

## References

- BACON, G. E. & PEASE, R. S. (1955). *Proc. Roy. Soc. A*, **230**, 359.  
DENNISON, D. M. (1940). *Rev. Mod. Phys.* **12**, 175.

- LORD, R. C. & MERRIFIELD, R. E. (1953). *J. Chem. Phys.* **21**, 166.  
MORSE, P. M. (1929). *Phys. Rev.* **34**, 57.  
REDLICH, O. (1939). *J. Chem. Phys.* **7**, 856.  
WORSHAM, J. E. JR., LEVY, H. A. & PETERSON, S. W. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 319.

*Acta Cryst.* (1959). **12**, 252

**Isotypie zwischen Pharmakosiderit und zeolithischen Germanaten.** Von J. ZEMANN, *Mineralogisch-kristallographisches Institut der Universität, Göttingen, Deutschland*

(Eingegangen am 27 Oktober 1958)

Neben den silikatischen Zeolithen gibt es auch noch einige andere anorganische Verbindungen mit analogen Eigenschaften. Zu diesen gehört das kubische Mineral Pharmakosiderit,  $\text{KFe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 6-8 \text{H}_2\text{O}$ , dessen Kristallstruktur im Prinzip geklärt ist (Zemann, 1947a, 1947b, 1948). Strukturbestimmend ist ein Gerüst  ${}^3[\text{Fe}_4^{6+}(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4]^{1-}$ , in welchem jeder Sauerstoff zu einem  $\text{AsO}_4$ -Tetraeder und einem  $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ -Oktaeder gehört, jede Hydroxylgruppe aber zu drei  $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ -Oktaedern. In den weiten Kanälen der Struktur sitzen die Wassermoleküle und Kaliumionen in lockerer Bindung. Einen isotypen Alumopharmakosiderit haben Hägele & Machatschki (1937) synthetisiert.

Einige Jahre später haben unabhängig davon Nowotny & Wittmann (1953, 1954, 1956, 1957) eine Strukturbestimmung an zeolithischen Alkaligermanaten durchgeführt. Die Parameter wurden für  $\text{Li}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  bestimmt. Die gefundene Struktur entspricht weitgehend dem Pharmakosiderit. Das Gerüst hat hier den kristall-

chemischen Aufbau  ${}^3[\text{HGe}_4^{6+}(\text{Ge}^{4+}\text{O}_4)_3\text{O}_4]^{3-}$ ; die Füllung der Kanäle ist etwas anders als bei Pharmakosiderit, was bei zeolithartigen Verbindungen aber nicht sehr auffällig ist. Die Lage der Wasserstoffatome konnte in beiden Fällen nur vermutet werden. Tabelle 1 gibt den Vergleich der Gerüste der beiden Substanzen nach Transformation auf dasselbe Koordinatensystem.

Damit scheint es gerechtfertigt, diese bisher getrennt beschriebenen Zeolithe wegen des geometrisch identen Gerüsts zu einem gemeinsamen 'Pharmakosiderit-Typ' zusammen zu fassen. In Tabelle 2 sind die bisher bekannten Vertreter angeführt. Vermutlich wird man für diesen Strukturtyp noch weitere Beispiele finden.

## Literatur

- HÄGELE, G. & MACHATSCHKI, F. (1937). *Fortschr. d. Mineralogie*, **21**, 77.  
NOWOTNY, H. & WITTMANN, A. (1953). *Monatsh. f. Chemie*, **84**, 701.  
NOWOTNY, H. & WITTMANN, A. (1954). *Monatsh. f. Chemie*, **85**, 558.  
NOWOTNY, H. & WITTMANN, A. (1957). *Experientia Supplementum VII*. S. 239 ff. (XVIIe Congrès intern. de chimie pure et appliquée). Basel-Stuttgart: Birkhäuser.  
WITTMANN, A. & NOWOTNY, H. (1956). *Monatsh. f. Chemie*, **87**, 654.  
ZEMANN, J. (1947a). *Anz. Akad. Wien, math.-naturwiss. Kl. Jg. 1947*, 43.  
ZEMANN, J. (1947b). *Experientia*, **3**, 452.  
ZEMANN, J. (1948). *Tschermaks min. u. petr. Mitt.* (3. Folge), **1**, 1.

Tabelle 2. *Vertreter des Pharmakosiderit-Typs*

Formel	Gitterkonstante
$\text{KFe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 6-8 \text{H}_2\text{O}$	7,91 kX.
$\text{KAl}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 6-8 \text{H}_2\text{O}$	7,72
$\text{Li}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	7,66
$\text{Na}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	7,67
$\text{K}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	7,68
$(\text{NH}_4)_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	7,70
$\text{Rb}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	7,71
$\text{Cs}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	7,73
$\text{Ag}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	7,65
$\text{Tl}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	7,68

Tabelle 1. *Vergleich der Strukturgerüste von Pharmakosiderit und zeolithischem Lithiumgermanat*

Formel	Pharmakosiderit	Zeolith. Lithiumgermanat
	$\text{KFe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 6-8 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Gitterkonstante <i>a</i>	7,91 kX.	7,66 kX.
Raumgruppe	$P43m$	$P43m$
3 As bzw. 3 Ge auf 3( <i>d</i> )	$\frac{1}{2}, 0, 0$ usw.	$\frac{1}{2}, 0, 0$ usw.
4 Fe bzw. 4 Ge auf 4( <i>e</i> )	$x, x, x$ usw. $x = 0,13_1$	$x, x, x$ usw. $x = 0,135-0,140$
12 O auf 12( <i>i</i> )	$x, x, z$ usw. $x = 0,12_5, z = 0,37_5$	$x, x, z$ usw. $x = 0,11, z = 0,36$
4 OH bzw. 4 O auf 4( <i>e</i> )	$x, x, x$ usw. $x = 0,87_5$	$x, x, x$ usw. $x = 0,87$