

*Les structures cristallines de la northupite $2\text{MgCO}_3\cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 2\text{NaCl}$ *
et de la tychite $2\text{MgCO}_3\cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$.*

par Tokunosuké WATANABÉ.

[Avec Planches VII–VIII.]

(Reçu le 31 mars 1933.)

1. Nous avons déjà indiqué⁽¹⁾, par l'analyse des spectres de poudre cristalline, que le groupe de recouvrements des deux cristaux, la northupite et la tychite qui sont préparées artificiellement, correspond à T_h^4 , O^4 ou O_h^7 et que les dimensions de la maille élémentaire qui renferme huit molécules chimiques** sont 14·05 Å et 13·90 Å respectivement. Gossner et Koch⁽²⁾ ont fait des recherches sur les cristaux de northupite naturelle de Borax Lake en Californie et ont montré que le groupe de recouvrements est T_h^4 et la maille élémentaire a pour dimensions 14·13 Å.

Nous avons réussi récemment à obtenir artificiellement des cristaux de tychite relativement grands en même temps que nous avons pu nous procurer quelques cristaux de northupite naturelle de Borax Lake. Ce fait nous a fourni l'occasion de reprendre ces études d'une façon plus précise qu'antérieurement en employant divers moyens et nous sommes arrivés aux résultats suivants.

LA STRUCTURE CRISTALLINE DE LA NORTHUPITE.

2. Pour la méthode de la poudre cristalline, nous avons employé les deux spécimens, l'un naturel et l'autre artificiel. Les deux spécimens ont donné à peu près les mêmes résultats. Les spectres de poudre sont attribuables au réseau cubique à faces centrées d'arêtes

* La formule chimique pour la northupite est doublée afin de la faire correspondre à celle de la tychite.

(1) *Compt. rend.*, **193** (1931), 1421.

Bull. I. P. C. R., **10** (1931), 931.

** Il s'agit des formules écrites en tête de cette thèse.

(2) *Z. Krist.*, **80** (1931), 931.

$a = 13.98 \text{ \AA}$ pour la northupite artificielle.

$a = 13.99 \text{ \AA}$ pour la northupite naturelle.

Il en résulte que la maille élémentaire renferme huit molécules chimiques*, c'est-à-dire les atomes suivants :

16 Mg, 16 Cl, 32 C, 48 Na, 96 O.

Le diagramme de Laue pris avec le faisceau normal à une face (111) de la northupite naturelle nous montre clairement le manque de plan du mirage parallèle à l'axe [111] et par suite la symétrie

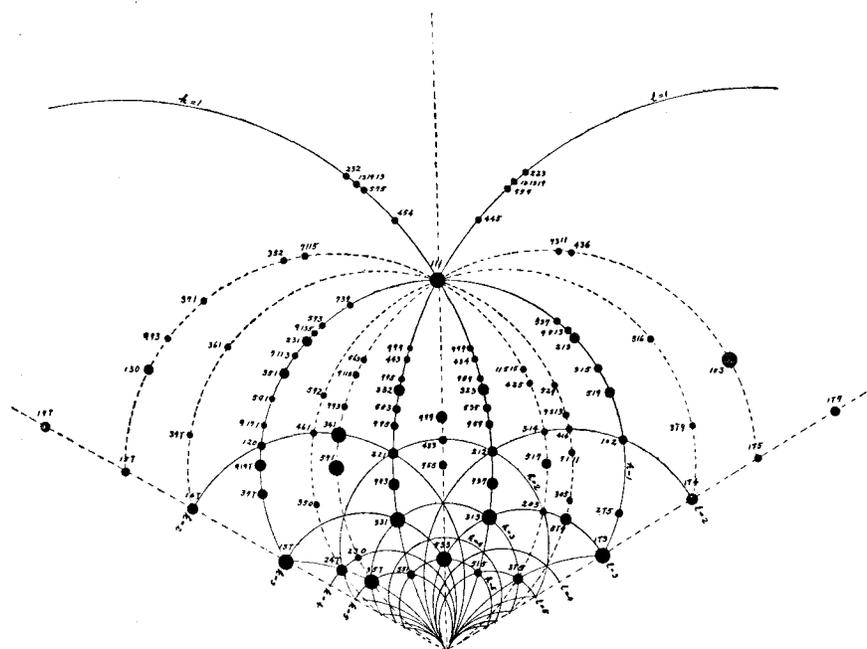


TABLEAU I.—L'analyse des taches de Laue de la northupite.
(le faisceau incident normal à une face (111)).

h	k	l	Intensité	$\tan 2\theta$ (observé)	$\tan 2\theta$ (calculé)	$n\lambda/2a$	n	
5	3	3	très forte	0.180	0.178	0.013 4	1	
7	5	5	faible	0.368	0.364	0.017 5	1	
4	3	3	faible	0.420	0.421	0.034 0	2	
9	7	7	forte	0.466	0.465	0.016 1	1	
1	1	1	très forte	0.805	0.808	0.192 2		
1	$\bar{1}$	3	très forte	0.368	0.365	0.052 5		
3	$\bar{3}$	11	forte	0.535	0.543	0.020 9		
1	$\bar{1}$	4	forte	0.612	0.615	0.064 1	2	
1	$\bar{1}$	5	faible	0.805	0.808	0.064 1		
1	$\bar{1}$	6	très faible	0.960	0.966	0.060 8	2	
1	$\bar{1}$	7	moyenne	1.092	1.099	0.056 6		
5	5	1	faible	0.165	0.163	0.011 3	1	
3	3	1	très forte	0.275	0.271	0.030 3	1	
7	7	3	forte	0.350	0.351	0.016 1	1	
2	2	1	moyenne	0.407	0.408	0.155 4	2	
9	9	5	faible	0.450	0.453	0.015 3	1	
5	5	3	faible	0.487	0.489	0.029 4	1	
3	3	2	forte	0.543	0.543	0.052 5	2	
7	7	5	très faible	0.578	0.581	0.023 4	1	
4	4	3	très faible	0.604	0.610	0.042 2	2	
9	9	7	très faible	0.632	0.630	0.019 1	1	
4	4	5	très faible	1.012	0.999	0.050 6	2	
5	5	7	très faible	1.096	1.107	0.040 8		
13	13	19	très faible	1.160	1.150	0.015 7	1	
2	2	3	très faible	1.175	1.175	0.101 6		
{	3	5	$\bar{1}$	très forte				
{	3	$\bar{1}$	5	moyenne	0.200	0.198	0.015 9	1
{	7	11	$\bar{1}$	—				
{	7	$\bar{1}$	11	très faible	0.270	0.272	0.010 1	1
{	2	3	0	très faible				
{	2	0	3	très faible	0.333	0.333	0.044 4	4
{	5	7	1	très forte				
{	5	1	7	moyenne	0.422	0.426	0.023 1	1
{	3	4	1	très forte				
{	3	1	4	très faible	0.489	0.491	0.044 6	2
{	7	9	3	très faible				
{	7	3	9	très faible	0.542	0.540	0.020 8	1
{	4	5	2	—				
{	4	2	5	très faible	0.573	0.576	0.038 5	2
{	9	11	5	très faible				
{	9	5	11	—	0.596	0.603	0.017 8	1
{	5	6	3	très faible				
{	5	3	6	—	0.624	0.625	0.032 9	2
{	4	3	6	très faible				
{	4	6	3	—	0.942	0.946	0.047 4	2
{	7	5	11	très faible				
{	7	11	5	très faible	0.950	0.955	0.026 6	1
{	3	2	5	—				
{	3	5	2	très faible	0.965	0.966	0.060 8	2

