

Grimselit, ein neues Kalium-Natrium-Uranylkarbonat aus dem Grimselgebiet (Oberhasli, Kt. Bern, Schweiz)

Autor(en): **Walenta, Kurt**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **52 (1972)**

Heft 1

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-40599>

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.

Grimselit, ein neues Kalium-Natrium-Uranylkarbonat aus dem Grimselgebiet (Oberhasli, Kt. Bern, Schweiz)

Von Kurt Walenta (Stuttgart)*)

Mit 4 Figuren und 3 Tabellen im Text

Zusammenfassung

Grimselit, $K_3NaUO_2(CO_3)_3 \cdot H_2O$, ist ein neues Uranmineral aus dem Kabelstollen Gerstenegg-Sommerloch im Grimselgebiet, Aarmassiv (Oberhasli, Kt. Bern, Schweiz). Es tritt als Sekundärbildung zusammen mit Schröckingerit, Monohydrocalcit sowie zwei weiteren neuen Karbonatmineralien im südlichen Stollenabschnitt auf, in dem der anstehende Grimsel-Granodiorit und Aplitgranit von Zerrklüften und Mineralisationszonen durchsetzt werden.

Das Mineral bildet krustenförmig aufgewachsene feinkörnige Aggregate. Die Einzelkörner sind meist xenomorph, selten auch idiomorph ausgebildet. Beobachtete Formen der hexagonalen Kristalle: $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$ und (0001) . Eine deutliche Spaltbarkeit fehlt, Bruch muscheliger, spröde, Härte ca. $2-2\frac{1}{2}$, G (bestimmt an Syntheseprodukt) 3,30, D_x 3,27, Farbe gelb, Strich lichtgelb, durchscheinend bis durchsichtig, keine Fluoreszenz im UV-Licht. Optische Daten: einachsig bis schwach zweiachsig negativ, n_e $1,480 \pm 0,002$, n_w $1,601 \pm 0,002$, deutlicher Pleochroismus: E \pm farblos, O gelb.

Gitterkonstanten: a_0 9,30 Å, c_0 8,26 Å (jeweils $\pm 0,2\%$), $a : c = 1 : 0,8882$, Raumgruppe $P\bar{6}2c$, $Z=2$. Teilweise indizierte Pulverdiagramme werden für das natürliche Mineral und das Syntheseprodukt angegeben. Stärkste Linien: 8,09 (8) $10\bar{1}0$, 5,76 (10) $10\bar{1}1$, 3,08 (8) $11\bar{2}2$. Die Formel $K_3NaUO_2(CO_3)_3 \cdot H_2O$ wurde aus der Analyse des synthetisch dargestellten Minerals abgeleitet. Für das natürliche Mineral werden die Ergebnisse von qualitativen mikrochemischen und spektralanalytischen Untersuchungen und eine Mikrosonden-Analyse mitgeteilt. Sieht man von dem Wassergehalt ab, erweist sich die vom Syntheseprodukt abgeleitete Grimselitformel als identisch mit jener der bereits von MAZZI und RINALDI (1960) dargestellten und strukturell untersuchten Verbindung $NaK_3UO_2(CO_3)_3$, deren Gitterkonstanten $a_0=9,29$ Å und $c_0=8,26$ Å mit den für das Mineral ermittelten Daten gut übereinstimmen. Der Grimselit ist wasserlöslich. Die DTA-Kurve von synthetischem Grimselit weist endotherme Reaktionen bei 260, 405, 475, 730 und 835°C auf.

Bei den anderen beiden neuen Mineralien handelt es sich um uranfreie Karbonate mit K, Ca und Mg als Kationen. Einige ihrer Eigenschaften werden kurz beschrieben und ihre Pulverdiagramme angegeben.

*) Adresse: Prof. Dr. K. Walenta, Institut für Mineralogie und Kristallchemie der Universität, Herdweg 5, D-7000 Stuttgart 1.

Abstract

Grimselite, $K_3NaUO_2(CO_3)_3 \cdot H_2O$, is a new uranium mineral from the cable tunnel between Gerstenegg and Sommerloch in the Grimsel area, Aarmassif (Oberhasli, Kt. Bern, Switzerland). It occurs as secondary product with schröckingerite, monohydrocalcite and two other new carbonate minerals in the southern part of the tunnel where outcropping Grimsel granodiorite and aplite granite are intersected by fissure veins and mineralized zones.

Grimselite forms crusts of fine-grained aggregates. Single grains mostly are anhedral, rarely euhedral. Observed forms of the hexagonal crystals: $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$ and (0001) . No distinct cleavage, fracture conchoidal, brittle, hardness about $2-2\frac{1}{2}$, G (determined of synthetic material) 3.30, D_x 3.27, colour yellow, streak pale yellow, translucent or transparent, not fluorescent in ultraviolet light. Optical data: uniaxial or weakly biaxial negative, n_e 1.480 ± 0.002 , n_w 1.601 ± 0.002 , distinct pleochroism $E \pm$ colourless, O yellow.

Unit-cell dimensions: a_0 9.30 Å, c_0 8.26 Å (both $\pm 0.2\%$), $a : c = 1 : 0.8882$, space group $P\bar{6}2c$, $Z=2$. Partially indexed powder data are listed for the natural mineral and the synthetic product. Strongest lines: 8.09 (8) $10\bar{1}0$, 5.76 (10) $10\bar{1}1$, 3.08 (8) $11\bar{2}2$. The formula $K_3NaUO_2(CO_3)_3 \cdot H_2O$ was derived from an analysis of the synthesized mineral. The results of qualitative microchemical and spectrochemical analyses as well as of an investigation by microprobe are given for the natural mineral. Apart from the water content, the grimselite formula derived from the synthetic product proves to be identical with that of the compound $NaK_3UO_2(CO_3)_3$ which was synthesized and structurally investigated by MAZZI and RINALDI (1960). The unit-cell dimensions of this compound, a_0 9.29 Å and c_0 8.26 Å, agree well with those of the mineral. Grimselite is soluble in water. The DTA curve of synthetic grimselite shows endothermic effects at 260, 405, 475, 730 and 835°C.

The other two new mineral species are carbonates with K, Ca and Mg as cations. Some of their properties are briefly described and their powder data listed.

