



## Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse vom 29. Mai 1947

(Sonderabdruck aus dem Akademischen Anzeiger Nr. 8)

Das wirkl. Mitglied Felix Machatschki legt folgende kurze Mitteilungen vor:

„Formel und Strukturtyp des Pharmakosiderits“ von J. Zemann, Wien.

Für den Pharmakosiderit wurde von G. Hägele und F. Machatschki<sup>1</sup> die Idealformel  $\text{Fe}_3\text{As}_3\text{O}_{12}(\text{OH})_6 \cdot 6 - 8\text{H}_2\text{O}$  vorgeschlagen.

Diese Formel ist plausibel nur auf eine Art in die Elementarzelle der Verbindung ( $T_d^1$  mit  $a = 7,94 \text{ \AA}$ ) einzubauen. Man erhält dabei einen zelligen Aufbau, dessen Gerüst in der Schreibweise Machatschki's die Formel  $\infty\text{Fe}_3^{[6]}(\text{As}^{[4]}\text{O}_4)_3(\text{OH})_6$  zukommt, wobei ein Ferrion von sechs Hydroxylionen umgeben ist; das Koordinationsoktaeder der vier restlichen besteht aus drei Hydroxyl- und drei Sauerstoffionen. Die berechneten Intensitäten unterscheiden sich aber so stark von den beobachteten, daß Parametervariationen keine Übereinstimmung herbeiführen konnten.

Die bisherigen Analysen<sup>2</sup> liefern nun folgende Molekularquotienten:

	Berzelius	Hartley		
		I	II	III
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	245,50	246,05	243,05	235,35
$\text{As}_2\text{O}_5$	164,56	163,30	160,34	161,69
$\text{P}_2\text{O}_5$	17,82	14,37	14,51	8,45
$\text{H}_2\text{O}$	1033,00	1089,60	—	1046,30
$\text{K}_2\text{O}$	—	—	—	48,20
$\text{CuO}$	8,17	—	—	—

<sup>1</sup> Hägele G. und Machatschki F., Fortschr. d. Min. 21, p. 77 (1937).

<sup>2</sup> Hartley I. G. J., Z. f. Krist. 32, p. 220 (1900).

Die Quotienten  $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{As}_2\text{O}_5 + \text{P}_2\text{O}_5}$  betragen daraus: 1,346; 1,393; 1,390 und 1,383 — also alle recht nahe  $\frac{4}{3} = 1,333$ . Nur aus der Analyse des Alumopharmakosiderits von G. Häg ele und F. Machatschki berechnet sich der Quotient  $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{As}_2\text{O}_5}$  zu 1,52 —

also nahe  $\frac{3}{2}$ ; da die Autoren selbst die kleinen Analyseneinwaagen betonen, ist hier vielleicht ein Fehler möglich. Hartley's Arbeit zeigte zudem, daß im Pharmakosiderit beträchtliche Mengen Kalium enthalten sein können. Das alles führte (zusammen mit der Entwässerungskurve Heide's<sup>3</sup> zur Vermutung, daß die Formel des Pharmakosiderits  $\infty \text{Fe}_4 [6] (\text{OH})_4 (\text{As} [4] \text{O}_4)_3 \cdot \text{K} \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$  lautet, wobei andere Absättigungsmöglichkeiten des Gerüsts im Auge behalten werden müssen.

Als Beleg für die Berechtigung dieser Annahme seien Hartley's Analyse III und diese Formel (mit  $7\text{H}_2\text{O}$ ) einander in Molekularprozenten gegenübergestellt:

	Hartley III	Formel
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	15,69	15,38
$\text{As}_2\text{O}_5 + \text{P}_2\text{O}_5$	11,34	11,54
$\text{H}_2\text{O}$	69,76	69,23
$\text{K}_2\text{O}$	3,21	3,85

Dieses Gerüst läßt sich gut in die Elementarzelle einbauen (Punktbezeichnung nach den „Internationalen Tabellen“): 4 Fe in 4 (e) mit  $x = \text{ca. } \frac{1}{8}$ , 12 O in 12 (i) mit  $x = \text{ca. } \frac{1}{8}$  mit  $y = \text{ca. } \frac{3}{8}$ , 4 OH in 4 (e) mit  $x = \text{ca. } \frac{7}{8}$ . Die angegebenen Parameter entsprechen einem Idealgerüst, das sicher noch etwas verzerrt ist. Die Atomabstände entsprechen den üblichen Ionenradien. Für das Zeolithwasser gibt es zahlreiche Einbaumöglichkeiten in den großen Kanälen. Das Kalium sitzt vermutlich statistisch verteilt auf einer Wasserposition.

Für ein spezielles Modell seien die auf einer Pulveraufnahme beobachteten Intensitäten den berechneten gegenübergestellt. Die Streuwerte der Atome sind überwiegend den „Internationalen Tabellen“ entnommen. Punktlagen wie oben, aber für Fe  $x=0,131$ ;  $7\text{H}_2\text{O}$  auf 3 (c) + 4 (e) mit  $x=0,650$ . Der teilweise Ersatz des Wassers durch  $\text{K}^+$  wurde nicht berücksichtigt.

<sup>3</sup> Heide F., Z. f. Krist. 67, p. 33 (1928).

Beobachtung und Berechnung laufen mit Ausnahme von zwei Reflexpaaren einander parallel.

	I beob.	I ber.		I beob.	I ber.
100	40	28,4	420	10	11,0
110	0	0,8	421	1	0,9
111	8	8,4	332	3	2,3
200	8	8,1	422	5	7,2
210	2	2,2	500 + 430	8	6,8
211	20	16,8	510 + 431	3	2,6
220	18	13,0	511 + 333	8	5,8
221 + 300	4	2,3	520 + 432	2	1,1
310	10	16,0	521	4	5,2
311	10	10,9	440	15	17,9
222	4	5,1	441 + 522	5	5,2
320	0	0,4	530 + 433	2	4,3
321	3	6,3	531	5	4,9
400	0	2,1	600 + 442	3	5,9
410 + 322	2	4,0	610	0	0,3
411 + 330	5	6,7	611 + 532	2	4,2
331	3	4,9	620	2	4,2

Der vorgeschlagene Modelltyp steht mit der Morphologie des Minerals (meist in Würfeln) und seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften in guter Übereinstimmung.

Herr Prof. Dr. F. M a c h a t s c h k i hat mir für diese Arbeit alle ihm zur Verfügung stehenden Mittel gütigst zur Benützung überlassen. Dafür und für manchen wertvollen Rat danke ich ihm herzlichst.