

Contribution a l'Étude des Propriétés Magnétiques des Phases AVX_3 , ($A=Rb, Cs$; $X=Cl, Br, I$)

MICHEL NIEL, CHRISTIAN CROS, MICHEL POUCHARD,
ET JEAN-PIERRE CHAMINADE

*Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I 351,
cours de la Libération, 33405 Talence, France*

Received July 28, 1976

The magnetic properties of $RbVCl_3$, $CsVCl_3$, $CsVBr_3$, and $CsVI_3$ have been investigated in the temperature range 4.2–800°K. In agreement with the 2H structure of these phases, the obtained results have been interpreted on the basis of a monodimensional Heisenberg model. The values of the exchange integrals have been determined by means of Smith and Friedberg [*Phys. Rev.* **176**, 660 (1968)] calculations. They involve strong antiferromagnetic interactions, which decrease from the chloride to the iodide. The nature of the coupling between vanadium atoms is discussed.

Les phases ABX_3 ($A = K, Rb, Cs, Tl, NH_4$; $B =$ élément $3d$; $X = Cl, Br, I$), dont la structure est généralement isotype de celle de $CsNiCl_3$, constituent sur le plan magnétique des exemples particulièrement intéressants de matériaux à caractère monodimensionnel (1). Les interactions magnétiques sont en effet prépondérantes entre cations situés dans des chaînes qui se développent dans une seule direction de l'espace et qui sont séparées les unes des autres par de volumineux cations A^+ (Fig. 1). Les distances entre atomes B porteurs de moments sont alors nettement plus courtes au sein d'une même chaîne (3 Å environ) qu'entre chaînes adjacentes (7 Å environ).

Dans le cadre d'une étude générale des halogénures doubles de vanadium +II, nous avons publié dans deux précédents mémoires les résultats obtenus pour les chlorures doubles $AVCl_3$ ($A = Cs, Tl, NH_4$) (2, 3). Nous avons montré que la susceptibilité magnétique ne variait nullement selon une loi de type Curie-Weiss et que le comportement anormal de la susceptibilité à basse température pouvait être attribué soit à la présence d'impuretés paramagnétiques soit à une rupture aléatoire des chaînes créant ainsi des états fondamentaux paramagnétiques. Les interactions magnétiques entre atomes de vanadium situés le long de l'axe c ont un caractère antiferro-

magnétique fortement marqué, qui résulterait de couplages par recouvrement direct entre orbitales t_{2g} à demi remplies des ions V^{2+} et de couplages par superéchange à 90° par l'intermédiaire des orbitales $3s$ de l'halogène.

Le présent travail concerne l'étude comparative des phases $RbVCl_3$, $CsVCl_3$, $CsVBr_3$, et $CsVI_3$, notamment sur le plan des propriétés magnétiques.

Propriétés Magnétiques

La phase $CsVCl_3$ a été préparée pour la première fois par P. Ehrlich et H. J. Seifert lors de l'étude du système $CsCl-VCl_2$ (4).

J. E. Grey et P. W. Smith ont obtenu la phase $RbVCl_3$ soit par réaction en phase solide des deux chlorures, soit par déshydratation sous pression réduite de l'hydrate $RbVCl_3 \cdot 6H_2O$ (5).

Des travaux relatifs à la préparation de $CsVI_3$ ont été récemment effectués par Ting-I Li, G. D. Stucky et G. L. McPherson (6).

Selon ces derniers auteurs les trois phases sont caractérisées par une symétrie hexagonale et une structure isotype de celle de $CsNiCl_3$. Les données radiocristallographiques obtenues sont rassemblées au Tableau I. Aucune étude structurale approfondie sur monocristal n'a cependant été effectuée.