Einleitung

Bei einer Exkursion, die im September 1969 unter Leitung von Dr. H. A. Stalder im Rahmen des in Bern abgehaltenen Einschluss-Kolloquiums durchgeführt wurde, hatte der Verfasser die Gelegenheit, im Kabelstollen Gerstenegg-Sommerloch (Kraftwerke Oberhasli) aufgeschlossene Zerrklüfte und Mineralisationszonen mit ihrer auch Uranmineralien umfassenden Paragenese kennenzulernen. Eine nähere Untersuchung der Uranmineralien, deren Auftreten im Stollen erstmals vom Zentralenchef der Kraftwerke Oberhasli, P. Müller, 1969 festgestellt worden war, stand damals noch aus. Da in der Paragenese Ähnlichkeiten mit den vom Verfasser bearbeiteten Vorkommen sekundärer Uranmineralien im Schwarzwald zu vermuten waren, bestand ein Anlass dazu, in Zusammenarbeit mit den Kollegen aus der Schweiz eine solche Untersuchung zu übernehmen, wie dies ähnlich auch schon für die Sekundärmineralien des Uranvorkommens am Col des Mines bei Verbier (Wallis) vereinbart worden war¹⁾. Die Untersuchungen beschränkten sich im wesentlichen

¹⁾ Die Sekundärparagenese im Bereich des Uranvorkommens am Col des Mines ist anderer Art als die im Kabelstollen. Nach den Feststellungen des Verfassers treten dort Becquerelit, Vandendriesscheit, Uranophan und Zeunerit auf, ausserdem noch die sekun-

auf die als sekundäre Bildungen zu betrachtenden uranhaltigen Karbonate und die mit ihnen unmittelbar vergesellschafteten Mineralien, weitere Untersuchungen der Mineralisation, insbesondere auch geochemischer Art, werden von Prof. Th. Hügi und seinen Mitarbeitern durchgeführt.

Das untersuchte Material wurde zum Teil an Ort und Stelle im Bereich der mineralisierten Klüfte gesammelt. Bei einem anderen Teil handelt es sich um Mineralproben, die von den Kraftwerken Oberhasli den Exkursionsteilnehmern freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurden.

Bereits bei den ersten Untersuchungen, die bald nach der Exkursion vorgenommen wurden, zeigte es sich, dass auf den Stufen neben Schröckingerit noch ein weiteres Uranylkarbonat auftritt, das als neue Mineralart zu betrachten war. Geringe Substanzmengen erschwerten die weiteren Untersuchungen, vor allem die Feststellung der genauen Zusammensetzung. Erst als 1970 die Synthese gelang, und sich damit die Möglichkeit zur Festlegung der Formel bot, war die Voraussetzung zur Benennung des neuen Minerals gegeben.

Es stellte sich dann auch heraus, dass die gleiche Verbindung bereits von MAZZI und RINALDI (1960) synthetisiert worden war, die allerdings zu einer etwas anderen Formel gelangten (vgl. S. 103 f.). Da von der von den italienischen Autoren dargestellten Verbindung zwar die Gitterkonstanten, aber kein Pulverdiagramm vorlagen, erfolgte die Feststellung der Identität erst nach der eigenen Synthese und Gitterkonstantenbestimmung.

Der Name Grimselit nimmt Bezug auf den nahe der Fundstelle gelegenen Grimselpass, der das Oberhasli mit dem obersten Rhonetal verbindet. Der neue Name wurde von der "Commission on New Minerals and Mineral Names" gebilligt. Das Belegmaterial wird in der Sammlung des Instituts für Mineralogie und Kristallchemie der Universität Stuttgart aufbewahrt.

Der Verfasser dankt Herrn Prof. Dr. Th. Hügi und Herrn Dr. H. A. Stalder, Bern, für ihre Hinweise und ihr Entgegenkommen, ausserdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

Vorkommen und Paragenese

Der Grimselit gehört zur Sekundärparagenese der im Kabelstollen Gerstenegg-Sommerloch aufgeschlossenen Zerrklüfte und Mineralisationszonen. Der Stollen, dessen südliches Ende etwa 2 km vom Grimselpass entfernt ist, liegt in der zentralen Granitzone des Aarmassivs. Zu den durchhörtesten Gesteinen gehören neben dem Aaregranit nach STALDER (1969) noch Grimsel-Granodiorit und Aplitgranit. Alpine Zerrklüfte der Fundortgruppe 4a und 4c treten

dären Kupfermineralien Malachit, Brochantit, Strashimirit und Chrysokoll (siehe dazu: HÜGI, TH., KÖPPEL, V., DE QUERVAIN, F. und RICKENBACH, E. (1967): Die Uranvererzungen bei Isérables (Wallis). Beitr. Geologie der Schweiz, Geotechnische Serie, Liefg. 42, Kommissions-Verlag Kümmerly & Frey, Bern 1967).

im südlichen Abschnitt des Stollens im Grimsel-Granodiorit und in dem diesen stellenweise durchsetzenden Aplitgranit auf.

Erhöhte Radioaktivität kommt nach Messungen von STALDER vor allem einer mineralisierten Zone in einem von Zerrklüften durchsetzten Aplitgranit bei m 2190 zu, ausserdem – wenn auch weniger ausgeprägt – einer Zerrklüft der Paragenese 4c, die in einer Entfernung von 2140 m vom Mundloch im Grimsel-Granodiorit aufgeschlossen ist. An diese durch erhöhte Radioaktivität gekennzeichneten mineralisierten Bereiche sind die untersuchten Uranmineralien als sekundäre Bildungen gebunden, und zwar finden sie sich vorwiegend krustenförmig an den Stollenwänden.

Was die Zerrklüftparagenese der Fundortgruppe 4c anbetrifft, so umfasst diese folgende Mineralien (STALDER 1964, 1969): Quarz, Muskovit, Chlorit, Calcit, Ankerit, Siderit, Zinkblende, Rutil, Apatit, in zweiter Linie auch Baryt, Fluorit, Anatas, Brookit, Ilmenit, Bleiglanz, Pyrit, Zirkon, Milarit, Bazzit und Mineralien der seltenen Erden (Monazit, Synchronit, Bastnäsit, Xenotim, Gadolinit).

Die untersuchten uranhaltigen Proben lassen zum Teil durch das reichliche Auftreten von Ankerit unter den primären Mineralien erkennen, dass sie der Zerrklüftparagenese 4c zuzuordnen sind. Der Ankerit bildet hierbei weissliche bis lichtbräunliche rhomboedrische Kristalle und Kristallaggregate, die zum Teil stärker angewittert sind, wodurch die Farbe in orange- bis rotbraun übergeht. Die ankeritreichen Stufen sind drusig ausgebildet. Tafelige Muskovit- und nadelige Rutilkristalle sind in den Drusen zu beobachten. An Stufen dieser Art ist vor allem der Schröckingerit gebunden.

