

$$y = A \left( \frac{2^{n_1} - 1}{2^{n_1}} \right) \left( \frac{2^{n_2} - 1}{2^{n_2}} \right) \left( \frac{2^{n_3} - 1}{2^{n_3}} \right) \dots \quad (IV),$$

ὄπου  $n_1, n_2, n_3 \dots$  αἱ ἀντίστοιχοι μονάδες Baule τῶν παραγόντων  $x, y, z \dots$

Ἐὰν θεωρήσωμεν π. χ. 6 παράγοντας (ὡς ὁ Wolff) καὶ δι' ἕκαστον, ἀλλήλοδιαδόχως, ἕξ αὐτῶν ὑποθέσωμεν τὸν ἀριθμὸν τῶν μονάδων Baule ἴσον πρὸς ἓνα, ἐνῶ ὁ ἀριθμὸς μονάδων τῶν ὑπολοίπων πέντε εἶναι ἴσος πρὸς ἄπειρον, τότε ἔχομεν κατὰ τὸν τύπον (IV) ἢ (IV'):  $y = \frac{A}{2}$ . Ἔστω αὕτη ἡ κανονικὴ ἀπόδοσις.

Ἐκ τοῦ τύπου (IV) ἢ (IV') βλέπομεν ἀμέσως ὅτι, προσδίδοντες καὶ ἐκ τῶν 6 παραγόντων ἀνὰ μίαν μονάδα Baule, ἐπαρκοῦσαν εἰς τὴν προηγουμένην περιπτώσιν δι' ἀπόδοσιν  $y = \frac{A}{2}$ , ἔχομεν ὡς νέαν ἀπόδοσιν  $y = A \left( 1 - \frac{1}{2} \right)^6 = \frac{A}{64}$ .

Ἦτοι ἀπόδοσιν κατὰ 32 φορὰς μικροτέραν τῆς κανονικῆς. Ὡστε, ἐν συμπεράσματι, ὁ νόμος τοῦ Mitscherlich - Baule ἔχει ὡς συνέπειαν, ἐκτὸς τοῦ νόμου τοῦ ἐλαχίστου, ὡς ἐτροποποιήθη οὕτως ὑπὸ τοῦ Liebscher, καὶ τὸν νόμον τοῦ Wolff.

**ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ. — Constantes du réseau et formule chimique de la serpiérite\***, par P. Kokkoros. — Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κ. Ζέγγελη.

La serpiérite, sulfate basique hydraté de cuivre, de zinc et de calcium, est un des minéraux spéciaux de Laurium, où elle se rencontre en agrégats souvent radiés de petits cristaux d'une couleur bleu-vert, gisant sur de la smithsonite. Deux analyses sur la composition chimique de cette substance ont été publiées par Frenzel<sup>1</sup>, mais la formule  $(Cu, Zn, Ca) SO_4 \cdot 3H_2O$  attribuée par cet auteur à ce minéral ne se trouve pas en accord avec les données des analyses. On soutient dans la littérature minéralogique que des données de ces analyses il n'est pas possible de tirer une formule chimique satisfaisante et que la présence même du calcium parmi les composants chimiques du minéral est douteuse<sup>2</sup>. Pour trouver la constitution chimique exacte de la serpiérite nous avons fait exécuter une analyse chimique complète sur un échantillon de ce minéral exempt de substances étrangères; nous avons tiré aussi quelques radiogrammes de cristaux et de poudre cri-

\* Π. ΚΟΚΚΟΡΟΥ: Σταθεραὶ τοῦ πλέγματος καὶ χημικὸς τύπος τοῦ ὀρυκτοῦ σερπιερίτης.

<sup>1</sup> Frenzel A., Tscherm. min. u. petrog. Mitteilungen, 1895, 14, 121.

