

Contribution à l'Étude des Structures Lacunaires: La Pyrrhotine

PAR E. F. BERTAUT*

Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Place du Doyen Gosse, Grenoble, Isère, France

(Reçu le 17 novembre 1952)

The distribution of holes in pyrrhotite, a defect structure, is ordered. The supplementary potential energy associated with the ordering of the holes has been computed, using Ewald's theory of electrostatic potentials. It proves to be so large that it can be expected that all ionic defect structures of this kind are ordered.

Introduction et plan

G. Hägg et son école ont montré la nature lacunaire de composés non stoechiométriques tels que $\text{Fe}_2\text{O}_3-\gamma$, Na_nWO_3 , $\text{Fe}_{1-\epsilon}\text{O}$ et notamment $\text{Fe}_{1-\epsilon}\text{S}$, la pyrrhotine, en comparant les valeurs des densités observées à celles calculées dans les diverses hypothèses possibles. Aucune preuve directe au moyen des rayons-X n'a pu être donnée jusqu'ici. Dans ce travail nous apportons cette preuve pour la pyrrhotine en montrant que la répartition des trous est ordonnée (A). Nous donnons également des raisons énergétiques pour lesquelles l'ordre des lacunes s'établit (B).

A. Structure de la pyrrhotine

Le point de départ de ce travail a été une étude magnétique, entreprise sous la direction de Monsieur le Professeur Louis Néel, par MM. Benoit (1952) et Pauthenet (1952). De leurs mesures M. Néel avait conclu que la pyrrhotine devait être essentiellement une substance ferrimagnétique† avec une subdivision en sous-réseaux conditionnée par une répartition inégale des lacunes sur les plans (001) successifs de fer. Mais il n'était alors nullement évident que la répartition des lacunes pût être ordonnée. Rappelons qu'habituellement on admet que la pyrrhotine possède une structure hexagonale (Hägg & Sucksdorff, 1933; Haraldsen, 1937) du type NiAs (B-8 des *Strukturberichte*) avec des paramètres voisins de $a = 3,44 \text{ \AA}$ et $c = 5,7 \text{ \AA}$.

L'hypothèse de Néel donnerait lieu à une raie (001), interdite dans la structure B-8. Dans les diagrammes Debye-Scherrer de poudres de pyrrhotine, préparées

par R. Benoit, nous avons effectivement observé une raie à la place de la réflexion interdite, mais elle est accompagnée d'autres raies très faibles et non commensurables avec la maille habituelle. Il était dès lors évident que la maille devait être beaucoup plus grande et que si les lacunes se trouvaient dans les plans (001), elles devaient être ordonnées.

Nous avons alors entrepris l'étude aux rayons-X d'une petite plaquette hexagonale 'monocristalline' de pyrrhotine. Des diagrammes de rotation autour de la perpendiculaire au plan de la plaquette (001) indiquent que le paramètre est quatre fois plus grand que le paramètre c précédemment admis. Nous avons interprété le fait que dans toutes les réflexions supplémentaires l'indice l est différent de $4n$ (sauf pour les réflexions supplémentaires (00 l) à l multiple impair de $4n$) comme preuve d'existence d'une unité asymétrique se reproduisant suivant c après quatre translations.

Un diagramme de rotation autour d'une arête 'a' de la plaquette prouve qu'il faut doubler a . Il était alors naturel de rapporter le cristal à une maille orthohexagonale avec

$$A = 2a, B = A\sqrt{3} \text{ et } C = 4c.*$$

En plus des raies communes à la structure B-8 nous avons pu identifier avec cette maille un très grand nombre de raies supplémentaires. Dans la série (11 l), par exemple, l varie de 1 à 23 (radiation du cobalt) en prenant toutes les valeurs intermédiaires sauf celles à $l = 4n$. Mais il a été impossible de trouver l'unité asymétrique et ses translations de façon à expliquer ces réflexions. Le progrès suivant a consisté à mettre en évidence le caractère légèrement monoclinique‡ de la maille qui d'ailleurs avait été signalé quelques années avant par Byström (1945) avec $\beta = 89,63^\circ$. Finalement les paramètres suivants ont été trouvés:

* Après avoir achevé notre travail nous avons eu connaissance d'une étude de Buerger (1947), citée dans les *Structure Reports*, d'après laquelle la pyrrhotine aurait cette maille.

