

Widenmannit und Joliotit, zwei neue Uranylkarbonatmineralien aus dem Schwarzwald

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

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **56 (1976)**

Heft 2

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-43683>

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.

Widenmannit und Joliotit, zwei neue Uranylkarbonatminerale aus dem Schwarzwald

Von Kurt Walenta (Stuttgart)*

Mit 6 Figuren und 3 Tabellen

Abstract

Two new minerals are described in detail: a lead uranyl carbonate from the Michael Mine in Weiler near Lahr and a hydrous uranyl carbonate from the uranium deposit of Menzenschwand. The lead uranyl carbonate, named widenmannite (WALENTA, 1961), has the composition $\text{Pb}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$. It occurs as secondary mineral in cavities of dense quartz in association with cerussite and altered galena and forms tufts of lath-like crystals. Single crystals show orthorhombic symmetry. They are tabular (010) and elongated along the *c*-axis. Observed forms: (100), (010), (001), 101. Cleavage (010) perfect, hardness probably near 2. D_x 6.89. Colour yellow, transparent to translucent. Streak pale yellow. Not fluorescent in ultraviolet light.

Optical properties: n_α 1.803, n_β 1.905, n_γ 1.945 (all ± 0.005), negative, $2V$ 63° , $X = b$, $Y = a$, $Z = c$. Unit-cell dimensions: a_0 8.99 Å, b_0 9.36 Å, c_0 4.95 Å, $a_0 : b_0 : c_0 = 0.9605 : 1 : 0.5288$, $Z = 2$. Possible space groups: Pnmm as well as Pnm2₁ or P22₁2₁. Strongest lines of the powder pattern: 4.16 (10) 120, 3.19 (8) 121, 2.34 (10) 040. The results of microchemical and spectrochemical investigations as well as of analyses by electron microprobe are given. A quantitative analysis by the latter had the following result: PbO 48.3, UO₃ 34.2, CO₂ 16.5%, total 99.0%, in good agreement with the derived formula $\text{Pb}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$.

Heating experiments showed that up to 200°C there is no change in the optical properties and the powder pattern. At higher temperatures the lattice is destroyed and the crystals become isotropic.

The other uranyl carbonate, joliotite, occurs among the secondary minerals of the uranium deposit of Menzenschwand as lemon yellow crusts on limonite and baryte. It is associated with billietite, rutherfordine, studtite and an unknown uranium oxide. The mineral forms spherulitic aggregates composed of scaly crystals which have orthorhombic symmetry and are flattened on (100). Observed forms: (100), (010), (011). Cleavage probably parallel (100). Hardness about 1–2, D_x 4.55. Colour lemon yellow, translucent. Streak yellow. Weakly fluorescent in ultraviolet light.

Optical properties: n_α 1.596–1.604 ± 0.002 , n_γ 1.637–1.651 ± 0.002 , $X \pm$ colourless, Z yellow, biaxial negative with small $2V$, $X = a$. Unit-cell dimensions: a_0 8.16 Å, b_0 10.35 Å, c_0 6.32 Å, $a_0 : b_0 : c_0 = 0.7884 : 1 : 0.6106$, $Z = 4$. Possible space groups P222, Pmm2 and

*) Institut für Mineralogie und Kristallchemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80.

Pmmm. Strongest lines of the powder pattern: 8.09 (10) 100, 3.42 (9) 030, 201, 3.18 (8) 220, 130, 002. Microchemical and spectrochemical investigations as well as analyses by electron microprobe show that the mineral is a uranyl carbonate without additional cations as essential constituents which has the formula $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n variable, maximum value probably 2).

When the crystals are heated water is lost which is accompanied by a change in the optical properties as well as the powder pattern. Investigations show that dehydration leads to a contraction of the unit-cell in the direction of the a -axis.

Zusammenfassung

Zwei neue Mineralien, ein Blei-Uranylkarbonat aus der Grube Michael im Weiler bei Lahr und ein wasserhaltiges Uranylkarbonat aus der Uranlagerstätte von Menzenschwand, werden näher beschrieben. Das Blei-Uranylkarbonat, das den Namen Widenmannit erhielt (WALENTA, 1961), tritt als Sekundärbildung in Vergesellschaftung mit Cerussit und korrodiertem Bleiglanz in Höhlungen von hornsteinartigem Quarz auf und bildet Büschel blätteriger Kristalle. Die nach (010) tafeligen und nach der c -Achse gestreckten Kristalle haben rhombische Symmetrie. Beobachtete Flächenformen: (100), (010), (001), (101). Spaltbarkeit nach (010) vollkommen. Härte wohl um 2. D_x 6,89. Farbe gelb, durchsichtig bis durchscheinend. Strich blassgelb. Keine Fluoreszenz im UV-Licht.

Optische Eigenschaften: n_α 1,803, n_β 1,905, n_γ 1,945 (jeweils $\pm 0,005$), negativ, $2V$ 63° , $X = b$, $Y = a$, $Z = c$. Gitterkonstanten: a_0 8,99 Å, b_0 9,36 Å, c_0 4,95 Å, $a_0 : b_0 : c_0 = 0,9605 : 1 : 0,5288$, $Z = 2$. In Frage kommende Raumgruppen: Pmmm, eventuell auch $\text{Pnm}2_1$ oder $\text{P}22_12_1$. Stärkste Linien des Pulverdiagramms: 4,16 (10) 120, 3,19 (8) 121, 2,34 (10) 040. Die Ergebnisse von mikrochemischen und spektrochemischen Untersuchungen sowie von Mikrosondenanalysen werden mitgeteilt. Eine quantitative Mikrosondenanalyse ergab: PbO 48,3, UO_3 34,2, CO_2 16,5%, Summe 99%, was mit der abgeleiteten Formel $\text{Pb}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ in gutem Einklang steht.

Bei Erhitzungsversuchen sind im Temperaturbereich bis 200° keine Veränderungen in den optischen Eigenschaften und im Pulverdiagramm zu verzeichnen. Bei höheren Temperaturen kommt es zu einer Isotropisierung der Kristalle.

Das andere Uranylkarbonat, der Joliotit, findet sich unter den Sekundärmineralien der Uranlagerstätte von Menzenschwand in Form von zitronengelben Krusten auf Brauneisen und Schwespat. Zu den sekundären Begleitmineralien gehören Billietit, Rutherfordin und Studtit neben einem unbekanntem oxydischen Uranmineral. Das Mineral bildet sphärolithische Aggregate, die aus blätterig ausgebildeten Kristallen von rhombischer Symmetrie bestehen. Beobachtete Flächenformen: (100) als Tafelfläche, (010), (011). Spaltbarkeit wahrscheinlich nach (100). Härte wohl 1–2, D_x 4,55. Farbe zitronengelb, durchscheinend. Strich gelb. Schwache Fluoreszenz im UV-Licht.

Optische Eigenschaften: n_α 1,596–1,604 $\pm 0,002$, n_γ 1,637–1,651 $\pm 0,002$, $X \pm$ farblos, Z gelb, schwach zweiachsig negativ, $X = a$. Gitterkonstanten: a_0 8,16 Å, b_0 10,35 Å, c_0 6,32 Å, $a_0 : b_0 : c_0 = 0,7884 : 1 : 0,6106$, $Z = 4$. Mögliche Raumgruppen $\text{P}222$, $\text{Pmm}2$ und Pmmm . Stärkste Linien des Pulverdiagramms: 8,09 (10) 100, 3,42 (9) 030, 201, 3,18 (8) 220, 130, 002. Mikrochemische und spektrochemische Untersuchungen sowie Analysen mit der Mikrosonde sprechen dafür, dass das Mineral als Uranylkarbonat ohne grössere Anteile weiterer Kationen zu gelten hat, dem die Formel $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zukommt (n variabel, Maximalwert wahrscheinlich 2).