{ 3 1 7	—	0.970	0.970	0.048 9	1
{ 3 7 1	très faible				
{ 9 1 13	—	0.952	0.956	0.026 1	1
{ 9 13 1	très faible				
{ 1 0 3	très forte	0.920	0.926	0.115 4	
{ 1 3 0	moyenne				
{ 2 4 $\bar{1}$	forte	0.256	0.258	0.027 5	2
{ 2 $\bar{1}$ 4	très faible				
{ 5 9 $\bar{1}$	très faible	0.352	0.350	0.015 2	1
{ 5 $\bar{1}$ 9	forte				
{ 3 5 0	très faible	0.421	0.421	0.034 0	2
{ 3 0 5	très faible				
{ 7 11 1	—	0.476	0.477	0.016 9	1
{ 7 1 11	très faible				
{ 4 6 1	très faible	0.518	0.521	0.032 4	2
{ 4 1 6	très faible				
{ 9 13 3	—	0.552	0.557	0.015 6	1
{ 9 3 13	très faible				
{ 5 7 2	très faible	0.582	0.585	0.029 7	2
{ 5 2 7	très faible				
{ 11 15 5	—	0.605	0.608	0.014 0	1
{ 11 5 15	très faible				
{ 3 1 6	très faible	0.823	0.833	0.050 2	2
{ 3 6 1	très faible				
{ 5 1 11	très faible	0.802	0.808	0.027 5	1
{ 5 11 1	—				
{ 3 $\bar{1}$ 9	très faible	0.706	0.706	0.031 7	1
{ 3 9 $\bar{1}$	très faible				
{ 2 5 $\bar{1}$	—	0.450	0.449	0.038 4	2
{ 2 $\bar{1}$ 5	faible				
{ 3 7 $\bar{1}$	moyenne	0.489	0.489	0.029 4	
{ 3 $\bar{1}$ 7	—				
{ 1 2 0	faible	0.572	0.576	0.115 4	4
{ 1 0 2	faible				
{ 9 17 1	très faible	0.606	0.608	0.014 0	1
{ 9 1 17	—				
{ 5 9 1	très faible	0.635	0.635	0.027 0	1
{ 5 1 9	moyenne				
{ 3 5 1	moyenne	0.675	0.675	0.049 4	1
{ 3 1 5	faible				
{ 7 11 3	très faible	0.704	0.705	0.022 6	1
{ 7 3 11	—				
{ 2 3 1	moyenne	0.724	0.725	0.082 3	
{ 2 1 3	moyenne				
{ 9 13 5	très faible	0.745	0.741	0.018 9	1
{ 9 5 13	très faible				
{ 5 7 3	très faible	0.755	0.752	0.034 7	
{ 5 3 7	très faible				
{ 7 9 5	très faible	0.776	0.778	0.025 1	1
{ 7 5 9	très faible				

des raies (200), (420), (640) bien que nous leur ayons donné d'assez longues expositions. D'ailleurs quand nous examinons les distributions d'intensité des taches (hkl) de Laue, nous trouvons la même caractéristique de réflexion que pour les spectres de poudre cristalline. Ce

fait nous donne⁽⁴⁾, catégoriquement, le groupe de recouvrements T_h^4 —Fd3 pour ce cristal. Cette conclusion coïncide tout à fait avec celle de Gossner et Koch⁽⁵⁾.

Le groupe de recouvrements T_h^4 —Fd3 a les positions équivalentes huit, seize, trente-deux, quarante-huit et quatre-vingt-seize. Ces positions équivalentes ont les coordonnées suivantes pour le point de départ de la translation du réseau cubique à faces centrées⁽⁶⁾:

huit positions équivalentes

$$8f \quad 0 \ 0 \ 0, \quad \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4}.$$

$$8g \quad \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}, \quad \frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{3}{4}.$$

seize positions équivalentes

$$16b \quad \frac{1}{8} \ \frac{1}{8} \ \frac{1}{8}, \quad \frac{1}{8} \ \bar{1} \ \bar{1}, \quad \Omega^*.$$

$$16c \quad \frac{5}{8} \ \frac{5}{8} \ \frac{5}{8}, \quad \frac{5}{8} \ \bar{5} \ \bar{5}, \quad \Omega.$$

trente-deux positions équivalentes

$$32b \quad u \ u \ u, \ u \ \bar{u} \ \bar{u}, \ \Omega; \quad \frac{1}{4} - u \ \frac{1}{4} - u \ \frac{1}{4} - u,$$

$$\frac{1}{4} - u \ \frac{1}{4} + u \ \frac{1}{4} + u, \quad \Omega.$$

quarante-huit positions équivalentes

$$48c \quad \pm v \ 0 \ 0, \ \Omega; \quad \frac{1}{4} \mp v \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4}, \ \Omega.$$

quatre-vingt-seize positions équivalentes

$$96 \quad x \ y \ z, \ \Omega; \ x \ \bar{y} \ \bar{z}, \ \Omega; \ \bar{x} \ y \ \bar{z}, \ \Omega; \ \bar{x} \ \bar{y} \ z, \ \Omega;$$

$$\frac{1}{4} - x \ \frac{1}{4} - y \ \frac{1}{4} - z, \ \Omega; \ \frac{1}{4} - x \ \frac{1}{4} + y \ \frac{1}{4} + z, \ \Omega;$$

(4) W. T. ASTBURY and K. YARDLEY: *Trans. Roy. Soc.*, **A**, 224 (1924).

(5) *loc. cit.*

(6) R. W. G. WYCKOFF: *The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups*, (1930), 125.

* Ω signifie la substitution cyclique.

$$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} + z, \mathbf{Q}; \quad \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} - z, \mathbf{C}.$$

où les positions 16b et 16c prennent les centres de symétrie.

Or, il y a seize atomes de magnésium et le même nombre d'atomes de chlore dans la maille. Pour leur donner leurs positions, il n'y a que deux manières à choisir. Une de ces deux manières, c'est qu'on distribue les deux sortes d'atomes aux positions 16b et 16c. Par l'autre manière, une des deux sortes d'atomes se distribue à une des deux positions 16b et 16c, mais les autres, par exemple, les atomes de chlore ne sont plus tous équivalents et occupent séparément les deux positions 8f et 8g. Pourtant il est très improbable qu'on puisse classer les seize atomes de magnésium et de chlore en deux sortes, et si nous choisissons le second cas, et que nous y rapportions quarante-huit atomes de sodium et trente-deux groupements de CO_3 de toutes les manières possibles, nous arriverions à une structure toute discordante. Par suite, il suffit de considérer seulement le premier cas. Pour les position des atomes de carbone, de ceux de sodium et de ceux d'oxygène, il n'y a pas d'autre moyen que de les placer aux coordonnées de 32b, de 48c et de 96 respectivement.

Voici les positions choisies pour tous les atomes dans la maille :

16 Mg	16c (0)
16 Cl	16b (0)
32 C	32b (1)
48 Na	48c (1)
96 O	96 (3)

où les chiffres dans les parenthèses représentent les nombres de paramètres des coordonnées. L'arrangement des atomes est alors caractérisé par cinq paramètres. La détermination des paramètres a été faite, d'abord, par les données des spectres de poudre, et les dissymétries d'intensité du diagramme de Laue a servi à la perfectionner.

De l'équation générale pour le facteur de structure

$$F' = \sum F_p e^{2\pi i(hx + ky + lz)}$$

l'amplitude pour les cas spéciaux a été dérivée comme suit,

(1) Si $h + k + l = 4n$

$$\begin{aligned}
F' = & 16F_{c1} \cos \pi \frac{h}{4} \cos \pi \frac{k}{4} \cos \pi \frac{l}{4} + 16F_{Mg} \cos \pi \frac{h}{4} \cos \pi \frac{k}{4} \cos \pi \frac{l}{4} \\
& + 32F_C \cos 2\pi hu \cos 2\pi ku \cos 2\pi lu + 16F_{Na} (\cos 2\pi hv + \cos 2\pi kv \\
& + \cos 2\pi lv) + 32F_O (\cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz \\
& + \cos 2\pi hz \cos 2\pi kx \cos 2\pi ly + \cos 2\pi ky \cos 2\pi kz \cos 2\pi lx).
\end{aligned}$$

(2) Si $h + k + l = 4n + 2$

$$\begin{aligned}
F' = & -i \left[F_{c1} \sin \pi \frac{h}{4} \sin \pi \frac{k}{4} \sin \pi \frac{l}{4} + 16F_{Mg} \sin \pi \frac{h}{4} \sin \pi \frac{k}{4} \sin \pi \frac{l}{4} \right. \\
& + 32F_C \sin 2\pi hu \sin 2\pi ku \sin 2\pi lu \\
& + 32F_O (\sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz + \sin 2\pi hz \sin 2\pi kx \sin 2\pi ly \\
& \left. + \sin 2\pi hy \sin 2\pi kz \sin 2\pi lx) \right].
\end{aligned}$$