‡ Weiss (1905 a, b) avait remarqué qu'au point de vue magnétique la pyrrhotine se comporte comme une substance monoclinique.

* Adresse actuelle: The Pennsylvania State College, X-Ray Analysis Laboratory, State College, Pa., U. S. A.

† Une substance est dite ferrimagnétique lorsque le magnétisme est dû à des domaines cristallins étendus à spins parallèles, *antiferromagnétique* (Néel, 1932) lorsque les spins antiparallèles de deux sous-réseaux se compensent exactement, et enfin *ferrimagnétique* (Néel, 1948, 1949) lorsque les moments résultants des deux sous-réseaux antiparallèles ne se compensent plus exactement par suite de différences dans la nature ou le nombre des moments magnétiques atomiques composants. Le partage en sous-réseaux est dicté par des considérations de symétrie et de distances d'interaction magnétique.

$$B = 6.865 \text{ \AA} \sim 2a; A = B/3 = 11,9 \text{ \AA};$$

$$C = 4c = 22,72 \text{ \AA},$$

la valeur de β étant déduite du dédoublement bien mesurable de la réflexion (10,2,12) ($\Delta \sin^2 \theta = 0,0146$), $\beta = 89,55^\circ$.

Dès lors il a été possible de grouper par exemple les réflexions '(11l)' citées plus haut en deux séries: (a) réflexions (11l) à l impair provenant d'un premier cristal, et (b) réflexions (20l) à l pair provenant d'un deuxième cristal en position de macle (axes C en commun, axes A et B tournés de 60° par rapport au premier, d'où l'apparence hexagonale).

La macle cacherait ainsi une règle d'extinction† caractéristique du groupe de translation ($\mathcal{F}: hkl$) n'existe qu'avec des indices de même parité. En examinant un grand nombre d'échantillons nous avons pu isoler un cristal peu maculé sur lequel on peut vérifier la règle d'extinction.§

Le cliché d'oscillation du cristal maculé (Fig. 1) montre de très nombreuses taches faibles dues à l'ordre des lacunes. Les réflexions fortes sont dues à la structure B-8.

La Fig. 2 représente une section de l'espace réci-

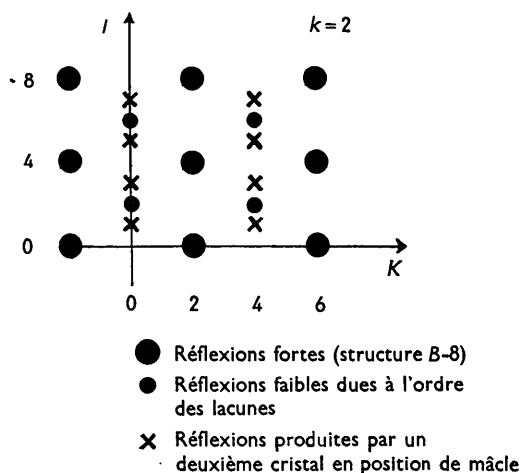


Fig. 2. Section de l'espace réciproque, $h = 2$. (La rangée (20l) est visible sur la deuxième ligne de couche du cliché de la Fig. 1.)

proque telle qu'elle apparaît d'après les clichés de cristaux maculés. Les points correspondent aux réflexions d'un premier cristal et les croix aux réflexions d'un second cristal en position de macle.

A l'aide de nombreux clichés d'oscillation de 10° chacun autour de l'axe A nous avons observé les séries de réflexions suivantes (Tableau 1) dans lesquelles les raies de la structure B-8, existant toutes fortes ou très fortes, sont soulignées ou en italique.

† Cette supposition avait déjà été formulée par Buerger (1947).

