

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-hexakistetradisch 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 Auslöschungen 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 Gerüsts 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 $7 \text{ H}_2\text{O}$ (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 $\alpha_{\text{Fe}} = \text{etwa } 45^\circ$, $\alpha_{\text{O}} = \text{etwa } 45^\circ$, $\alpha_{\text{OH}} = \text{etwa } 135^\circ$ und $\alpha_{\text{OH}} = \text{etwa } 315^\circ$. Kleine Verzerrungen dieses Idealgerüsts sind denkbar.

Kalium und Wasser sitzen in den großen Kanälen des Gerüsts; 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 $\text{Fe}_3(\text{OH})_3\text{O}_3$ -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 Vanadinpentoxydsolen² 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 Vanadinpentoxydsol 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 Vanadinpentoxydsols 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 Vanadinpentoxydsols 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, l.c.