(3) Si $h + k + l = 4n + 1$

$$\begin{aligned}
F' = & (1+i) \left[16F_{c1} \cos \pi \frac{h}{4} \cos \pi \frac{k}{4} \cos \pi \frac{l}{4} \right. \\
& - 16F_{Mg} \cos \pi \frac{h}{4} \cos \pi \frac{k}{4} \cos \pi \frac{l}{4} \\
& + 16F_C (\cos 2\pi hu \cos 2\pi ku \cos 2\pi lu - \sin 2\pi hu \sin 2\pi ku \sin 2\pi lu) \\
& + 8F_{Na} (\cos 2\pi hv + \cos 2\pi kv + \cos 2\pi lv) \\
& + 16F_O (\cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz + \cos 2\pi hz \cos 2\pi kx \cos 2\pi ly \\
& + \cos 2\pi hy \cos 2\pi kz \cos 2\pi lx - \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz \\
& \left. - \sin 2\pi hz \sin 2\pi kx \sin 2\pi ly - \sin 2\pi hy \sin 2\pi kz \sin 2\pi lx) \right].
\end{aligned}$$

(4) Si $h + k + l = 4n - 1$

$$\begin{aligned}
F' = & (1-i) \left[16F_{c1} \cos \pi \frac{h}{4} \cos \pi \frac{k}{4} \cos \pi \frac{l}{4} \right. \\
& - 16F_{Mg} \cos \pi \frac{h}{4} \cos \pi \frac{k}{4} \cos \pi \frac{l}{4} \\
& + 16F_C (\cos 2\pi hu \cos 2\pi ku \cos 2\pi lu + \sin 2\pi hu \sin 2\pi ku \sin 2\pi lu) \\
& + 8F_{Na} (\cos 2\pi hv + \cos 2\pi kv + \cos 2\pi lv) \\
& + 16F_O (\cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz + \cos 2\pi hz \cos 2\pi kx \cos 2\pi ly \\
& + \cos 2\pi hy \cos 2\pi kz \cos 2\pi lx + \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz \\
& \left. + \sin 2\pi hz \sin 2\pi kx \sin 2\pi ly + \sin 2\pi hy \sin 2\pi kz \sin 2\pi lx) \right].
\end{aligned}$$

Pour les valeurs du pouvoir diffusant F_p de différents atomes, nous avons employé les résultats des nouveaux calculs de Pauling et Sherman⁽⁷⁾. Nous avons ici adopté l'hypothèse suivante qui s'en rapporte aux résultats de l'analyse des structures cristallines déjà étudiées, afin de rendre possible la détermination; savoir, « La configuration et les dimensions du groupement CO_3 dans ce cristal doivent être les mêmes que celles qu'on a déterminées sur les simples carbonates. » Cette hypothèse demande la position de l'atome d'oxygène ($x y z$) sur la surface d'un cylindre dont l'axe coïncide avec la diagonale de cube et dont le rayon correspond à la distance C—O du groupement CO_3 et par suite nous avons pu réduire les quatre paramètres u, x, y, z aux deux u, θ ou θ est le paramètre azimutal dans les coordonnées cylindriques*.

$$x = f_1(u, \theta) = u \mp \cos \frac{\pi}{2} r (\cos \theta \cos \alpha - \sin \theta)$$

$$y = f_2(u, \theta) = u \mp \sin \frac{\pi}{2} r (\cos \theta \cos \alpha + \sin \theta)$$

$$z = f_3(u, \theta) = u \pm r \cos \theta \sin \alpha$$

où $\alpha = \sin^{-1} \sqrt{2/3}$ et r est le rayon du cylindre ou la distance entre l'atome de carbone et celui d'oxygène**.

Parmi les spectres de poudre, la réflexion (311) n'apparaît pas, et celle de (222) est extrêmement faible. Par conséquent l'amplitude pour les deux cas sera,

$$|F'_{222}| = 16(F_{\text{Cl}} + F_{\text{Mg}}) + 32F_{\text{C}} \sin^3 4\pi u + 96F_{\text{O}} \{ \sin 4\pi f_1(u, \theta) \sin 4\pi f_2(u, \theta) \sin 4\pi f_3(u, \theta) \} \approx 0 \quad (1)$$

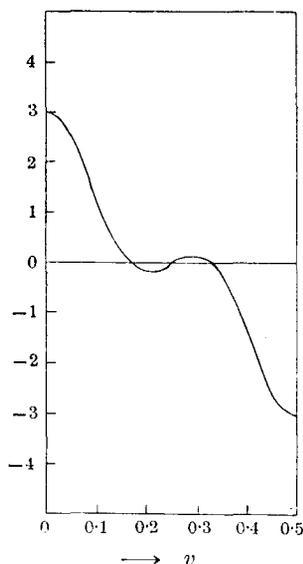
$$|F'_{311}| = \sqrt{2} \left[4\sqrt{2} (-F_{\text{Cl}} + F_{\text{Mg}}) + 16F_{\text{C}} (\cos 6\pi u \cos^2 2\pi u - \sin 6\pi u \sin^2 2\pi u) + 8F_{\text{Ni}} (\cos 6\pi v + 2 \cos 2\pi v) + 16F_{\text{O}} \{ \cos 6\pi f_1(u, \theta) \cos 2\pi f_2(u, \theta) \cos 2\pi f_3(u, \theta) + \cos 6\pi f_3(u, \theta) \cos 2\pi f_1(u, \theta) \cos 2\pi f_2(u, \theta) \} \right]$$

(7) *Z. Krist.*, **81** (1932), 1.

* L'origine de θ est pris pour $x = y$.

** Nous avons pris la valeur 1.25 Å pour cette distance. Voir; EWALD u. HERMANN: *Strukturbericht*, (1931), 295.

$$\begin{aligned}
& + \cos 6\pi f_2(u, \theta) \cos 2\pi f_3(u, \theta) \cos 2\pi f_1(u, \theta) \\
& - \sin 6\pi f_1(u, \theta) \sin 2\pi f_2(u, \theta) \sin 2\pi f_3(u, \theta) \\
& - \sin 6\pi f_3(u, \theta) \sin 2\pi f_1(u, \theta) \sin 2\pi f_2(u, \theta) \\
& - \sin 6\pi f_2(u, \theta) \sin 2\pi f_3(u, \theta) \sin 2\pi f_1(u, \theta) \} \approx 0 \quad (2)
\end{aligned}$$

Fig. 2— $\{\cos 6\pi v + 2 \cos 2\pi v\}$

L'équation (1) ne contient que deux paramètres. Dans l'équation (2), si v prend une valeur entre $0.15 \sim 0.35$, le terme $\{\cos 6\pi v + 2 \cos 2\pi v\}$ restera aux environs de zéro, comme on peut voir dans la figure 2. Si cela est le cas* et qu'on néglige ce terme, l'équation (2) sera aussi exprimée par les deux paramètres. De cette forme la plus simple, nous avons cherché la solution graphiquement, et les résultats sont donnés dans la figure 3. Aussi l'évaluation des deux paramètres (u, θ) a-t-elle été faite approximativement. Enfin, en employant la formule

$$I \propto \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \times j \times |F'|^2$$

pour les intensités des spectres de poudre et en considérant les dissymétries d'intensité du diagramme de Laue, nous avons trouvé, par la règle de fausse position, les valeurs suivantes pour tous les paramètres.

$$v = 0.225, \quad u = 0.405, \quad x = 0.392, \quad y = 0.348, \quad z = 0.475.$$

* Cette supposition paraîtra plausible quand on songe aux faits suivants. v mesure, d'abord, la séparation mutuelle des atomes de sodium: aux valeurs de 0 et de 0.5, six atomes de sodium se rencontrent en un point et à 0.25 leur séparation mutuelle est la plus grande. D'ailleurs, on trouve, près de ce lieu, des positions occupées par les atomes de chlore. Aux points inférieurs à la valeur $v = 0.22$, la distance entre les atomes de sodium et ceux de chlore devient moins grande que dans la structure du sel gemme. Si l'on peut à peine croire la déformation remarquable de l'atome dans ce cas, et qu'on considère la répulsion entre les atomes de la même sorte ainsi que l'attraction entre les atomes de différentes charges, on pourra accepter cette supposition.