§ Les clichés sont malheureusement impropres à la reproduction.

Tableau 1. Réflexions observées

$h = 0$	
(00l)	avec $l = 4; 8; 12; 16; 20; 24$
(02l)	avec $l = 2; 6; 14; 18$
(04l)	avec $l = 4; 16; 20$
(06l)	avec $l = 6; 10$
$h = 1$	
(11l)	avec $l = 2n+1$, toutes les valeurs de $l = 1$ à $l = 21$
(13l)	avec $l = 2n+1$, toutes les valeurs de $l = 1$ à $l = 23$
(15l)	avec $l = 2n+1$, toutes les valeurs de $l = 3$ à $l = 17$
(17l)	avec $l = 2n+1$, toutes les valeurs de $l = 3$ à $l = 9$
$h = 2$	
(20l)	avec $l = 2(2p+1)$, toutes les valeurs de l entre 2 et 18
(24l)	avec $l = 2(2p+1)$, toutes les valeurs de l entre 2 et 18
(22l)	avec $l = 4n$, toutes les valeurs de l entre 0 et 20
(26l)	avec $l = 4n$, toutes les valeurs de l entre 0 et 12
$h = 3$	
(31l)	avec $l = 2n+1$, toutes les valeurs de l entre 1 et 23
(33l)	avec $l = 2n+1$, toutes les valeurs de l entre 1 et 21
(35l)	avec $l = 2n+1$, toutes les valeurs de l entre 3 et 17
$h = 4$	
(40l)	avec $l = 4n$, toutes les valeurs de l entre 4 et 16
(44l)	avec $l = 4n$, toutes les valeurs de l entre 0 et 16
(42l)	avec $l = 2(2p+1)$, toutes les valeurs de l entre 2 et 18

La règle d'extinction: ($h0l$) n'existe qu'avec $h+l = 4n$ indique que le groupe d'espace est $F2/d$ (Bertaut, 1952a).

Comme nous l'avons dit plus haut, les très nombreuses raies à $l = 2n+1$ et $l = 2(2n+1)$ sont très faibles et d'intensités à peu près égales et les raies d'indices $l = 4n$ ne sont fortes que si $h+k = 4n$ (n et p entiers), c'est à dire si elles font partie de la structure B-8.

L'unité asymétrique ne peut donc être très différente du motif de B-8 et le groupe de translations à faces centrées implique alors le modèle plan de la Fig. 3 et la structure de la Fig. 4 où pour plus de clarté on n'a pas tracé les plans de soufre et les plans de fer 'pleins'. La structure de la pyrrhotine peut se déduire de la structure B-8 en remplaçant suivant c un plan de fer sur deux par le motif de la Fig. 3 dont on translate l'origine L successivement en M , N et P .

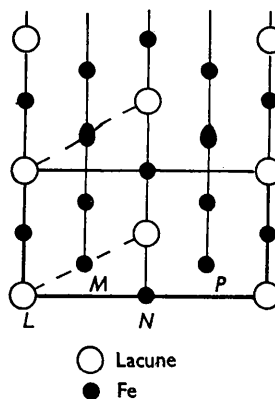


Fig. 3. Modèle plan.