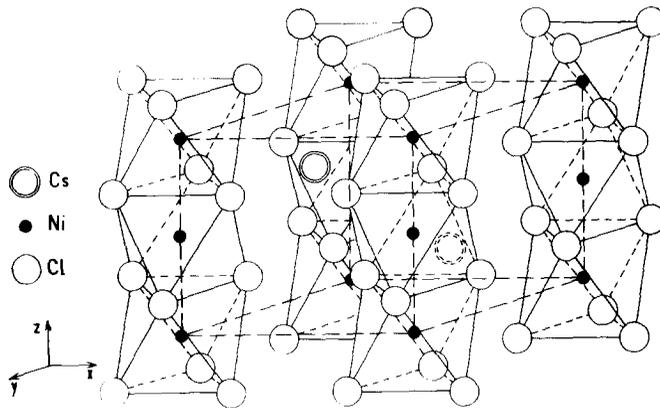
FIG. 1. Structure cristalline de CsNiCl_3 .

TABLEAU I

DONNÉES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES ANTÉRIEURES RELATIVES AUX PHASES RbVCl_3 , CsVCl_3 , ET CsVI_3

Phases	Paramètres cristallins		Masses spécifiques		Réf.
	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\rho_{\text{obs}}(\text{g/cm}^3)$	$\rho_{\text{calc}}(\text{g/cm}^3)$	
RbVCl_3	7.04	6.00		3.130 ^a	(5)
CsVCl_3	7.23	6.03	3.53	3.530 ^a	(4)
CsVI_3	8.21(2)	6.81(2)		4.718 ^a	(6)

^a Valeurs calculées pour $Z = 2$.

Une étude sommaire des propriétés magnétiques de CsVCl_3 a été effectuée par H. J. Seifert *et al.* d'une part et D. J. W. Ijdo d'autre part (7, 8). Ces auteurs ont montré que la courbe $\chi_M^{-1} = f(T)$ comportait un minimum étalé pour $T \approx 400^\circ\text{K}$ et ne variait que faiblement au-delà de cette température, la valeur du moment effectif défini par la relation $\mu_{\text{eff}} = 2.84 (\chi_M T \mu_B)^{1/2}$ étant toujours sensiblement inférieure à celle calculée dans l'hypothèse de la seule contribution de spin. Des résultats analogues ont été obtenus pour RbVCl_3 .

Préparation et Cristallogenèse des Phases AVX_3

Les phases AVX_3 ont été préparées en tubes scellés de quartz à partir d'un mélange en proportions stoechiométriques de dihalogénure de vanadium VX_2 et de l'halogénure alcalin correspondant. Une température de réaction de 700°C maintenue pendant deux

jours environ a permis d'obtenir une poudre microcristalline de couleur verte dans le cas des chlorures, marron dans celui du bromure et rouge pour l'iodure. Ces phases étant toutes particulièrement hygroscopiques, surtout sous forme pulvérulente, la totalité des manipulations a été effectuée en boîte à gants en atmosphère desséchée.

L'obligation d'effectuer des mesures physiques sur des produits dont le degré de pureté était particulièrement élevé nous a amenés à élaborer des monocristaux. Ceux-ci ont été préparés par la méthode de Bridgman en ampoule de quartz. Les échantillons monocristallins ont la forme de barreaux de 5 mm de diamètre et de 10 mm de long; ils se laissent aisément cliver selon l'axe Oz. La température de la zone chaude était respectivement de 1100 , 1000 , et 900°C pour les chlorures, le bromure et l'iodure, et la vitesse de descente du creuset de 0.5 mm/h dans un gradient de 25°C/cm environ.

Par sublimation dans un gradient de température approprié ($10^\circ\text{C}/\text{cm}$) nous avons obtenu d'autres cristaux parfaitement transparents, notamment des chlorures RbVCl_3 et CsVCl_3 , en forme d'aiguille de 10 mm de longueur, mais ne comportant qu'une section de 1 à 2 mm^2 .

Etude Radiocristallographique des Phases AVX_3

Toutes les raies observées des spectres de poudre des phases AVX_3 ont été indexées dans le système hexagonal (Tableau II). Les masses spécifiques expérimentales impliquent la présence de 2 motifs par maille élémentaire.

Une étude cristallographique précédemment effectuée au laboratoire sur un monocristal de CsVCl_3 a permis de montrer que la structure de cette phase était bien isotype de celle de CsNiCl_3 (groupe spatial: $P6_3/mmc$) (3). A la lumière de ces résultats on peut raisonnablement envisager une pareille isotypie pour les autres phases AVX_3 considérées.