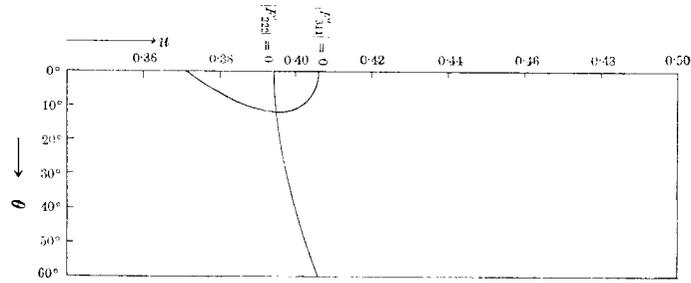


Fig. 3.— $|F'_{222}| = 0$, $|F'_{311}| = 0$

TABLEAU II.—Les spectres de poudre cristalline de la northupite.

h	k	l	$\sin^2\theta$ (observé)	$\sin^2\theta$ (calculé)	Intensité (observé)	Intensité (calculé)
1	1	1	0.009 10	0.009 11	5.0	5.5
2	2	0	0.024 2	0.024 3	3.0	4.7
3	1	1	—	0.033 4	0.0	0.1
2	2	2	0.035 5	0.036 4	0.2	0.7
4	0	0	0.049 0	0.048 6	2.0	2.1
3	3	1	0.057 7	0.057 7	3.5	2.5
4	2	2	0.072 5	0.072 8	3.0	1.9
5	1	1	0.081 7	0.082 0	7.6	{ 2.3
3	3	3				{ 4.7
4	4	0	0.097 2	0.097 2	10.0	10.0
5	3	1	0.105 7	0.106 2	3.0	{ 0.6
5	1	3				{ 2.9
4	4	2	0.111 8	0.109 2	1.5	0.3
6	2	0	0.121 5	0.121 4	1.5	{ 0.4
6	0	2				{ 1.0
5	3	3	0.129 6	0.130 6	1.7	2.2
6	2	2	0.133 4	0.133 6	5.5	4.9
4	4	4	0.145 8	0.145 7	2.3	1.8
7	1	1	0.154 5	0.154 8	3.0	{ 1.1
5	5	1				{ 0.4
6	4	2	0.169 8	0.170 0	1.7	{ 0.1
6	2	4				{ 1.2
7	3	1	0.179 1	0.179 2	1.5	{ 0.4
7	1	3				{ 0.2
5	5	3				{ 0.2
8	0	0	0.194 0	0.194 3	6.5	3.8
7	3	3	—	0.203 5	0.0	0.3
6	4	4	—	0.206 6	0.0	0.0
8	2	2	0.218 7	0.218 6	0.5	{ 0.9
6	6	0				{ 0.0
5	5	5	0.225 3	0.227 7	1.5	{ 0.5
7	5	1				{ 0.1
7	1	5				{ 0.7

TABLEAU III.—Les dissymétries des taches de Laue de la northupite.

h k l	$\sin \theta$	λ (Å)	Intensité (observé)	F' (calculé)
$\left\{ \begin{array}{l} 3 \ 5 \ \bar{1} \\ 3 \ \bar{1} \ 5 \end{array} \right.$	0.094	0.414	très forte moyenne	230 105
$\left\{ \begin{array}{l} 5 \ 7 \ 1 \\ 5 \ 1 \ 7 \end{array} \right.$	0.200	0.646	très forte moyenne	178 72
$\left\{ \begin{array}{l} 5 \ 9 \ \bar{1} \\ 5 \ \bar{1} \ 9 \end{array} \right.$	0.157	0.426	très faible forte	83 192
$\left\{ \begin{array}{l} 7 \ 9 \ 3 \\ 7 \ 3 \ 9 \end{array} \right.$	0.258	0.582	très faible très très faible	49 33
$\left\{ \begin{array}{l} 5 \ 11 \ 1 \\ 5 \ 1 \ 11 \end{array} \right.$	0.303	0.770	— très faible	7 101

Une projection de la structure sur le plan (010) et une vue stéréoscopique aux environs de la diagonale de cube sont données dans les figures 4 et 5.

Dans la structure, les atomes de chlore ont la symétrie propre C_{3i} et chaque atome est entouré de six atomes de sodium qui ayant la symétrie propre C_2 se distribuent sur les axes binaires. Les atomes de magnésium ont la même symétrie que celle du chlore (C_{3i}), et autour d'eux on trouve toujours six radicaux CO^3 à la même distance et deux autres situés un peu plus loin. Les atomes de carbone se trouvent sur les axes ternaires (la symétrie propre C_3) et sont aux centres des triangles réguliers des atomes d'oxygène qui sont perpendiculaires aux axes ternaires. Tous ces rapports sont donnés dans le tableau IV.

TABLEAU IV.—Les rapports de voisinage des atomes de la northupite.

A. Un atome de chlore à $\left[\frac{1}{8} \ \frac{1}{8} \ \frac{1}{8} \right] a$

Nombre des voisins équivalents	sorte	composantes			distance (Å)
6	Na	v	0	0	2.84
6	O	$\frac{1}{2}-x$	y	$\frac{1}{2}-z$	3.43
6	C	$\frac{1}{2}-u$	$\frac{1}{2}-u$	u	3.96

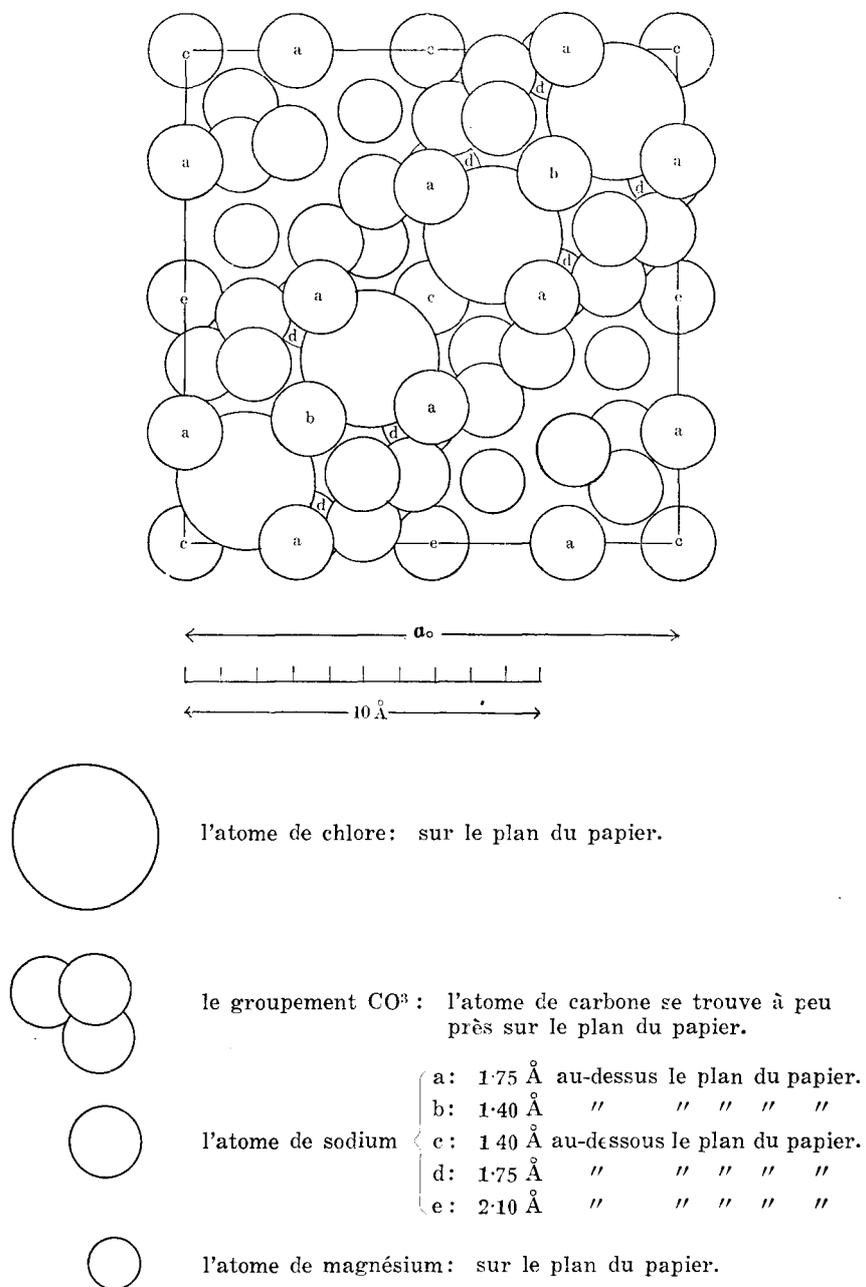
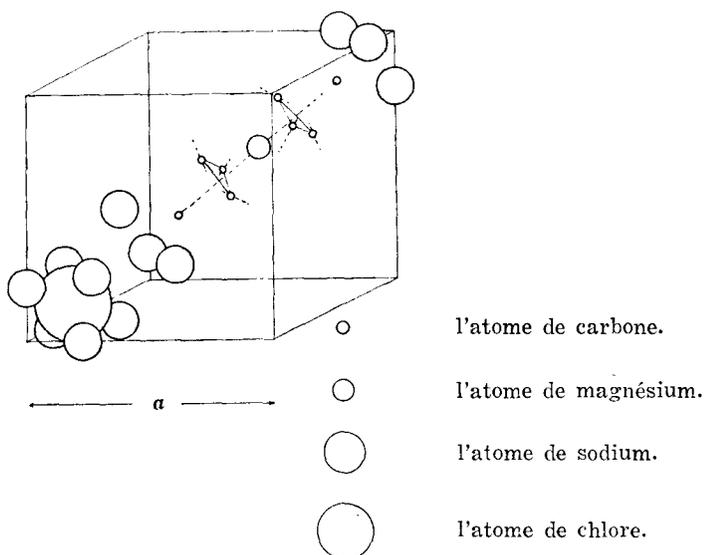