Beim Erhitzen kommt es zu einem Wasserverlust unter Änderung der optischen Eigenschaften und des Pulverdiagramms. Der Wasserverlust ist vor allem mit einer Kontraktion der Elementarzelle in Richtung der a -Achse verbunden.

Einleitung

In der Folge sollen zwei neue Uranminerale beschrieben werden, auf die der Verfasser bei der Untersuchung der Uranvorkommen des Schwarzwaldes und ihres Mineralbestandes stiess. Es handelt sich in beiden Fällen um Uranylkarbonate. Kurzgefasste Angaben über die neuen Minerale wurden bereits veröffentlicht (WALENTA, 1961, S. 22 f.; 1963, S. 116; 1967, S. 161). Das eine der beiden Minerale, ein Blei-Uranylkarbonat aus der Grube Michael im Weiler bei Lahr, erhielt hierbei den Namen Widenmannit, während das andere, das von Menzenschwand im südlichen Schwarzwald stammt, zunächst unbenannt blieb.

Die Benennung des Blei-Uranylkarbonats erfolgte nach dem württembergischen Bergrat J. F. WIDENMANN (1764–1798), der im Jahre 1793 als erster über den Fund eines Uranminerals im Schwarzwald berichtete, diejenige des anderen Karbonatminerals nach dem verdienstvollen französischen Physiker F. JOLIOT (1900–1958)¹).

Die vollständige Beschreibung der beiden Minerale stiess infolge der sehr geringen Substanzmengen, die dem Verfasser zur Verfügung standen – in beiden Fällen weniger als ein Milligramm – auf erhebliche Schwierigkeiten. Insbesondere die Durchführung einer quantitativen Analyse war sehr problematisch. Erst nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es, mit Hilfe von Mikrosondenuntersuchungen genauere Ergebnisse zu erzielen, so dass die Aufstellung einer chemischen Formel möglich wurde.

Der Widenmannit wurde bei der Untersuchung von Mineralstufen entdeckt, die aus der Sammlung des Laboratoire de Minéralogie et Pétrographie der Universität de Strasbourg stammen. Für ihre Überlassung bin ich Herrn Prof. Dr. R. Weil zu Dank verpflichtet. Ferner danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe sowie Herrn Prof. Dr. E. GEBHARDT und Herrn Dr. S. STEEB vom Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart für die Erlaubnis zur Benutzung einer Mikrosonde.

1. Widenmannit

Vorkommen

Der Widenmannit ist als sehr untergeordnete Komponente auf Mineralstufen vertreten, die von GOLDBACH vor dem Ersten Weltkrieg gefunden wurden und in die mineralogische Sammlung der Universität Strassburg gelangten. Der Fundort ist etwas ungenau mit Reichenbach bei Lahr angegeben, doch ist

¹) Die beiden Mineralnamen wurden von der «Commission on New Minerals and Mineral Names» der IMA gebilligt.

an der Herkunft der Stufen aus dem Michaelgang im Weiler bei Reichenbach nicht zu zweifeln. DÜRRFELD (1913, 1914) stellte fest, dass ein auf den Stufen auftretendes Mineral, das zunächst für Eusynchit (Descloizit) gehalten worden war, eine neue Mineralart ist, der er den Namen Hügelit gab. Entgegen DÜRRFELD handelt es sich hierbei nicht um ein Blei-Zink-Vanadinat, sondern um ein Blei-Uranylarsenat (WALENTA, 1961, S. 20f.). Auf den gleichen Stufen, auf denen der Hügelit auftritt, konnte der Verfasser bei der neuen Untersuchung noch weitere Uranminerale feststellen: Kasolit, Hallimondit und den in der Folge beschriebenen Widenmannit (WALENTA, 1961, 1965). Beim Hallimondit und Widenmannit handelt es sich ebenso wie beim Hügelit um Uranminerale, die erstmals von dem genannten Fundort bekannt geworden sind. Das Sammlungsmaterial von GOLDBACH umfasste also drei neue Mineralarten, ohne dass der Finder seinerzeit dessen gewahr wurde.

Von den drei Mineralien wurde nur der Hügelit in neuerer Zeit noch einmal auf einer Halde der Grube Michael nachgewiesen (Eigenfund des Verfassers von 1959). Die Suche nach den anderen beiden neuen Mineralien, Hallimondit und Widenmannit, blieb dagegen bisher vergeblich.

Der Widenmannit tritt in Höhlungen von hornsteinartigem Quarz auf. Er ist mit Cerussit und den oben genannten sekundären Uranmineralien vergesellschaftet. Mitunter findet man ihn zusammen mit Cerussit unmittelbar auf angewittertem Bleiglanz. Er scheint jünger als der Cerussit zu sein und mag zum Teil vielleicht aus diesem bei der Einwirkung von uranhaltigen Lösungen hervorgegangen sein.

Was die Ausbildungsform des Widenmannits anbetrifft, so bildet er leicht zerbrechliche tafelige Kristalle von blassgelber Farbe, die meist mehr oder minder radialstrahlig angeordnet sind (Abb. 1). Der Durchmesser der Büschel erreicht etwa 0,5 mm.

Einzelkristalle zeigen rhombische Symmetrie. Sie sind dünntafelig nach (010) ausgebildet und nach der c-Achse gestreckt (Abb. 2)²⁾. Auf (100) sind sie längsgestreift. Neben der Tafelfläche weisen die Kristalle als seitliche Begrenzungsflächen noch (100) und (001) auf. Selten sind an einer Seite (h01)- oder (hkl)-Flächen zu beobachten, wodurch keilförmige Querschnitte zustande kommen (Abb. 3). Der unter dem Mikroskop gemessene Winkel zwischen (100) und diesen Flächen liegt nahe bei 60°. Dies lässt darauf schliessen, dass es sich um (101)-Flächen handelt, sofern man davon ausgeht, dass Prismen II. Stellung vorliegen, und nicht Pyramidenflächen, was bei der äusserst geringen Dicke der Kristalle nicht eindeutig feststellbar ist. Der aus den Röntgendaten berechnete Winkel zwischen (100) und (101) beträgt 61° 10'.

²⁾ Um dem röntgenographisch ermittelten Achsenverhältnis mit $b_0 > a_0 > c_0$ gerecht zu werden, wurde die in der Erstbeschreibung gewählte Flächenindizierung geändert. Die a-Achse wurde mit der b-Achse vertauscht, die c-Achse dagegen als Richtung der Längs-erstreckung der Kristalle beibehalten.