Etude Magnétique des Phases AVX_3

Résultats Expérimentaux

L'étude magnétique des phases AVX_3 a été effectuée entre $4,2^\circ\text{K}$ et 800°K . Deux types d'équipement ont été utilisés: une microbalance de Faraday et un magnétomètre à échantillon vibrant.

Après soustraction de la contribution diamagnétique des ions, les valeurs mesurées de la susceptibilité magnétique ont été corrigées d'un certain nombre de facteurs qui

tiennent compte du paramagnétisme de Van Vleck et du couplage spin-orbite (9). En plus de ces deux termes nous avons fait intervenir le caractère partiellement covalent de la liaison V-X (autrement dit un certain transfert des électrons des orbitales cationiques vers les orbitales des ligandes, introduisant ainsi un facteur de liaison k_l qui est égal à 1 si la liaison est purement ionique et qui tend vers 0.5 si elle est essentiellement covalente (9).

Dans ces conditions la susceptibilité mesurée $\chi_M^{\text{mes.}}$ se réduit à la seule contribution de spin:

$$\chi_M^s = \frac{\chi_M^{\text{mes.}} - 8k_l^2 N\mu_B^2/\Delta}{1 - 8k_l^2 \lambda_0/\Delta}$$

Dans cette expression N est le nombre d'Avogadro, μ_B le magnéton de Bohr, Δ l'éclatement dû au champ de ligandes. Les valeurs de Δ relatives aux phases RbVCl_3 , CsVCl_3 , CsVBr_3 , et CsVI_3 mesurées à partir de spectres optiques sont respectivement de 10 290, 10 260, 9060, et 7850 cm^{-1} (10). Le coefficient λ_0 est le paramètre de couplage spin-orbite, il est égal à 57 cm^{-1} pour l'ion libre V^{2+} (9). Les valeurs du facteur de liaison k_l relatives à chacune des phases AVX_3 peuvent être calculées de façon approximative à partir de mesures du facteur de Landé par R.P.E. (11). Pour un ion magnétique d^3 soumis à un champ de ligandes octaédrique dont le terme fondamental est $^4A_{2g}$, le facteur de Landé g est en effet lié au facteur de liaison k_l par la relation:

$$g = 2.00(1 - 4k_l^2 \lambda_0/\Delta)$$

TABLEAU II

PARAMÈTRES CRISTALLINS ET MASSES SPÉCIFIQUES DES PHASES RbVCl_3 , CsVCl_3 , CsVBr_3 , et CsVI_3 . LES VALEURS EN ITALIQUES ONT ÉTÉ OBTENUES A PARTIR DE MONOCRISTAUX

Phases	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	$\rho_{\text{obs}}(\text{g}/\text{cm}^3)$	$\rho_{\text{calc}}^a(\text{g}/\text{cm}^3)$
RbVCl_3	7.04	6.00	0.852	3.07 ± 0.10	3.130
CsVCl_3	7.23	6.03	0.834	3.51 ± 0.10	3.530
	7.228	6.030	0.834		3.534
CsVBr_3	7.56	6.32	0.836	4.40 ± 0.10	4.499
CsVI_3	8.10	6.77	0.836	4.83 ± 0.10	4.876

^a Valeurs calculées pour $Z = 2$.

Nous avons reporté au tableau III les diverses valeurs de g , Δ et k_1 . Nous avons également mentionné les valeurs des distances interatomiques déterminées à partir des paramètres des mailles élémentaires des phases AVX_3 pour une valeur du paramètre positionnel de l'halogène u égale à celle précédemment déterminée sur monocristal pour $CsVCl_3$ ($u = 0.157$ (3)). Nous avons donné enfin les valeurs de la somme des rayons ioniques $r_{V^{2+}} + r_{X^-}$ (nous avons attribué à $r_{V^{2+}}$ la valeur 0.74 \AA et utilisé pour r_{X^-} les données des tables d'Ahrens) (12, 13).

Nous avons reporté à la Fig. 2 les courbes $\chi_M^S = f(T)$ relatives à des échantillons des phases $RbVCl_3$, $CsVCl_3$, $CsVBr_3$, et $CsVI_3$.

