	1.933		

a) De los valores de  $10^4 \text{ sen}^2$  dados por Sundberg y Sillén (2)

b) Cámara de polvo-Diámetro 100 mm (CoK)=1.7889 Å.

c) Apreciadas visualmente.

**CUADRO II** (continuación)

hkl (ref. 2)	d Å calc. (a)	d Å obs. (b)	I (c)
322	1.922		
320	1.902	1.900	m
215	1.886		
302	1.810	1.824	d
142	1.809		
312	1.770		
115	1.765	1.766	dd
234	1.764		
240	1.754		
006	1.685		
135	1.670	1.675	dm
233	1.669		
206	1.669		
315	1.654		
(016)	1.653		
333	1.649		
402	1.643	1.46	dm
(224)	1.640		
035	1.640		
331	1.621		
(151)	1.621		
313	1.600	1.603	m
400	1.598		
152	1.577		
413	1.576	1.576	d
226	1.556		
422	1.530	1.532	d
404	1.530		
411	1.498	1.501	f
340	1.496		
420	1.494		
335	1.480		
126	1.480	1.477	dd
		1.454	d
153	1.430	1.434	dd
415	1.416	1.422	dd
333	1.409		
154	1.408		
433	1.392	1.393	dd
324	1.381		
		1.367	dd
		1.333	dd
		1.317	d

CUADRO II (continuación)

lkl (ref. 2)	$\bar{d} \text{ \AA calc. (a)}$	$\bar{d} \text{ \AA obs. (b)}$	I (c)
155	1.308		
413	1.307		
		1.294	dd
513	1.280		
435	1.278	1.277	dd
		1.264	dd
522	1.259		
		1.249	dd
		1.238	dd
(236)	1.224	1.224	dd
520	1.223		
(404)	1.223		
028	1.210		
532	1.193		
256	1.184		
533	1.183		
362	1.176		
452	1.175		
(118)	1.174		
451	1.174		

**CUADRO III**  
**Espaciados de carnotita**

Datos de Roentgenogramas de polvo cristalino

<i>Carnotita natural</i> (Cerro Huemul-Mendoza- R. Argentina)		<i>Carnotita sintética anhidra</i>	
$\frac{d}{A}$	I (est.)	$\frac{d}{A}$	I (est.)
6.45	10	6.32	ff
5.41	ap. vis.		
5.04	$\frac{1}{2}$	5.04	dd
4.17	5	4.15	dm
3.506	6	3.48	dm
3.522	$\frac{1}{2}$		
3.211	7	3.19	f
3.135	6		
3.082	9	3.08	m
2.686	2	2.69	d
2.604	ap. vis.	2.59	dd
2.540	4	2.533	dm
2.463	ap. vis.	2.464	dd
2.360	» »		
2.150	8 B	2.142	m
2.095	ap. vis.	2.064	dd
2.050	» »		
2.021	5	2.020	d
1.992	3		
1.977	3	1.979	d
1.934	10	1.939	fm
1.901	3	1.900	m
1.822	2 B	1.824	d
1.777	-		
1.765	2	1.766	dd
1.734	$\frac{1}{2}$		
1.695	$\frac{1}{2}$	1.675	dm
1.669	10		
1.656	3	1.646	dm
1.607	3	1.603	m
1.594	3	1.576	d

CUADRO III (continuación)

<i>Carnotita natural</i> (Cerro Huemul-Mendoza- R. Argentina)		<i>Carnotita sintética anhidra</i>	
$d \overset{\circ}{\text{Å}}$	I (est.)	$d \overset{\circ}{\text{Å}}$	I (est.)
1.569	2		
1.540	2		
1.500	4	1.532	d
1.474	ap. vis.	1.501	f
		1.477	dd
		1.454	d
1.449	4		
		1.433	dd
1.425	2	1.422	dd