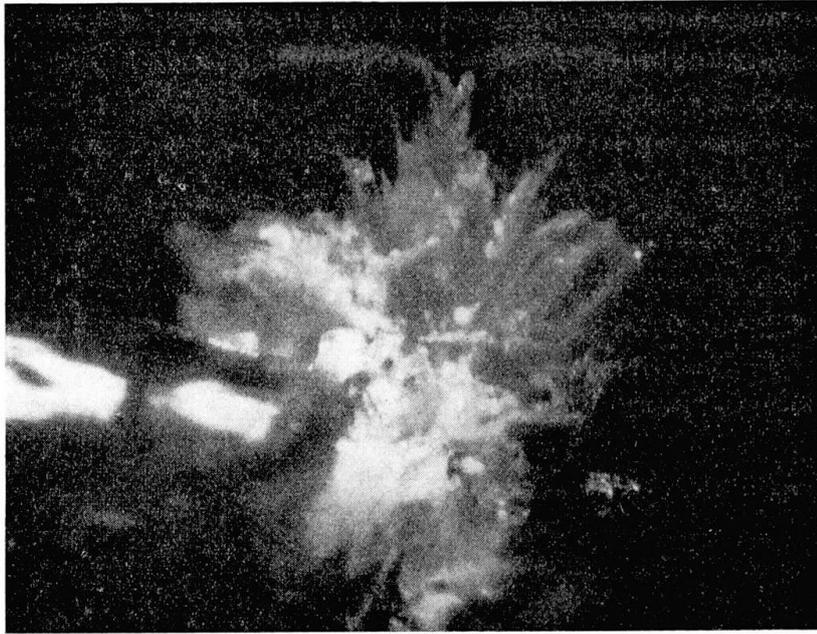


Abb. 1. Büschel tafeliger Widenmannitkristalle, aufgewachsen auf Cerussit. Grube Michael. Vergr. etwa $120\times$.

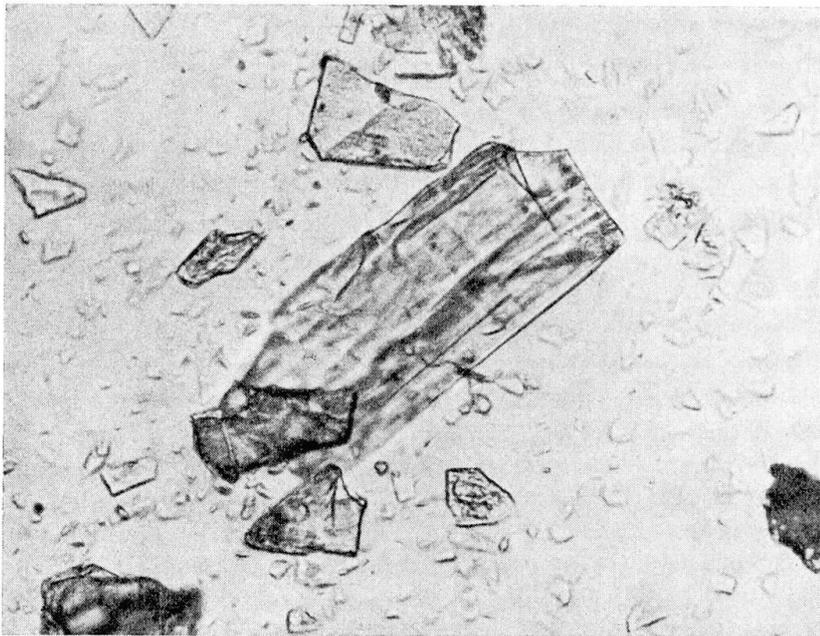


Abb. 2. Fragmente tafeliger Widenmannitkristalle, eingebettet in Kanadabalsam. Grube Michael. Vergr. etwa $750\times$.

Physikalische und optische Eigenschaften

Die Kristalle weisen eine vollkommene Spaltbarkeit nach der Tafelfläche (010) auf. Die Härte ist gering und dürfte bei etwa 2 liegen. Die Röntgendiffraktion beträgt 6,89. Die durchscheinenden bis durchsichtigen Kristalle sind lichtgelb

gefärbt und zeigen perlmuttartigen Glanz. Der Strich ist blassgelb. Im UV-Licht ist keine Fluoreszenz zu beobachten.

Die optischen Daten sind in der Folge zusammengestellt:

$$\begin{aligned} n_{\alpha} & 1,803 \pm 0,005 \\ n_{\beta} & 1,905 \pm 0,005 \\ n_{\gamma} & 1,945 \pm 0,005 \end{aligned}$$

Negativ, $2V$ 63° .

Optische Orientierung (vgl. Abb. 3):

$$\begin{aligned} X &= b \\ Y &= a \\ Z &= c \\ AE & // (100) \end{aligned}$$

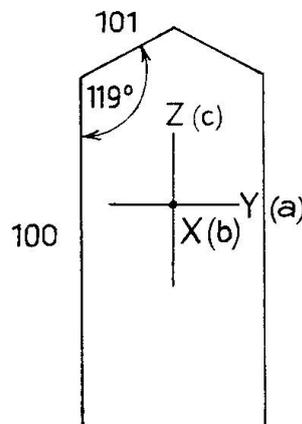


Abb. 3. Widenmannitkristall. Schnitt // (010) mit optischer Orientierung.

Die Kristalle wirken unter dem Mikroskop farblos bis blassgelblich. Ein Pleochroismus ist nicht festzustellen. Kristalle, die hochkant liegen, zeigen eine hohe Doppelbrechung, bei den auf der Tafelfläche liegenden ist diese dagegen niedriger. Letztere liefern zentrische Achsenbilder in Richtung der spitzen Bisektrix X.

Chemische Zusammensetzung

Das Mineral ist in verdünnter HNO_3 rasch unter Gasentwicklung löslich. Pb und U konnten bei mikrochemischen Analysen als Kationen nachgewiesen werden.

Untersuchungen mit der Mikrosonde ergaben ebenfalls, dass es sich um ein bleihaltiges Uranmineral handelt, das keine weiteren Kationen in nennenswerten Mengen enthält.

Bei der von Dr. PFEILSTICKER, Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Stuttgart, ausgeführten Spektralanalyse einer Widenmannitprobe, die etwas durch Cerussit verunreinigt war, liessen sich neben den Hauptkomponenten Pb und U noch Al, As, Ba, Ca, Cu, Mg und Si in deutlichen bis kleinen Mengen sowie Bi, Cd, Fe und Ti in Spuren feststellen. Infolge der Verunreinigung lässt

sich nicht mit Sicherheit sagen, welche der nachgewiesenen Kationen als untergeordnete Komponenten im Widenmannitgitter eingebaut sind.

Die Ermittlung der genauen quantitativen Zusammensetzung begegnete grossen Schwierigkeiten. Zunächst wurden Versuche unternommen, das Mineral unter Anwendung verschiedener Methoden zu synthetisieren. Leider war diesen Syntheseversuchen kein Erfolg beschieden. Später wurde die Mikrosonde eingesetzt, wobei sich die Untersuchungen zunächst darauf beschränkten, das Pb/U-Verhältnis festzustellen.

Bei den Analysen mit der Mikrosonde musste das von WHITE (1964) entwickelte Verfahren angewandt werden, da wegen der wenig kompakten Beschaffenheit der Widenmannitaggregate die Anfertigung eines Anschliffes nicht in Frage kam. Bei diesem Verfahren dient Beryllium als leitfähiger Präparateträger. Die Substanz wird auf den plangeschliffenen Träger aufgepresst und erhält damit eine ebene, wenn auch für quantitative Bestimmungen keineswegs ideale Oberfläche.

Bereits die ersten Untersuchungen ergaben, dass der Gehalt an Pb merklich grösser ist als der an U. Grobe Bestimmungen liessen auf ein Pb/U-Verhältnis von 2 : 1 oder 3 : 1 schliessen.

