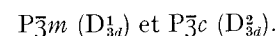


systematique ou accidentelle. Enfin, sur la rangée $00.l$ n'existent que les points 00.4 et 00.12 .

Si toutes les extinctions relevées sont accidentelles, le groupe spatial est : $P\bar{3}m$ ou $P3m$ ou $P32$.

Si l'extinction des rangées $h\bar{h}.l$ (l impair) est systematique, toutes les autres extinctions étant accidentelles, le groupe d'espace est alors : $P\bar{3}c$ ou $P3c$. Le test de piézo-électricité négatif, ainsi que l'aspect morphologique excluent les classes de symétrie d'orientation $3m$ et 32 . Nous retenons les deux groupes :



L'indexation complète du cliché de poudre figure dans la dernière colonne du tableau II. Elle conduit aux paramètres définitifs :

$$a = 12,07 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ c = 12,80 \pm 0,10 \text{ \AA}$$

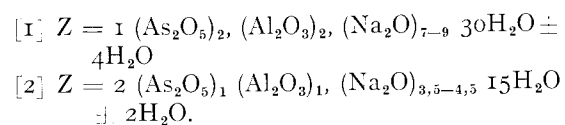
IV. — FORMULE CHIMIQUE. DISCUSSION.

Les mesures de densité, les paramètres et la masse moléculaire déduite de l'analyse chimique conduisent, compte tenu des erreurs, à un nombre de molécules par maille élémentaire de :

$$Z = 1,60 \pm 0,08.$$

Cette valeur n'est pas satisfaisante ; nous considérons qu'elle traduit le fait que la masse moléculaire est faussée par l'existence déjà signalée d'eau adsorbée.

Le nombre de molécules d'eau de constitution peut alors être calculé en ajustant Z à 1 ou 2 ($Z = 3$ correspondrait à un produit anhydre) d'où :



Les formules [1] et [2] conviennent également, compte tenu de la limite supérieure de l'erreur sur Na_2O .

CONCLUSION.

Nous avons apporté des précisions sur ce composé nouveau. Bien que son rôle dans le mécanisme de l'accélération de la décomposition des solutions d'aluminate de sodium par l'arséniate de sodium ne soit pas actuellement élucidé, nous avons pensé qu'il était important de mieux connaître cette phase cristallisée apparaissant transitoirement dans ce processus.

Manuscrit reçu le 12 avril 1967.

BIBLIOGRAPHIE

1. BAUMER, A. (1966). — Contribution à l'étude des gels d'alumine. Thèse, Marseille.
2. GMELIN. — Handbuch der Anorganischen Chemie. 35, B, 2, p. 426.
3. PASCAL. — Traité de Chimie Générale. Tomes XI et VI. Masson, Paris.

Nouvelles données sur la vrbaïte, sa teneur en mercure

PAR R. CAYE, P. PICOT et R. PIERROT,
B. R. G. M. Centre scientifique et technique d'Orléans

ET F. PERMINGEAT,
Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences, Toulouse.

Résumé. — Des essais qualitatifs démontrent que le mercure est un constituant essentiel de la vrbaïte, et une analyse à la microsonde électronique conduit à la formule $Tl_4Hg_3Sb_2As_8S_{20}$. Ces résultats sont discutés en détail. La description du minéral est complétée par des diagrammes de poudre et des courbes de dispersion des pouvoirs réflecteurs.

Abstract. — Qualitative tests showed that mercury is an essential constituent of vrbaïte. By electron probe microanalysis the following formula is deduced : $Tl_4Hg_3Sb_2As_8S_{20}$. These results are discussed. The mineral description is completed by X-rays powder diagrams and by a study of reflectivity as a function of wavelength in visible light.

HISTORIQUE.

