Mitt. Abt. Miner. Landesmuseum Joanneum	Heft 50	Graz 1982

Zur Kenntnis des Minerals Johannit

Von Kurt MEREITER

Zusammenfassung:

Der Johannit, $Cu(UO_2)_2(OH)_2(SO_4)_2.8H_2O$, ist ein seltenes, nach Erzherzog Johann benanntes Sekundärmineral. Anhand einer kürzlich veröffentlichten Strukturanalyse werden Beziehungen zwischen Kristallstruktur und Morphologie des Johannits aufgezeigt sowie ein theoretisches Pulverdiagramm angegeben.

Summary:

Johannite, $Cu(UO_2)_2(OH)_2(SO_4)_2.8H_2O$, is a rare secondary mineral which is named after the Archduke Johann of Austria. Based on a recently published structure determination, the relationships between crystal structure and morphology of johannite are considered, and a calculated powder pattern is given.

Der Umstand, daß sich heuer der Geburtstag von ERZHERZOG JOHANN zum zweihundertsten Mal jährt, ist sicher ein guter Grund, um über das nach diesem großen Mann und Gründer des Joanneums benannte Mineral zu berichten. Auf einer alten, wiedergewältigten Strecke des Geisterganges zu Joachimsthal, Böhmen, fanden sich 1819 erstmals auffällige grüne Kriställchen eines neuen sekundären Uranminerals, das vorübergehend unter der Bezeichnung Uranvitriol in die Literatur einging. Anläßlich einer ersten genaueren Bearbeitung gab HAIDINGER (1830) zu Ehren seines Gönners und Förderers dem Mineral seinen heutigen Namen. Wohl aus dieser Zeit stammt eine kleine, aber schöne Stufe mit Johannit von Joachimsthal, die jetzt in der Schausammlung des Joanneums ausgestellt ist (Stufe Nr. 11.978). Das ziemlich seltene Mineral war im Laufe der Zeit mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen. HAIDINGER (1830) und JEZEK (1916) hielten das Mineral aufgrund morphologischer Studien für monoklin. Optische, morphologische und röntgenographische Untersuchungen (LARSEN und BERMAN, 1926; PEACOCK, 1935; HURLBUT, 1950; APPLEMAN, 1957) ergaben jedoch, daß Johannit in Wahrheit triklin pseudomonoklin kristallisiert und nahezu ausnahmslos verzwillingt ist. Während die bislang allgemein angegebene chemische Formel des Minerals, $Cu(UO_2)_2(OH)_2(SO_4)_2.6H_2O$, auf einer einzigen brauchbaren Analyse fußte (NOVÁČEK in PEACOCK, 1935), ergab kürzlich eine röntgenographische Strukturbestimmung (MEREITER, 1982), daß der Wassergehalt von Johannit um zwei H_2O-Moleküle pro Formeleinheit größer ist, ein Resultat, das sich mit einer erneuten thermoanalytischen Untersuchung deckt (ČEJKA et al., 1982). Standen in der Arbeit über die Strukturbestimmung (MEREITER, 1982) strukturelle und kristallchemische Aspekte im Vordergrund, so beleuchtet die vorliegende Notiz vor allem die Korrespondenz zwischen Kristallstruktur und Morphologie.

Johannit kristallisiert triklin pinakoidal. In Übereinstimmung mit APPLEMAN (1957) und mit kristallographischen Gepflogenheiten wurde die Kristallstruktur in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und einer Elementarzelle mit a = 8,903, b = 9,499, c = 6,812 Å, α = 109,87, β = 112,01, γ = 100,40°, V = 469,9 Å^3, Z = 1 $Cu(UO_2)_2(OH)_2(SO_4)_2.8H_2O$ bestimmt und beschrieben (MEREITER, 1982). Die Wahl dieser einfachsten Elementarzelle (reduzierte Zelle) hat den Nachteil, daß an ihr die monokline Pseudosymmetrie des Minerals nur schwer zu überblicken ist. Aus diesem Grund soll nachfolgend die Struktur in der von HURLBUT (1950) angegebenen pseudomonoklinen vierfach-primitiven flächenzentrierten Zelle nochmals dargestellt werden. Diese Zelle hat die Vektoren —2*a*—*c*, —2*b*—*c* und *c* der primitiven Zelle als Basis und entspricht dem von PEACOCK (1935) angegebenen morphologischen Achsenkreuz. Ihre Abmessungen betragen a = 16,509, b = 17,871, c = 6,812 Å, α = 91,14, β = 90,48, γ = 110,66°, der Zellinhalt beträgt vier Formeleinheiten, die Raumgruppe ist $F\bar{1}$. Räumliche Beziehungen zwischen den beiden Elementarzellen veranschaulicht. Abb. 1. Alle nachfolgenden Angaben beziehen sich ausschließlich auf die flächenzentrierte Zelle.

