## Österreichische Akademie der Wissenschaften Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

## Anzeiger

89. Jahrgang — 1952 Nr. 1 bis 15

> O.Ö. LANDESMUSEUM BIBLIOTHEK

Wien 1952

In Kommission bei Springer-Verlag Wien

Osterreichische Staatsdruckerei, 2215 53

Das wirkl. Mitglied F. Machatschki legt drei kurze Mitteilungen vor, und zwar:

1. "Ein Selenid-Mineral vom Spinelltyp." Von F. Machatschki und E. Stradner.

Von S. C. Robinson und E. J. Brooker wurde im Amer. Miner. (37, 1952, 542) aus dem Goldfields District in Canada ein neues, schwer zu isolierendes Mineral beschrieben, dem noch kein Name gegeben worden ist, weil es sich bisher nur schlecht kennzeichnen ließ. Eine vorläufige röntgenspektroskopische Analyse ergab eine Zusammensetzung ungefähr von der Formel  $\mathrm{Cu_3Ni_2Co_3}_{-5}\mathrm{Se_9}_{-5}$ . Das Mineral ähnelt nach R. und B. dem Pentlandit. Von R. und B. wurden Pulveraufnahmen hergestellt und mit denen des Pentlandits mit negativem Erfolg verglichen. Das neue kubische Mineral hat eine Gitterkonstante von 10,005 Å. Aus den auftretenden Linien wurde auf die Raumgruppe des Pentlandits  $\mathrm{M}:\mathrm{S}=1:1$  steht, so wie die Formel des neuen Minerals dem Verhältnis  $\mathrm{M}:\mathrm{S}=1:1$ .

Würden in den Pulveraufnahmen nicht zwei sehr schwache Linien auftreten, die von R. und B. als 003 und 031 indiziert werden (in der Tabelle eingeklammert), so würden die beobachteten Linien auf die Raumgruppe 0½ — Fd3m führen. Da sich der eine von uns vor Jahren mehrfach mit den Kristallen der Spinellgruppe befaßt hatte, fiel ihm bei der Betrachtung der von R. und B. veröffentlichten Wiedergabe von ausgezeichneten Pulveraufnahmen des neuen Minerals eine gewisse Ähnlichkeit mit den Pulveraufnahmen der Spinelle auf, die in der Raumgruppe 07 kristallisieren. Dies legte die Vermutung nahe, daß es sich beim neuen Mineral um ein Selenid der Spinell-Linneit-Gruppe handeln könnte, daß ihm also tatsächlich die Formel (Cu, Co, Ni)<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> zukomme. Berechnet man aus obiger Gitterkonstante unter Annahme einer Spinellstruktur und eines dem angegebenen Metallatomverhältnis entsprechenden mittleren Atomgewichtes von 60,7 für M die Dichte, so ergibt sich diese zu 6,59, was in bester Übereinstimmung mit der Mikrobestimmung von R. und B. ( $\rho=6.6$ ) steht. Daraufhin wurde von uns eine Intensitätsberechnung auf Grund der Spinellstruktur durchgeführt: dabei zeigte es sich, daß beste Übereinstimmung zwischen beobachteter und berechneter Intensität vorliegt, wie aus der beigegebenen Tabelle hervorgeht. Die Intensität wurde vorläufig mit den Selenparameterwerten x=0,38 und 0,39  $(2\pi x=137\,^\circ,\ \text{bzw. }140\,^\circ)$  berechnet. Der letztere Wert  $140\,^\circ$  ergibt bessere Übereinstimmung, so daß er wohl vorläufig als bester Wert angenommen werden darf.

Mit dem Parameterwert x = 140  $^{\circ}$  ergeben sich folgende kürzeste Atomabstände:

$$egin{array}{lll} M^{\rm I} & (\mbox{4-koordiniert}) & --- & {
m Se} = 2,41 \ \mbox{Å} \\ M^{\rm II} & (\mbox{6-koordiniert}) & --- & {
m Se} = 2,37 \ \mbox{Å} \\ {
m Se} & --- & {
m Se} = 3.17 \ \mbox{Å} \\ \end{array}$$

Letzterer Abstand erscheint recht klein; er würde beim Parameterwert  $x=137\,^\circ$  schon 3,4 Å betragen, wobei der  $M^I$ —Se-Abstand auf 2,25 Å sinken, der  $M^{II}$ —Se-Abstand dagegen auf 2,45 Å steigen würde. Das Intensitätsverhältnis würde dadurch laut Tabelle etwas gestört werden. Auch kann man ja in einem solchen Gitter mit stark metallischen Eigenschaften sicher nicht einen dem doppelten Ionenradius des Selens entsprechenden Se—Se-Abstand erwarten (im Gitter des metallischen Selens beträgt der homöopolare Se—Se-Abstand 2,32, der Zwischenketten-Se—Se-Abstand 3,4 Å!). Jedenfalls muß die Frage der Atomabstände, die für die Deutung des Bindungscharakters von Interesse sind, in einer vergleichenden Untersuchung mit der auch nur annähernd bekannten Struktur des Linneits geklärt werden.

