

Diskussion der Struktur.

Unsere Struktur bildet eine Schwankung zwischen dem $CdCl_2$ - und dem CdJ_2 -Typ. Sie kann gleichfalls als eine wiederholte Zwillingbildung eines dieser Typen nach der c -Achse gedeutet werden. Es muß dahingestellt bleiben, ob es sich um einen Wiederholungszwilling eines Kristalls des $CdCl_2$ -Typ handelt, worin dann vereinzelte Schichtenpaare sich wie im CdJ_2 aneinander legen, oder ob gerade die Mehrzahl der Schichten diese letzte Anordnung aufweist. Die ideale Wechselstruktur wäre ohne Bevorzugung des einen oder des anderen Typus zu denken. Das Röntgenogramm kann jedoch zwischen diesen drei Fällen nicht entscheiden¹⁾.

Längeres Zerreiben im Mörser führt das $CdBr_2$ der gewöhnlichen Form über in die neue Modifikation, wie das geänderte Röntgenogramm zeigt. Die mechanische Beanspruchung hat also eine Verschiebung der Schichten zur Folge. Erhitzung auf einige hundert Grad führt einen beschleunigten Übergang von der Wechselstruktur zum $CdCl_2$ -Typ herbei, welcher bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam vor sich geht (Fig. 2).

Eingegangen am 21. Juli 1933.

Die chemische Zusammensetzung von Matlockit.

Von W. Nieuwenkamp in Amsterdam.

(Mit 1 Textfigur.)

Matlockit hat die Formel $PbFCl$, in Gegensatz zu der bisher angenommenen Pb_2OCl_2 .

Im Anschluß an unsere Strukturbestimmung des $PbFCl$ ²⁾ hatten wir die Absicht, auch einige Oxyhalogenide zu untersuchen. Gewählt wurde zuerst Matlockit, für dessen Zusammensetzung in den chemischen und mineralogischen Handbüchern Pb_2OCl_2 angegeben wird. Das Pulverdiagramm ließ auf Lagen der Pb -Atome schließen, welche mit denen in $PbFCl$ vollkommen übereinstimmen; hieraus war auf weitgehende Analogie mit der $PbFCl$ -Struktur zu schließen. Vergleich mit den vorher erhaltenen $PbFCl$ -Diagrammen aber zeigte sogar völlige Identität (Fig. 1). Diese dachten wir uns erst so zu erklären: Die Hälfte der Fluorstellen sind mit O besetzt, während der Kristallbau weiter keine Veränderung erleidet. (F - und O -Ione sind von gleicher Größe.) Daß die Änderung der Intensitäten unmerklich bleibt, ist bei der überwiegenden Streuung des Bleies zu erwarten. Daß aber die Di-

1) Überflüssig ist wohl die Bemerkung, daß ein Gemenge von — unverzwilligten — Kriställchen der beiden primären Typen ein anderes Diagramm gäbe. Es würde außer den gemeinschaftlichen Linien doch wenigstens auch die stärksten Linien der einzelnen Typen zeigen.

2) Die Kristallstruktur von $PbFCl$, Z. Krist. 81, 469. 1932.

mensionen sich ebenfalls völlig gleich bleiben, führte uns dazu, die Richtigkeit der angegebenen Matlockitformel zu bezweifeln.

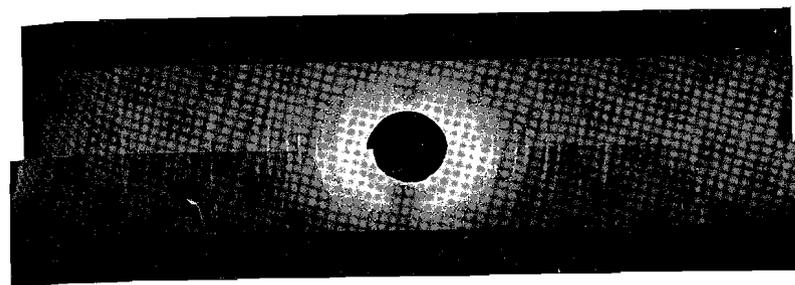


Fig. 1. Diagramme von Matlockit bzw. künstlichem $PbFCl$. Die beiden Diagramme sind völlig identisch.

Eine quantitative Fluorbestimmung¹⁾ von Matlockit aus Matlock, Derbyshire ergab $6\frac{1}{2}\%$ Fluor (berechnet für $PbFCl$ 7,3%). Da Fluorbestimmungen bekanntlich fast immer zu niedrige Werte ergeben, ist für die Matlockitformel $PbFCl$ zu schreiben. Offenbar war man bei den älteren Analysen (die einzigen zuverlässigen Analysen, welche Doelter²⁾ zitiert, sind vom Jahre 1851) nicht auf einen Fluorgehalt gefaßt, daher ist das PbF_2 wie PbO bestimmt worden.

Wir geben noch eine Zusammenstellung unserer Daten für künstlich dargestelltes $PbFCl$ mit denen von Matlockit nach den Angaben Groths.

Künstliches $PbFCl$	Matlockit
tetragonal: $a = 4,09$ } $a : c = 1 : 1,763$	$a : c = 1 : 1,7627$
$c = 7,21$ }	
Dichte (röntgenogr.) 7,18	Dichte 7,21

1) Nach eigener Methode von unserm Amanuensis Herrn A. Kreuger ausgeführt. Über die Methode wird demnächst in Chemisch Weekblad berichtet.

2) Handbuch der Mineralchemie IV 3, 412.

Eingegangen am 21. Juli 1933.