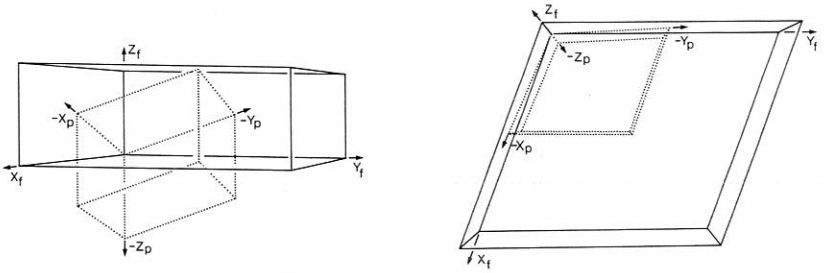
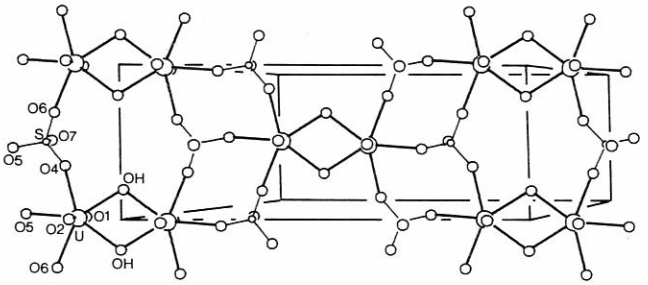
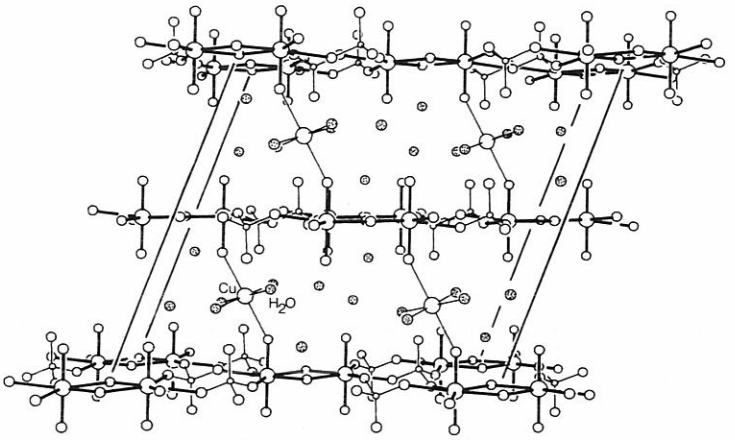


Abb. 1.
Gepunktet die primitive und ausgezogen die vierfach-primitive flächenzentrierte Elementarzelle von Johannit in zwei perspektivischen Ansichten (a und b).

Die Kristallstruktur des Johannits enthält pentagonal dipyramidale $(UO_2)(OH)_2O_3$-Polyeder, SO_4-Tetraeder, gestreckte $Cu(H_2O)_2O_2$-Oktaeder sowie H_2O-Moleküle, die durch je vier Wasserstoffbrückenbindungen verankert sind. Hauptmerkmal der Struktur sind Schichten der Zusammensetzung $(UO_2)_2(OH)_2(SO_4)_2$, die sich parallel zu (100) erstrecken (Abb. 2a) und parallel zu a durch $Cu(H_2O)_4O_2$-Oktaeder und Wassermoleküle zusammenhängen (Abb. 2b). Die Ursache für den pseudomonoklinen Charakter des Minerals liegt darin, daß die Atomanordnung nicht sehr stark von einer Spiegelsymmetrie abweicht, und zwar verlaufen parallel zu (001) Pseudospiegelebenen in den Höhen z = 0, ½, 1 etc. durch die Struktur, denen auch die in Abb. 1a nicht eingetragenen Cu-Atome und H_2O-Moleküle näherungsweise gehorchen. Damit hängt auch die Eigenschaft von Johannit zusammen, sehr stark zu Verzwillingung nach dem Gesetz von Achsenzwillingen mit [001] als Zwillingsachse und (010) als Verwachsungsebene zu neigen.