Bei einem anderen Teil der Proben ist Ankerit nur untergeordnet vorhanden oder fehlt völlig. Sie bestehen hauptsächlich aus einem mittelkörnigen Quarz-Feldspatgemenge, stellenweise mit Adern von derbem Quarz. Als Mineral der Fundortgruppe 4c mit seltenen Erden konnte in einer kleinen Druse auch Synchronit in blassrosa gefärbten säuligen Kristallen festgestellt werden.

Auf solchen Stufen tritt der Grimselit krustenförmig auf, in einem Fall auch Schröckingerit. Nebeneinander auf der gleichen Stufe liessen sich die beiden Uranmineralien jedoch nicht beobachten.

Bei der genauen Untersuchung der Grimselitaggregate zeigte es sich, dass zusammen mit dem Uranmineral noch weitere Komponenten auf der Oberfläche der Stufen krustenförmig aufgewachsen sind. Sie sind mehr oder minder farblos und deshalb auf der hellen, meist von Quarz und Feldspat gebildeten Unterlage schwer zu erkennen. Es handelt sich ausschliesslich um Karbonatmineralien, und zwar um Calcit, Monohydrocalcit und zwei weitere als neue Mineralarten zu betrachtende Karbonate, von denen das eine K und Ca neben wenig Mg und Fe, das andere K, Ca und Mg als Kationen enthält. Auf die beiden neuen Mineralien wird auf S. 106ff. näher eingegangen. Da nur sehr

geringe Substanzmengen vorliegen, konnte ihre quantitative Zusammensetzung noch nicht festgelegt werden.

Während die beiden neuen Karbonate auf den meisten grimselitführenden Stufen zugegen sind, konnten Calcit und Monohydrocalcit nur in einem Fall in Vergesellschaftung mit dem Uranmineral beobachtet werden. Der Calcit bildet weisse sphärolithische Aggregate. Der Monohydrocalcit ist ähnlich ausgebildet. Es sind weissliche Pusteln sehr geringer Grösse. Die Identifizierung erfolgte auf optischem und röntgenographischem Wege.

Es sei hier erwähnt, dass der seltene Monohydrocalcit im unteren Stollen der Grube Johann bei Wittichen im Schwarzwald in ähnlicher Aggregatform in Vergesellschaftung mit Calcit und einem Uranylkarbonat, in diesem Fall Schröckingerit, nachgewiesen werden konnte (WALENTA 1966, S. 294). Wahrscheinlich ist das Mineral nicht ganz so selten wie bisher angenommen wurde und nur auf Grund seiner Unscheinbarkeit der Beobachtung entgangen.

Während der Grimselit unmittelbar mit anderen Karbonatmineralien vergesellschaftet ist, konnten auf den Stufen, die Schröckingerit führen, keine weiteren Karbonatmineralien festgestellt werden, sofern man von dem primären Ankerit absieht. Der Schröckingerit bildet auf diesen Stufen schwefelgelbe Krusten und Anflüge. Rundliche Aggregatformen sind häufig zu beobachten. Die Korngrösse ist sehr gering. Deutliche Kristallformen sind auch bei stärkerer Vergrösserung unter dem Mikroskop nicht zu erkennen. Da der Schröckingerit im kurz- und langwelligen UV-Licht eine intensive gelblichgrüne Fluoreszenz zeigt, lässt er sich mit der UV-Lampe leicht nachweisen, auch wenn er nur in geringsten Mengen zugegen ist.

Bei dem Grimselit und den anderen in Krusten auftretenden Karbonaten handelt es sich zweifellos um sekundäre Bildungen, die als mehr oder minder rezent zu betrachten sind. Der Grimselit lässt sich leicht unter normalen Temperaturbedingungen aus wässrigen karbonatischen Lösungen der an seiner Zusammensetzung beteiligten Kationen synthetisieren (vgl. S. 102). Infolge der Anwesenheit starker Basen neben der schwachen Kohlensäure reagieren die Lösungen alkalisch.

Die zur Bildung der Karbonate erforderlichen Kationen können aus den Zerrkluftmineralien und Nebengesteinskomponenten abgeleitet werden. Dies gilt sicherlich auch für das Uran. Doch soll hier auf dessen Herkunft nicht weiter eingegangen werden, um laufenden und geplanten Untersuchungen nicht vorzugreifen. K und Na sind vor allem in den Feldspäten enthalten, Ca und Mg im Ankerit.

Ausbildungsform

Der Grimselit bildet dünne Krusten, die auf einer hauptsächlich aus Quarz und Feldspat bestehenden Unterlage sitzen. Durch die gelbe Farbe heben sich die Krusten von ihrer weisslichen Unterlage deutlich ab.

Aggregate geringer Korngrösse, die meist xenomorph, seltener auch idiomorph ausgebildet sind, setzen die Krusten zusammen (Fig. 1). Die idiomorphen Körner zeigen einfache hexagonale Kristallformen. Neben Prismenflächen m ($10\bar{1}0$) und einer meist kleinen Basis c (0001) sind noch Pyramidenflächen x ($10\bar{1}1$) zugegen (Fig. 2). Infolge der geringen Flächengrösse waren

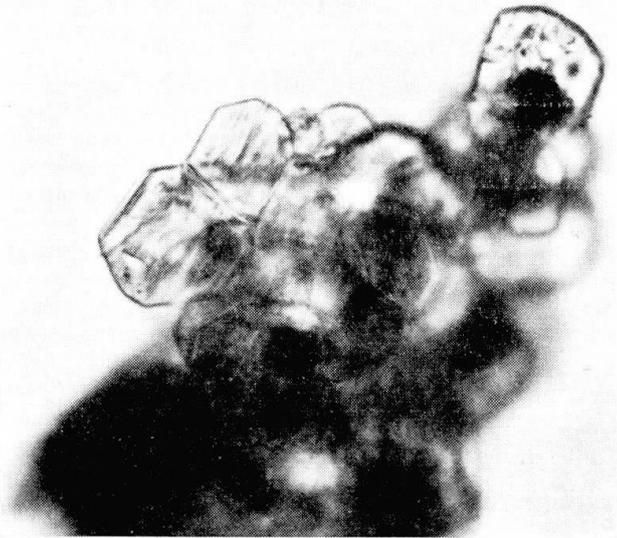


Fig. 1. Teilweise idiomorphe Grimselitkörner eingebettet in Kanadabalsam. Kabelstollen Gerstenegg-Sommerloch, Grimselgebiet. Vergr. etwa $595\times$.

