

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. — Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. — Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. — The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Über die Struktur des Pharmakosiderits

Der Pharmakosiderit ist ein kubisch-hexakistetraedrisch kristallisierendes basisches Ferriarseniat zeolithartiger Natur.

Pulver-, Drehkristall- und Laue-Aufnahmen des Minerals ließen sich eindeutig kubisch indizieren, ebenso eine Pulveraufnahme von Alumopharmakosiderit, eine, mit dem natürlichen Pharmakosiderit offenbar isomorphe Aluminiumverbindung. Die Gitterkonstanten wurden praktisch übereinstimmend mit den Werten von G. HÄGELE und F. MACHATSCHKI¹ — Pharmakosiderit: $a = 7,94 \text{ \AA}$, Alumopharmakosiderit: $a = 7,75 \text{ \AA}$ — gefunden. Da keine systematischen Auslöschen zu beobachten sind, ergibt sich die Raumgruppe T_d^1 (möglich eventuell T^1).

Die Nachrechnung der bisherigen Analysen des Minerals ergab die wahrscheinliche Formel: $[\text{Fe}_4(\text{OH})_4(\text{AsO}_4)_3] \cdot \text{K} \cdot 6-7 \text{ H}_2\text{O}$. Das Wasser ist zeolithartig gebunden; der Ausgleich der Ladung des Gerüstes muß auch anders erfolgen können, da in manchen Pharmakosideriten K^+ nur in Spuren nachgewiesen werden konnte. Als Beleg für die Berechtigung obiger Annahme seien HARTLEYs Analyse III² und die Zusammensetzung nach obiger Formel mit 7 H_2O (beides in Molekularprozenten) wiedergegeben.

	HARTLEY III	Formel
Fe_2O_3	15,69	15,38
$\text{As}_2\text{O}_5 + \text{P}_2\text{O}_5$	11,34	11,54
H_2O	69,76	69,23
K_2O	3,21	3,85

Der Elementarkörper enthält eine Formeleinheit. Ein dreidimensionales Gerüst von AsO_4 -Tetraedern und $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ -Oktaedern läßt sich gut in die Elementarzelle einbauen (Punktlagenbezeichnung nach den «Internationalen Tabellen»): As in 3(d), Fe(Al) in 4(e), O in 12(i), (OH) in 4(e) mit $x_{\text{Fe}} = \text{etwa } 45^\circ$, $x_0 = \text{etwa } 45^\circ$, $z_0 = \text{etwa } 135^\circ$ und $x_{\text{OH}} = \text{etwa } 315^\circ$. Kleine Verzerrungen dieses Idealgerüstes sind denkbar.

Kalium und Wasser sitzen in den großen Kanälen des Gerüstes; über ihre Positionen können keine eindeutigen Aussagen gemacht werden, dazu wäre eine erneute chemische Bearbeitung und Synthese beider Verbindungen notwendig.

Die berechneten Intensitäten entsprechen im wesentlichen den beobachteten. Das vorgeschlagene Modell steht mit den morphologischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften des Minerals in guter Übereinstimmung.

¹ G. HÄGELE und F. MACHATSCHKI, Fortschr. Min. 21, 77 (1937).

² E. G. J. HARTLEY, Z. Kristallogr. 32, 220 ff. (1900).

Die Untersuchungen wurden auf Anregung und zum Teil mit den Mitteln von Herrn Prof. Dr. F. MACHATSCHKI durchgeführt.

J. ZEMANN

Mineralogisches Institut der Universität Wien, den 26. Juni 1947.

Summary

Pharmacosiderite has been investigated by Laue, powder, and rotation photographs. The space group is T_d^1 . From the analysis of the literature the formula $[\text{Fe}_4(\text{OH})_4(\text{AsO}_4)_3] \cdot \text{K} \cdot 6-7 \text{ H}_2\text{O}$ has been derived. K^+ and H_2O fill up the large channels of a framework of AsO_4 -tetrahedrons and $\text{Fe}_3(\text{OH})_8\text{O}_3$ -octahedrons. The intensities calculated are generally in conformity with the observation.