Von den beiden sich aus den Untersuchungen ergebenden Möglichkeiten eines Pb/U-Verhältnisses von 2 : 1 oder 3 : 1 liess sich die zweite auf Grund der Punktzähligkeiten der in Frage kommenden Raumgruppen ausscheiden. Bei einem Pb/U-Verhältnis von 3 : 1 und der damit gegebenen Formel von $\text{Pb}_3\text{UO}_2(\text{CO}_3)_4$ würde sich zudem eine unwahrscheinlich hohe Abweichung zwischen dem nach der Formel von GLADSTONE und DALE berechneten mittleren Brechungsindex von 1,670 und dem experimentell bestimmten Wert von 1,884 ergeben (bei $Z = 1$ und $D_x = 4,51$). Somit kam auch aus diesen Erwägungen nur ein Pb/U-Verhältnis von 2 : 1 für den Widenmannit in Frage.

Für die Aufstellung der Formel war ausserdem die aus dem thermischen Verhalten sich ergebende Feststellung wichtig, dass das Mineral frei von Wasser ist (siehe S. 176).

Genauere Ergebnisse erbrachte 1973 eine quantitative Mikrosondenanalyse, die von J. GAVRILOVIC von der Firma Walter C. McCrone Associates, Inc., Chicago, ausgeführt wurde:

Analysergebnis		Theoretische Werte $\text{Pb}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$	
PbO	48,3% (Pb 44,8%)	PbO	51,6% (Pb 47,9%)
UO ₃	34,2% (U 28,5%)	UO ₃	33,1% (U 27,5%)
CO ₂	16,5% (C 4,5%)	CO ₂	15,3% (C 4,2%)
Summe	99,0%		100,0%

Da bei dem angewandten Verfahren zumindest bei der Kohlenstoffbestimmung mit Fehlergrenzen von $\pm 10\%$ gerechnet werden kann, ist die Überein-

stimmung zwischen dem Analysenergebnis und den aus der abgeleiteten Formel $\text{Pb}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ berechneten theoretischen Werten als gut zu betrachten.

Röntgenographische Untersuchung

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten des Minerals wurden Weissenberg-Aufnahmen angefertigt. Verwendet wurden hierfür subparallel verwachsene Kristallaggregate, da Einkristalle ausreichender Grösse nicht zur Verfügung standen. Obzwar die Aufnahmen nicht sehr gut ausfielen, gelang mit ihrer Hilfe die Festlegung der Elementarzellengrösse. Zur genauen Berechnung der Gitterkonstanten wurden die indizierten d-Werte des Pulverdiagramms (Tabelle 1) herangezogen³⁾.

Folgende Dimensionen der rhombischen Elementarzelle wurden ermittelt:

$$\begin{aligned} a_0 & 8,99, b_0 9,36, c_0 4,95 \text{ \AA} \\ a_0 : b_0 : c_0 & = 0,9605 : 1 : 0,5288 \\ Z & = 2 \end{aligned}$$

Als Raumgruppen kommen auf Grund der festgestellten Auslöschungen hauptsächlich Pnmm , weniger $\text{Pnm}2_1$ und $\text{P}22_12_1$ in Frage.

In den Abmessungen der Elementarzelle ergeben sich Beziehungen zum Rutherfordin, sofern man bei diesem den c_0 -Wert verdoppelt: a_0 4,84, b_0 9,20, c_0 4,29 ($\times 2 = 8,58$) \AA . Das Volumen der Elementarzelle des Rutherfordins ist etwas kleiner, was verständlich ist, wenn man davon ausgeht, dass der verdoppelten Elementarzelle des Rutherfordins 28 Atome (davon 20 Sauerstoffatome), der Elementarzelle des Widenmannits aber 32 Atome (davon 22 Sauerstoffatome) zukommen. Die Ähnlichkeit der Gitterkonstanten hat dazu beigetragen, die Formel und den Elementarzelleninhalt des Widenmannits festzulegen.

Bemerkt sei, dass bei der Berechnung des mittleren Brechungsindex nach der Formel von GLADSTONE und DALE unter Verwendung der aus den Gitterkonstanten abgeleiteten Röntgendichte von 6,89 ein Wert erhalten wird, der gegenüber dem experimentell bestimmten zu gross ausfällt. Die Differenz zwischen den beiden Werten überschreitet das übliche Ausmass, wenn es unter den sekundären Uranmineralien auch noch andere Beispiele für ähnliche grosse Abweichungen gibt. Auch beim Joliotit (vgl. S. 181) bestehen entsprechende, wenn auch etwas kleinere Differenzen, wobei man allerdings als Erklärungsmöglichkeit Unterschiede im Wassergehalt oder auch radialfaseriges Wachstum heranziehen kann, was beim Widenmannit nicht möglich ist.

Eine bessere Übereinstimmung liesse sich naturgemäss erzielen, wenn von einer geringeren Dichte des Widenmannits ausgegangen werden würde, was wiederum eine andere Elementarzellengrösse zur Voraussetzung hätte. Dies veranlasste zu einer nochmaligen Kontrolle der ermittelten Gitterkonstanten, wobei sich aber keine neuen Gesichtspunkte ergaben.

³⁾ Für die Anfertigung der in den Tabellen 1–3 angegebenen Pulverdiagramme wurde Fe- $K\alpha$ -Strahlung benutzt. Kammerdurchmesser 57,3 mm. Die Intensitäten von $\frac{1}{2}$ bis 10 sind geschätzt. Neben einer Längenkorrektur wurde an den gemessenen d-Werten die HADDINGSsche Korrektur angebracht.

Tabelle 1. *Pulverdiagramm des Widenmannits*

d (gemessen)	I	d (berechnet für a_0 8,99, b_0 9,36, c_0 4,95 Å)	hkl
4,39	3	4,38	011
4,16	10	4,15	120
3,95	1	3,93	111
3,34	7	3,33	201
3,19	8 diff.	3,18	121
3,00	2	3,00	300
2,95	2	2,95	130
2,84	½ diff.	2,85	310
2,57	4	2,56	230, 301
2,47	4	2,48; 2,47	002; 311
2,34	10	2,34	040
2,25	½	2,26; 2,25	140; 400, 321
2,18	½	2,19; 2,17	410, 022; 202
2,12	2 diff.	2,13; 2,12; 2,11	122; 041; 212
2,06	1 diff.	2,06; 2,05	141; 401
1,970	2 diff.		
1,911	5		
1,869	5		
1,842	1		
1,822	½		
1,792	½		
1,754	½ diff.		
1,729	2		
1,683	1		
1,658	½		
1,589	1		
1,535	4		
1,473	5 diff.		
1,422	2		
1,388	1 diff.		
1,366	1 diff.		
1,341	½ diff.		
1,328	½ diff.		
1,301	½ diff.		
1,241	4 sehr diff.		
1,199	½ diff.		
1,174	3 diff.		
1,152	1 diff.		
1,140	½ diff.		
1,107	3 diff.		
1,095	1 diff.		
1,081	3 sehr diff.		
1,065	3 sehr diff.		
1,022	2 sehr diff.		
0,988	2 sehr diff.		

Von Nutzen wäre es in diesem Zusammenhang, wenn die Röntgendichte durch eine experimentelle Bestimmung des Dichtewertes kontrolliert werden könnte. Leider schliesst die geringe Substanzmenge eine solche Dichtebestimmung vorerst aus.