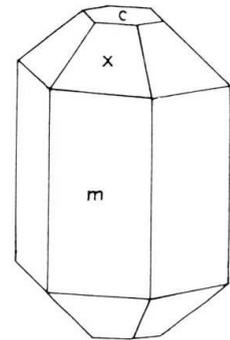


Fig. 2. Grimselitkristall der Kombination m ($10\bar{1}0$), x ($10\bar{1}1$) und c (0001).

nur grobe Winkelmessungen möglich. Für den Winkel zwischen ($10\bar{1}0$) und ($10\bar{1}1$) ergab sich hierbei ein Wert von ca. 44° . Der aus den Gitterkonstanten berechnete Wert beträgt $44^\circ 17'$. Als Winkelwert ρ für die Fläche ($10\bar{1}1$) erhält man damit $45^\circ 43'$.

In den meisten Fällen macht sich eine geringe Streckung der Kristalle nach der c -Achse bemerkbar. Bei diesen dicksäuligen Kristallen treten die Prismenflächen auf Kosten der ($10\bar{1}1$)-Flächen und auch der Basis etwas stärker hervor, wie dies auch Fig. 2 veranschaulicht. Sehr selten sind auch tafelige Kristalle zu beobachten, bei denen die Basis (0001) zur dominierenden Flächenform wird und Prismen- und Pyramidenflächen zurücktreten. Zwischen den tafeligen und den nach der c -Achse gestreckten säuligen Kristallen gibt es auch Übergangsformen, die durch eine ähnliche Grösse der drei beobachteten Flächenarten mehr oder minder isometrisch wirken.

Die xenomorphen Körner sind nicht selten etwas gerundet und machen einen korrodierten Eindruck, was angesichts der Wasserlöslichkeit des Minerals leicht zu erklären ist. Manchmal ist auch bei den xenomorphen Kristallen eine gewisse Streckung nach der c -Achse festzustellen. Parallel zu dieser Achse zeigen die Körner mitunter eine Streifung. Manche Körner enthalten Einschlüsse. Zum Teil sind diese opak bis tiefrotbraun durchscheinend, was das

Vorliegen von Brauneisen vermuten lässt. Die Korngrösse des Grimselits liegt meist unter 0,05 mm, nur selten werden Grössen zwischen 0,05 und 0,1 mm erreicht.

Physikalische und optische Eigenschaften

Der Grimselit lässt keine deutliche Spaltbarkeit erkennen. Zerdrückt man die Körner, erhält man mitunter basal geschnittene Bruchstücke, was auf eine gewisse Neigung zu einer Spaltbarkeit nach (0001) schliessen lässt. Der Bruch ist muschelrig, das Verhalten spröde. Die Härte ist gering. Sie dürfte bei ca. 2 bis $2\frac{1}{2}$ liegen.

Das an synthetischem Grimselit pyknometrisch bestimmte spezifische Gewicht beträgt 3,30 (20°C). Es stimmt mit der berechneten Röntgendichte, D_x (3,27) gut überein.

Die Farbe des Grimselits ist gelb, der Strich lichtgelb. Die Körner sind durchsichtig bis durchscheinend. Im UV-Licht zeigt der Grimselit keine Fluoreszenz.

Optische Daten:

$$n_e 1,480 \pm 0,002,$$

$$n_o 1,601 \pm 0,002,$$

einachsrig oder schwach zweiachsrig negativ,

deutlicher Pleochroismus: E ± farblos, O gelb.

Röntgenographische Untersuchung

Die Gitterkonstanten des Grimselits wurden aus den d-Werten des Pulverdiagramms berechnet. Einkristallaufnahmen dienten als Anhaltspunkt für die Indizierung. Die Elementarzelle ist hexagonal mit a_0 9,30 Å, c_0 8,26 Å (jeweils ± 0,2%), $a : c = 1 : 0,8882$. $Z = 2$.

Was die Symmetrie der Elementarzelle anbetrifft, so lässt sich aus den indizierten Reflexen nur ein einziges Auslöschungsgesetz ableiten: $hh2hl$ ist nur vorhanden, wenn $l = 2n$. Damit kommen als Raumgruppen in Frage: $P6_3mc$, $P\bar{6}2c$ und $P6_3/mmc$. Nach den Untersuchungen von MAZZI und RINALDI (1960) liegt der Struktur die an zweiter Stelle genannte Raumgruppe $P\bar{6}2c$ (ditrigonal-dipyramidale Klasse) zugrunde. Aus der Morphologie der Kristalle ergeben sich keine Anhaltspunkte hinsichtlich der vorliegenden Kristallklasse.

In der Tabelle 1 sind die teilweise indizierten Pulverdiagramme von natürlichem und synthetischem Grimselit angegeben. Für die Aufnahmen wurde Fe-Strahlung mit Mn-Filter benutzt. Die Intensitäten von $\frac{1}{2}$ bis 10 sind geschätzt. Neben einer Längenkorrektur wurde die HADDINGSsche Korrektur angebracht. Auf Verunreinigungen und die Fe- K_β -Strahlung zurückzuführende Linien wurden eliminiert. Die d-Werte von natürlichem und synthetischem Grimselit stimmen gut überein, wenn sich auch beim Syntheseprodukt eine gewisse Tendenz zu etwas kleineren Werten bemerkbar macht.