Fig. 4—La structure cristalline de la northupite (010).



Les lignes pointillées représentent les directions perpendiculaires aux plans des groupements CO_3 .

Fig. 5—La structure cristalline de la northupite.
(vue stéréoscopique aux environs de la diagonale de cube.)

B. Un atome de magnésium à $\left[\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}\right] a$

		\bar{x}	\bar{y}	z	
6	O	\bar{u}	\bar{u}	u	2.19
6	C	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{5}{8}$	3.15
6	Mg	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{5}{8}$	4.95

C. Un atome de sodium à $(0 v 0) a$

2	Cl	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	2.84
2	O	$\frac{1}{2}-x$	y	$\frac{1}{2}-z$	2.32
4	Na	v	0	0	4.45

LA STRUCTURE CRISTALLINE DE LA TYCHITE.

3. Malgré nos efforts, nous n'avons pas pu obtenir artificiellement de grands cristaux de northupite, mais cela fut possible pour la tychite. Le plus grand d'entre les cristaux de tychite que nous avons préparés atteint à 0.5 mm et cette dimension a été suffisante pour la méthode de l'unique cristal. Les caractéristiques des spectres de poudre et la symétrie du diagramme de Laue sont les mêmes que celles de la northupite. Le groupe de recouvrements de ce cristal

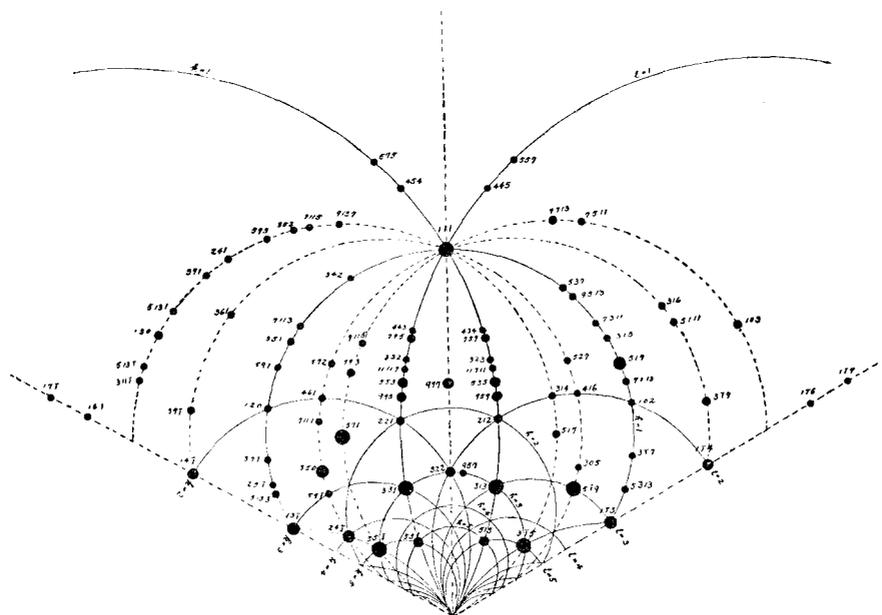


Fig. 6—La projection stéréographique du diagramme de Laue de la tychite \perp (111).

correspond, conséquemment, à $T_h^4 - Fd3$. La maille qui renferme huit molécules chimiques a pour arête

$$a = 13.87 \text{ \AA}$$

et les éléments de la maille sont les suivants.

$$8 \text{ S, } 16 \text{ Mg, } 32 \text{ C, } 32 \text{ O}^I, 48 \text{ Na, } 96 \text{ O}^{II} *$$

* O^I et O^{II} signifient les atomes d'oxygène des radicaux SO^4 et ceux des radicaux CO^3 respectivement.

TABLEAU V.—L'analyse des taches de Laue de la tychite.
(le faisceau incident normal à une face (111))

h	k	l	Intensité	$\tan 2\theta$ (observé)	$\tan 2\theta$ (calculé)	$n\lambda/2a$	n
3	2	2	moyenne	0.292	0.289	0.033 9	2
9	7	7	forte	0.466	0.465	0.016 1	1
1	1	1	très forte	0.806	0.838	0.192 2	
1	$\bar{1}$	3	moyenne	0.353	0.365	0.052 5	
1	$\bar{1}$	4	forte	0.612	0.615	0.064 1	2
1	$\bar{1}$	6	très faible	0.955	0.966	0.060 8	2
1	$\bar{1}$	7	très faible	1.090	1.099	0.056 6	
5	5	1	moyenne	0.166	0.163	0.011 3	1
3	3	1	très forte	0.277	0.271	0.030 3	1
2	2	1	faible	0.405	0.498	0.155 4	
9	9	5	moyenne	0.449	0.453	0.015 3	1
5	5	3	moyenne	0.485	0.489	0.029 4	1
11	11	7	très faible	0.512	0.518	0.013 8	1
3	3	2	très faible	0.540	0.543	0.052 5	2
7	7	5	faible	0.577	0.581	0.023 4	1
4	4	3	très faible	0.602	0.610	0.042 2	2
4	4	5	très faible	1.000	0.999	0.050 6	2
{	3	5	forte	0.199	0.198	0.015 9	1
{	3	$\bar{1}$	forte				
{	5	7	très forte	0.426	0.426	0.023 1	1
{	5	1	faible				
{	3	4	—	0.498	0.491	0.044 6	2
{	3	1	très faible				
{	7	9	faible	0.540	0.540	0.020 8	1
{	7	3	—				
{	15	19	—	0.562	0.559	0.010 0	1
{	15	7	très faible				
{	9	11	très faible	0.594	0.603	0.017 8	1
{	9	5	—				
{	9	7	faible	0.935	0.932	0.021 2	1
{	9	13	très faible				
{	7	5	très faible	0.952	0.956	0.026 6	1
{	7	11	très faible				
{	2	4	forte	0.260	0.258	0.027 5	2
{	2	$\bar{1}$	très faible				
{	5	9	forte	0.350	0.350	0.015 2	1
{	5	$\bar{1}$	très forte				
{	3	5	forte	0.420	0.421	0.034 0	2
{	3	0	très faible				
{	7	11	très faible	0.475	0.477	0.016 9	1
{	7	1	—				