TABLEAU III

DONNÉES EXPÉRIMENTALES RELATIVES A LA COVALENCE DE LA LIAISON V-X

	RbVCl ₃	CsVCl ₃	CsVBr ₃	CsVI ₃
g^a	1.98	1.98	2.00	2.06
$\Delta(\text{cm}^{-1})$	10.290	10.260	9.060	7.850
k_1	0.67	0.67	"0"	"0"
$V-X(\text{Å})$	2.433	2.478	2.594	2.779
$r_{V^{2+}} + r_{X^-}(\text{Å})$	2.55	2.55	2.70	2.94
$r_{V^{2+}} + r_{X^-}/V-X$	1.048	1.029	1.041	1.058

^a Nous remercions vivement MM. Flandrois et Amiell pour leur précieux concours dans la réalisation de cette mesure.

Un premier examen montre que la susceptibilité ne varie nullement selon une loi de type Curie-Weiss, du moins dans le domaine de température exploré. Les courbes $\chi_M^S = f(T)$ présentent toutes un large maximum qui se déplace vers les basses températures et qui est de plus en plus marqué lorsqu'on passe des chlorures, au bromure et à l'iode. Ce maximum semble être lié selon certains auteurs antérieurs à la présence d'un ordre à courte distance (1).

Le comportement de χ_M^S à basse température ($T < 50^\circ\text{K}$) diffère selon les phases étudiées. Lors d'une étude antérieure des propriétés magnétiques de divers échantillons de $CsVI_3$ nous avons attribué le comportement anormal à basse température de χ_M^S à la présence d'impuretés paramagnétiques extrinsèques ou bien à l'existence d'états fondamentaux paramagnétiques dus à des défauts d'empilement. Bien que les échantillons étudiés ici soient tous des cristaux particulièrement purs, il n'est malheureusement pas possible, dans l'état actuel de nos résultats expérimentaux, de trancher de façon définitive entre les deux hypothèses avancées.

Interprétation des Résultats Obtenus

Pour déterminer les valeurs de l'intégrale d'échange J/k pour les couplages $V-V$ intra-

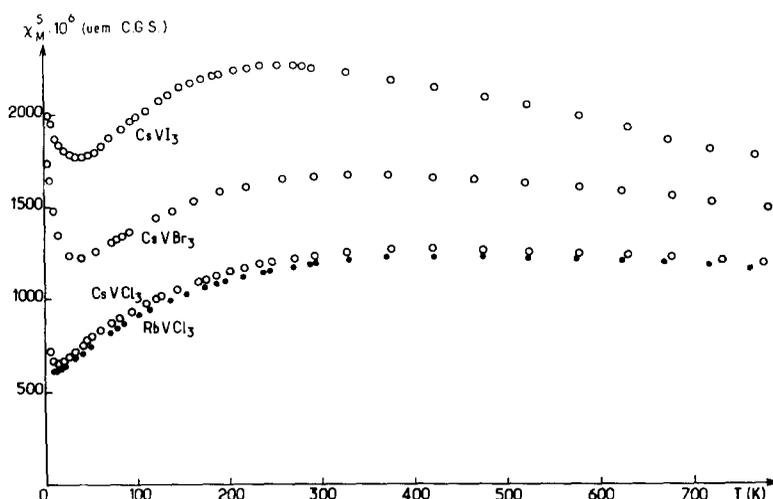


FIG. 2. Variation thermique de la susceptibilité magnétique χ_M^S des phases $RbVCl_3$, $CsVCl_3$, $CsVBr_3$, et $CsVI_3$.

chaînes nous avons utilisé les calculs théoriques de Smith et Friedberg effectués dans l'hypothèse d'interactions isotropes de Heisenberg (14). Ces auteurs ont utilisé le modèle de Fisher qui avait donné une expression de la susceptibilité en fonction de la température dans l'approximation $S \rightarrow \infty$, après avoir tenu compte des valeurs finies du nombre quantique de spin (15). L'expression de la susceptibilité molaire en fonction de la température s'écrit selon Smith et Friedberg:

$$\chi_M = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3kT} \frac{1+u}{1-u}$$

où $u = \coth [2JS(S+1)/kT] - kT/2JS(S+1)$.