Tabelle 1. Pulverdiagramm von natürlichem und synthetischem Grimselit

Grimselit Kabelstollen			Grimselit synthetisch		
d (gemessen)	I	d (berechnet für a_0 9,30, c_0 8,26 Å)	hkil	d (gemessen)	I
8,09	8	8,05	10 $\bar{1}$ 0	8,06	8
5,76	10	5,77	10 $\bar{1}$ 1	5,78	10
4,67	5	4,65	11 $\bar{2}$ 0	4,66	7
4,16	5	4,13	0002	4,14	6
4,02	5	4,05; 4,03	11 $\bar{2}$ 1; 20 $\bar{2}$ 0	4,03	4
3,65	7 diff.	3,68; 3,62	10 $\bar{1}$ 2; 20 $\bar{2}$ 1	3,63	8
3,08	8	3,09	11 $\bar{2}$ 2	3,08	8
2,86	7	2,88; 2,86	20 $\bar{2}$ 2; 21 $\bar{3}$ 1	2,86	7
2,68	7	2,68	30 $\bar{3}$ 0	2,67	7
2,61	3	2,61	10 $\bar{1}$ 3	2,59	4
2,45	2	2,45	21 $\bar{3}$ 2	2,44	3
2,32	4	2,33	22 $\bar{4}$ 0	2,32	5
2,27	2	2,28; 2,27	31 $\bar{4}$ 0; 20 $\bar{2}$ 3	2,26	3 diff.
2,24	2	2,25; 2,24	30 $\bar{3}$ 2; 22 $\bar{4}$ 1	2,23	3 diff.
2,16	5	2,16	31 $\bar{4}$ 1	2,15	5
2,07	3	2,07	0004	2,06	4
2,03	6	2,04; 2,03	21 $\bar{3}$ 3; 22 $\bar{4}$ 2	2,02	7
1,993	1/2	2,00	10 $\bar{1}$ 4	1,982	1/2
1,960	4	1,955	40 $\bar{4}$ 1	1,955	5
1,884	2	1,887	11 $\bar{2}$ 4	1,879	2
1,843	3	1,848; 1,838	32 $\bar{5}$ 0; 20 $\bar{2}$ 4	1,833	2 diff.
1,804	5	1,803	32 $\bar{5}$ 1	1,797	5
1,757	2	1,758	41 $\bar{5}$ 0	1,753	3
1,733	2	1,735	31 $\bar{4}$ 3	1,723	3
1,708	2	1,709	21 $\bar{3}$ 4	1,702	2
1,691	1			1,685	1
1,638	4			1,629	5
1,619	4			1,611	6
1,580	1 diff.			1,574	1
1,551	3 diff.				
1,534	3 diff.			1,534	4 sehr diff.
1,520	1/2 diff.				
1,500	2			1,492	2
1,453	4			1,445	4
1,427	2			1,422	3
1,390	1/2			1,386	1/2
1,377	3			1,372	3
1,340	3			1,335	3
1,329	2			1,323	1
1,318	2			1,313	1
1,306	2			1,302	1
1,289	1			1,288	1
1,278	3			1,274	3
1,257	1 diff.			1,259	1
				1,249	1/2
1,241	2			1,236	2
1,232	5			1,227	5
1,216	2			1,212	2
1,194	1			1,191	1
1,185	4			1,180	4
				1,176	1
1,170	1/2 diff.			1,166	1
1,161	1/2 diff.			1,160	1
1,151	1 diff.			1,148	1
1,139	4			1,137	3

Grimselit Kabelstollen		Grimselit synthetisch	
d (gemessen)	I	d (gemessen)	I
1,125	2	1,120	2
1,118	4	1,115	4
1,107	3	1,105	3
1,099	1		
1,094	3	1,092	2
1,089	½	1,084	1
1,084	4	1,080	2
1,068	2	1,066	2
1,062	4	1,060	3
1,055	½	1,053	1
1,043	2	1,038	2 diff.
1,032	6	1,030	5 diff.
1,023	3	1,021	2
1,014	4	1,013	3
1,008	2	1,011	3
		1,002	2 diff.
0,999	3	0,997	1 diff.
0,994	3	0,990	2
0,985	8	0,983	6
0,982	1	0,980	2
0,979	3 diff.	0,975	6 diff.

Chemische Zusammensetzung

Mikrochemische Untersuchungen des Grimselits führten zum Nachweis von U und den beiden Alkalien K und Na als Kationen. Auch geringe Mengen von Ca konnten festgestellt werden. Die beim Lösen in HCl 1 : 5 eintretende Gasentwicklung liess auf das Vorliegen eines Karbonats schliessen. Andere Anionen konnten bei Kontrollanalysen nicht nachgewiesen werden.

Das Mineral ist wasserlöslich. Die Lösung reagiert deutlich alkalisch (pH 8–9). Aus der Lösung kristallisiert das Mineral beim Verdampfen des Wassers in unveränderter Form wieder aus.

Eine Untersuchung mit der Mikrosonde bestätigte im wesentlichen das obige Ergebnis der Mikroanalyse. Ca sowie Na liessen sich nicht erfassen. Zusätzlich wurde Si festgestellt, dessen Nachweis aber mit Sicherheit auf eine Verunreinigung der Probe zurückzuführen ist.

Bei einer Spektralanalyse, ausgeführt von H. Wilk vom Chemischen Untersuchungsamt der Stadt Stuttgart, konnten (ohne Berücksichtigung der Hauptkomponenten) Al, Ca und Mg in deutlichen, Cu, Fe und Si in geringen Mengen sowie Mn in Spuren festgestellt werden. Auch hier wird das Ergebnis durch nicht auszuschaltende Verunreinigungen beeinträchtigt. Es lässt sich daher nicht mit Sicherheit sagen, welche von den zusätzlich nachgewiesenen Elementen in beschränktem Umfang im Grimselitgitter tatsächlich enthalten sind.

Da nur sehr geringe Substanzmengen zur Verfügung standen, musste auf quantitative analytische Untersuchungen verzichtet werden. Fasst man die

Ergebnisse der analytischen Untersuchungen zusammen, ergibt sich in Übereinstimmung mit den Syntheseversuchen, dass nur die Kationen K, Na und U als Hauptkomponenten zu betrachten sind. Das mikrochemisch als einziges weiteres Kation erfasste Ca kann höchstens eine untergeordnete Rolle spielen, da es bei der Mikrosondenanalyse nicht nachgewiesen werden konnte.

Synthese

Ausgehend von dem Ergebnis der mikrochemischen Analysen wurde versucht, das Uranmineral zu synthetisieren, was nach einiger Zeit auch zum Erfolg führte.

Für die Synthese wurden Kalium- und Natriumkarbonat sowie Uranylacetat verwendet, zunächst in unterschiedlichen Mengenverhältnissen, da das Verhältnis von K : Na : UO_2 anfangs nicht bekannt war. Aus der wässrigen Lösung der Reagentien liess sich das Kalium-Natrium-Uranylkarbonat beim Eindampfen in kristallisierter Form gewinnen, allerdings in Abhängigkeit von den gewählten Mengenverhältnissen der Kationen in mehr oder minder verunreinigter Form. Durch mehrfache Umkristallisation wurde das Syntheseprodukt gereinigt. Es gelang auf diese Weise, eine praktisch reine Substanz zu erzielen, die bei der optischen und röntgenographischen Kontrolluntersuchung keine nennenswerten Verunreinigungen mehr erkennen liess.

Die Analyse dieser auf ihren Reinheitsgrad geprüften Substanz durch das Chemische Laboratorium Fresenius, Wiesbaden, hatte folgendes Ergebnis:

		theoretische Werte
K	18,52%	19,28
Na	3,82	3,78
UO_2	44,34	44,39
CO_3	29,63	29,59
H_2O (bestimmt bei 180° C)	2,4	2,96
Summe	98,71	100,00

Aus dem Analysenergebnis wurde die Formel $\text{K}_3\text{NaUO}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ abgeleitet. Die dieser Formel entsprechenden theoretischen Gewichtsanteile der einzelnen Komponenten, die rechts angegeben sind, stimmen mit dem Analysenergebnis ausgezeichnet überein.