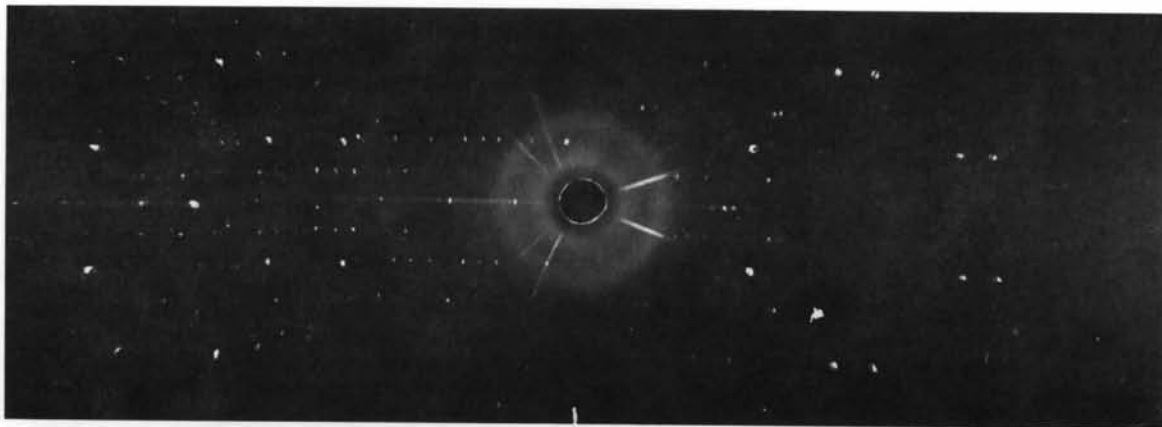


Fig. 1. Cliché d'oscillation de 30° autour de *A*. Position initiale: faisceau incident parallèle au plan (001). (Sur les traînées de Laue des raies fortes, dues à la structure *B-8*, on voit des satellites dues à la présence de fer dans l'anticathode de cobalt utilisée.)

La structure contient 64 S et 56 Fe, soit 8 'molécules' de Fe_7S_8 , formule qu'il faut alors assigner à la pyrrhotine. Avec la plus petite maille monoclinique, tracée en

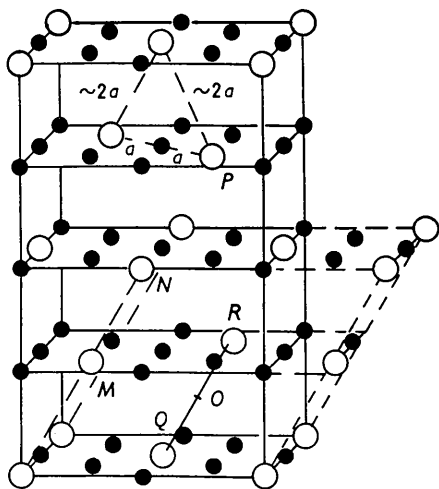


Fig. 4. Structure de la pyrrhotine, Fe_7S_8 . Les plans 'pleins' de fer et ceux de soufre ne sont pas tracés.

pointillée, la structure est décrite par le groupe C_{2h}^6-C2/c et les paramètres deviennent

$$A' = A; B' = B; C' = 12,82 \text{ \AA}; \beta' = 118^\circ.$$

Si dans cette description nous plaçons l'origine en O , milieu de RQ et centre de symétrie, la position des trous est dans la notation des *Tables Internationales* $4(e)\pm(0, y, \frac{1}{4})$ avec $y = -\frac{1}{8}$. Les positions des atomes de S et des atomes de Fe des plans 'pleins' se déduisent aisément de la comparaison avec la structure B-8.

Pendant il ne faut pas oublier que notre modèle est quelque peu simplifié, car nous supposons que, les raies fortes étant dues à la conservation de la structure B-8, les raies supplémentaires et faibles sont dues à la diffusion par le réseau des lacunes dont le pouvoir diffusant est ici, en vertu du théorème de Babinet,* égal à celui d'un atome de Fe. Or ce sont les positions des atomes plutôt que des lacunes qu'il importe de préciser. Certaines fluctuations d'intensités nous font penser que les positions atomiques diffèrent légèrement de celles de B-8. Mais le fait que l'on a affaire à des cristaux mâclés ou mal formés rend tout progrès dans ce sens difficile.

Nous laissons sans réponse, pour l'instant, la question de savoir si dans la gamme des composés compris entre FeS stoechiométrique et Fe_7S_8 il existe d'autres structures lacunaires ordonnées.

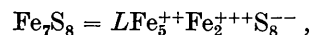
* Soient g_1, g_2, \dots, g_n les amplitudes élémentaires diffusées par les atomes 1, 2, \dots, n , dont la somme G soit nulle (raie éteinte). Enlevons l'atome 1; l'amplitude diffusée devient

$$G' = g_2 + g_3 + \dots + g_n = -g_1,$$

et l'intensité diffusée sera $|g_1|^2$. C'est ce qu'exprime le théorème de Babinet.