Par ailleurs Chi-Yuan Weng a proposé un schéma d'interpolation pour les courbes:

$$12\chi_M |J| / N g^2 \mu_B^2 = f[kT/|J|S(S+1)]$$

lorsque S est égal à $3/2$, 2 et $5/2$ (16).

Nous avons montré dans un précédent travail que les courbes $\chi_M = f(T)$ relatives à ces deux modèles différaient sensiblement l'une de l'autre pour une même valeur de l'intégrale d'échange J/k , notamment en ce qui concerne la température du maximum de la susceptibilité (3).

D'une manière générale il semblerait que les valeurs de χ_M calculées à partir du modèle de Smith et Friedberg se rapprochent davantage de nos valeurs expérimentales, en particulier pour ce qui est de la température pour laquelle la susceptibilité est maximale. Nous

retiendrons donc pour déterminer l'intégrale d'échange le modèle décrit par Smith et Friedberg.

Pour les trichlorures $RbVCl_3$ et $CsVCl_3$ nous avons affiné les valeurs de J/k de manière à faire coïncider dans un intervalle de température aussi large que possibles les valeurs expérimentales et théoriques de la susceptibilité (Figs. 3 et 4). Les valeurs ainsi déterminées ($J/k = -123$ et $-115^\circ K$ respectivement pour $RbVCl_3$ et $CsVCl_3$) montrent bien que l'intégrale d'échange J/k varie en fonction de la distance séparant les ions magnétiques, celles-ci sont en effet plus courtes pour le composé du rubidium que pour celui du césium.

En revanche la détermination des valeurs de J/k pour le bromure et l'iodure présente certaines difficultés. Les figures 5 et 6 montrent en effet que pour des températures comprises entre 200 et $750^\circ K$, l'intégrale d'échange J/k varie respectivement de -91 à $-80^\circ K$ et de -67 à $-54^\circ K$ pour $CsVBr_3$ et $CsVI_3$.

L'accroissement des paramètres cristallins avec la température pouvait expliquer la diminution progressive des valeurs de J/k au fur et à mesure que la température augmente. Une étude dilatométrique a donc été effectuée dans le cas des phases $CsVCl_3$ et $CsVI_3$ pour des températures variant de 77 à $300^\circ K$. Mais dans les deux cas la variation thermique des paramètres est sensiblement isotrope: la pente des courbes $a = f(T)$ ou $c = f(T)$ est égale à $2.1 \cdot 10^{-4}$ et à $2.3 \cdot 10^{-4}$ pour $CsVCl_3$ et $CsVI_3$ respectivement.

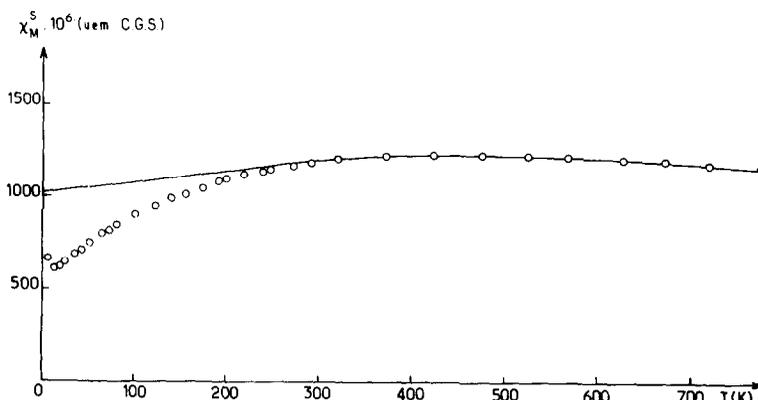


Fig. 3. Comparaison entre les valeurs expérimentales de la susceptibilité magnétique χ_M^S de $RbVCl_3$ et les valeurs théoriques déterminées à partir des modèles de Smith et Friedberg (—, $J/K = -123^\circ K$).