Die künstlich dargestellten Grimselitkristalle zeigen die gleichen Flächenformen wie die natürlichen: m ($10\bar{1}0$), x ($10\bar{1}1$) und c (0001) (Fig. 3). Bei vielen Kristallen fehlt allerdings die letztgenannte Fläche. Solche Kristalle sind mehr oder minder nach der c-Achse gestreckt, also langsäulig ausgebildet, wodurch sie quarzähnlich wirken (vgl. Fig. 3). Während bei diesen Kristallen die Prismenflächen die Tracht beherrschen, gibt es vereinzelt wie beim natürlichen Mineral auch ausgesprochen tafelige Kristalle, bei denen die c-Achse stark verkürzt ist und die sonst oft fehlende Basis auf Kosten von ($10\bar{1}0$) und ($10\bar{1}1$) zur dominierenden Fläche wird.

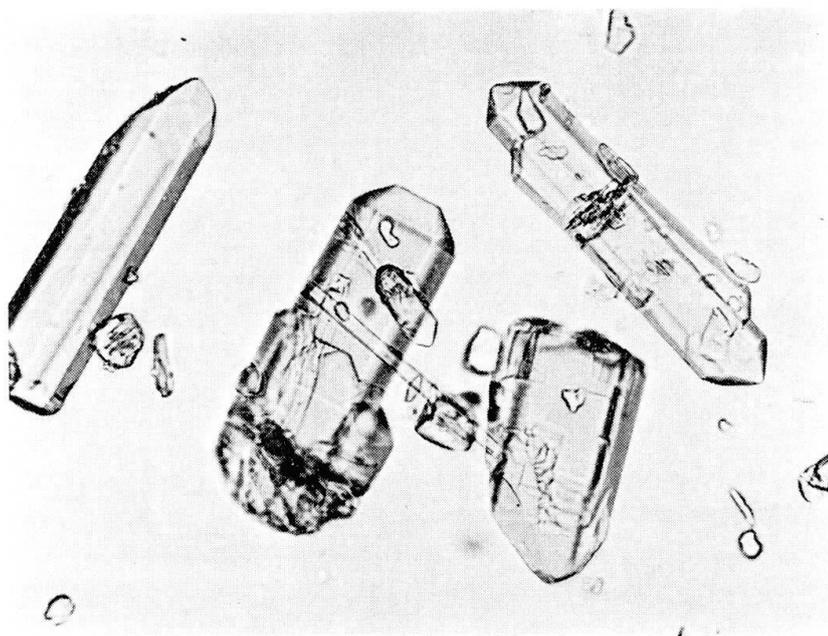


Fig. 3. Künstlich dargestellte Grimselitkristalle eingebettet in Kanadabalsam. Vergr. etwa $195\times$.

Die Überprüfung der Brechungsindizes der künstlichen Kristalle ergab nahezu gleiche Werte wie beim Grimselit aus dem Kabelstollen: $n_e 1,478 \pm 0,002$, $n_\omega 1,601 \pm 0,002$. Das Pulverdiagramm des Syntheseprodukts ist in Tab. 1 enthalten.

Nach dem Vorliegen des Analysenergebnisses und der Gitterkonstantenbestimmung zeigte es sich, dass der Grimselit mit einer bereits von MAZZI und RINALDI (1960, 1961) dargestellten Verbindung identisch ist. Da von dieser kein Pulverdiagramm vorlag, war die Identität des Grimselits mit einer bereits bekannten synthetischen Verbindung zunächst unbekannt geblieben.

MAZZI und RINALDI geben für ihr Syntheseprodukt fast die gleichen Gitterkonstanten an ($a_0 9,29$, $c_0 8,26 \text{ \AA}$) wie sie der Verfasser für den natürlichen Grimselit ermittelte. Dagegen weichen die von ihnen (1961, S. 5) genannten Brechungsindizes, $n_\omega 1,593 \pm 0,002$, $n_e 1,522 \pm 0,002$, und in geringerem Masse auch die Dichte (3,25) von den vom Verfasser bestimmten Werten ab. Die besonders starke Abweichung beim n_e -Wert kann wohl nur auf einer Fehlbestimmung beruhen. MAZZI und RINALDI gingen bei der Synthese von Uranyl-nitrat, Kaliumkarbonat und Natriumkarbonat aus und erwähnen, dass die erhaltenen Kristalle einen hexagonalen prismatischen Habitus mit den einfachen Formen $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$ und seltener auch (0001) aufweisen.

Die von ihnen aufgestellte Formel $\text{NaK}_3\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ unterscheidet sich von der vom Verfasser dem Grimselit zugeschriebenen durch das Fehlen von H_2O . Zwar ist nach den Untersuchungen des Verfassers das Gitter auch nach Entweichen des Wassers beständig, wie im folgenden Abschnitt dargelegt wird, es kann jedoch kein Zweifel herrschen, dass bei Temperaturen unter 100°C der Grimselit ca. $2 \text{ H}_2\text{O}$ pro Elementarzelle enthält. Dies lässt sich ausser aus

der Analyse auch aus einem Vergleich des experimentell bestimmten spezifischen Gewichts mit der Röntgengichte folgern. Bei 2 H₂O pro Elementarzelle beträgt die Röntgengichte 3,27, ohne H₂O dagegen nur 3,17. Die Abweichung vom experimentell ermittelten Wert von 3,30 wird also merklich grösser. Auch die mit einem Wasserverlust erklärable Abnahme der Lichtbrechung beim Erhitzen spricht für die Richtigkeit der Formel K₃NaUO₂(CO₃)₃·H₂O (vgl. S. 105).

Was die Struktur anbetrifft, so stellten MAZZI und RINALDI fest, dass den Uran- und Natriumatomen eine ditrigonal- bzw. trigonal-dipyramidale Koordination zukommt, den Kaliumatomen dagegen eine trigonal-prismatische. Für die Kohlenstoffatome fanden sie eine fast regelmässige Dreieckskoordination.

Thermisches Verhalten

Stufenweises Erhitzen zeigt, dass der grösste Teil des im Grimselit enthaltenen Wassers im Temperaturbereich zwischen 100 und 200°C entweicht. Nachstehend sind die Gewichtsverluste angegeben, die nach zweistündigem Erhitzen von synthetischem Grimselit auf 100, 200 und 300°C festgestellt wurden:

	Gewichtsverlust
100°	0,31%
200°	2,41
300°	3,26

Aus den Angaben ist zu entnehmen, dass im Temperaturbereich zwischen 200 und 300° ein weiterer Gewichtsverlust eintritt, bei 200° also noch keine vollständige Entwässerung zu verzeichnen ist. Berücksichtigt man dies beim Analysenergebnis des Laboratoriums Fresenius und setzt für den Wassergehalt 3,26% statt der bei 180° ermittelten 2,4% ein, erhöht sich die Analysensumme von 98,71 auf 99,57%.