B. Énergie électrostatique des réseaux lacunaires

La balance électrostatique exige qu'à la création d'une lacune corresponde la création d'une paire de cations Fe^{+++} de sorte que la formule de la pyrrhotine s'écrive plus explicitement



où L désigne le symbole lacune.

Comme il est actuellement impossible de résoudre par les rayons X la répartition des atomes de Fe^{++} et de Fe^{+++} , nous avons essayé d'imaginer un modèle ayant l'énergie électrostatique minimum en laissant les lacunes sur les sites fixés par l'étude aux rayons-X et en envisageant diverses hypothèses pour les emplacements des atomes de Fe^{+++} . Bien que la part de l'énergie électrostatique soit sûrement la plus importante dans le bilan de l'énergie totale il paraît assez problématique de décider entre les diverses hypothèses possibles lorsque la part des liaisons homopolaires et métalliques est inconnue (le caractère homopolaire des liaisons croît lorsque l'on passe de structures cubiques (FeO) aux structures sénaires du type NiAs et Fe_7S_8 est conducteur*). Mais au cours de nos calculs nous avons mis en évidence un fait suffisamment important pour que nous en donnions le détail. De plus le mode de raisonnement peut s'appliquer à toute structure lacunaire ionique: si nous envisageons comme état de référence l'état complètement désordonné (lacunes et atomes de Fe placés au hasard) et que nous le comparions à un état où les lacunes seules sont ordonnées, la différence d'énergie électrostatique entre les deux états est énorme, environ 500-1000 fois plus grande que celle observée dans les transformations ordre-désordre connues. La conclusion qui à notre avis s'impose est alors double: l'état complètement désordonné est impossible et l'existence d'un état ordonné des lacunes est très probable.

De la théorie des potentiels électrostatiques de Ewald (1921) nous avons déduit (Bertaut, 1952c†) l'expression suivante de l'énergie électrostatique W de la maille:

$$W = (2\pi V)^{-1} \sum_{\mathbf{h}} |F(\mathbf{h})|^2 / h^2 \exp(-\pi l^2 h^2) - \sum_j q_j^2 / (l/\pi). \quad (1)$$

Ici V est le volume de la maille, q_j la charge de l'ion j . La première sommation est faite dans tout l'espace du vecteur réciproque \mathbf{h} . La deuxième somme est faite sur toutes les charges q_j de la maille. l est un paramètre de convergence ayant la dimension d'une longueur. On le choisit de façon que la série converge assez rapidement sans que l'erreur sur le résultat final soit trop grande. Cette erreur est, dans la théorie de Ewald de l'ordre de $1 - \Phi(l/a)$, où a est la plus petite

* La conduction est du même type que dans Fe_3O_4 (Verwey, 1939) où elle est due au transfert facile d'électrons entre ions Fe^{++} et Fe^{+++} sur des sites voisins.

† Ce travail généralise la théorie de Ewald sur des bases simples.

distance entre ions dans la structure, Φ étant la fonction d'erreur de Gauss. $F(\mathbf{h})$ est défini par

$$F(\mathbf{h}) = \sum_j q_j \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{h}). \quad (2)$$

C'est l'analogie d'un facteur de structure, somme de produits d'une charge q_j et d'un facteur de phase $\exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{h})$ que nous appellerons 'facteur d'emplacment' de l'ion placé en \mathbf{r}_j .

Envisageons alors les structures lacunaires les plus simples dans lesquelles les anions portent la charge $-q_1$ tandis que la valence des cations peut passer de q_1 à q_2 ($q_2 > q_1$) avec création de lacunes. (Des cas plus compliqués peuvent être traités par des raisonnements analogues.)