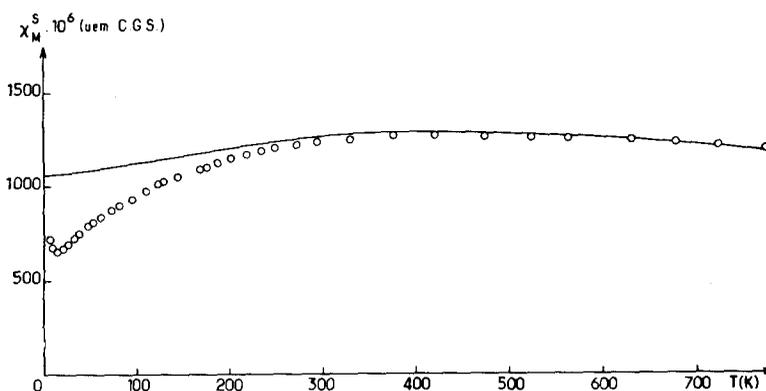


FIG. 4. Comparaison entre les valeurs expérimentales de la susceptibilité magnétique χ_M^S de CsVCl_3 et les valeurs théoriques déterminées à partir des modèles de Smith et Friedberg (—, $J/k = -115^\circ K$).

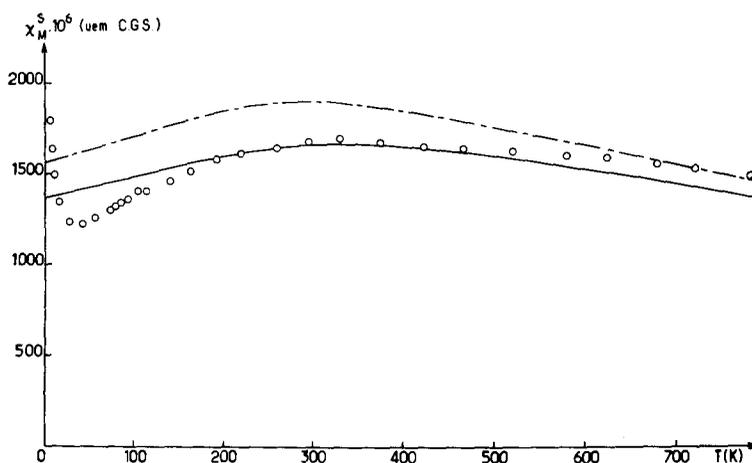


FIG. 5. Comparaison entre les valeurs expérimentales de la susceptibilité magnétique χ_M^S de CsVBr_3 et les valeurs théoriques déterminées à partir des modèles de Smith et Friedberg (—, $J/k = -91^\circ K$; - - -, $J/k = -80^\circ K$).

En exprimant par exemple que le paramètre c varie en fonction de la température selon la relation linéaire :

$$c = c_0(1 + \alpha_c T)$$

on en déduit en revanche que α_c va en diminuant très légèrement lorsqu'on passe du chlore à l'iode (3.5 et $3.4 \cdot 10^{-5}$ respectivement). La variation thermique de l'intégrale d'échange J qui, comme nous le verrons ultérieurement, est en fait la somme d'une composante négative J_1 et d'une composante positive J_2 rendant respectivement compte de

couplages antiferromagnétiques et ferromagnétiques entre atomes de vanadium voisins, s'exprime selon certains auteurs selon une loi empirique de la forme (17) :

$$\Delta J/|J| = -A \Delta c/c,$$

A est égal à 10 environ, pour certains oxydes des éléments de transition.

Compte tenu de nos résultats expérimentaux il semblerait donc que le passage du chlore à l'iode doit entraîner une augmentation sensible du coefficient A . La relation précédente suppose toutefois que les variations thermiques ΔJ_1 et ΔJ_2 des composantes de J