Découverte à Allchar, la vrbaïte a été décrite par Jezek en 1912. Il publia des mesures goniométriques qui ont été complétées par l'étude radiocristallographique de C. Frondel (1941). Une analyse chimique conduisant à la formule $TlSbAs_2S_5$ a été publiée par Křehlik (1912) et, à notre connaissance, aucune autre analyse de vrbaïte n'a jamais été mentionnée dans la littérature. Il est important de remarquer que C. Frondel (1941) signale une excellente concordance entre la densité mesurée $d_{mes.} = 5,30$ et la densité calculée $d_c = 5,29$ à partir des paramètres qu'il a mesurés et de la formule ci-dessus ; nous verrons plus loin ce qu'il y a lieu d'en penser. Enfin Murdoch (1916) a donné une description sommaire des propriétés optiques en sections polies. Aucun autre gisement de vrbaïte autre qu'Allchar n'a, semble-t-il, été signalé.

Ces propriétés constituent un ensemble apparemment cohérent mais quelque peu incomplet

(en particulier absence de diagramme de poudre), nous avons cherché à nous procurer des échantillons de vrbaïte pour compléter la description de cette espèce. Comme il n'en existe dans aucun des musées français, nous avons fait appel aux musées étrangers (1) et en particulier à ceux d'Europe centrale. Le tableau I résume les réponses que nous avons reçues. Il apparaît ainsi que la vrbaïte n'est représentée dans le monde que par quelques milligrammes de cristaux microscopiques. L'un de ceux-ci a été très aimablement mis à notre disposition par P. E. Desautels, conservateur de la collection de Minéralogie de l'United States National Museum. Nous lui adressons nos remerciements et notre vive reconnaissance. Ce cristal, répertorié sous le numéro R 939 (collection Roebbling) est celui-là même qui a été utilisé par C. Frondel (1941) pour son étude radiocristallographique.

(1) Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à MM. les Directeurs et Conservateurs des Musées et à toutes les personnes qui nous ont aimablement aidés et renseignés.

TABLEAU I.

La vrbaïte dans quelques musées mondiaux.

Le signe × indique que le musée possède au moins un échantillon du minéral.

PAYS	MUSÉES	VILLES	DEMANDES ADRESSÉES A	VRBAÏTE
Angleterre	British Museum of Natural History	Londres	M. H. HEY	×
Autriche	Naturhistorisches Museum Institut de Minéralogie	Vienne	A. PREISINGER	?
États-Unis	U. S. National Museum Collection privée de M. J.-B. JAGO	Washington San Francisco	P. E. DESAUTELS J.-B. JAGO	× (R 939) ×
France	Faculté des Sciences de Paris. Laboratoire de Minéralogie	Paris	par l'intermédiaire du S. C. E. M.	néant
	Muséum national d'histoire naturelle		Orléans	néant
	École nationale supérieure des mines			néant
Tchécoslovaquie	Narodni Museum	Prague	K. TUČEK	×
	Université Charles	Prague	F. ČECH J. KUTINA J. KOKTA	néant
	Institut de Minéralogie de l'école supérieure des mines	Ostrava		néant
	Institut de Minéralogie de l'Université Masaryk	Brno	par l'intermédiaire de F. ČECH	néant
	Musée minéralogique Moravske Museum	Brno Brno	T. KRUTA	néant
Yougoslavie	Institut de Géologie de Skopje et musées de Yougoslavie	Skopje, etc.	par l'intermédiaire de T. IVANOV	néant

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES.

Rappelons que la vrbaïte, d'après les travaux de C. Frondel (1941), est orthorhombique avec $a = 13,25$, $b = 23,32$, $c = 11,23 (\pm 0,05)$, groupe spatial $Cmca$ et $Z = 21$ pour la densité calculée $d_x = 5,29$.

Une partie du cristal de vrbaïte R 939 (celui-là même qu'a étudié C. Frondel) a été utilisée pour obtenir le diagramme de poudre donné dans le tableau II. De plus, le Dr Zdenek Johan de l'Institut de Géologie de l'Académie des Sciences de Prague a eu l'extrême amabilité de nous communiquer et de nous autoriser à publier dans cet article le diagramme de poudre qu'il a obtenu sur ses propres cristaux de vrbaïte dont il étudie actuellement la structure. Comme le montre le

tableau II, les deux diagrammes sont parfaitement comparables.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES.