Désignons alors par f_0, f_1 et f_2 les sommes respectives des facteurs d'emplacements des lacunes et des ions de valence q_1 et q_2 . Le facteur de structure correspondant à l'état complètement désordonné est

$$F_D(\mathbf{h}) = (f_0 + f_1 + f_2)q_1 + F_A(\mathbf{h}), \quad (3)$$

où q_1 est la charge moyenne et $F_A(\mathbf{h})$ la contribution du réseau des anions. On peut maintenant ranger les $F_0(\mathbf{h})$ de la structure ordonnée en deux catégories, la première ayant ses $F(\mathbf{h})$ communs avec la structure désordonnée, la seconde correspondant à des $F(\mathbf{h})$ qui n'existent pas dans la structure désordonnée ('raies de surstructure').

Dans la première catégorie on a :

$$F_0(\mathbf{h}) = q_1 f_1 + q_2 f_2 + F_A(\mathbf{h}) = F_D(\mathbf{h}). \quad (4)$$

Dans la seconde catégorie on a :

$$F_0(\mathbf{h}) = q_1 f_1 + q_2 f_2; \quad F_A(\mathbf{h}) = 0, \quad (5)$$

avec la condition supplémentaire

$$F_D(\mathbf{h}) = 0; \quad (f_0 + f_1 + f_2)q_1 = 0; \quad F_A(\mathbf{h}) = 0, \quad (6)$$

de sorte que l'on peut écrire

$$F_0(\mathbf{h}) = (q_2 - q_1)f_2 - q_1 f_0. \quad (7)$$

Il est alors facile d'établir, grâce à (1), l'expression de l'énergie de stabilisation W_s :

$$W_s = W_{\text{Ordre}} - W_{\text{Désordre}};$$

$$W_s = (2\pi V)^{-1} \sum_{\mathbf{h}} [(q_2 - q_1)f_2 - q_1 f_0]^2 / h^2 \cdot \exp(-\pi l^2 h^2) - [(q_2 - q_1)^2 n_2 + q_1^2 n_0] / (l\sqrt{\pi}). \quad (8)$$

Ici n_0 est le nombre des lacunes, n_2 celui des cations de valence q_2 dans la maille. Ces nombres ne sont pas indépendants et sont reliés par

$$n_0 q_1 = n_2 (q_2 - q_1). \quad (9)$$

La relation (8) exprime que dans un réseau lacunaire où les anions ont la charge q_1 , celle des cations étant q_1 et q_2 ($q_2 > q_1$), l'énergie de stabilisation est égale à

celle d'un réseau fictif F dans lequel les lacunes porteraient la charge négative $-q_1$ et les sites des cations q_2 porteraient la charge $(q_2 - q_1)$. Ce résultat peut être inféré par le raisonnement moins rigoureux, mais simple suivant (Bertaut, 1952b): Pour passer de l'état complètement désordonné où la charge moyenne de chaque site de cation est q_1 , à l'état ordonné, il faut porter de l'infini une charge $-q_1$ sur les sites des lacunes afin qu'ils deviennent lacunes et une charge positive $q_2 - q_1$ sur d'autres sites pour qu'ils deviennent porteurs de la charge q_2 . Le travail fourni dans ce transport est égal à l'énergie électrostatique du réseau fictif F .

La considération du réseau fictif F entraîne la conclusion immédiate que les lacunes (porteurs de la charge $-q_1$ dans F) doivent tendre à se placer aussi loin que possible les unes des autres et à s'entourer d'ions de valence maximum q_2 (porteurs de la charge $q_2 - q_1$ dans F) à la plus faible distance possible.