2 <sub>9</sub> , 1	hkl <sup>1</sup>	Int. <sup>1</sup> beob.	Int. ber. $mit \times S_e = 137^{\circ} \mid mit \times S_e = 140^{\circ}$				
$\begin{array}{c} 15,33\\ 25,18\\ (26,61)\\ (28,03)\\ 29,62\\ 30,99\\ 35,90\\ 39,24\\ 44,37\\ 47,20\\ \left\{\begin{array}{c} 51,68\\ 54,19\\ 60,65\\ 61,44\\ 64,51 \end{array}\right.$	111 022 (003) (013) 113 222 004 133 224 333 115 044 135 026 335 226 444	$\left\{\begin{array}{c}4\\4\\(1/2)\\(1/2)\\6\\7\\9\\1\\1\\1\\\end{array}\right\}$	4 9 0 36 34 85 0,1 5,5 1 28 128 2 3 8 22,5 28,5	11 12 0 0 29 31 77 4 4 0,1 51,1 112 6 1 7 13 22			

Angesichts der guten Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten, kann das Auftreten der eingangs erwähnten beiden, in der Raumgruppe  $0^7$  verbotenen, sehr schwachen Linien vernachlässigt werden. Es ist möglich, daß sie auf eine Verunreinigung zurückzuführen sind; es wäre aber auch denkbar, daß es sich um trotz der Filterung ver-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Kolonne 1—3 nach Robinson und Brooker.

bliebene Reste der Cu Kß-Strahlung handelt, nämlich um ß-Reflexe zu den relativ starken Cu Ka-Linien 311 und 222. Von R. und B. werden als 23-Werte für die fraglichen, sehr schwachen Linien 26,6 und 28,0 angegeben; für die β-Linien 311 und 222 berechnen sich die 2θ-Werte zu 26,6 und 27,9; schließlich wäre als am wenigsten wahrscheinlicher Fall an die Möglichkeit von Überstrukturlinien zu denken, wie solche in einzelnen Fällen bei bestimmten Gliedern der Spinellgruppe festgestellt wurden.

2. ,Na<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>.9H<sub>2</sub>O und Na<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub>.9H<sub>2</sub>O — Isotype

Verbindungen mit dem Schlippeschen Salz (Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>.9H<sub>2</sub>O)." Von Anton Preisinger, Wien.

Das Schlippesche Salz wurde röntgenographisch von Hui (1933), Verhulst (1933) und A. Grund und A. Preisinger (1949 und 1950) bearbeitet. Die Struktur wurde von A. Grund und A. Preisinger bestimmt, und zwar zu:

 $^{3}_{\infty}\{Na_{2}^{[6]}Na^{[3+3]}(H_{2}O)_{9} [Sb^{[4]}S_{4}]\}$ 

Die Verbindungen Na<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>.9H<sub>2</sub>O und Na<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub>.9H<sub>2</sub>O sind in ihren Eigenschaften analog denen des Schlippeschen Salzes. Die Kristalle haben die Tendenz, sich nach [111] zu strecken. Der Bruch ist muschelig, die Farbe rot, bzw. hellrot.

Die Raumgruppe und Gitterkonstanten wurden mittels Pulver- und Drehkristallaufnahmen bestimmt.

Indizierung der Pulveraufnahmen.

FeK-Str. 3st. 17mA, 22 kVs, 2r = 57.3 mm.

		$^{\mathrm{SbSe_{4}}}$ . $^{\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}}$	. Na <sub>3</sub> AsSe <sub>4</sub> 9 H <sub>2</sub> O		Na <sub>3</sub> SbS <sub>4</sub> . .9 H <sub>2</sub> O		Na <sub>3</sub> SbSe <sub>4</sub> . .9 H <sub>2</sub> O		Na <sub>3</sub> AsSe <sub>4</sub> . .9 H <sub>2</sub> O				
I	2 ϑ	I	2 ϑ	Ι	2 ð	hkl	I	2 ð	Ι	2 ð	Ι	2 ð	hkl
8 10 5 2 12 9 4 8 8 - 15 - 14 2 11	16,0 18,6 20,8 22,8 26,4 28,1 29,6 31,2 32,5 33,9 35,2 37,8 39,0 40,2 41,3	$     \begin{array}{c}       6 \\       1 \\       2 \\       10 \\       14 \\       2 \\       6 \\       16 \\       2 \\       18 \\       1 \\       18 \\       1 $	15,8 18,2 20,4 22,4 25,9 27,5 29,0 30,4 31,8 33,2 34,5 36,9 38,1 39,2 40,4	$   \begin{array}{c}     8 \\     2 \\     8 \\     6 \\     2 \\     8 \\     18 \\     1 \\     15 \\     1 \\     20 \\     1   \end{array} $	16,0 18,5 20,7 22,7 26,2 27,8 29,3 30,8 32,2 33,6 34,8 37,3 38,5 39,7 40,8	200 210 211 220 221 310 311 222 320 321 400 410/322 330/411		44,6 46,6 47,7 48,8 49,8 51,7 52,6 54,4 55,3 56,3 57,3 58,1 58,9 61,6	$ \begin{array}{c}  -12 \\  19 \\  1 \\  8 \\  6 \\  1 \\  10 \\  6 \\  8 \\  -1 \\  6 \end{array} $	43,6 45,6 46,6 47,6 48,5 50,4 51,4 53,2 54,0 54,9 55,6 57,5 58,4 60,0	$ \begin{array}{c} 2 \\ 7 \\ 18 \\ 3 \\ 10 \\ 6 \\ 4 \\ 1 \\ 4 \end{array} $	44,1 46,1 47,1 48,1 50,9 52,0 53,7 54,6 55,5 56,3 57,2 58,0 60,7	332 422 430 510/431 511/333 520/432 521 440 522/441 530/433 531 600/442 610 611/532 620
$\frac{11}{17}$	42,5 $43,5$	[—	40,4 $41,5$ $42,6$	1	40,8 $41,9$ $42,9$		$\begin{array}{c} -20 \\ 24 \end{array}$	62,5 $63,3$	19	60,0 $60,9$ $61,7$	15	$61,6 \\ 62,4$	620/621/540/443 $541$