

est négligée et  $pA/p\bar{A} = 1$ . Par conséquent, seule la considération des polarisations de surface peut rendre compte des méridries non centrées.

Nous pouvons donc prévoir que si un cristal appartient à un groupe de symétrie non centré et présente une forme modifiable :

a. les faces A et  $\bar{A}$  de cette forme ont un développement inégal si la différence  $\alpha_A - \alpha_{\bar{A}}$  est grande, un développement égal (la forme est celle de l'holoédrie ou d'une hémiedrie centrée) si  $\alpha_A - \alpha_{\bar{A}}$  est petit ;

b. la forme du cristal est celle de l'holoédrie ou d'une hémiedrie centrée, si l'énergie du cristal [proportionnelle à  $\text{grad}(W)$ ] est faible ;

c. les faces (A ou  $\bar{A}$ ) qui ont le plus grand développement sont celles qui contiennent la particule la plus polarisable (probabilité de fixation la plus faible).

Les conditions qui *doivent* être réalisées *simultanément* pour qu'un cristal de symétrie non centrée présente une ou des formes modifiées, sont les suivantes :

1° les formes modifiables doivent avoir, pour apparaître, une énergie (W) suffisamment faible (par rapport aux autres formes du cristal) ;

2° la structure cristalline doit pouvoir être divisée parallèlement aux faces des formes modifiables en unités de croissance dissymétriques par absence de centre ;

3° les unités dissymétriques doivent contenir dans deux plans structuraux opposés des particules dont la différence de polarisabilité est grande ;

4° l'énergie de liaison du cristal doit être supérieure à environ 10 kcal/mol.

La vérification expérimentale de cette théorie est en cours sur des cristaux de types structuraux variés : blende, ZnO, CuFeS<sub>2</sub>, NaBrO<sub>3</sub>, LiRbSO<sub>4</sub>, calamite, epsomite et sur des cristaux organiques.

Si cette vérification peut être suffisamment étendue, elle constituera non seulement une interprétation des méridries non centrées, mais encore une preuve nette de l'état de polarisation de la surface des cristaux.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Synthèse et identification de deux oxydes doubles de tantale et d'étain*. Note de M<sup>me</sup> MADELEINE GASPÉRIN, présentée par M. Charles Mauguin.

Nous avons obtenu, au cours d'essais de fabrication de cassitérite tantalifère par fusion des deux oxydes SnO<sub>2</sub> et Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, deux oxydes doubles de tantale et d'étain. Ils apparaissent tous deux en très faible quantité, insuffisante pour une analyse chimique, et leur identification a été faite uniquement aux rayons X, par leur cliché de poudre.

1. SnTaO<sub>3</sub>. — En chauffant au four solaire, à Montlouis, un mélange d'oxyde d'étain et d'oxyde de tantale à 10 % de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en poids, on obtient dans la partie cristallisée :

- a. des cristaux blancs de cassitérite pure;
- b. des cristaux teintés de bleu de cassitérite tantalifère;
- c. une poudre jaune, microcristalline, presque entièrement isotrope en lumière polarisée.

Les raies Debye-Scherrer de ce dernier produit révèlent un corps très bien cristallisé différent de la cassitérite et de l'oxyde  $Ta_2O_5$ . Elles s'interprètent complètement, en faisant abstraction de deux raies très faibles, en rapportant ce composé au système cubique simple. Sa maille  $a = 3,880 \pm 0,004 \text{ \AA}$  le classe dans les isotopes pseudocubiques de la perovskite  $CaTiO_3$  et l'on peut lui donner la formule  $SnTaO_3$ .

En supposant le réseau cubique, les atomes se placent dans les positions suivantes du groupe  $Pm\bar{3}m$  :

$$1Sn : 0, 0, 0; \quad 1Ta : \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \quad 3O : 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0.$$

Les intensités calculées à partir des facteurs de structure sont en assez bon accord avec les intensités observées, mais la déformation du réseau réel par rapport au réseau cubique idéal a pour effet d'augmenter sur le cliché l'intensité des plans tels que  $(h + k + l) = 2n + 1$ .

L'ion tétravalent est ici le tantale, l'ion bivalent l'étain avec les distances  $Ta - O = 1,940 \text{ \AA}$ .  $Sn - O = 2,743 \text{ \AA}$  : ce composé se rapproche ainsi de l'oxyde double  $CdTiO_3$  dans lequel  $Ti - O = 1,94 \text{ \AA}$  et  $Cd - O = 2,70 \text{ \AA}$ , et est probablement comme lui monoclinique. La densité calculée avec  $Z = 1$  est de  $10,04 \text{ g cm}^3$ . Les raies les plus intenses sont  $(100)_i$ ,  $d = 3,88 \text{ \AA}$ ;  $(110)_i$ ,  $d = 2,74 \text{ \AA}$ ;  $(210)_{ai}$ ,  $d = 1,73 \text{ \AA}$  et  $(211)_{ai}$ ,  $d = 1,58 \text{ \AA}$ .