<sup>2</sup> Hintze C., Handbuch der Mineralogie, Bd I, Abt 3, S. 4390.

stalline. Cette recherche a montré que la symétrie orthorhombique attribuée à ce minéral est erronée et que sa composition chimique se trouve en accord parfait avec les données des analyses de Frenzel et mène à une formule chimique correcte. Dans cette publication sont exposés en détail les résultats de ce travail.

*Cristallographie de la serpiérite.* D'après la recherche cristallographique de la serpiérite exécutée par Descloiseaux<sup>1</sup>, ses cristaux appartiennent à l'holoédrie du système rhombique ( $D_{2h}$ ). Ils sont tabulaires selon (001) et allongés parallèlement à [100]. Les faces (001) portent des stries parallèles à [100]. Les faces les plus fréquentes sont les (001), (010), (110) et (111). L'auteur cite aussi comme plus rares et incertaines les faces (203), (011), (034), (043), (053). Au lieu de la face (010) apparaît la face (081) comme vicinale à celle-ci, formant avec (001) un angle de  $84^{\circ}-46'$ . L'extinction est droite par rapport à [100].

Les cristaux utilisés par nous pour cette recherche, provenant des collections du Musée Minéralogique de l'Université d'Athènes, étaient trop petits et trop pauvres en faces pour permettre de nouveau une détermination des angles dièdres. Ils consistaient en petites écailles très fines de (001) allongées selon [100] et contournées par les lignes correspondant aux arêtes de (001) avec (110) et les faces de la zone [100]. Par conséquent notre recherche cristallographique a été bornée à la mesure au microscope de quelques angles plans et au déchiffage des radiogrammes.

Pour déterminer les constantes du réseau de la serpiérite nous avons tiré un premier radiogramme, en tournant un monocristal autour de [100] et un autre, goniométrique de la ligne équatoriale du premier diagramme, à la chambre de Weissenberg avec une anticathode de Cu. Nous avons tiré aussi un diagramme de poudre cristalline.

Le diagramme goniométrique transformé en une projection du plan réticulaire  $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$  du réseau réciproque ne donna pas la symétrie attendue. Au lieu d'une maille plane orthogonale, conforme à la symétrie orthorhombique admise, les noeuds sont répartis sur une maille oblique formant un angle de  $c''_0 : b''_0 \cong 84^{\circ}$ . Ce résultat peut être expliqué seulement avec un réseau de translation monoclinique ou triclinique. L'extinction droite de

<sup>1</sup> A. Des Cloiseaux, Bull. soc. franç. min. 1881, 4, 89 - 92.

la serpiérite parle en faveur d'un réseau monoclinique. Un tel réseau est compatible avec les données du diagramme de Weissenberg en admettant que l'axe a selon Descloiseaux est l'axe b du réseau monoclinique et que la face (081), qui d'après le même auteur remplace la face incertaine (010), est la face (100) selon notre point de vue. En effet l'angle (081):(001) =  $84^{\circ}-46'$  selon Descloiseaux, correspond à l'angle  $84^{\circ}$  des faces (001) et (010) selon le diagramme de Weissenberg, cet accord se trouvant dans les limites d'approximation permis au goniomètre à rayons X.

Pour confirmer d'une façon décisive le réseau monoclinique en excluant un réseau triclinique nous avons tiré un diagramme de Laue en exposant une lamelle (001) du minéral perpendiculairement au faisceau de rayons X. La répartition des taches de diffraction sur le diagramme donne une figure symétrique à un seul plan de symétrie, celui qui est perpendiculaire à l'axe b, comme on pourrait s'attendre pour un réseau monoclinique. Ainsi l'orientation correcte de la serpiérite, en comparaison de celle donnée par Descloiseaux à ce minéral, est comme il suit. L'axe a de Descloiseaux devient axe b. L'axe b de Descloiseaux devient axe a et l'axe c n'est pas perpendiculaire à (001) mais incliné à a avec un angle  $\beta = 84^{\circ}-46'$ .