(a)



(b)

Abb. 2.
(a) $(UO_2)_2(OH)_2(SO_4)_2$-Schicht des Johannits in z ~ 1 der flächenzentrierten Elementarzelle; Blickrichtung wie in Abb. 1a. (b) Gesamtansicht der Kristallstruktur des Johannits unter Verwendung der flächenzentrierten Elementarzelle; Wasserstoffbrücken sind nicht eingerichtet; Blickrichtung wie in Abb. 1b.

Johannit ist nur in kleinen, weniger als 1 mm messenden Kristallen bekannt. Seine Farbe beschreibt HAIDINGER (1830) anschaulich als „ein ungemein schönes, hohes Grasgrün, das im Striche blaß zeisiggrün wird". Die Kristalle sind mehr oder weniger breit säulenformig parallel zu c gestreckt. Abb. 3 zeigt einen idealen, unverzwillingten Kristall mit einer einfachen, häufig anzutreffenden Tracht (JEZEK, 1916; PEACOCK, 1935), die auch an Kristallen der Stufe des Joanneums zu beobachten war. In Abb. 4 ist ein Idealkristall mit sämtlichen nach Peacock (1935) als gesichert geltenden Formen dargestellt. Diese Formen konnten mit Ausnahme von m {110} bei eigenen Untersuchungen an einigen größeren, unregelmäßig ausgebildeten Kristallen beobachtet werden. Während die Prismenflächen a {100} und M {010} an Johannitkristallen stets vorhanden sind und in ihrem Ausmaß nur in gewissen

Grenzen variieren (a»M: Leistenform; a ~ M: Säulenform), schwanken die Größenverhältnisse der Prismenendflächen stark, sodaß gelegentlich nur eine oder zwei von ihnen das Erscheinungsbild eines Kristalls prägen. Ein solches Beispiel zeigt Abb. 5; ähnlich gestaltete Kristalle dürften HAIDINGERS (1830) Illustrationen zugrunde gelegen sein. Aus den in Abb. 4c ersichtlichen Gründen gleichen verzwillingte Kristalle im Aussehen weitestgehend einfachen Kristallen, weshalb auf eine Abbildung verzichtet wurde. Das Erkennen von Zwillingen ist selbst mit dem Reflexionsgoniometer schwierig, einfach hingegen auf optischem oder röntgenographischem Weg. Im Gegensatz zu PEACOCK (1935), dessen morphologische Untersuchungen an einigen Einkristallen erfolgten, konnte bei eigenen röntgenographischen Untersuchungen kein einziger völlig unverzwillingter Kristall gefunden werden.

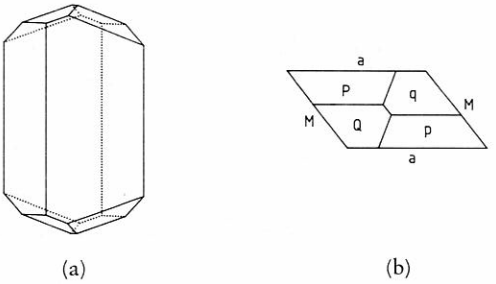


Abb. 3.
Johannitkristall mit den Formen a {100}, M {$\bar{1}$10}, p {111}, P {$\overline{111}$}, q {$\bar{1}$11}, Q {1$\bar{1}$1}. (a) Seitenansicht mit Blickrichtung wie in Abb. 1a und 2a; (b) Kopfbild mit Blickrichtung wie in Abb. 1b und 2b.