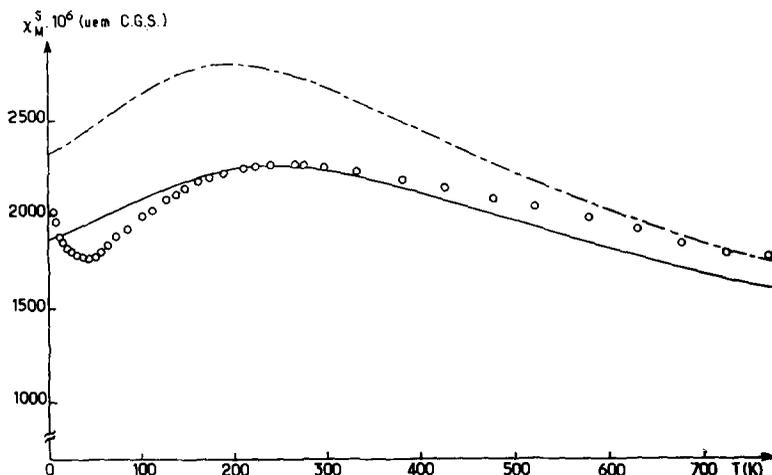


FIG. 6. Comparaison entre les valeurs expérimentales de la susceptibilité magnétique χ_M^S de $CsVI_3$ et les valeurs théoriques déterminées à partir des modèles de Smith et Friedberg (—, $J/k = -67^\circ K$; - - -, $J/k = -54^\circ K$).

sont égales pour une même phase $CsVX_3$, ce qu'on ne peut malheureusement pas confirmer dans l'état actuel de nos travaux.

Les valeurs élevées et négatives obtenues pour l'intégrale d'échange J/k montrent que les couplages V-V au sein des chaînes $[VX_6]^{4-}$ ont un caractère antiferromagnétique très marqué. Ce résultat est en accord avec ceux que nous avons précédemment obtenus sur la base d'un modèle de Chi-Yuan-Weng pour les phases NH_4VCl_3 et $TiVCl_3$ ($J/k = -106^\circ K$ et $J/k = -110^\circ K$ respectivement) (2), mais il diffère très sensiblement de ceux signalés pour d'autres phases $CsBX_3$ ($B = Cr, Fe, Co, Ni, Cu$; $X = Cl, Br, I$), pour lesquelles les valeurs de l'intégrale d'échange sont nettement plus faibles (18). Dans une précédente étude effectuée sur les dihalogénures VX_2 ($X = Cl, Br, I$) dans lesquels les atomes de vanadium sont au centre d'octaèdres liés par six de leurs arêtes, nous avons montré qu'il pouvait exister divers types de couplages magnétiques entre atomes de vanadium proches voisins (19). Les mêmes couplages vont donc intervenir dans les phases AVX_3 mais ils seront beaucoup plus importants, les octaèdres comportant des faces communes au lieu d'arêtes communes, puisque les trois orbitales t_{2g} sont alors simultanément impliquées dans les couplages.

On peut ainsi avoir des couplages antiferromagnétiques par recouvrement direct

des trois orbitales t_{2g} , par superéchange à 90° (corrélation) $e_g - s - e_g$ ou par superéchange à 90° (délocalisation) $t_{2g} - t_{2g} - t_{2g}$, ces derniers faisant intervenir les orbitales vides t_{2g} de l'halogène.

D'autres couplages par superéchange, essentiellement ferromagnétiques peuvent également intervenir. Ce sera le cas des couplages par délocalisation ou par corrélation $t_{2g} - p - e_g$ ou bien encore des couplages par double corrélation $e_g - p_\sigma - p_{\sigma'} - e_g$ et $t_{2g} - p_\pi - p_{\pi'} - t_{2g}$ par l'intermédiaire des orbitales orthogonales $p_\sigma, p_{\sigma'}$, ou $p_\pi, p_{\pi'}$. Ces couplages par double corrélation sont en principe plus faibles que ceux dus à une simple corrélation.

Selon J. B. Goodenough la résultante globale de ces divers couplages devrait, dans le cas des chlorures, être de type ferromagnétique (20). Cependant l'étude récente effectuée sur les dihalogénures VX_2 ($X = Cl, Br, I$) a montré que les interactions V-V intraplanaires étaient toutes antiferromagnétiques (19). Dans ces conditions il n'est pas surprenant que le recouvrement—direct ou par superéchange—de trois orbitales t_{2g} conduise dans le cas des phases AVX_3 à des valeurs de J/k sensiblement triples de celles obtenues avec les dihalogénures VX_2 . Un accroissement notable de la covalence de la liaison V-X lorsqu'on passe de VX_2 à un halogénure double AVX_3 correspondant est susceptible de renforcer encore cet effet (Tableau IV).