{ 4 6 1	très faible	0.520	0.521	0.032 4	2
{ 4 1 6	très faible				
{ 5 7 2	très faible	0.583	0.585	0.029 7	2
{ 5 2 7	très faible				
{ 3 1 6	très faible	0.835	0.833	0.050 2	2
{ 3 6 1	très faible				
{ 5 1 11	très faible	0.800	0.808	0.027 5	1
{ 5 11 1	—				
{ 3 1̄ 9	faible	0.703	0.706	0.031 7	1
{ 3 9 1̄	très faible				
{ 5 13 3̄	faible	0.430	0.432	0.014 2	1
{ 5 3̄ 13	faible				
{ 2 5 1̄	très faible	0.447	0.452	0.038 4	2
{ 2 1̄ 5	—				
{ 3 7 1̄	très faible	0.487	0.489	0.029 4	1
{ 3 1̄ 7	très faible				
{ 1 2 0	faible	0.576	0.576	0.115 4	4
{ 1 0 2	très faible				
{ 7 13 1	—	0.613	0.618	0.018 5	1
{ 7 1 13	très faible				
{ 5 9 1	faible	0.630	0.634	0.027 0	1
{ 5 1 9	forte				
{ 3 5 1	très faible	0.670	0.675	0.049 4	
{ 3 1 5	très faible				
{ 5 8 2	très faible	0.694	0.695	0.030 6	2
{ 5 2 8	très faible				
{ 7 11 3	très faible	0.715	0.705	0.022 6	1
{ 7 3 11	très faible				
{ 2 3 1	—	0.730	0.725	0.082 3	
{ 2 1 3	très faible				
{ 9 13 5	—	0.740	0.741	0.018 9	1
{ 9 5 13	très faible				
{ 3 4 2	faible	0.770	0.767	0.058 0	2
{ 3 2 4	—				
{ 5 7 3	—	0.751	0.752	0.034 7	1
{ 5 3 7	très faible				
{ 9 7 5	—	0.288	0.287	0.011 2	1
{ 9 5 7	très faible				

Comme dans le cas de la northupite, les atomes de magnésium, de carbone, et d'oxygène (O^{II}) doivent être distribués aux positions 16c, 32b, 48c et 96 respectivement. Les atomes d'oxygène (O^I) doivent prendre les positions 32b. Pour les atomes de soufre, il y a deux positions possibles, les unes 8f et les autres 8g. Si les trente-deux atomes d'oxygène (O^I) et les huit atomes de soufre se forment en groupements SO⁴ et que la structure cristalline de ce minéral se

rapporte quelque peu à celle de la northupite*, on trouvera aux environs immédiats des positions 8g, des groupements CO^3 qui se juxtaposent sensiblement compacts et il n'y a pas de place pour les groupements SO^4 , mais autour des positions 8f, il y restera encore des espaces suffisants pour disposer les groupements en question**.

De sorte que les positions pour tous les atomes dans la maille s'écrivent :

8 S	8f (0)
16 Mg	16c (0)
32 C	32b (1)
32 O	32b (1)
48 Na	48c (1)
96 O	96 (3)

De cet arrangement des atomes, on a pour les facteurs de structure les formes suivantes,

(1) Si $h + k + l = 4n$

$$\begin{aligned}
 F' = & 8F_s + 16F_{\text{Mg}} \cos \pi \frac{h}{4} \cos \pi \frac{k}{4} \cos \pi \frac{l}{4} \\
 & + 32F_c \cos 2\pi hu \cos 2\pi ku \cos 2\pi lu \\
 & + 32F_o \cos 2\pi hu' \cos 2\pi ku' \cos 2\pi lu' \\
 & + 16F_{\text{Na}} (\cos 2\pi hv + \cos 2\pi kv + \cos 2\pi lv) \\
 & + 32F_o (\cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz \\
 & + \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz + \cos 2\pi hy \cos 2\pi kz \cos 2\pi lx).
 \end{aligned}$$

(2) Si $h + k + l = 4n + 2$

$$\begin{aligned}
 F' = & -i \left[16F_{\text{Mg}} \sin \pi \frac{h}{4} \sin \pi \frac{k}{4} \sin \pi \frac{l}{4} \right. \\
 & + 32F_c \sin 2\pi hu \sin 2\pi ku \sin 2\pi lu \\
 & + 32F_o \sin 2\pi hu' \sin 2\pi ku' \sin 2\pi lu' \\
 & + 32F_o (\sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz \\
 & \left. + \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz + \sin 2\pi hy \sin 2\pi kz \sin 2\pi lx) \right].
 \end{aligned}$$

* C'est plausible après le phénomène de cristaux mixtes qui se produit entre les deux cristaux.

** On arrivera aussi à la même structure sans aucune connaissance sur la structure cristalline de la northupite.

(3) Si $h+k+l = 4n+1$

$$\begin{aligned}
 F' = (1+i) & \left[4F_s - 16F_{Mg} \cos \pi \frac{h}{4} \cos \pi \frac{k}{4} \cos \pi \frac{l}{4} \right. \\
 & + 16F_c (\cos 2\pi hu \cos 2\pi ku \cos 2\pi lu - \sin 2\pi hu \sin 2\pi ku \sin 2\pi lu) \\
 & + 16F_o (\cos 2\pi hu' \cos 2\pi ku' \cos 2\pi lu' - \sin 2\pi hu' \sin 2\pi ku' \sin 2\pi lu') \\
 & + 8F_{Na} (\cos 2\pi hv + \cos 2\pi kv + \cos 2\pi lv) \\
 & + 16F_o (\cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz + \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz \\
 & + \cos 2\pi hy \cos 2\pi kz \cos 2\pi lx - \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz \\
 & \left. - \sin 2\pi hy \sin 2\pi kz \sin 2\pi lx - \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz) \right].
 \end{aligned}$$

(4) Si $h+k+l = 4n-1$

$$\begin{aligned}
 F' = (1-i) & \left[4F_s - 16F_{Mg} \cos \pi \frac{h}{4} \cos \pi \frac{k}{4} \cos \pi \frac{l}{4} \right. \\
 & + 16F_c (\cos 2\pi hu \cos 2\pi ku \cos 2\pi lu + \sin 2\pi hu \sin 2\pi ku \sin 2\pi lu) \\
 & + 16F_o (\cos 2\pi hu' \cos 2\pi ku' \cos 2\pi lu' + \sin 2\pi hu' \sin 2\pi ku' \sin 2\pi lu') \\
 & + 8F_{Na} (\cos 2\pi hv + \cos 2\pi kv + \cos 2\pi lv) \\
 & + 16F_o (\cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz + \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz \\
 & + \cos 2\pi hy \cos 2\pi kz \cos 2\pi lx + \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz \\
 & \left. + \sin 2\pi hy \sin 2\pi kz \sin 2\pi lx + \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz) \right].
 \end{aligned}$$

où les trois paramètres x, y, z peuvent être réduits aux deux u, θ d'après la même hypothèse que nous avons adoptée dans le cas de la northupite.

Comme la réflexion (222) n'apparaît pas, et celle de (111) est extrêmement faible, l'amplitude pour les deux cas sera,

$$\begin{aligned}
 |F'_{222}| &= 16F_{Mg} + 32F_c \sin^3 4\pi u + 32F_o \sin^3 4\pi u' \\
 &+ 96F_o \sin 4\pi f_1(u, \theta) \sin 4\pi f_2(u, \theta) \sin 4\pi f_3(u, \theta) \approx 0 \quad (1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 |F'_{111}| &= \sqrt{2} \left[4F_s - 4\sqrt{2} F_{Mg} + 16F_c (\cos^3 2\pi u + \sin^3 2\pi u) \right. \\
 &+ 16F_o (\cos^3 2\pi u' + \sin^3 2\pi u') + 24F_{Na} \cos 2\pi v \\
 &+ 48F_o \{ \cos 2\pi f_1(u, \theta) \cos 2\pi f_2(u, \theta) \cos 2\pi f_3(u, \theta) \\
 &\left. + \sin 2\pi f_1(u, \theta) \sin 2\pi f_2(u, \theta) \sin 2\pi f_3(u, \theta) \} \right] \approx 0. \quad (2)
 \end{aligned}$$