Thermisches Verhalten

Widenmannitproben wurden auf 100°, 200°, 300° sowie 600° C erhitzt und danach optisch, zum Teil auch röntgenographisch untersucht.

Es zeigte sich, dass bei den auf 100° und 200° C erhitzten Kristallen keine

wesentlichen Änderungen eintreten. Die optischen Eigenschaften und das Pulverdiagramm bleiben gleich.

Bei den 2 Stunden auf 300° C erhitzten Kristallen macht sich eine deutliche Verfärbung in Gelbbraun bemerkbar. Die sonstigen optischen Eigenschaften erfahren dagegen keine stärkere Änderung. Nach wie vor liefern die auf der Tafelfläche liegenden Kristalle zentrische Achsenbilder in Richtung der spitzen Bisektrix X.

Bei den 30 Minuten auf 600° C erhitzten ist dagegen eine weitgehende Isotropisierung der Kristalle feststellbar. Bei diesen Temperaturen wird offenbar das Gitter zerstört.

Das Verhalten des Widenmannits im Temperaturbereich bis 300° C lässt darauf schliessen, dass das Mineral kein Kristallwasser enthält.

2. Joliotit

Vorkommen

Das neue Mineral wurde vom Verfasser bei der Untersuchung einer aus dem Oxydationsbereich der Uranlagerstätte von Menzenschwand stammenden Stufe entdeckt (Fund von 1961). Es bildet zitronengelbe Krusten auf Brauneisen und Schwerspat. In untergeordneten Mengen sind auf der Stufe noch andere sekundäre Uranminerale vertreten: Billietit, Rutherfordin, Studtit und ein von THREADGOLD (1960) beschriebenes unbekanntes oxydisches Uranmineral.

Der Billietit wird zum Teil vom Joliotit umwachsen, ist also älter. An einer anderen Stelle bildet er auf der Stufe orangefarbige kristalline Krusten. Der Studtit, bei dem es sich um ein wasserhaltiges Uranperoxyd und nicht – wie bisher angenommen – um ein Karbonat handelt (WALENTA, 1973), findet sich dagegen in radialstrahligen Büscheln nadeliger Kristalle von blassgelber Farbe zum Teil aufgewachsen auf dem Joliotit, stellt also die jüngere Bildung dar. Der Rutherfordin – wie das beschriebene Mineral ein Uranylkarbonat – sitzt in Form von blätterigen, oft büschelförmig aggregierten weisslichen Kristallen abseits vom Joliotit auf Brauneisen.

Das unbekanntes oxydische Uranmineral bildet gelbe bis braungelbe Sphärolithe mit samtartigem Glanz, die ebenfalls nicht unmittelbar mit dem Joliotit verwachsen sind. Die Untersuchung unter dem Mikroskop zeigt, dass die Sphärolithe aus nadeligen Kriställchen bestehen.

Zu erwähnen ist ferner das Auftreten von angewitterter Pechblende in schwarzen russartigen Aggregaten, die mit Hämatit verwachsen sind.

Ausbildungsform

Der Joliotit bildet krustenförmig auftretende sphärolithische Aggregate (Abb. 4, 5). Der Durchmesser der Sphärolithe erreicht knapp 0,1 mm. Die auf der Stufe vorhandenen Mengen des Minerals sind äusserst gering.

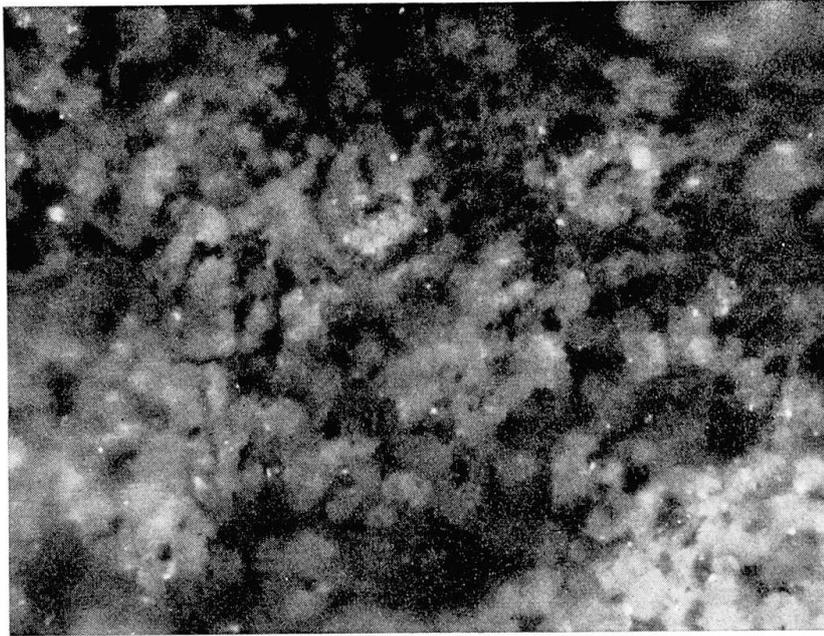


Abb. 4. Joliotit in sphärolithischen Aggregaten. Krunkelbachtal bei Menzenschwand. Vergr. etwa $110\times$.



Abb. 5. Fragment eines aus radialstrahlig angeordneten Kristallen bestehenden Sphärolithen des Joliotits, eingebettet in Kanadabalsam. Krunkelbachtal bei Menzenschwand. Vergr. etwa $515\times$.

Unter dem Mikroskop ist zu erkennen, dass die Sphärolithe aus blätterig ausgebildeten Kristallen in radialstrahliger Anordnung bestehen. Kristallformen lassen sich nur bei starker Vergrößerung beobachten, wobei sich zeigt, dass die nach 100 tafeligen Kristalle zum Teil hexagonale Querschnittsformen aufweisen. Manchmal sind die Kristalle auch nach einer horizontalen Achse

gestreckt, wobei sie von zwei als (011) betrachteten Okl-Flächen an dem einen Ende begrenzt werden (Abb. 6). Der unter dem Mikroskop gemessene Winkel zwischen der Längskante und diesen Endflächen beträgt ca. 58° , weicht also ähnlich wie beim Widenmannit nur wenig von 60° ab, was bei einem beiderseitigen Auftreten der genannten Flächen unter Verkürzung der Längskanten zu den erwähnten hexagonalen Querschnittsformen führt.

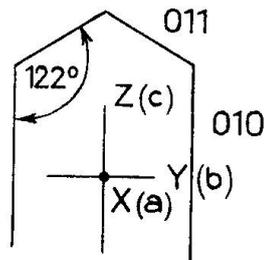


Abb. 6. Joliotitkristall. Schnitt // (100) mit optischer Orientierung.

Die Annahme, dass es sich bei den Okl-Flächen um 011 handelt, konnte durch die röntgenographische Untersuchung erhärtet werden. Aus dieser geht auch hervor, dass die mitunter zu beobachtende Streckung der Kristalle nach der c-Achse erfolgt (vgl. Abb. 6). Der aus den Röntgendaten berechnete Winkel zwischen (010) und (011) von $58^\circ 35'$ stimmt mit dem unter dem Mikroskop gemessenen gut überein. Geht man von der gewählten, auf den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchung beruhenden Aufstellung aus, ergibt sich also zusammenfassend, dass die Kristalle aus einer Kombination der Tafelfläche (100) mit (010) und (011) bestehen, wobei allerdings bemerkt werden muss, dass auf die Art der seitlichen Begrenzungsflächen nur aus der Querschnittsform geschlossen wurde. Da die Kristalle bei Grössen von etwa 20 Mikron nur eine Dicke von 1 bis 2 Mikron erreichen, ist eine genauere Untersuchung dieser seitlichen Flächen nicht möglich.

