

25. E. GROSS, V. SANAKI, T. SPIESS, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 1938, 38, σ. 289.
26. F. FLINN και R. SMITH, *Deutsche Med. Wochenschr.*, 1935, 15, σ. 607.
27. HEIMAN, *Wien. Klinische Wochenschr.*, 1936, 41, σ. 1271.
28. AUB C., Fairhall T., MINOT S., Reznikoff P., *Lead Poisoning*, Baltimore, 1926.
29. E. ERLEMEYER, *Zeitschr., f. Experimentelle Pathologie und Therapie*, 1913, 14, σ. 318.
30. T. LEGGE και K. GOADBY nach L. TELECKY, *Bleivergiftung und Bleiaufnahme*, Berlin, 1921, σ. 86.
31. F. FLURY, *Heffters Handb.*, 3, 3<sup>ον</sup> μέρ., σ. 1575.
32. AUB J., REZNIKOFF P., *Arch. of Neurology and Psychiatry*, 1927, 17, σ. 445.
33. H. MOLITOR - W. SAMPSON, *Mercks Jahresbericht*, 1936, 50, σ. 51.

### ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ.—Röntgenographische Untersuchung von Penfieldit\*,

von P. Kokkoros. 'Ανεκοινώθη υπό τοῦ κ. Κ. Μαλτέζου.

Der Penfieldit ( $Pb_3Cl_4O$ ) kommt mit einer Reihe anderer Mineralien der Gruppe der Bleioxychloriden ausschliesslich in Lavrion (Griechenland) vor. Diese Mineralien finden sich als Neubildungen in den Bleischlacken, die von den alten Metallarbeitern ins Meer geworfen wurden, und sind durch die lange Einwirkung der Chloride des Meerwassers auf diese Schlacken entstanden. Eine röntgenographische Untersuchung dieses Minerals wurde vorgenommen, um eventuelle strukturelle Beziehungen zu anderen Bleioxychloriden der Gruppe aufzusuchen und, wenn möglich, eine Strukturbestimmung anzustreben.

Als Untersuchungsmaterial dienten Penfielditkristalle, die aus einer Stufe von den Sammlungen des Mineralogischen Museums der Universität Athen entnommen wurden. Die meisten von den Kristallen dieser Stufe weisen eine für dieses Mineral ungewöhnliche Grösse auf; sie sind 1,5-2 cm lang, parallel zur hexagonalen Achse, 0,4-0,5 cm dick, und werden durch die Flächen  $(10\bar{1}0)$   $(0001)$ , zuweilen auch mit Flächen einer Pyramide II. Ordnung begrenzt. Oberflächlich sind sie von einem weissen undurchsichtigen Überzug bedeckt. Für die vorliegende Untersuchung wurden klare, durchsichtige, etwa 1 mm lange und 0,5 mm dicke Kristalle ausgewählt. Ausserdem wurden Stücke derselben Dimensionen aus grösseren Kristallen parallel zur Achse a geschnitten. Mit diesem Material wurden durch Drehung um die Achsen a und c Schichtlinien- und Weissenbergaufnahmen der Äquatorlinie unter Anwendung von  $Cu_K$ -Strahlung (12 mA 45 KV) erhalten.

\* Π. ΚΟΚΚΟΡΟΥ.—'Αχτινογραφική έρευνα τοῦ πενφιλδίτου.

Aus den Schichtliniendiagrammen um die Achse a (Fig. 1) wird die Translationsperiode  $a=11,38A^\circ$  berechnet. Ähnliche Diagramme durch Drehung um die Achse c zeigen eine gewisse Eigentümlichkeit (Fig. 2). Bei-



Fig. 1.

derseits der Äquatorlinie erscheinen die ersten Schichtlinien in einem Abstand von 1,25mm, der bei dem Kameraradius  $R=39,73$  zu einer Trans-