Les constantes du réseau ont été calculées d'après les radiogrammes déjà mentionnés. On a trouvé d'abord  $a_0 = 10.88$ ,  $b_0 = 6.89$ ,  $c_0 = 10.27$ . En déchiffrant les indices des taches de la première et deuxième ligne on trouve qu'il faut doubler les paramètres  $a_0$  et  $c_0$ . Ainsi les valeurs définitives des paramètres sont:

$$a_0 = 21.76, b_0 = 6.29, c_0 = 20.54 \text{ \AA} \quad \beta = 84^{\circ}-46' \text{ (d'après Descloiseaux)}$$

Le Tableau I contient les indices corrects des faces observées par Descloiseaux, calculés d'après les constantes du réseau et les angles dièdres mesurés par cet auteur.

TABLEAU I.

Indices selon Descloiseaux	Angles mesurés	Indices corrects	Angles calculés
(011):(001)	$53^{\circ}-45'$	(907):(001)	$53^{\circ}-40'$
(034):(001)	$45^{\circ}-39'$	(101):(001)	$45^{\circ}-49'$
(043):(001)	$61^{\circ}-11'$	(503):(001)	$61^{\circ}-21'$
(053):(001)	$66^{\circ}-15'$	(201):(001)	$66^{\circ}-15'$
(081):(001)	$84^{\circ}-46'$	(100):(001)	—
(203):(001)	$46^{\circ}-38'$	(013):(001)	$47^{\circ}-20'$
(110):(100)	$40^{\circ}-39'$	(310):(010)	$41^{\circ}-02'$

En examinant au microscope des lamelles de serpiérite nous avons observé une face nouvelle (q) qui appartient à la zone  $[\bar{1}10]$ . L'arête des faces q:(001) forme avec [010] un angle mesuré au microscope de  $73^{\circ},7 = 73^{\circ} - 42'$ , valeur très proche de celle calculée  $73^{\circ} - 50'$ . Une mesure approximative de l'angle q:(001) exécutée à la platine de Fédorov a donné  $53^{\circ},5$ , d'où les indices de la face q = (338). La face (111) selon Descloiseaux devient (937) dans le nouveau système des axes.

L'orientation de l'ellipsoïde des indices et la valeur de l'angle  $2V$  ont été trouvées en accord avec les données de Larsen. D'après l'orientation nouvelle l'axe moyen de l'ellipsoïde nm est parallèle à l'axe b. La bissectrice aiguë np coïncide avec l'axe c.  $2V = 35^{\circ}$  (mesuré à la platine de Fédorov).

*Composition chimique de la serpiérite.* L'analyse chimique exécutée par M. K. Vassiliadès donne une composition centésimale en accord avec les données des analyses de Frenzel. On en déduit les rapports moléculaires  $\text{CaO} \cdot 4(\text{Cu}, \text{Zn}) \text{O} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Cette composition moléculaire est tout à fait la même que celle de la devilline, avec une partie de Cu remplacée par Zn. Un tel remplacement isomorphe des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par des ions  $\text{Zn}^{2+}$  est déjà connue. Nous citons pour exemple l'adamine. Chez la cuproadamine des ions  $\text{Cu}^{2+}$  entrent dans sa composition en remplacement des ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans des proportions  $\text{CuO} : \text{ZnO} = 3 : 4$ . La ressemblance chimique de la serpiérite avec la devilline ou la herrengrundite est illustrée dans le Tableau III.

TABLEAU III.

						M o l %				
	CaO	CuO	ZnO	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	CaO	CuO	ZnO	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
1. Dévilline virtuelle . . . .	8.73	49.5	—	24.94	16.83	7.7	30.7		15.4	46.2
2. Herrengrundite	8.59	49.52		24.62	16.73	7.6	30.9		15.3	46.2
3. »	8.17	49.96		24.59	17.76					
4. Serpiérite anal.										
Frenzel . . .	8.00	36.12	13.95	24.29	16.75	7.1	31.2		15.1	47.5
5. Serpiérite anal.										
Frenzel . . .	n.d.	34.77	15.46	23.54	16.75					
6. Serpiérite anal.										
Vassiliadès .	9.02	36.05	13.05	25.40	16.48	8	30.5		15.8	45.6