Physikalische und optische Eigenschaften

Nach der Tafelfläche 100 dürfte eine gute Spaltbarkeit vorliegen, obwohl die geringe Dicke der Kristalle entsprechende Beobachtungen erschwert. Die Härte ist mit 1 bis 2 anzunehmen. Milde, Farbe zitronengelb, mehr oder minder durchscheinend. Strich gelb. Im kurz- und langwelligen UV-Licht sehr schwache grünliche bis gelbliche Fluoreszenz. Eine experimentelle Bestimmung der Dichte war nicht möglich. Nach der Schwebemethode konnte in Clerici-Lösung lediglich festgestellt werden, dass sie über 4,04 liegt, wobei man den Eindruck hat, dass die Abweichung von der Dichte der Flüssigkeit aber nicht mehr allzu gross ist. Hinsichtlich der Röntgendichte vgl. S. 181.

Die Bestimmung der optischen Eigenschaften ergab, dass die Brechungsindizes etwas schwanken, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Probe 1	Probe 2
n_α $1,596 \pm 0,002$	n_α $1,604 \pm 0,002$
n_γ $1,637 \pm 0,002$	n_γ $1,651 \pm 0,002$
X \pm farblos	
Z gelb	
schwach zweiachsig negativ	
optische Orientierung (vgl. Abb. 6)	
X = a	
Y = b	
Z = c	
AE // (010)	

Auf der Tafelfläche erhält man zentrische Achsenbilder, die auf Grund der geringen Kristalldicke allerdings undeutlich ausfallen, für eine Bestimmung des optischen Charakters jedoch geeignet sind. Aus ihnen geht auch hervor, dass wohl nur eine geringe Abweichung von optisch einachsigem Verhalten zu verzeichnen ist. Demgemäss ist bei den auf der Tafelfläche liegenden Kristallen kaum eine Doppelbrechung wahrzunehmen, während sie bei einer anderen Orientierung der Kristalle, insbesondere bei hochkant liegenden, deutlich ist. n_β weicht somit kaum von n_γ ab.

Die Schwankungen in den Brechungsindizes dürften auf Unterschiede im Wassergehalt zurückzuführen sein, wie sich auch aus dem thermischen Verhalten (s. S. 183f.) folgern lässt.

Chemische Zusammensetzung

Mikrochemische Untersuchungen zeigten, dass das Mineral in verdünnter HNO_3 leicht unter Gasentwicklung löslich ist. Neben U konnten auch noch Ba, Ca und Pb in unterschiedlicher Deutlichkeit nachgewiesen werden.

Bei Analysen mit der Mikrosonde zeigte sich ebenfalls, dass das Karbonat U als Hauptkomponente enthält. Was die Anwesenheit von Ba, Ca und Pb anbetrifft, so waren die Ergebnisse unterschiedlich. In einem Fall konnte Pb in deutlichen, gegenüber U aber stark zurücktretenden Mengen nachgewiesen werden, in einem anderen dagegen höchstens in Spuren, dafür aber etwas Ca.

Genauere Anhaltspunkte lieferten die von J. GAVRILOVIC angefertigten Mikrosondenanalysen. Sie ergaben einen Pb-Gehalt von 0,2 bis 1,9% und einen Ba-Gehalt von 0,1 bis 0,15%. Ca war nicht nachweisbar. Damit steht fest, dass weder Pb noch Ba und Ca als Hauptkomponenten zu betrachten sind.

Eine Spektralanalyse, angefertigt von Dr. WILK, Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Stuttgart, ergab den Nachweis von Pb und Si in deutlichen Mengen, von Ba, Fe und Mg in untergeordneten Mengen und von Ca, Co, Cu und Cr in Mengen unter 0,1%. Der Nachweis von Si dürfte auf eine Verunreini-

gung zurückzuführen sein, da Si sonst, vor allem auch bei den Analysen mit der Mikrosonde, nicht nachweisbar war.

Das Auftreten von Billietit als Einschluss im Uranylkarbonat lässt es im übrigen als möglich erscheinen, dass zumindest ein Teil des mitunter nachweisbaren Gehaltes an Ba und Pb durch eine Verunreinigung mit diesem Uranmineral bedingt sein könnte, das in der Lagerstätte von Menzenschwand nicht selten neben Ba auch etwas Pb enthält (WALENTA, 1967, S. 160).

Fasst man die Ergebnisse der Untersuchungen zusammen, so ergibt sich jedenfalls, dass das fragliche Mineral als ein wasserhaltiges Uranylkarbonat ohne weitere Kationen als wesentliche Gitterbausteine zu gelten hat. Sollten einige der mitunter nachweisbaren weiteren Kationen, vor allem Ba, Ca und Pb, tatsächlich dem Mineral eigen sein, so sind sie als Vertreter von U zu betrachten.

Was die genaue quantitative Zusammensetzung des Minerals anbetrifft, so ist auf Grund von Mikrosondenanalysen, die von J. GAVRILOVIC von der Firma Walter C. McCrone, Chicago, und H. LAUCKNER vom Forschungszentrum der Firma Standard Elektrik Lorenz AG, Stuttgart, ausgeführt wurden, von der Formel $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. – wenn man den etwas variablen Wassergehalt berücksichtigt – $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ auszugehen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Analysergebnisse		Theoretische Werte für $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	J. GAVRILOVIC	H. LAUCKNER	
UO_3	73,7% (U 61,3%)	75,7% (U 63,0%)	78,1% (U 65,0%)
CO_2	12,5% (C 3,4%) ¹⁾		12,0% (C 3,3%)
PbO, BaO (abgerundet)	1,2% ²⁾		
H_2O (als Rest)	12,6%	10,6% ³⁾	9,9%
Summe	100,0%		100,0%

¹⁾ Mittelwert aus zwei Analysen (C: 4,3 und 2,5%).

²⁾ Mittelwert aus drei Analysen, Einzelergebnisse: a) PbO = 0,2–0,6%, BaO = 0,1–0,16%, b) PbO = 1,3%, c) PbO = 2,0%.

³⁾ Dieser Rest ergibt sich, wenn für CO_2 sowie PbO und BaO die Werte aus der an erster Stelle angeführten Analyse eingesetzt werden. Entsprechende Bestimmungen erfolgten von H. LAUCKNER nicht.

Besondere Schwierigkeiten bereitete die Bestimmung des Gehaltes an C, wie auch aus den zwei stark divergierenden Einzelbestimmungen von J. GAVRILOVIC hervorgeht. Die Fehlergrenze erreicht hier $\pm 30\%$. Bei der U-Bestimmung liegt sie hingegen unter $\pm 10\%$.

In bezug auf den Wassergehalt, der nicht direkt bestimmt werden konnte, bestehen gewisse Unsicherheiten, da der als Rest abgeleitete Wert von der Genauigkeit der anderen Analysenwerte abhängt.