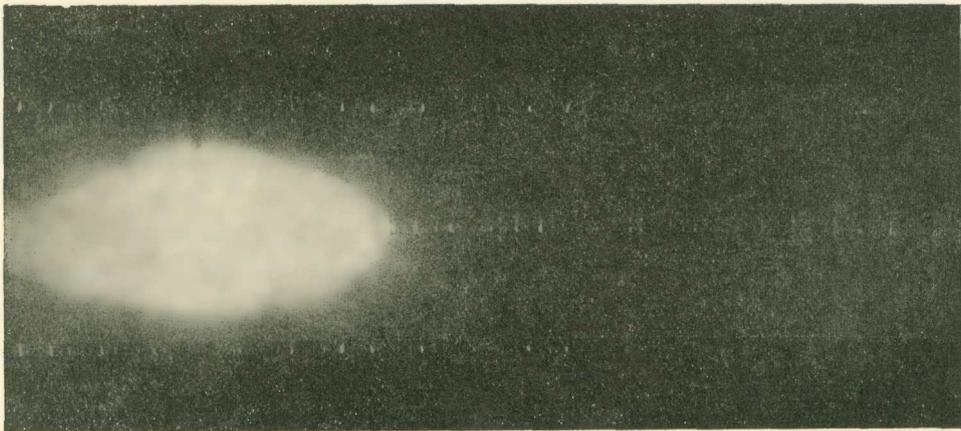


Fig. 2.

lationsperiode  $c=48,88A^\circ$  führt. Nach einer ganz reflexleeren Strecke kommen drei Schichtlinien nebeneinander, welche in Bezug auf die 1. Schichtlinie sich als 11. 12. und 13. Schichtlinie einordnen lassen. Analog

verhält sich das Weissenbergdiagramm der Äquatorlinie bei Drehung um die Achse  $a$  (Fig. 3). Beim ersten Einblick in die Lage der Reflexe lässt sich deutlich die Anordnung auf Kurven (hohl) mit  $l$  konstant erkennen. Bei näherer Betrachtung der Reflexe jeder Kurve zeigen sich manche dieser Reflexe als aufgespaltet in zwei oder drei beieinanderliegenden Reflexen, welche auf Kurven mit  $h$  konstant liegen. Wenn man diese Vervielfachung der einzelnen Reflexe nicht berücksichtigt, so kommt man zu einem Gitter mit  $a=11,35 \text{ \AA}$  und  $c=4,06 \text{ \AA}$ . Auf der Schräglinie der 0001-Reflexe sind die Reflexe 0002 und 0004 sehr stark, der Reflex 0001 ist sehr schwach und die Reflexe 0003 und 0005 fehlen. Auf derselben Linie, ausser diesen Reflexen ist eine grosse Anzahl anderer dicht beieinander liegender Reflexe vorhanden, welche eine Vervielfachung der Translationsperiode parallel zu  $c$  fordert. Diese Reflexe sind aber meistens breit und so miteinander verschwommen, dass sie für eine einwandfreie Ermittlung der wahren Dimensionen der Elementenzelle ungeeignet sind. Die Reflexe dagegen, welche dicht nebeneinander auf Kurven mit  $h$  konstant liegen, sind scharf von einander getrennt und gestatten eine genaue Messung. Zeichnet man in der üblichen Weise der Auswertung des Diagrammes das normierte reziproke Gitter und trägt auf die Zeichnung die Lage dieser Reflexe, so resultiert als kleinster Abstand zwischen zwei benachbarten Reflexen eine Länge, die  $\frac{1}{24}$  der Periode  $c_0$  des reziproken Gitters beträgt, welche auf Grund der Kurven mit  $l$  konstant erhalten wird. Somit wird die Translationsperiode parallel zu  $c$  24mal grösser, d. h.  $c=97,44 \text{ \AA}$ . Diese Anomalien der Röntgendiagramme sind auf eine Überstruktur des betreffenden Minerals zurückzuführen. Bei allen untersuchten Kristallen wurden dieselben Überstrukturerscheinungen beobachtet.