L'examen au microscope à réflexion ne permet pas de distinguer nettement la vrbaïte de la lorandite : les couleurs sont très voisines, blanc gris, peut être légèrement plus bleutées pour la vrbaïte que pour la lorandite, ce qui se manifeste sur les courbes de dispersion des pouvoirs réflecteurs (fig. 1), par la forme ascendante vers le bleu. Le poli est bon et, par comparaison directe, apparaît bien meilleur que celui du réalgar. L'anisotropie est nette et donne, entre nicols croisés, des teintes bleues ou bleu vert à jaune rougeâtre.

TABLEAU II. — Diagrammes de poudre de la vrbaïte.

1				2			
d	I	d	I	d	I	d	I
—		1,672	ff	8,19	1	1,679	7
5,7	f	1,635	ff	5,79	2	1,649	4
5,18	F	—		5,20	8	1,627	1
4,31	mF	—		4,31	4	1,604	3
4,04	FFF	1,585	fff	4,06	10	1,590	3
—		1,548	fff	3,88	1	1,557	4
—		—		3,70	1	1,532	1
3,56	fff	—		3,59	1	1,517	1
3,45	fff	—		3,47	2	1,485	3
3,33	FF	—		3,36	10	1,466	1
3,15	F	—		3,18	8	1,445	2
3,08	m	—		3,11	7	1,408	1
2,80	mf	—		2,82	6	1,390	1
2,72	ff	—		2,75	3	1,359	1
2,67	fff	—		2,68	2	1,346	1
2,57	FF	—		2,59	10	1,328	1
2,52	<fff	—		2,54	1	1,300	4 (L)
2,47	fff	—		2,49	2	1,274	2
2,36	f	—		2,37	2	1,249	1
2,29	F	—		2,30	9	1,212	1
2,20	ff	—		2,21	3	1,195	2
2,15	fff	—		2,16	4		
2,09	fff	—		2,11	3		
2,05	fff	—		2,06	5		
2,00	>fff	—		2,01	1		
1,930	f	—		1,943	5		
1,880	f	—		1,895	5		
—	f	—		1,848	1		
—		—		1,773	1		
1,730	f	—		1,738	6		
—		—		1,694	3		

- 1) Diagramme de poudre B. R. G. M. n° VLS, échantillon n° R 939 USNM. Méthode Debye Scherrer, chambre de 240 mm de circonférence. Radiation $CuK\alpha$, filtre Ni. Intensités : FFF : très très forte ; FF : très forte ; F : forte ; mF : moyenne forte ; m : moyenne ; mf : moyenne faible ; f : faible ; ff : très faible ; fff : très très faible ; <fff : à peine visible.
- 2) Diagramme communiqué par Z. Johan (Prague). Méthode Debye Scherrer, radiation $CuK\alpha$ filtrée, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, chambre de 114,59 mm de diamètre. Intensités : $I/I_0 = 10$. L : large.

Ces teintes sont moins franches que pour la lorandite et souvent masquées par des réflexions internes rouges abondantes. Nous n'avons pas observé (rappelons que nous n'avons pu étudier que des fragments différemment orientés d'un seul monocristal) les arrachements caractéristiques de la lorandite, ce qui correspondrait d'ailleurs très bien au fait que la vrbaïte n'a qu'un seul et bon clivage (010) contrairement aux trois bons clivages de la lorandite.

Les mesures de dispersion des pouvoirs réflecteurs en fonction de la longueur d'onde sont données dans le tableau III. L'une des plages mesurées ayant donné des valeurs de R'_p identiques, aux erreurs de mesure près, aux valeurs de R'_g d'une autre plage, on a pu tracer la courbe $R'_p \leq R_m \leq R'_g$ avec une approximation acceptable (fig. 1).