Eine zusätzliche Möglichkeit, Anhaltspunkte über den Wassergehalt zu erlangen, ergibt sich auf Grund der Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung, der Dichte und dem mittleren Brechungsindex nach der Formel von GLADSTONE und DALE (vgl. S. 174). Geht man von den ermittelten Gitterkonstanten aus, erhält man unter Benutzung der bei der Formel $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ resultierenden Röntgengichte von 4,55 einen mittleren Brechungsindex, der um 0,054 bzw. 0,066⁴⁾ gegenüber dem experimentell bestimmten zu gross ist. Eine bessere Übereinstimmung liesse sich erzielen, wenn man von einem geringeren Wassergehalt ausginge. Legt man die Formel $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ zugrunde (was $6\text{H}_2\text{O}$ pro Elementarzelle entspricht), schrumpft die Differenz auf 0,015 bzw. 0,027 zusammen, so dass man geneigt sein könnte, eine solche Zusammensetzung für die wahrscheinlichere zu halten.

Ob der Wassergehalt aber tatsächlich statt 8 nur 6 Moleküle pro Elementarzelle beträgt, lässt sich aus diesen Berechnungen nicht mit Sicherheit entnehmen. Dazu sind die Berechnungen nicht genau genug. Hinzu kommt, dass bei radialfaserig ausgebildeten Aggregaten, wie sie dem Joliotit eigen sind, die Brechungsindizes mitunter merklich niedriger sind als bei kompakten gleicher Zusammensetzung, wobei Unterschiede – wie beim GeO_2 mit zirka 0,06 – auftreten können, die in der gleichen Grössenordnung liegen wie obige Differenzen zwischen berechnetem und experimentell bestimmtem mittlerem Brechungsindex bei Benutzung der Formel mit $2\text{H}_2\text{O}$.

Die Untersuchungen über das thermische Verhalten zeigen im übrigen, dass schon beim Erhitzen bis auf 100°C ein nur mit einem Wasserverlust zu begründender Anstieg der Brechungsindizes eintritt. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass auch bei normalen Temperaturen der Wassergehalt etwas schwankt, wie dies auch bei anderen sekundären Uranmineralien zu beobachten ist. Möglicherweise sind darauf auch die Unterschiede zwischen den Brechungsindizes der beiden untersuchten Proben zurückzuführen, wie S. 179 bereits angenommen wurde. Man könnte diesem Umstand durch die Formelschreibweise $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Rechnung tragen, wobei n vielleicht nur bei geringen Temperaturen und hoher Luftfeuchtigkeit 2 erreicht.

Röntgenographische Untersuchung

Infolge der geringen Grösse der Kristalle war es nicht möglich, Einkristalluntersuchungen durchzuführen. Zur Feststellung der Gitterkonstanten musste daher auf das Pulverdiagramm zurückgegriffen werden.

Die Indizierung des Pulverdiagramms wurde vor allem durch zwei Anhaltspunkte erleichtert. Zum einen war aus dem thermischen Verhalten des Minerals zu schliessen (vgl. S. 183f.), dass die stärkste Linie mit $d\ 8,09\ \text{Å}$ dem Netzebenenabstand parallel zur Tafelfläche entspricht, zum anderen konnte aus den beobachteten Querschnittsformen auf das Verhältnis zwischen den beiden anderen in der Tafelebene liegenden Achsen geschlossen werden. Auf dieser Grundlage

⁴⁾ Der Berechnung liegen neue von J. A. MANDARINO ermittelte k -Werte für UO_3 (0,118) und CO_2 (0,211) zugrunde (briefliche Mitteilung an M. FLEISCHER vom 14. Juli 1974).

Tabelle 2. Pulverdiagramm des Uranylkarbonats von Menzenschwand

d (gemessen)	I	d (berechnet für a_0 8,16 b_0 10,35, c_0 6,32 Å)	hkl
8,09	10	8,16	100
5,01	$\frac{1}{2}$ diff.	5,00	101
4,48	2	4,50	111
4,10	5	4,08	200
3,76	$\frac{1}{2}$	3,80	210
3,42	9 diff.	3,45; 3,43	030; 201
3,18	8 diff.	3,20; 3,18; 3,16	220; 130; 002
2,87	$\frac{1}{2}$	2,86	221
2,72	$\frac{1}{2}$	2,72; 2,70	300; 022
2,59	1 diff.	2,59	040
2,30	$\frac{1}{2}$	2,30	141
2,18	$\frac{1}{2}$	2,19	240
2,11	3	2,11	003
2,04	2	2,04	400, 103
1,960	1 diff.		
1,882	4		
1,724	1		
1,693	1		
1,363	$\frac{1}{2}$		
1,328	$\frac{1}{2}$		

gelang eine vollständige Indizierung aller Linien bis zu einem d-Wert von 2,00 Å. Die Ermittlung der Gitterkonstanten aus dem auf diese Weise indizierten Pulverdiagramm ergab:

$$\begin{aligned}
 a_0 & 8,16, b_0 10,35, c_0 6,32 \text{ \AA} \\
 a_0 : b_0 : c_0 & = 0,7884 : 1 : 0,6106 \\
 Z & = 4 \quad [4\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]
 \end{aligned}$$

Die aus diesen Gitterkonstanten berechneten d-Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den beobachteten, was dafür spricht, dass die abgeleitete Elementarzelle den wahren Verhältnissen entspricht, wenn der endgültige Beweis hierfür auch erst durch die zuverlässigere Methode der Einkristalluntersuchung erbracht werden kann.

Hinsichtlich der in Frage kommenden Raumgruppen ist dem indizierten Pulverdiagramm zu entnehmen, dass ein innenzentriertes sowie ein einseitig oder allseitig flächenzentriertes Gitter ausscheidet, ebenso auch das Vorhandensein von Schraubenachsen. Es kommt also nur ein P-Gitter in Frage. Da systematische Auslöschungen zu fehlen scheinen, wäre somit mit den drei Raumgruppen P222, Pmm2 und Pmmm zu rechnen, deren Punktzähligkeiten jeweils mit der angenommenen Formel bei $Z = 4$ vereinbar sind.

Erwähnt sei, dass zunächst auf Grund der Morphologie und der Kristalloptik auch die Möglichkeit in Betracht gezogen wurde, dass das Mineral hexagonal kristallisiert. Der Versuch, das Pulverdiagramm auf der Basis einer hexagonalen Elementarzelle zu indizieren, gelang jedoch nicht, so dass diese Möglichkeit ausschied.

Thermisches Verhalten

Erhitzt man den Joliotit 2 Std. auf 100° C, so kommt es zu Veränderungen in den optischen Eigenschaften und im Pulverdiagramm, die zweifellos durch einen Wasserverlust bedingt werden.

Eine Bestimmung der Brechungsindizes ergab: $n_\alpha 1,615 \pm 0,002$, $n_\gamma 1,675 \pm 0,002$. Die Brechungsindizes sind also angestiegen, und zwar der n_γ -Wert in etwas stärkerem Masse als der n_α -Wert, so dass auch eine Zunahme der Doppelbrechung zu verzeichnen ist. Das Pulverdiagramm der auf 100° C erhitzten Probe ist in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3. *Pulverdiagramme der erhitzten Uranylkarbonatproben*

Nach zweistündigem Erhitzen auf 100° C

d	I
10,25	1
7,78	10 diff.
4,13	1 diff.
3,88	1 diff.
3,43	7 diff.
3,18	3 diff.
2,09	1 diff.
1,889	1 diff.
1,720	½ diff.

Nach zweistündigem Erhitzen auf 200° C

d	I
7,32	10 diff.
4,00	½ diff.
3,36	5 diff.