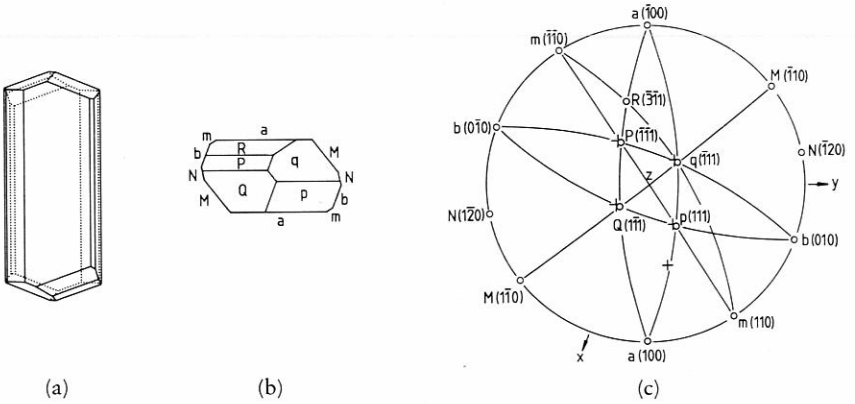


Abb. 4.
Johannitkristall mit den Formen a {100}, M {$\bar{1}$10}, N {$\bar{1}$20}, b {010}, m {110}, p {111}, P {$\overline{111}$}, q {$\bar{1}$11}, Q {1$\bar{1}$1}, R {$\overline{3}$11}. (a) Seitenansicht, (b) Kopfbild und (c) die stereographische Projektion zu (b). Die mit Kreuzen markierten Flächenpole stellen gleichzeitig die untere Hälfte des abgebildeten Kristalls und die obere Hälfte eines in (a) und (b) nicht dargestellten Zwillingsindividuums dar. Die Pole der hkO-Flächen von Kristall und Zwillingsindividuum würden zusammenfallen.

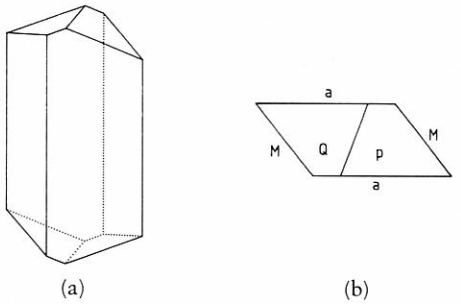


Abb. 5.
Johannitkristall mit den Formen a {100}, M {$\bar{1}$10}, p {111}, Q {1$\bar{1}$1}. (a) Seitenansicht und (b) Kopfbild.

Die an Johannitkristallen dominierende Form a {100} ist, wie ein Vergleich mit Abb. 2 zeigt, parallel zu den $(UO_2)_2(OH)_2(SO_4)_2$-Schichten und stellt naturgemäß eine Ebene guter Spaltbarkeit dar. Die zweitwichtigste Form, M {110}, verläuft parallel zu den...O-U-O-Cu-O-U-O...-Bindungen. Für den nach c gestreckten Habitus der Kristalle könnte neben der bandartigen Verknüpfung der Uran-Polyeder und Sufattetraeder (Abb. 2a) auch der Umstand beitragen, daß ein erheblicher Teil der Wasserstoffbrücken parallel zu c wirksam ist (vgl. MEREITER, 1982). Die Formen p {111}, P {$\overline{1}\overline{1}\overline{1}$}, q {$\bar{1}$11}, Q {1$\bar{1}$1} und R {$\overline{3}\bar{1}$1} verlaufen durchwegs parallel zu wichtigen Verknüpfungsrichtungen innerhalb der $(UO_2)_2(OH)_2(SO_4)_2$-Schichten.

In der Literatur sind für Johannit mehrere Pulverdiagramme angegeben (z. B. ASTM 17-530), die durch Auswertung von Debye-Scherrer-Aufnahmen erhalten wurden und teilweise erheblich differieren. Da für eine Messung mit dem Pulverdiffraktometer viel zuwenig Johannit zur Verfügung stand, wurde mit den Kristallstrukturdaten und einer theoretischen Reflexprofilform ein Pulverdiagramm für Cu-Kα_1-Kα_2-Strahlung berechnet (Abb. 6), das künftige röntgenographische Identifizierung von Johannit erleichtern sollte. Im angegebenen 2θ-Bereich treten 127 unabhängige Reflexe auf.