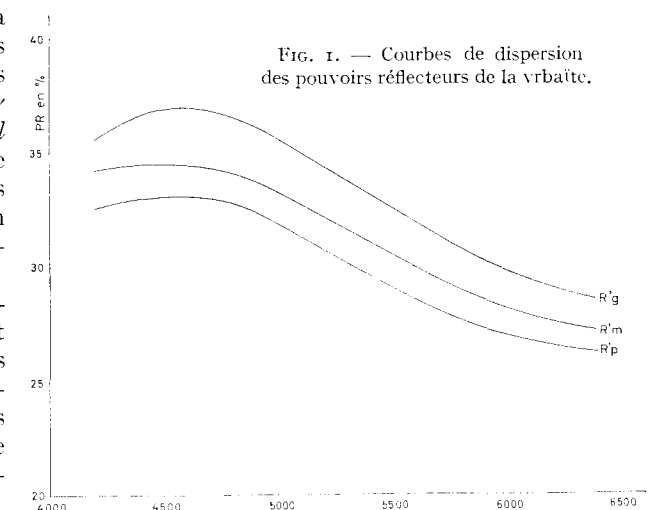


FIG. 1. — Courbes de dispersion des pouvoirs réflecteurs de la vrbaïte.

TABLEAU III.

Dispersion des pouvoirs réflecteurs de la vrbaïte.

Valeurs obtenues sur trois fragments correspondant à des fragments du monocristal R 939 (U. S. National Museum).

λ en Å	4 200	4 400	4 600	4 800	5 000	5 200	5 400	5 600	5 800	6 000	6 200	6 400	
Plage 1	R' g.....	35,7	36,7	37,0	36,4	35,8	34,3	33,4	31,8	30,7	29,7	29,0	28,5
	R' p.....	34,2	34,4	34,3	33,7	33,3	31,8	31,0	29,6	28,7	27,8	27,2	27,0
Plage 2	R' g.....	34,2	34,0	34,4	33,6	33,2	32,0	31,4	30,0	29,0	28,2	27,4	27,1
	R' p.....	33,4	33,7	33,8	33,0	32,6	31,1	30,2	29,8	27,9	27,0	26,7	26,6
Plage 3	R' g.....	34,2	34,4	34,8	34,2	33,8	32,3	31,7	30,4	29,3	28,4	28,0	27,4
	R' p.....	32,6	32,9	33,3	32,8	32,2	30,8	30,0	28,6	27,6	27,6	26,4	26,2

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Nous avons utilisé la microsonde électronique de Castaing pour analyser le fragment de cristal de vrbaïte R 939. Un enregistrement qualitatif complet (fig. 2) a fait apparaître, en plus des éléments prévus Tl, As, Sb et S, la présence de mercure en abondance. Les raies d'émission X

de cet élément apparaissent nettement dans les séries L et M : L_{21} 1^{er} et 2^e ordre, $L_{\beta 1}$, $L_{\gamma 1}$, M_{21} et $M_{\beta 1}$.

L'analyse quantitative à la microsonde électronique de ce même échantillon est donnée dans le tableau IV. Elle correspond étroitement à la formule $2Tl_2S$, $3HgS$, Sb_2S_3 , $4As_2S_3$, soit $Tl_4Hg_3Sb_2As_8S_{20}$.

TABLEAU IV.
Analyses de la vrbaïte.

	1	2	3	4	5	6
S.....	22,1	20,4	22,05	25,20 (et 23,75)	5,45	25,19
As.....	20,5	8,1	20,66	24,06	2,22	23,55
Sb.....	8,2	2	8,39	18,34	1,04	19,14
Hg.....	20,5	3,0	20,73	—	—	—
Tl.....	28,8	4,1	28,17	29,52	1	32,12
Fe.....	—	—	—	1,85	—	—
Totaux...	100,1	—	100,00	98,97	—	100,00

- 1) Analyse à la microsonde électronique (R. Giraud, B. R. G. M.) de la vrbaïte, échantillon R 939 (U. S. National Museum).
- 2) Rapports atomiques de l'analyse 1 en prenant pour base deux atomes de Sb.
- 3) Composition théorique pour $Tl_4Hg_3Sb_2As_8S_{20}$.
- 4) Analyse de F. Křehlik (1912).
- 5) Rapports atomiques de l'analyse 4.
- 6) Composition théorique pour $TlAs_2SbS_5$.