TABLEAU IV

 d_{V-X} (Å) POUR QUELQUES HALOGÉNURES DE VANADIUM

X	Cl	Br	I
VX_2	2.54	2.67	2.87
$CsVX_3$	2.48	2.59	2.78

TABLEAU V

VALEURS DE J/k (°K) POUR QUELQUES HALOGÉNURES DE VANADIUM

X	Cl	Br	I
VX_2	-23	-16	-6
$CsVX_3$	-115	-(80...91)	-(54...67)

Comme pour les halogénures on observe en outre lorsqu'on passe du chlore à l'iode une diminution en valeur absolue de l'intégrale d'échange. Celle-ci peut impliquer un renforcement des interactions ferromagnétiques qui coïnciderait avec l'accroissement du caractère covalent de la liaison métal-halogène (Tableau V). Dans la mesure où l'extension des orbitales p de l'halogène devient plus importante que celle des orbitales s lorsqu'on passe du chlore à l'iode, le couplage ferromagnétiques $t_{2g} - p - e_g$ serait particulièrement exalté dans une telle hypothèse. Mais ce résultat peut aussi s'expliquer par une diminution très rapide des couplages anti-ferromagnétiques par recouvrement direct $t_{2g} - t_{2g}$, les distances vanadium-vanadium augmentant selon la séquence $RbVCl_3 - CsVCl_3 - CsVBr_3 - CsVI_3$.

Remerciements

Nous tenons à remercier vivement M. G. le Flem pour de multiples et fructueuses discussions, ainsi que M. C. Bonnamy pour sa participation active à la synthèse de ces composés.

Bibliographie

1. L. J. DE JONGH ET A. R. MIEDEMA, *Adv. Physics* **23**(1), (1974).
2. M. NIEL, C. CROS, G. LE FLEM, ET M. POUCHARD, *C.R. Acad. Sci.*, **180**(c), 1093 (1975).
3. M. NIEL, C. CROS, M. VLASSE, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* **11**(7), (1976).
4. P. EHRLICH ET H. J. SEIFERT, *Z. anorg. allg. Chem.* **302**, 284 (1969).
5. I. E. GREY ET P. W. SMITH, *Chem. Comm.* 1525 (1968).
6. TING-I LI, G. D. STUCKY, ET G. L. MCPHERSON, *Acta Cryst.* **B**(29), 1330 (1973).
7. H. J. SEIFERT, H. FINK, ET E. JUST, *Naturweiss* **6**, 297 (1968).
8. D. J. W. IJDO, thèse de Doctorat Uni. Leiden (1960).
9. B. N. FIGGIS, "Introduction to Ligand Fields," Intersciences New York (1961).
10. C. FOUASSIER, M. NIEL, J. DEROUET, C. CROS, ET M. POUCHARD *Inorg. Chem.*, à paraître.
11. S. FLANDROIS ET J. AMIELL, communication privée.
12. R. FEURER, thèse de docteur-ingénieur, Univ. de Bordeaux I, (1974).
13. L. H. AHRENS, *Geochim. and Cosmochim. Acta* **2**, 155 (1952).
14. T. SMITH ET S. A. FRIEDBERG, *Phys. Rev.* **176**, 660 (1968).
15. M. E. FISHER, *Amer. J. Phys.* **32**, 343 (1964).
16. CHI-YUAN WENG, Ph.D. thesis, Carnegie Mellon University, U.S.A. (1968).
17. D. BLOCH, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 881 (1966).
18. J. F. ACKERMAN, G. M. COLE, ET S. L. HOLT, *Inorg. Chem. Acta* **8**(3) 329 (1974).
19. M. NIEL, C. CROS, G. LE FLEM, ET M. POUCHARD, *Z. anorg. allg. Chem.*, en cours de parution.
20. J. B. GOODENOUGH, "Magnetism and the Chemical Bond," Interscience New York (1963).