En comparant les données de ce Tableau on voit bien la ressemblance frappante de la composition moléculaire de la Herregrundite (analyse No.2) à celle de la serpiérite (analyses 4 et 6). La formule chimique de la serpiérite, identique à celle de la dévilline, avec substitution partielle du Cu par Zn, est:  $\text{Ca}(\text{Cu}, \text{Zn})_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

La densité 2,52 attribuée par Frenzel à la serpiérite est très loin de la densité réelle. La détermination exécutée par nous sur des cristaux exempts d'inclusions avec une solution de Thoulet relève la valeur de la densité à 3.03. La densité calculée d'après les données radiographiques en admettant comme contenu de la maille 8 unités de la formule  $\text{Ca}(\text{Cu}, \text{Zn})_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est 3.02.

Le groupe de symétrie spatiale du réseau le plus probable d'après les taches de diffraction observées est  $\text{C}_{2h}^5$ .

Les radiogrammes utilisés pour cette recherche ont été exécutés à l'installation de rayons x de l'Institut de Minéralogie de l'Université d'Athènes. Je dois exprimer ici mes remerciements à la Direction de l'Institut.

#### Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Ἡ παροῦσα ἐργασία ἀφορᾷ εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῶν σταθερῶν τοῦ πλέγματος καὶ τοῦ χημικοῦ τύπου τοῦ ὄρυκτοῦ σερπιερίτου, ἑνὸς τῶν εἰδικῶν ὄρυκτῶν τῶν ἀπαντώντων ἀποκλειστικῶς εἰς τὰ μεταλλοφόρα κοιτάσματα τῆς Καμαρίτζης τοῦ Λαυρίου. Τόσον ἡ ἀποδιδομένη εἰς τὸ ὄρυκτὸν ρομβικὴ συμμετρία ὅσον καὶ ὁ χημικὸς τύπος, μὲ τὸν ὁποῖον φέρεται εἰς τὴν βιβλιογραφίαν, εἶναι ἐσφαλμένα.

Κατὰ τὴν ἀκτινογραφικὴν ἔρευναν ὁ σερπιερίτης κρυσταλλοῦται εἰς τὴν ὀλοεδρῖαν τοῦ μονοκλινοῦς καὶ εἰς τὴν ὁμάδα συμμετρίας  $\text{C}_{2h}^5$ . Αἱ σταθεραὶ τοῦ πλέγματος εἶναι  $a_0 = 21,76\text{Å}$ ,  $b_0 = 6,29\text{Å}$ ,  $c_0 = 20,54\text{Å}$ ,  $\beta = 84^\circ - 46'$ . Ὁ χημικὸς αὐτοῦ τύπος ὅμοιος πρὸς τὸν τοῦ δεβιλίνου, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι εἰς τὸν σερπιερίτην εἰσέρχεται Zn ὡς ἰσόμορφος ὑποκαταστάτης τοῦ Cu, εἶναι:  $\text{Ca}(\text{Cu}, \text{Zn})_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Ἡ πυκνότης τοῦ ὄρυκτοῦ εὑρέθη πειραματικῶς 3.03 ἔναντι 3.02 ὑπολογισθείσης ἐκ τῶν ἀκτινογραφικῶν δεδομένων.

Ὁ προσανατολισμὸς τοῦ ἐλλειψοειδοῦς τῶν δεικτῶν κατόπιν τοῦ ὀρθοῦ κρυσταλλογραφικοῦ προσδιορισμοῦ ἔχει ὡδε. Ἡ ὀπτικὴ κάθετος nm ταυτίζεται πρὸς τὸν ἄξονα b. Ἡ ὀξεῖα διχοτόμος ηρ ταυτίζεται πρὸς τὸν ἄξονα c. Γωνία ὀπτικῶν ἀξόνων  $2V = 35^\circ$ .