Il y a quatre paramètres u, u', v et θ dans les deux équations. Pour

la valeur de v , prenons provisoirement les valeurs entre $0.2 \sim 0.3$ comme auparavant. Le paramètre u' mesure la distance S—O du groupements SO_4 et si nous acceptons que cette distance demeure presque la même* que celle dans les structures des cristaux de sulfates plus simples lesquelles ont été déjà étudiées et confirmées, nous pouvons nous attendre à la valeur absolue de u' aux environs de 0.0625 . Il y a, au moins, deux alternatives pour la valeur de u'

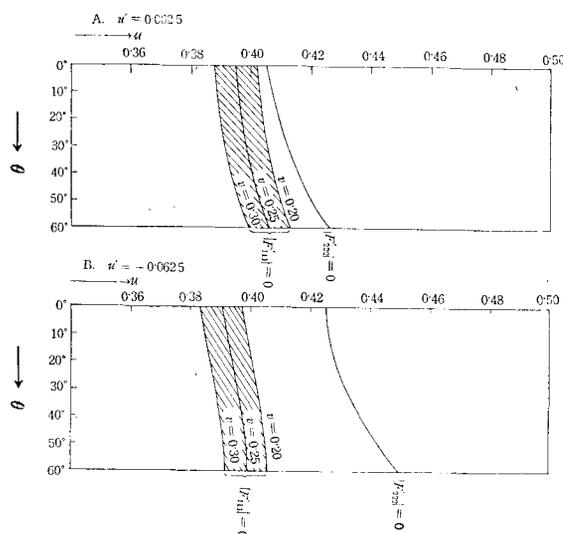


Fig. 7— $|F'_{111}| = 0$, $|F'_{222}| = 0$.

paramètres.

$$\begin{array}{lll} u = 0.400 & u' = 0.0625 & v = 0.225 \\ x = 0.375 & y = 0.352 & z = 0.473 \end{array}$$

Une comparaison de l'intensité des spectres de poudre observés avec l'intensité calculée ainsi que celle de la dissymétrie du diagramme de Laue avec $|F'|$ sont données dans les tableaux VI et VII.

Une projection de la structure sur le plan (010) et une vue stéréoscopique aux environs de la diagonale de cube sont reproduites dans les figures 9 et 10.

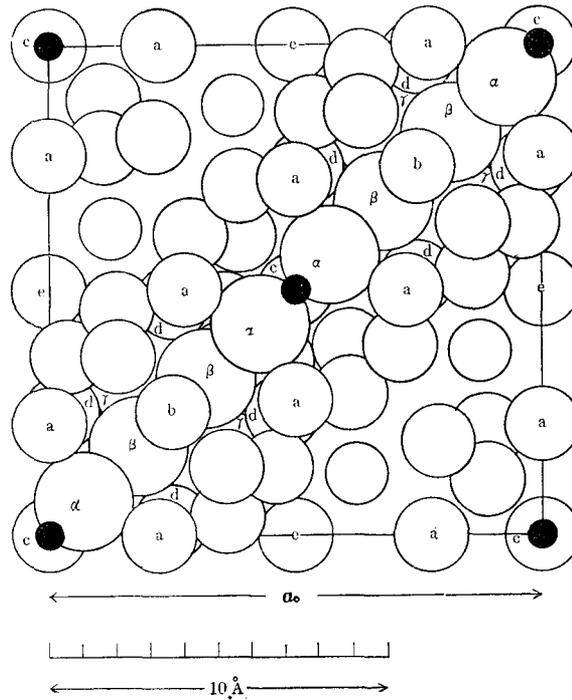
* Nous avons pris la valeur 1.50 \AA pour cette distance. Voir: BRADLEY: *Phil. Mag.*, **49** (1925), 1225; JAMES and WOOD: *Proc. Roy. Soc.*, **109 A** (1925), 598; DICKINSON and BINKS: *Phil. Mag.*, **2** (1926), 114; *Ogg. Phil. Mag.*, **5** (1928), 354; ZACHARIASEN and ZIEGLER: *Z. Krist.*, **81** (1932), 92; ZACHARIASEN: *Z. Krist.*, **82** (1932), 161; BEEVERS and LIPSON: *Z. Krist.*, **82** (1932), 297.

TABLEAU VI.—Les spectres de poudre cristalline de la tychite.

<i>h k l</i>	$\sin^2\theta$ (observé)	$\sin^2\theta$ (calculé)	Intensité (observé)	Intensité (calculé)
1 1 1	0·009 12	0·009 22	0·2	0·0
2 2 0	0·024 4	0·024 6	1·5	0·0
3 1 1	0·035 5	0·033 8	7·2	6·7
2 2 2	—	0·056 9	0·0	0·3
4 0 0	0·049 1	0·049 2	0·5	0·0
3 3 1	0·058 0	0·058 4	2·6	1·8
4 2 2	0·073 7	0·073 8	0·3	0·0
5 1 1 } 3 3 3 }	0·083 2	0·083 0	10·0	{ 4·8 5·2
4 4 0	0·098 7	0·098 3	5·9	5·7
5 3 1 } 5 1 3 }	0·107 5	0·107 5	1·8	{ 0·6 0·3
4 4 2	0·110 5	0·110 5	0·5	1·8
6 2 0 } 6 0 2 }	0·122 8	0·122 8	1·3	{ 0·0 0·4
5 3 3	—	0·132 1	0·0	0·0
6 2 2	0·135 7	0·135 2	0·5	0·2
4 4 4	0·148 2	0·147 6	2·3	3·5
7 1 1 } 5 5 1 }	0·157 1	0·156 8	2·8	{ 3·8 0·2
6 4 2 } 6 2 4 }	0·172 4	0·172 0	1·0	{ 0·0 0·4
7 3 1 } 7 1 3 }	0·182 4	0·181 2	0·5	{ 0·1 0·0
5 5 3	—	—	—	0·5
8 0 0	0·196 9	0·196 6	3·6	2·0
7 3 3	0·206 3	0·205 8	1·0	0·2
6 4 4	0·210 1	0·208 8	0·2	0·1
8 2 2 } 6 6 0 }	0·222 6	0·221 2	1·3	{ 0·9 0·6
5 5 5 } 7 5 1 }	0·227 7	0·230 4	3·6	{ 1·9 0·3
7 1 5	—	—	—	1·3

TABLEAU VII.—Les dissymétries des taches de Laue de la tychite.

<i>h k l</i>	$\sin\theta$	λ	Intensité (observé)	$ F' $ (calculé)
{ 3 5 $\bar{1}$ 3 $\bar{1}$ 5	0·098	0·441	forte forte	117 88
{ 5 9 $\bar{1}$ 5 $\bar{1}$ 9	0·167	0·422	forte très forte	150 268
{ 9 7 5 9 5 7	0·139	0·310	— très faible	37 252
{ 7 11 1 7 1 11	0·221	0·468	très faible —	123 10
{ 5 13 $\bar{3}$ 5 $\bar{3}$ 13	0·203	0·394	faible faible	130 142



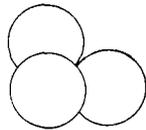
l'atome de soufre: sur le plan du papier.



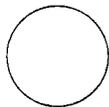
l'atome de magnésium: sur le plan du papier.



l'atome de sodium	{	a : 1.74 Å au-dessus le plan du papier.
		b : 1.39 Å " " " " "
		c : 1.39 Å au-dessous le plan du papier.
		d : 1.74 Å " " " " "
		e : 2.09 Å " " " " "

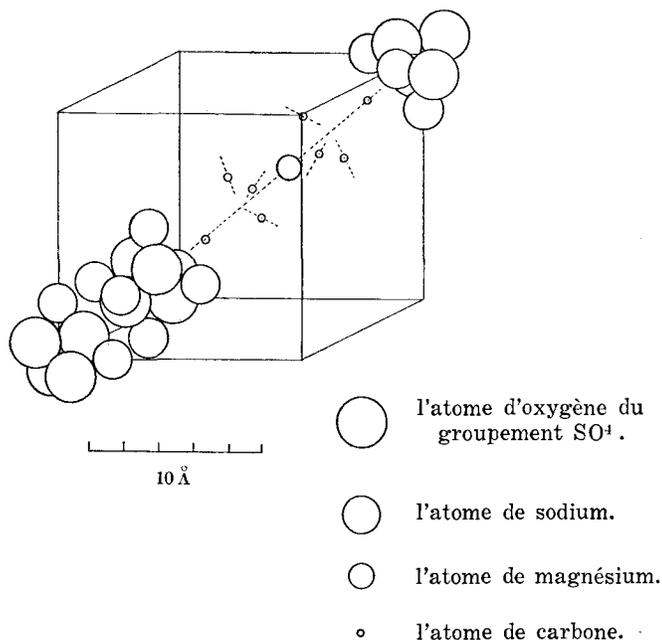


le groupement CO_3 : l'atome de carbone se trouve à peu près sur le plan du papier.



l'atome d'oxygène du groupement SO_4	{	α : 0.87 Å au-dessus le plan du papier.
		β : 0.87 Å au-dessous le plan du papier.
		γ : 2.60 Å " " " " "

Fig. 8—La structure cristalline de la tychite [010].