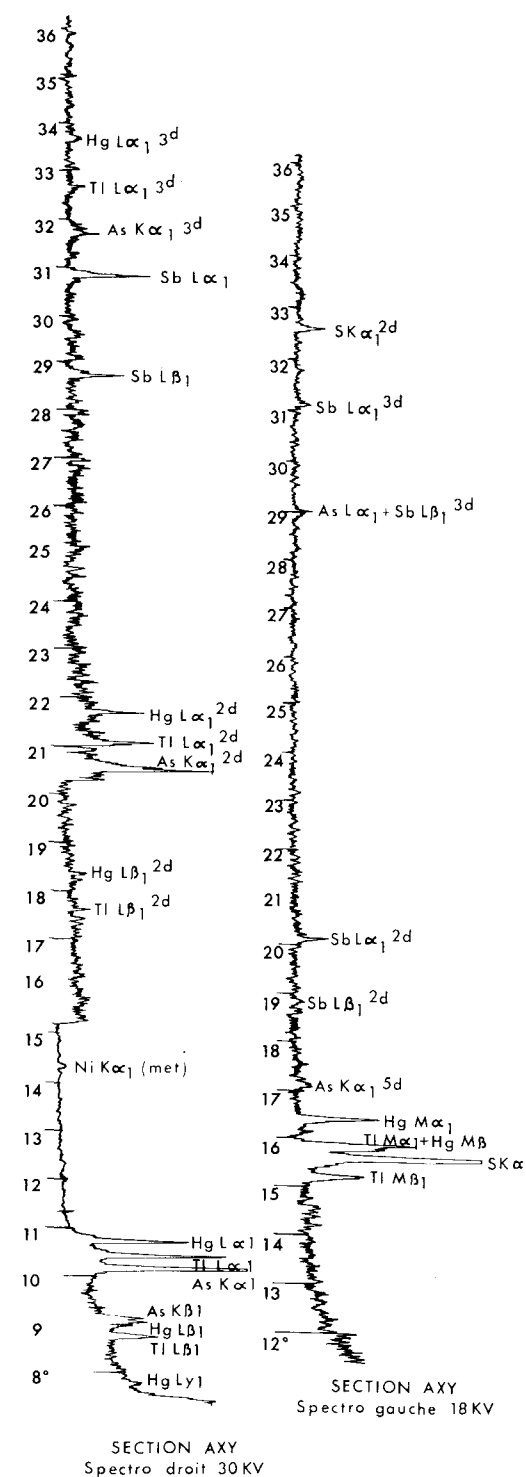


FIG. 2.

Analyse qualitative de la vrbaïte à la microsonde électronique.

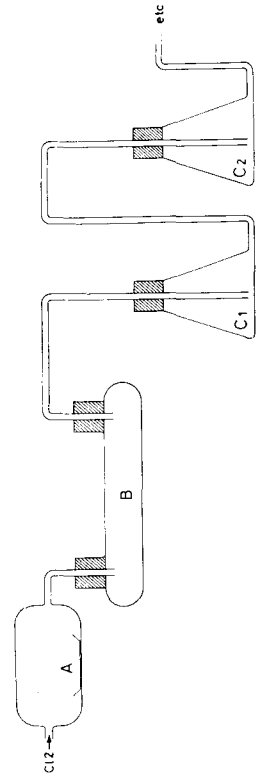
En faveur de cette nouvelle formule de la vrbaïte, une confirmation nous est fournie, grâce à l'obligeance du Dr Z. Johan, qui a bien voulu nous communiquer le cristal de vrbaïte qu'il utilise actuellement pour déterminer la structure. Il s'agit d'un monocristal tabulaire présentant les faces g^1 (010), $b^{1/2}$ (111) et h^1 (100) correspondant exactement à la description de Jezek (1912). Il provient de la collection de Minéralogie du Musée national de Prague et est répertorié sous le n° 25292. Nous avons pu prélever, sans détériorer la forme générale du cristal, un éclat de vrbaïte. La microsonde électronique a confirmé sur ce nouvel échantillon, la présence de mercure à une teneur également voisine de 20 %.