Der Einfluß des elektrischen Ladungszustandes der Trägerfolie auf die elektronenmikroskopische Präparation von Kolloiden

Im Verlaufe einer Arbeit¹ mit dem Ziele, die in der Literatur angegebenen Reaktionen zur Erzeugung von Vanadinpentoxysolen² so in die Hand zu bekommen, daß in reproduzierbarer Weise definierte und möglichst monodisperse Sole als Testobjekte für dispersoidanalytische Methoden³ gewonnen werden können, bereitete die Herstellung geeigneter Präparate zur laufenden elektronenmikroskopischen Kontrolle der präparativen Arbeiten einige Schwierigkeiten. Während Suspensionen und Sole von Oxyden und Hydroxyden sich meist so auf die üblichen Nitrozelluloseträgerfolien aufbringen lassen, daß brauchbare Präparate entstehen, zeigten die Vanadinpentoxysole eine starke Tendenz zur Aggregation, so daß fast stets nur strangartige Büschel der nadel- oder fadenförmigen Partikel, selten aber Einzelteilchen, welche die Beurteilung von Gestalt und Größe der Primärteilchen erlauben, zu beobachten waren.

Das abweichende Verhalten des Vanadinpentoxysols liegt in den elektrochemischen Eigenschaften des Sols wie auch der verwendeten Trägerfolien begründet. Die als Präparatenträger dienenden Nitrozellulosefolien sind, wie aus den Untersuchungen über das Membranpotential an derartigem Material⁴ hervorgeht, infolge der Dissoziation der «Nitrozellulosesäuren» einer wässrigen Lösung gegenüber negativ geladen. Die Teilchen des Vanadinpentoxysols ihrerseits tragen ebenfalls negative Ladungen⁵ und werden daher von der Folie ab-

¹ Dissertation H. ZBINDEN.

² W. BILTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 1095 (1904). — E. MÜLLER, Koll. Z. 8, 302 (1911). — G. WEGELIN, Koll. Z. 12, 25 (1912).

³ Vgl. auch W. FEITKNECHT, R. SIGNER und A. BERGER, Koll. Z. 101, 12 (1942). — A. BERGER, Koll. Z. 103, 185 (1943).

⁴ L. MICHAELIS, Koll. Z. 62, 3 (1933). — Neuerdings besonders K. SOLLNER, J. phys. Chem. 49, 47, 176, 265 (1945).

⁵ H. FREUNDLICH und W. LEONHARDT, Koll. Beih. 7, 194 (1915); vgl. auch W. BILTZ, I.c.

gestoßen. So kommt es, daß bei der Präparation die Primärteilchen durch die eintrocknende Lösung zusammengeschoben werden (Fig. 1, 14 000:1).

Das adsorptive Verhalten von geladenen Oberflächen gegenüber kolloiden Partikeln kann nun aber durch Umladung der Oberfläche verändert werden. So gelang es THIESSEN¹, zu zeigen, daß Kaolinblättchen die negativ geladenen Teilchen eines Goldsols zwar an Kanten und Ecken anlagern, nicht dagegen auf den Blättchenebenen, die durch O²⁻- und OH⁻-Ionen des Kaolins negativ geladen sind. Adsorption auf den Blättchenebenen tritt

nach 4 Minuten. Da die Teilchen des untersuchten Vanadinpentoxysols infolge ihrer geringen Dicke im Elektronenmikroskop kaum sichtbar sind, erfuhren die Präparate eine Beschattung mit Gold. Die Bilder zeigen das Negativ, Stellen geringerer Goldablagerung, also höherer Elektronendurchlässigkeit, erscheinen dunkler.