Dans le cas où seul l'ordre des lacunes est retenu, les charges q_1 et q_2 étant réparties au hasard, les sites des cations porteront une charge moyenne

$$\bar{q} = (n_1 q_1 + n_2 q_2) / (n_1 + n_2). \quad (10)$$

Par un raisonnement identique au précédent on trouve que l'énergie de stabilisation est donnée par une expression de la forme (1) avec

$$F(\mathbf{h}) = (\bar{q} - q_1)(f_1 + f_2) - q_1 f_0 = -\bar{q} f_0, \quad (11)$$

$$\sum_i q_i^2 = (\bar{q} - q_1)^2 (n_1 + n_2) + q_1^2 n_0 = n_0 \bar{q} q_1.$$

C. Application à la pyrrhotine

Nous avons évalué et consigné dans le Tableau 2 l'énergie de stabilisation des modèles suivants de Fe_7S_8 où, le sous-réseau des lacunes étant toujours ordonné, les cations de Fe^{+++} sont

- 1° réparties au hasard (formule (11)),
- 2° en positions ordonnées (Fig. 5(a)) dans les plans lacunaires,
- 3° en positions ordonnées (Fig. 5(b)) dans les plans pleins,
- 4° en positions ordonnées (Fig. 5(c)), moitié dans les plans pleins moitié dans les plans lacunaires.

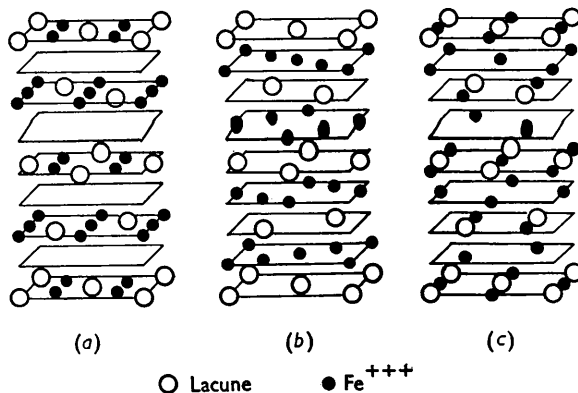


Fig. 5. Modèles ordonnés possibles de répartition des ions Fe^{+++} .

† Cela n'est évidemment vrai que lorsque les amplitudes des cations sont en phase.

Enfin

5° nous avons évalué l'énergie de stabilisation W_s dans l'hypothèse où les Fe^{+++} se trouvent en positions non ordonnées, mais inégalement répartis sur les deux sortes de plans de telle sorte que sur 8 sites cristallographiques par plan il y ait

$$xFe^{+++} + (8-x)Fe^{+++}$$

dans les plans 'pleins' et

$$(4-x)Fe^{+++} + (2+x)Fe^{++}$$

dans les plans 'lacunaires'.

On trouve alors l'expression numérique (12) (voir Tableau 2) dont la variation est tracée dans le gra-

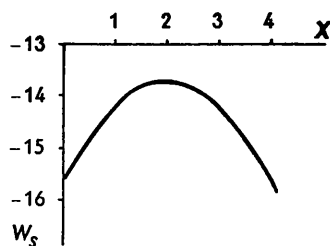


Fig. 6. Variation de l'énergie électrostatique d'un modèle à cations Fe^{+++} non ordonnés. W_s = énergie électrostatique en é.V. par molécule de Fe_7S_8 . x = nombre de cations Fe^{+++} dans les plans 'pleins' pour un nombre total de 8 sites cristallographiques considérés.

phique de la Fig. 6. L'expression (12) comprend d'ailleurs comme cas particulier le cas 1° avec $x = 16/7$.

Tableau 2. *Energie de stabilisation W_s de $Fe_7S_8 = LFe_2^{+++}Fe_5^{++}S_8^{--}$*

Modèle 1°	-13,7 é.V.	-318 Kcal.
Modèle 2°	-17,6	-407
Modèle 3°	-20,4	-472
Modèle 4°	-21,5	-495
Modèle 5°	$W_s = (-0,491x^2 + 1,953x - 15,62)$ é.V. (12)	

A part la possibilité 4°, réalisable seulement dans le groupe d'espace Cc , les autres possibilités sont réalisables dans le groupe $C2/c$.

Si l'on considère l'énergie électrostatique seule, le modèle le plus favorable est celui où les atomes de Fe^{+++} sont en positions *ordonnées* sur les deux sortes de plan (modèle 4°), tandis que le modèle le plus défavorable est celui où sur ces mêmes plans ils seraient en positions *désordonnées* (modèle 5° avec $x = 2$) où $W_s = -13,7$ é.V. ou -317 Kcal.