Discussion. — La présence de mercure n'avait jamais été signalée dans la vrbaïte. La seule et unique analyse publiée, effectuée par F. Křehlik en 1912, conduit à la formule $TlAs_{2,22}Sb_{1,04}S_{5,15}$ (tableau IV). Ce résultat n'est pas très satisfaisant en comparaison de la composition théorique admise $TlAs_2SbS_5$. F. Křehlik a heureusement exposé en détail la méthode analytique qu'il avait utilisée. Il nous a donc été possible de faire un examen critique de cette méthode et de voir si une confusion était possible. Il semble bien que cela soit le cas comme le montre le tableau V. Le mercure a été compté en partie comme arsenic et en partie comme antimoine. D'ailleurs si l'on calcule en Hg l'excès d'As (3,56 %) et celui de Sb (10,14 %) de l'ancienne analyse par rapport à la nouvelle on obtient $6,33 + 12,17 = 18,5$ % de Hg, valeur comparable aux 20,5 % Hg dosés dans la vrbaïte.

La bonne concordance signalée précédemment entre la densité mesurée et la densité calculée à partir des paramètres de C. Frondel (1941) mérite également quelques remarques. En effet, il existe une correspondance arithmétique entre les valeurs publiées : volume de la maille $V = 3496$ (± 35 Å³), masse formulaire $M = 534,5$ et nombre d'atomes par maille $Z = 21$, l'ensemble conduisant bien au résultat $d_x = 5,29$. Mais, la formule utilisée $Tl(As_{0,68}Sb_{0,32})_3S_5$ à une masse $M = 634$ et non pas 534. A partir de cette valeur et en conservant $Z = 21$, d_x devient 6,34, ce qui est tout à fait aberrant ; par contre $d = 5,12$ et 5,42 pour $Z = 17$ et 18 respectivement, valeurs dont la concordance avec $d_{mes.} = 5,30$ laisse d'autant plus à désirer que Z est relativement très grand.

* Avec les valeurs des paramètres publiées par C. Frondel (1941) la nouvelle formule chimique donne $d_x = 5,48 \pm 0,06$ avec $Z = 4$. Bien que

TABEAU V.
Critique de l'analyse de F. Křehlik (1912).

MÉTHODE ANALYTIQUE (SCHÉMATISÉE) UTILISÉE	OBSERVATIONS : HYPOTHÈSE FAITE DE LA PRÉSENCE DE MERCURE
 <p>La vrbaïte est attaquée en A par un courant de chlore gazeux ; l'enceinte étant portée à 130° C (méthode de Jannasch). L'attaque est incomplète : en A il reste Tl et une partie de Fe ; As, Sb et une partie de Fe passent en B, C...</p>	<p>Avec cette méthode d'attaque, le chlorure de mercure formé est au moins en très grande partie, entraîné avec As, Sb, etc.</p>
Résidu A : dissous par HNO ₃ , réduction, dosage de Tl par la méthode de Bobigny et dosage du fer sous forme de Fe(OH) ₃	
B + C ₁ + C ₂ ... : précipitation de As + Sb par H ₂ S, filtration, dosage de Fe (OH) ₃ dans le filtrat.	Précipitation de Hg avec As et Sb sous forme de sulfures.
As ₂ S ₃ et Sb ₂ S ₃ dissous par HCl	Dissolution de HgS en HgCl
Distillation séparant AsCl ₃ et SbCl ₃ , méthode de Fischer-Hufschmidt	HgCl distille à des températures intermédiaires. Une partie passe avec AsCl ₃ , la partie la plus importante avec SbCl ₃
Nouvelle précipitation	Précipitation de HgS Précipitation de HgS
Précipité pesé et	En réalité As ₂ S ₃ + HgS p. p. En réalité Sb ₂ S ₃ + HgS p. p.
Le soufre est dosé sous forme BaSO ₄ par la méthode Fresenius sur une prise à part (et qualifiée d'impure).	