Nach 30' langem Erhitzen auf 600° C

d	I
5,62	6
3,41	10
1,979	4

Zweistündiges Erhitzen auf 200° C führt zu einem weiteren Anstieg der Brechungsindizes bei etwa gleichbleibender Doppelbrechung: $n_\alpha 1,635 \pm 0,002$, $n_\gamma 1,692 \pm 0,002$. Das angefertigte Pulverdiagramm (Tabelle 3), das nur noch drei diffuse Linien erkennen lässt, verrät, dass der Gitterbau in zunehmendem Masse beeinträchtigt wird.

Weiteres zweistündiges Erhitzen bis auf 300° C bedingt eine stärkere rotbraune Verfärbung der Kristalle. Unter dem Mikroskop zeigen sie eine intensiv gelbe bis gelbbraune Farbe ohne nennenswerten Pleochroismus. Die n-Werte sind nun über 1,80 hinaus angestiegen bei nach wie vor deutlicher Doppelbrechung. Das Pulverdiagramm ist mit dem der auf 200° C erhitzten Probe mehr oder minder identisch, die drei Linien sind aber so schwach geworden, dass sie kaum mehr zu vermessen sind. Das ursprüngliche Gitter ist demnach nunmehr als weitgehend zerstört zu betrachten.

Nach Erhitzen auf 600° C von 30' Dauer wird die Farbänderung intensiver, so dass die Kristalle nun auch unter dem Mikroskop rotbraun wirken. Die Brechungsindizes liegen wie zuvor über 1,80. Die Doppelbrechung hat offenbar abgenommen.

Auf Grund des Pulverdiagramms ist das ursprüngliche Gitter jetzt vollständig abgebaut. Die 100-Linie ist verschwunden. Nur eine der drei erkennbaren schwachen Linien zeigt Beziehungen zu den anderen Diagrammen (d 3,41).

Vergleicht man die Pulverdiagramme des nicht erhitzten Minerals und der erhitzten Proben miteinander, so zeigt sich, dass der d-Wert der stärksten Linie mit dem Erhitzen abnimmt. Wie beim Pulverdiagramm des unerhitzten Minerals ist die stärkste Linie in den Diagrammen der bis auf 300° C erhitzten Proben als 100 zu betrachten. Die Abnahme dieses d-Wertes entspricht also einer Kontraktion der Elementarzelle in Richtung der a-Achse zweifellos als Folge eines Wasserverlustes.

Vergleich mit anderen Uranylkarbonaten

In der Natur sind noch zwei weitere Uranylkarbonate bekannt, der wasserfreie Rutherfordin, UO_2CO_3 , und der Sharpit, dem die Formel $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder auch $(\text{UO}_2)_6(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ zugeschrieben wird. Der Studtit, der bisher ebenfalls als ein Uranylkarbonat galt, ist hingegen – wie bereits erwähnt wurde – auf Grund von Untersuchungen des Verfassers (WALENTA, 1973) kein Karbonat. Der Vergleich der optischen Eigenschaften und der Pulverdiagramme erweist, dass zwischen dem Rutherfordin und Sharpit einerseits und dem neuen Uranylkarbonat von Menzenschwand andererseits keine engeren Beziehungen bestehen. Allen drei Mineralien gemeinsam ist lediglich die rhombische Symmetrie.

	Joliotit $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n maximal wahrscheinlich 2) rhombisch	Sharpit $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rhombisch	Rutherfordin UO_2CO_3 rhombisch
a_0	8,16 Å		4,84 Å
b_0	10,35 Å		9,20 Å
c_0	6,32 Å		4,29 ($\times 2 = 8,58$) Å
V	564,7 Å ³		382,1 Å ³
Z	4		4
D_x	4,55 ¹⁾		5,72
n_α	1,596–1,604	1,633	1,720–1,723
n_γ	1,637–1,651	1,72	1,755–1,760

¹⁾ Bei Benutzung der Formel $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Auf S. 184 sind einige Eigenschaften der drei sich im Wassergehalt unterscheidenden Uranylkarbonate zusammengestellt. Sie zeigen, dass mit Abnahme des Wassergehaltes auch das Volumen der Elementarzelle abnimmt, während die Brechungsindizes ansteigen, wie dies auch zu erwarten ist. Beim Rutherfordin wurde für den Vergleich ähnlich wie auf S. 174 eine verdoppelte Elementarzelle mit $Z = 4$ herangezogen. Die Gitterkonstanten des Sharpits sind noch nicht bekannt.

Erwähnt sei, dass wasserhaltige Uranylkarbonate auch synthetisiert wurden (vgl. ČEJKA und URBANEC, 1973). Ihr Wassergehalt liegt zwischen 0,5 und 2,5 H_2O . Angaben über ihre Eigenschaften fehlen zumeist oder sind unvollständig, so dass ein Vergleich mit den beiden natürlichen wasserhaltigen Uranylkarbonaten schwierig ist. Es lässt sich jedoch auf Grund der Pulverdiagramme eindeutig feststellen, dass zwischen dem von ČEJKA und URBANEC dargestellten $UO_2CO_3 \cdot 2H_2O$ (Phase C) und dem Joliotit keine engeren Beziehungen bestehen.

Literaturverzeichnis

- ČEJKA, J. und Z. URBANEC (1973): Chemie der Uranylkarbonate I. System Rutherfordin – Sharpit – Schoepit. Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 38, S. 2327–2346.
- DÜRRFELD, V. (1913): Über Krystalle eines wasserhaltigen Blei-Zink-Vanadinats von Reichenbach bei Lahr (Schwarzwald). Z. Kristall. 51, S. 278/79.
- (1914): Über einige bemerkenswerte Mineralvorkommen des Kinzigtales (Schwarzwald). 4. Hügelit, ein neues wasserhaltiges Blei-Zink-Vanadinat von Reichenbach bei Lahr. Z. Kristall. 53, S. 183.
- THREADGOLD, I. M. (1960): The mineral composition of some uranium ores from the South Alligator River area, Northern Territory. Mineragr. Inv. Techn. Paper No. 2, C.S.I.R.O., Melbourne.
- WALENTA, K. (1961): Die sekundären Mineralbildungen (des Michaelganges im Weiler bei Lahr). Siehe WALENTA und WIMMENAUER (1961), S. 17–33.
- (1963): Über die Barium-Uranylphosphatminerale Uranocircit I, Uranocircit II, Meta-Uranocircit I und Meta-Uranocircit II von Menzenschwand im südlichen Schwarzwald. Jh. geol. Landesamt Baden-Württemberg 6, S. 113–135.
- (1965): Hallimondite, a new uranium mineral from the Michael Mine near Reichenbach (Black Forest, Germany). Amer. Miner. 50, S. 1143–1157.
- (1967): Die Mineralien des Granitsteinbruchs von Menzenschwand im südlichen Schwarzwald. Der Aufschluss 18, S. 151–162.
- (1974): On studtite and its composition. Amer. Miner. 59, S. 166–171.
- WALENTA, K. und W. WIMMENAUER (1961): Der Mineralbestand des Michaelganges im Weiler bei Lahr (Schwarzwald). Jh. geol. Landesamt Baden-Württemberg 4, S. 7–37.
- WHITE, E. W. (1964): Microprobe technique for the analysis of multiphase microcrystalline powders. Amer. Miner. 49, S. 196/97.