Compte tenu de ce que Fe^{+++} et Fe^{++} sont porteurs de $5\mu_B$ et $4\mu_B$ respectivement, le moment magnétique de deux 'molécules' de Fe_7S_8 serait dans l'hypothèse d'un ferrimagnétique parfait (voir annotation p. 557) égal à

$$\sigma = [5x + 4(8-x)] - [5(4-x) + 4(2+x)] = (4+2x) \text{ magnétons de Bohr, (13)}$$

les deux sous-réseaux à spins antiparallèles étant formés par les plans pleins et lacunaires respectivement.

La saturation maxima σ mesurée récemment par Pauthenet (1952) est, par gramme de substance égale à 17,6 u.e.m., soit, rapportée à deux molécules de Fe_7S_8 de masse molaire $M = 647,4$ g., égale à

$$\sigma = 17,5 \times 2 \times 647,4 / 5585 = 4,06 \text{ magnétons de Bohr.}$$

La comparaison avec (13) montre que la nature semble préférer l'arrangement $x = 0$, dans lequel les cations trivalents se trouvent uniquement dans les plans lacunaires. Cependant la très grande anisotropie magnétique (Pauthenet, 1952) empêche de considérer Fe_7S_8 comme un ferrimagnétique parfait. Il faut d'ailleurs observer qu'il n'est pas certain que le moment orbital de Fe^{++} soit totalement bloqué: Coeterier (1933) a montré que le rapport gyromagnétique de la pyrrhotine correspondait à $g = 0,63$ au lieu de $g = 2$ pour le spin. Si ce résultat est exact, le moment magnétique de Fe^{++} est très probablement très différent de $4\mu_B$. La question de la répartition des ions Fe^{+++} ne peut donc être considérée comme entièrement résolue.

Le point important à retenir de cette étude est le fait que l'énergie de stabilisation qui revient à l'ordre des lacunes seules est considérable. Elle est en effet pour N lacunes ($N =$ nombre d'Avogadro) d'environ 14 é.V. ou 320 Kcal., soit 500 à 1000 fois supérieure aux énergies mises en œuvre dans les transformations ordre-désordre habituelles.

Cela nous permet de conclure qu'en général il faut s'attendre à ce que toute substance ionique lacunaire soit ordonnée.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Néel avec qui j'ai discuté en détail les problèmes magnétiques et qui m'a suggéré l'étude du sujet passionnant des structures lacunaires.

Références

- BENOIT, R. (1952). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **234**, 2175.
 BERTAUT, F. (1952a). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **234**, 1295.
 BERTAUT, F. (1952b). *J. Phys. Radium*, **13**, 372.
 BERTAUT, F. (1952c). *J. Phys. Radium*, **13**, 499.
 BUERGER, J. M. (1947). *Amer. Min.* **32**, 411.
 BYSTRÖM, J. (1945). *Ark. Kemi, Min. Geol.* **19 B**, No. 8.
 COETERIER, F. (1933). *Helv. phys. Acta*, **6**, 483.
 EWALD, P. P. (1921). *Ann. Phys., Lpz.* **64**, 253.
 HÄGG, G. & SUCKSDORFF, I. (1933). *Z. phys. Chem. B*, **22**, 444.
 HARALDSEN, H. (1937). *Z. anorg. Chem.* **231**, 78.
 NÉEL, L. (1932). *Ann. Phys. Paris*, (10), **17**, 5.
 NÉEL, L. (1948). *Ann. Phys. Paris*, (12), **3**, 137.
 NÉEL, L. (1949). *Ann. Inst. Fourier*, **1**, 163.
 PAUTHENET, R. (1952). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **234**, 2261.
 VERWEY, E. J. W. (1939). *Nature, Lond.* **144**, 327.
 WEISS, P. (1905a). *J. Phys.* **4**, 469.
 WEISS, P. (1905b). *J. Phys.* **4**, 829.