Der zur Präparierung der Vanadinpentoxysole verwendete Kunstgriff, der unseres Wissens in der Literatur bisher keine Erwähnung fand, ist experimentell sehr einfach. Er ergibt sich ohne weiteres aus den Eigenschaften disperser Systeme, wenn der Präparievorgang nicht lediglich als Sedimentation aus der Lösung auf die

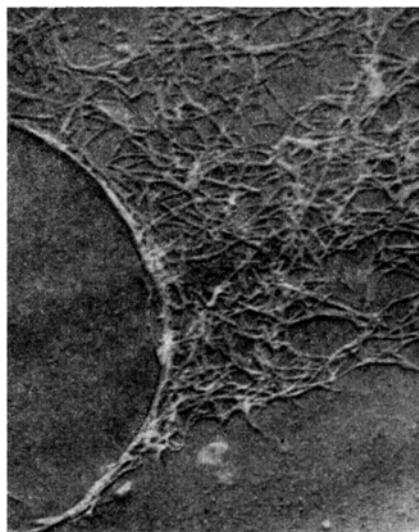


Fig. 1.



Fig. 2.

jedoch ein, wenn diese durch Zugabe von BaCl₂ oder einer Invertseife umgeladen worden sind. Nitrozellulosefolien können ebenfalls, wie das Studium der Membranpotentiale erwies², durch Adsorption von Ionen, z. B. von großen organischen Kationen, wie sie in basischen Farbstoffen und Alkaloiden vorliegen, umgeladen werden. Die umgeladenen Folien stoßen die negativ geladenen Teilchen des Vanadinpentoxysols bei der Präparation nicht mehr ab, sondern adsorbieren sie; die ganze Trägerfolie erscheint dann vorwiegend von isolierten Primärteilchen bedeckt (Fig. 2, 20 000:1; gleiches Sol und gleiche Verdünnung wie bei Fig. 1).

Experimentelles

Das abgebildete Sol wurde durch Verseifen von Orthovanadinsäureisoamylester in Wasser³ gewonnen und 5 Monate bei Raumtemperatur gealtert. Die Herstellung der Trägerfolien erfolgte wie üblich durch Aufbringen eines Tropfens amyalkoholischer Nitrozelluloseslösung auf eine Wasseroberfläche, Auffangen der entstehenden Folie auf durchlochten Metallblättchen und Trocknen der Folien bei 60° C.

Zur Umladung blieb die auf dem Metallträger aufgespannte Folie, bei Fig. 2, 40 Stunden in einer wässrigen 2%igen Cinchoninchlorhydratlösung eingetaucht; an diese Behandlung schloß sorgfältiges Auswaschen mit Leitfähigkeitswasser und erneutes Trocknen bei 60° C an. Ähnliche Resultate lieferte die Umladung der Folien mit Chininchlorhydratlösung, Methylenblau und Rhodamin.

Die Präparation geschah durch Aufsetzen eines Tropfens des geeigneten verdünnten Sols auf die Folie und Absaugen der Flüssigkeit

Folie, sondern als Adsorption der Solteilchen durch die Folie betrachtet wird. Es ist vorauszusehen, daß dieser Effekt bei jeder elektronenmikroskopischen Präparation geladener Kolloide auftritt, und zwar um so stärker, je größer die Oberflächenentwicklung und die Ladung der Teilchen ist.

Das in dieser Arbeit benutzte Elektronenmikroskop (Trüb-Täuber) stand dank der Arbeitsbeschaffungskredite des Bundes zur Verfügung.

H. ZBINDEN UND K. HUBER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bern,
im September 1947.

Summary

It is shown that the distribution of colloid particles on a thin film suitable for examination in the electron microscope depends on the charge of the particles and the film.

Preferential Solvation in Mixed Solvents

The salting-out of benzoic acid by 1.025 M sodium chloride at 25° C in the presence of 0.01 M sodium benzoate has been measured in methanol-, ethanol-, and dioxan-water mixtures. According to the electrostatic theories of DEBYE and McAULAY¹, and of BUTLER², the relative salting-out, $\frac{S_0 - S}{S}$ (where S_0 and S are the solubilities of the non-electrolyte in the pure solvent

¹ P. A. THIESSEN, Z. Elektrochem. 48, 675 (1942).

² W. WILBRANDT, J. gen. Physiol. 18, 933 (1935).

³ W. PRANTL und K. HESS, Z. anorg. Chem. 82, 103 (1913).

¹ P. DEBYE and J. McAULAY, Physik. Z. 26, 22 (1925).

² J. A. V. BUTLER, J. phys. Chem. 33, 1015 (1929).