Les lignes pointillées représentent les directions perpendiculaires aux plans des groupements CO^3 .

Fig. 9—La structure cristalline de la tychite.
(vue stéréoscopique aux environs de la diagonale de cube.)

Les atomes de soufre forment le réseau du diamant (la symétrie propre T) et sont aux centres des tétraèdres réguliers des atomes d'oxygène*. Les tétraèdres des atomes d'oxygène ont pour voisins immédiats six atomes de sodium. Le nombre de coordination pour le groupement SO^4 est alors six. Il est très intéressant de voir que dans la structure des cristaux de northupite et de tychite, les atomes de chlore et les groupements SO^4 se distribuent aux différents réseaux et les atomes de sodium prennent le même, tandis que le nombre des atomes de sodium qui entourent les atomes de chlore ou les groupements SO^4 est le même. La configuration des atomes de magnésium et des groupements CO^3 est la même que celle de la northupite.

* Cet arrangement du groupement SO^4 est une réalisation très rare en forme d'octaèdres réguliers que nous ne trouvons qu'approximativement. Récemment la même configuration de ce groupement a été trouvée dans la structure de la nosélite. BARTH: *Z. Krist.*, **83** (1932), 405.

TABLEAU VIII.—Les rapports de voisinage des atomes de la tychite.

A. Un atome de soufre à $[000]$ a

Nombre des voisins équivalents	sorte	composantes			distance (Å)
4	O ^{II}	u'	u'	u'	1·50
6	Na	v	0	0	3·12
4	C	$\frac{3}{4}+u$	$\frac{3}{4}+u$	$\frac{1}{4}-u$	3·60
12	O ^I	$\frac{3}{4}+x$	$\frac{3}{4}+y$	$\frac{1}{4}-z$	3·82

B. Un atome de magnésium à $[\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}]$ a

6	O ^I	\bar{x}	\bar{y}	z	2·13
6	C	\bar{u}	\bar{u}	u	3·16
6	Mg	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{5}{8}$	4·91

C. Un atome de sodium à $[0v0]$ a

2	O ^{II}	u'	u'	u'	2·56
2	O ^I	$\frac{1}{2}-x$	y	$\frac{1}{2}-z$	2·49
4	Na	v	0	0	4·41

Pour terminer, j'ai à exprimer mes sincères remerciements à M. le Professeur Nitta pour les aimables et très utiles indications qu'il n'a pas cessé de me donner pendant toutes mes recherches, ainsi qu'à M. le Professeur Nishikawa et à M. le Professeur Gossner (de Munich) lesquels ont bien voulu me donner leurs avis sur la thèse précédemment publiée.

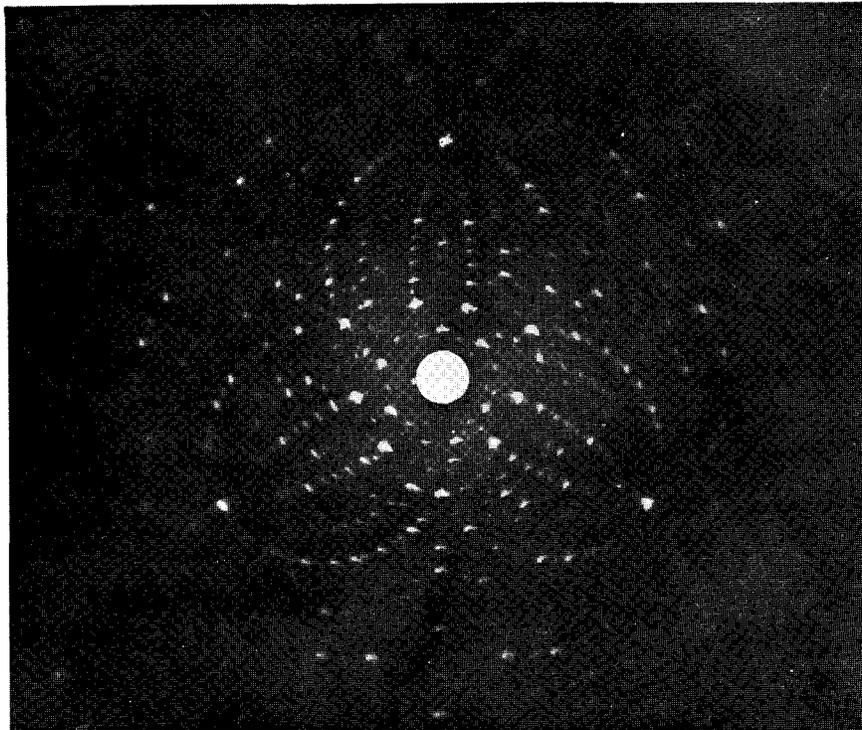


Photo. 1. Le diagramme de Laue de la northupite:
faisceau incident normal à une face de (111).



Photo. 2. Les spectres de poudre cristalline de la northupite naturelle.



Photo. 3. Les spectres de poudre cristalline de la northupite artificielle.

T. Watanabé: Les structures cristallines de la northupite et de la tychite.

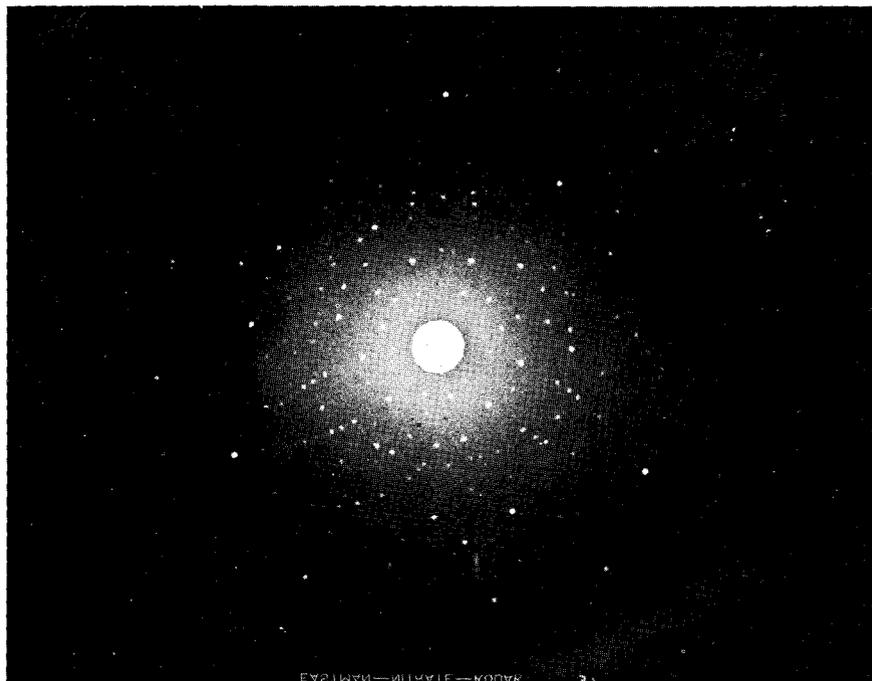


Photo. 4. Le diagramme de Laue de la tychite: faisceau incident normal à une face de (111).



Photo. 5. Les spectres de poudre cristalline de la tychite artificielle.

T. Watanabé: Les structures cristallines de la northupite et de la tychite.