Von Penfield wird ein Winkel zwischen der Basisfläche und der Pyramide II. Ordnung von  $41^\circ 53'$  angegeben. Sieht man von der Überstruktur ab, so werden auf Grund dieses Winkels und der Parameter  $a=11,35 \text{ \AA}$  und  $c=4,06 \text{ \AA}$  die Indizes der Pyramide II. Ordnung 5.5.10.4. Bei den mir zur Verfügung stehenden Kristallen konnte keine einwandfreie Messung dieses Winkels ausgeführt werden. Beide Flächen reflektierten schlecht und ergaben entweder mehrere Bilder des Signales oder eine verschwommene helle Fläche. Als Mittelwert aus zahlreichen Messungen an verschiedenen Krystallen, ergab sich der Winkelwert  $40^\circ-38'$ , der zu den Indizes 6,6,12,5, oder für das Übergitter zu den 1,1,2,20 führt.



Fig. 3.—Weissenbergaufnahme der Äquatorlinie von Penfieldit durch Drehung um  $a$ .



Da keine Angabe in der Literatur über die Dichte des Minerals vorliegt, wurde diese pyknometrisch gemessen und zu 5,64 bestimmt. Auf Grund dieses Dichtewertes wird die Anzahl  $Z$  der in dem Elementarkörper enthaltenen Formeleinheiten zu 48 berechnet.

Was die Symmetrie des Minerals betrifft, liegt kein Anzeichen von Hemiedrie vor. Ätzversuche mit einem Tropfen Wasser auf die (0001) Fläche ergeben regelmässige sechseckige Ätzfiguren, welche symmetrisch zu den Symmetrieebenen des Kristalles liegen. Die Symmetrie ist daher  $D_{6h}$ .

Aus der Indizierung der Röntgengoniometeraufnahmen ergibt sich, dass die  $h0\bar{h}l$  und die 0001-Reflexe in allen Ordnungen vorhanden sind. Daraus folgt als wahrscheinliche Raumgruppe  $D_{6h}^1$ .

Wegen der grossen Anzahl der im Elementarkörper enthaltenen Atome ist es unmöglich, die Strukturuntersuchung weiter zu bringen. Wenn alle Überstrukturreflexe sehr schwach wären, könnte man vielleicht diese Reflexe übersehen und auf eine Annäherungsstruktur bei Berücksichtigung eines 24mal kleineren Elementarkörpers mit einem Inhalt aus zwei Formeleinheiten sich beschränken. Manche der Überstrukturreflexe sind aber stark, was auf eine tiefere Änderung bei der Überstrukturumordnung hindeutet.

Vorliegende Untersuchung wurde im Mineralogischen Institut der Universität Athen ausgeführt mit einer Röntgengoniometerapparatur, welche mir in freundlicher Weise von Prof. Dr. E. Schiebold zur Verfügung gestellt wurde; dafür sei ihm auch an dieser Stelle herzlichst gedankt. Ebenfalls spreche ich meinen herzlichsten Dank dem Director des Institutes Prof. Dr. G. Georgalas aus, für die freundliche Überlassung der Arbeitsmittel und Materialien.

#### ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ἐμελετήθη ἀκτινογραφικῶς τὸ ὄρυκτὸν πενφιλδίτης τὸ ἀπαντῶν εἰς τὰς μολυβδούχους σκωρίας τοῦ Λαυρίου. Τὰ διαγράμματα πλήρους στροφῆς περὶ τὸν ἐξαγωγικὸν ἄξονα ὡς καὶ τὰ γωνιομετρικὰ τύπου Weissenberg τῆς ἰσημερινῆς γραμμῆς διὰ στροφῆς περὶ τὸν ἄξονα  $a$  παρουσιάζουν ἰδιορρυθμίας ἀναλόγους πρὸς τὰς ἐμφανιζόμενας εἰς τὰ ὑπερπλέγματα τῶν ταξινομημένων φάσεων στερεῶν διαλυμάτων. Διαστάσεις τῆς κυψελίδος  $a=11,35\text{Å}$   $c=97,44\text{Å}$ . Συμμετρία αὐτῆς  $D_{6h}^1$ . Ἡ πυκνότης τοῦ ὄρυκτοῦ 5,64 παρέχει ὡς περιεχόμενον τῆς κυψελίδος 48 μονάδας τοῦ χημικοῦ αὐτοῦ τύπου  $\text{Pb}_3\text{Cl}_4\text{O}$ .