Die erhitzten Proben nehmen nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur das entwichene Wasser unter entsprechender Gewichtszunahme weitgehend wieder auf. Die auf 100° erhitzte Probe erreicht dabei nach etwa einem dreiviertel Tag 99,99, die auf 200° erhitzte 99,97, die auf 300° erhitzte 99,53% ihres ursprünglichen Gewichts.

Mit der Entwässerung ist keine Zerstörung oder Veränderung des Kristallgitters verbunden, wie die Pulverdiagramme der erhitzten Proben erkennen lassen. Das Wasser liegt also in relativ lockerer „zeolithartiger“ Bindung vor.

Die Lichtbrechung nimmt bei der Entwässerung ab. So kann man nach zweistündigem Erhitzen auf 300° eine Abnahme des n_{ω} -Wertes auf $1,578 \pm 0,003$ feststellen (an natürlichen Kristallen ermittelt). Nach der Wiederaufnahme des entwichenen Wassers bei Raumtemperatur erreicht der n_{ω} -Wert

wieder etwa seine ursprüngliche Grösse. Die Abnahme der Lichtbrechung beim Erhitzen entspricht den Erwartungen, wenn man voraussetzt, dass mit der Entwässerung keine strukturelle Veränderung einhergeht.

Die Berechnung des mittleren Brechungsindex $\frac{(2n_{\omega} + n_{\epsilon})}{3}$ nach der Formel von GLADSTONE und DALE $n - 1/d = K$ ergibt für den unentwässerten Grimselit einen Wert von 1,567 gegenüber einem experimentell ermittelten von 1,561, der berechnete Wert für die wasserfreie Phase beträgt 1,533. Die beobachtete Abnahme des n_{ω} -Wertes beim Erhitzen steht somit in Einklang mit der Formel von GLADSTONE und DALE, wenn man von einem Wasserverlust ausgeht. Die Formel führt zwar nur zu Näherungswerten, erlaubt mitunter aber doch wichtige Rückschlüsse auf chemische Zusammenhänge und ist daher bei Kontrollen wie im vorliegenden Falle von Nutzen.

Erhitzt man den Grimselit auf höhere Temperaturen kommt es zusätzlich zur Entwässerung zu weiteren Veränderungen, die sich auch im Pulverdiagramm bemerkbar machen. Das Pulverdiagramm des 30 Minuten auf 600°C erhitzten Grimselits zeigt keine Ähnlichkeit mehr mit dem des unerhitzten Minerals (siehe Tab. 2). Bei diesen Temperaturen wird auch das CO₂ ausgetrieben.

Tabelle 2. Pulverdiagramm von natürlichem Grimselit nach Erhitzen auf 600°C

d	I	d	I
6,87	10 diff.	1,524	1/2
6,11	3	1,499	1/2
4,00	1/2	1,376	1/2 diff.
3,43	8 diff.	1,293	1 diff.
3,23	1	1,218	2 diff.
3,08	7 diff.	1,164	1/2
2,42	5 diff.	1,148	1/2
2,26	1 diff.	1,127	1/2 sehr diff.
1,995	4 diff.	1,101	1/2
1,896	5 diff.	1,085	1/2 diff.
1,728	1 diff.	1,066	1/2 sehr diff.
1,551	1/2	1,035	1 diff.

Ein Vergleich der Pulverdiagramme lässt an Beziehungen zwischen dem bei 600° entstandenen Produkt und der Verbindung K₂U₂O₇ denken. Das starke Erhitzen bewirkt eine Veränderung der Farbe in Gelbbraun bis Orange-gelb. Unter dem Mikroskop zeigt sich, dass kleinkörnige doppelbrechende Aggregate mit n-Werten über 1,75 entstanden sind, doch sind auch niedriger lichtbrechende Anteile vorhanden.

Die DTA-Kurve des Grimselits (Fig. 4) lässt eine Anzahl deutlicher endothermer Reaktionen erkennen und zwar bei 260°, 405°, 475°, 730° und 835°C. Die Reaktion bei 260° dürfte der Entwässerung zuzuschreiben sein. Die weiteren Reaktionen stehen mit Phasenumwandlungen bzw. der Zersetzung des Kalium-Natrium-Uranylkarbonats unter Verlust des CO₂ in Zusammenhang.

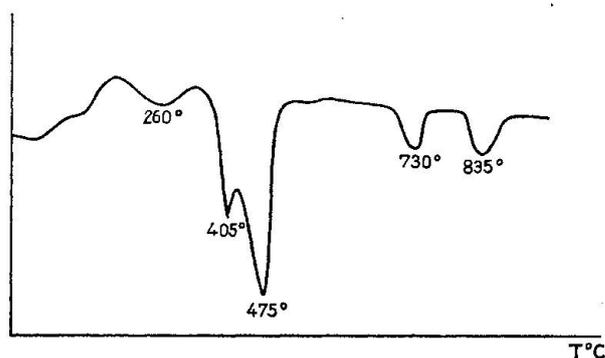


Fig. 4. DTA-Kurve von künstlichem Grimselit.

Das nach dem Erhitzen bis auf über 850° erhaltene Endprodukt ist braunschwarz gefärbt und verhält sich röntgenamorph.

Die DTA wurde unter Benutzung von synthetischem Grimselit durchgeführt. Das Thermoelement bestand aus NiCr-Ni, Al_2O_3 diente als inerte Substanz. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10°C/Min.

Vergleich mit anderen Uranylkarbonaten

Die Gruppe der Uranylkarbonate umfasst nach STRUNZ (1970) zwölf Glieder, von denen die meisten, nämlich neun, neben dem Uranylkomplex Ca als Kation enthalten. Daneben erscheinen in den Formeln dieser Mineralien neben dem Uranylkomplex als Kationen noch Na, Mg und Cu, das erstgenannte, das auch im Grimselit enthalten ist, zweimal und zwar beim Andersonit und Schröckingerit jeweils zusammen mit Ca. Dagegen ist bisher noch kein kaliumhaltiges Uranylkarbonat in der Natur bekannt gewesen.