2.  $Sn_2Ta_2O_7$ . — Si l'on met dans la bobine à induction d'un four à haute fréquence un cube de poudre agglomérée composé à poids égal de  $SnO_2$  et  $Ta_2O_5$ , et comportant en son centre un globule d'étain, on obtient après chauffage dans la partie transformée :

- a. des cristaux en aiguille blancs de cassitérite pure;
- b. des parties vitreuses vertes que le cliché de rayons X révèle comme un mélange de cassitérite, d'oxyde  $Ta_2O_5$  initial, et d'un produit nouveau.

Ce produit a pu être isolé au microscope : il est jaune, transparent et isotrope en lumière polarisée. Son cliché de poudre révèle un corps cubique à faces centrées de paramètre  $a = 10,48 \text{ \AA}$ . Il se place certainement dans la série suivante d'oxydes doubles cristallisant dans le système cubique, groupe  $Fd\bar{3}m$  type koppite  $(Nb, Fe)_2(Ca, Ce, Na, K)_2O_7$  :

$$Z = 8,$$

	Poids moléculaire.	$a$ .	Densité.
$Pb_2Sb_2O_7$ . . . . .	769,9	10,40	9,09
$Ca_2Ta_2O_7$ . . . . .	553,9	10,37	6,60
$Cd_2Nb_2O_7$ . . . . .	522,6	10,37	6,22
$Cd_2Ta_2O_7$ . . . . .	698,6	10,38	8,30
$Sn_2Ta_2O_7$ . . . . .	727,16	10,48	8,34

Notre composé s'insère bien dans cette série. Ce fait a été vérifié en calculant les intensités à partir des facteurs de structure des atomes dont les positions sont :

$$16 \text{ Ta} : \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}; \quad 16 \text{ Sn} : \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}; \quad 8 \text{ O}_1 : \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \quad 48 \text{ O}_2 : x \ 0 \ 0.$$

En prenant  $x = 0,20$  (pour les autres oxydes doubles,  $x$  varie entre 0,19 et 0,21) les intensités calculées pour les 28 première réflexions s'accordent exactement avec les intensités observées sur le cliché. Les raies les plus intenses sont (222) i,  $d = 3,03 \text{ \AA}$ ; (400) ai,  $d = 2,62$ ; (440) ai,  $d = 1,86$ ; (622) ai,  $d = 1,58$ ; (444) f,  $d = 1,511$ .

*En conclusion*, l'existence de l'oxyde  $\text{SnTaO}_3$  met en relief la similitude des ions  $\text{Ta}^{4+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$ . Les ions  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$  sont probablement de taille voisine, mais on ne peut rien déduire de la distance Sn—O ou Cd—O des composés du type pérovskite : en réalité, les oxygènes sont légèrement déplacés par rapport à la position idéale correspondant à la symétrie cubique et cette distance est plus faible. Enfin, l'agent réducteur ayant permis la formation des ions  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Ta}^{4+}$  à partir de  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Ta}^{5+}$  a probablement été l'étain libéré par la dissociation de l'oxyde  $\text{SnO}_2$  à la température du four solaire.

Dans le cas de  $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ , la présence de  $\text{Sn}^{2+}$  s'explique par celle du globule métallique.

PALÉONTOLOGIE. — *Signification paléocéanographique des calcaires noduleux à faciès ammonitico rosso*. Note (\*) de M. GABRIEL LUCAS, présentée par M. Charles Jacob.

Les *ammonitico rosso* ne sont que des cas particuliers de sédiments vaseux pélagiques, auxquels ils sont toujours associés. Ils ont dû se former sur des seuils sous-marins relativement profonds, ou bien à la crête bordière de talus continentaux.

J'ai pu montrer <sup>(1)</sup> que les calcaires noduleux à faciès *ammonitico rosso* du Jurassique sont d'anciennes vases, partiellement cimentées, puis soumises à une compaction importante et à d'intenses actions chimiques. Stratigraphiquement, ils se présentent quelquefois comme des accidents interstratifiés dans une série calcaréo-argileuse grise à faciès pélagique. Souvent, ils succèdent, soit à une lacune stratigraphique probablement sans émerision, soit à des calcaires franchement néritiques, soit à des séries évoquant déjà des faciès pélagiques (calcaires à chailles), ces deux derniers types pouvant être entremêlés; ils supportent, en règle générale, des formations grises calcaréo-argileuses franchement pélagiques. Parfois [Argovien du Bon

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1955.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1909 et 2000.