l'écart avec d_{mes} , soit plus fort que précédemment il n'entraîne qu'une incertitude plus faible sur la valeur de Z et celle-ci est beaucoup plus raisonnable.

L'échantillon de vrbaïte dont nous disposons ne nous a malheureusement pas permis une mesure de contrôle de la densité ; notons aussi que les paramètres seront affinés au cours de l'étude de structure poursuivie par Z. JOHAN.

Remarquons enfin que Dana signale qu'un composé artificiel TlAs₃S₅ (qui peut être assimilé à TlAs₂SbS₅) aurait été obtenu par G. Canneri et L. Fernandez (1925). Les auteurs ne mentionnent pas les conditions dans lesquelles ils ont opéré. Par une étude succincte du système Tl₂S-As₂S₃ (diagrammes d'équilibre) ils ont mis en évidence quatre composés définis : Tl₃AsS₃, Tl₄As₂S₅, Tl₆As₄S₉ et TlAsS₂. Il n'apparaît pas dans cet

article l'existence d'un composé TlAs₃S₅, qui pourrait correspondre à la formule jusqu'alors admise pour la vrbaïte TlAs₂SbS₅.

CONCLUSION.

La présence indiscutable de mercure en forte quantité dans deux échantillons de vrbaïte du gisement type d'Allchar provenant de deux collections différentes, l'erreur très probable qui entache l'analyse originale de 1912, ainsi que les considérations précédentes concernant la densité calculée et le composé artificiel, doivent permettre d'accepter la nouvelle formule proposée pour la vrbaïte : Tl₄Hg₃Sb₂As₈S₂₀.

Manuscrit reçu le 6 avril 1964.

BIBLIOGRAPHIE

- BERRY, L. G. et THOMPSON, R. M. (1962). — X-Ray powder data for ore minerals : the Peacock Atlas. *Geol. Soc. Amer., Memoir* 85, New York.
- CANNERI, G. et FERNANDES, L. (1925). — Contributio allo studio di alcuni minerali contenente tallio. Analisi termica dei sistemi Tl₂S-As₂S₃, Tl₂S-PbS. *Atti. Accad. Lincei*, 1, 671.
- DANA *System of Mineralogy* (1944). — 7^e ed. vol. 1, J. Wiley, New York.
- FLEISCHER, M. (1966). — Index of new minerals, discredited minerals and changes of mineralogical nomenclature in volumes 1-50 of the American Mineralogist. *Amer. Mineralogist*, 51, 1248.
- FRONDEL, C. (1941). — Unit cell and space group of vrbaïte (Tl (As, Sb)₃ S₄), seligmanite (CuPbAsS₃) and samsonite (Ag₄LMnSb₂S₆). *Amer. Mineralogist*, 25, 25.
- HEY, M. H. (1962). — Chemical Index of minerals, 2^e ed. British Museum, London.
- HEY, M. H. (1963). — Appendix to chemical Index of minerals. British Museum, London.
- JEZEK, B. (1912). — Vrbait ein neues thallium mineral von Allchar in Mazedonien Z. *Kryst. und Miner., Dtsch.*, 51, 365.
- KŘEHLIK, F. (1912). — Chemische Untersuchung des vrbaïtes, Z. *Kryst. und Miner. Dtsch.*, 51, 379.
- STRUNZ, H. (1966). — Mineralogische Tabellen, Leipzig.