Ein Glied, der Andersonit, kristallisiert hexagonal-rhomboedrisch, die anderen Vertreter sind niedriger symmetrisch, wobei in einem Fall, beim triklinen Schröckingerit, pseudo-hexagonales Verhalten zu verzeichnen ist. Eine nähere strukturelle Verwandtschaft zwischen dem Grimselit und anderen Uranylkarbonaten ist aus den verfügbaren Daten nicht abzuleiten und auf Grund der chemischen Zusammensetzung des Grimselits, charakterisiert durch das Auftreten von zwei verschiedenen einwertigen Kationen, auch nicht ohne weiteres zu erwarten.

Neues Kalium-Calcium-Karbonat

Das eine mit dem Grimselit vergesellschaftete, in unscheinbaren Krusten auftretende neue Mineral bildet winzige nadelige Kristalle, die meist büschelförmig aggregiert sind. Aus der Kristalloptik und den beobachteten Formen geht hervor, dass das Mineral rhombisch kristallisiert. Der Querschnitt der

Kristalle ist sechsseitig, was auf das Vorliegen der Kombination von Pinakoliddalflächen mit Prismenflächen (110) schliessen lässt, sofern man die Richtung der Längserstreckung als c-Achse wählt. An den Kristallenden treten Pyramidenflächen auf.

Die unter dem Mikroskop farblosen Kristalle sind makroskopisch meist blassrosa gefärbt. Optische Daten n_α $1,426 \pm 0,002$, n_γ $1,508 \pm 0,002$, optisch zweiachsig negativ mit $2V$ ca. 25° . X fällt mit der Richtung der Längserstreckung zusammen.

Das Mineral wird von Wasser zwar nicht gelöst, aber mit der Zeit zersetzt, wobei feinkörnige Aggregate zurückbleiben. In HCl 1:5 tritt unter Gasentwicklung sofortige Lösung ein. Neben K und Ca liessen sich noch Fe und Mg in geringer Menge nachweisen, die jedoch nicht zu den Hauptkomponenten gehören dürften. Unsicher ist der Nachweis von Na . Auf die Anwesenheit von Fe ist zweifellos die blassrosa Farbe des Minerals zurückzuführen.

In Tab. 3 ist das Pulverdiagramm des Minerals angeführt. Eindeutige Beziehungen zu dem Pulverdiagramm eines bekannten Minerals konnten nicht festgestellt werden.

Tabelle 3. Pulverdiagramme der mit dem Grimselit vergesellschafteten unbekanntenen Karbonatminerale

Kalium-Calciumkarbonat		Kalium-Calcium-Magnesiumkarbonat	
d	I	d	I
6,11	9	6,33	6
4,00	$\frac{1}{2}$	5,55	$\frac{1}{2}$ diff.
3,86	1	4,63	2
3,62	1	4,20	4
3,20	10	3,75	3
3,04	$\frac{1}{2}$ diff.	3,33	$\frac{1}{2}$
2,90	8	3,23	1
2,49	4 diff.	3,12	8
2,37	5	2,98	10 diff.
2,31	5	2,79	1 diff.
2,26	1	2,56	7
2,07	$\frac{1}{2}$	2,47	8
2,04	$\frac{1}{2}$	2,36	4
1,917	5	2,28	1 diff.
1,599	$\frac{1}{2}$	2,18	$\frac{1}{2}$
1,534	$\frac{1}{2}$	2,12	$\frac{1}{2}$
1,512	$\frac{1}{2}$	2,06	7
1,187	$\frac{1}{2}$	2,01	$\frac{1}{2}$
		1,976	3
		1,877	1
		1,815	$\frac{1}{2}$ diff.
		1,727	4
		1,681	$\frac{1}{2}$ diff.
		1,526	$\frac{1}{2}$ diff.
		1,394	$\frac{1}{2}$
		1,140	$\frac{1}{2}$

Neues Kalium-Calcium-Magnesium-Karbonat

Das zweite zusammen mit dem Grimselit vorkommende Karbonatmineral tritt in farblosen Körnern geringer Grösse auf, die meist xenomorph beschaffen sind, mitunter aber auch Ansätze zu idiomorpher Ausbildung zeigen. Auf Grund der Kristalloptik ist die Symmetrie wahrscheinlich gleichfalls rhombisch.

Optische Daten des farblosen Minerals: n_α $1,462 \pm 0,002$, n_γ $1,531 \pm 0,002$, optisch zweiachsig positiv mit $2V$ ca. 64° . Bruchstücke mit mehr oder minder rechteckigem Querschnitt zeigen gerade Auslöschung mit $1 (+)$. Mitunter sind Zwillingslamellen zu beobachten.

Ähnlich wie das zuvor beschriebene Karbonat wird das Mineral von Wasser zersetzt. Es erfolgt dabei zunächst eine Isotropisierung der Körner, später ein teilweiser Zerfall. Von HCl 1 : 5 wird das Mineral sofort unter Gasentwicklung gelöst. Neben K liessen sich noch Ca und Mg nachweisen. Mg ist in grösseren Mengen vorhanden und sicherlich eine Hauptkomponente, beim Ca ist der Befund nicht ganz eindeutig, so dass nicht gesagt werden kann, ob es ebenfalls zu den Hauptkomponenten zu rechnen ist.

Das Pulverdiagramm, das in Tab. 3 angegeben ist, entspricht wie im vorhergehenden Falle keiner der in den Tabellen der ASTM angeführten Substanzen.

Literaturverzeichnis

- MAZZI, F. and F. RINALDI (1960): Structural studies on $Me_{0-4}^+ Me_{2-0}^{++} UO_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ compounds I. The crystal structure of $NaK_3UO_3(CO_3)_3$. *Acta Cryst.* 13, S. 1139.
- MAZZI, F. e F. RINALDI (1961): La struttura cristallina del $K_3Na(UO_2)(CO_3)_3$. *Period. Miner.* 30, S. 1-21.
- STALDER, H. A. (1964): Petrographische und mineralogische Untersuchungen im Grimselgebiet (Mittleres Aarmassiv). *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 44, S. 187-398.
- (1969): Exkursion vom 15. September 1969 (Grimsel) im Rahmen des Einschluss-Kolloquiums Bern. Alpine Zerrklüfte und Mineralien. Mskr.
- STRUNZ, H. (1970): *Mineralogische Tabellen*. 5. Aufl., Leipzig.
- WALENTA, K. (1966): Der Mineralbestand der Grube Johann am Burgfelsen bei Wittichen (mittlerer Schwarzwald). *Mitt. bad. Landesver. Naturkunde u. Naturschutz, N.F.* 9, S. 265-301.

Manuskript eingegangen am 27. Dezember 1971.