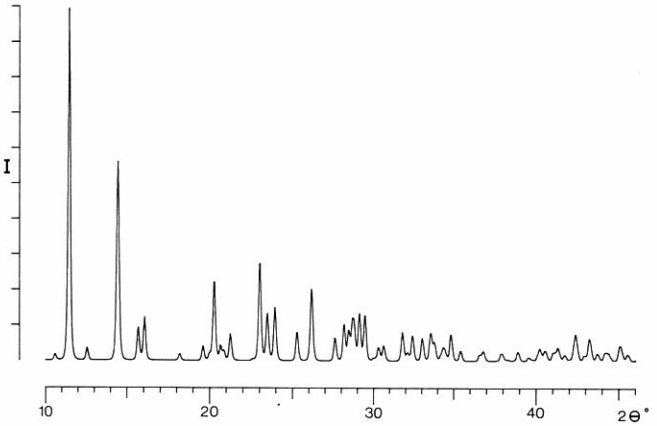


Abb. 6.
Theoretisches Pulverdiagramm für Johannit. Die Berechnung erfolgte mit den Strukturdaten von MEREITER (1982). Strahlung: Cu-Kα_1/Kα_2. Reflexprofilfunktion: Lorentz-Quadrat. Halbwertsbreite: 0,15° (ALBINATI und WILLIS, 1982).

Herrn Dr. W. Postl danke ich für die Anregung zu dieser Notiz sowie für Johannitkristalle. Alle Abbildungen wurden mit einem vom Hochschuljubiläumsfonds der Stadt Wien gestifteten Plotter und mit Rechenprogrammen des Autors gezeichnet.

Literatur:

ALBINATI, A., WILLIS, B. T. M., 1982: The Rietveld method in neutron and X-ray powder diffraction. — J. Appl. Cryst. 15, 361—374.

APPLEMAN, D. E., 1957: Crystal chemical study of johannite. — Bull. Geol. Soc. Amer. (abstr.) 68, 1696.

ČEJKA, J., MRÁZEK, Z., URBANEC, Z., VAŠIČKOVÁ, S., 1982: High temperature X-ray, thermal and infrared spectrum analyses of johannite and its deuteroanalogue. — 7th Internat. Conf. on Thermal Analysis, Kingston, Ontario, Canada.

HAIDINGER, W., 1830: Über den Johannit, eine neue Spezies des Mineralreiches. — Abhandlungen der königlichen böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften, N. F. 2, 1827—1830.

HURLBUT, C. S., Jr., 1950: Studies of uranium minerals (IV); Johannite. — Amer. Min. 35, 531—535.

JEZEK, B., 1916: Über den Johannit von Joachimsthal. — Acad. Sci. Empereur Francois Joseph Bull., internat., Cl. sci. math. nat., 20° annee, 358—376. Zitiert nach: C. FRONDEL, 1958: Systematic Mineralogy of uranium and thorium. U. S. Geol. Survey Bull. 1064, 377.

LARSEN, E. S., Jr., BERMAN, H., 1926: The identity of gilpinite and johannite. — Amer. Min. 11, 1—5.

MEREITER, K., 1982: Die Kristallstruktur des Johannits, $Cu(UO_2)_2(OH)_2(SO_4)_2.8H_2O$. — Tschermaks Min. Petr. Mitt. 30, 47—57.

PEACOCK, M. A., 1935: On johannite from Joachimsthal and Colorado. — Z. Krist. 90, 112—119.

Anschrift des Verfassers:
Dr. Kurt Mereiter, Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie, Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien, Österreich.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Mitteilungen der Abteilung für Mineralogie am Landesmuseum Joanneum

Jahr/Year: 1982

Band/Volume: 50

Autor(en)/Author(s): Mereiter Kurt

Artikel/Article: Zur Kenntnis des Minerals Johannit 3-8