

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 15 (1942)
Heft: V

Artikel: La transformation de NH_4Cl observée par la diffraction des rayons X
Autor: Dinichert, Paul
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-111315>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 17.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

La transformation du NH_4Cl observée par la diffraction des rayons X

par Paul Dinichert.

(6. VI. 1942.)

A. Introduction.

Résumé. La transformation du NH_4Cl à basse température est observée sur un cristal unique par la réflexion des rayons X sur le plan (024). On constate une coexistence de deux modifications sur un intervalle d'environ 3° . La proportion de ces deux formes cristallines et la variation de leur constante réticulaire (qui n'est pas la même en abaissant et en élevant la température) est déterminée par des mesures de l'intensité et du déplacement des raies provenant de chacun des deux réseaux. La transformation est irréversible. En outre, une observation de la structure de la surface du cristal, à la transformation, permet de tirer des conclusions sur la façon dont celle-ci s'effectue.

De nombreuses recherches¹⁾, qui ont porté sur la chaleur spécifique, la dilatation, la densité, la constante diélectrique, les propriétés optiques et élastiques, et faites par des procédés divers, ont démontré que les cristaux de NH_4Cl , de symétrie cubique, subissent, à environ -30° , une transformation. La plupart de ces mesures étant macroscopiques et effectuées sur des poudres cristallines, il nous a semblé intéressant d'étudier, sur un cristal unique, ce qui se passait au point de vue microscopique.

¹⁾ KLINKHARDT, Ann. Phys. (4) **84**, 167, 1927. — SIMON, Ann. Phys. **68**, 241, 1922. — SIMON, SIMSON, RUHEMANN, Z. phys. Chem. **129**, 339, 1927. — WEIGLE, HUBER, C. R. Soc. phys. et hist. nat. Genève **51**, 150, 1934. — KETELAAR, Nature **134**, 250, 1934. — SIMON et BERGMANN, Z. phys. Chem. (B) **8**, 255, 1930. — SMITS, GILLAVRY, Z. phys. Chem. (A) **166**, 97, 1933. — SHULVAS-SOROKOMA, ZEVDOKIMOV, Techn. Phys. U.R.S.S. **5**, 473, 1938. — POHLMANN, Z. Phys. **79**, 394, 1932. — MENZIES, MILLS, Proc. R. Soc. (A), **148**, 407, 1935. — WILBERG, Z. phys. **64**, 304, 1930. — BRIDGMAN, Phys. Rev. **38**, 182, 1931. — LAWSON, Phys. Rev. **57**, 417, 1940.

B. Le dispositif expérimental.

Le dispositif expérimental était composé de 3 parties:

1° Le spectrographe à rayons X, dont le cristal était placé dans un bain maintenu à température constante à $0,02^\circ$ près.

2° Le contrôle de cette température.

3° Le dispositif permettant de mesurer la température exacte du cristal.

1. Le spectrographe.

a) Le cristal.

Nous avons choisi le plan (024) du cristal, qui réfléchissait les raies K_α du cuivre avec une intensité suffisante sous un angle de Bragg de 63° . Ce grand angle de diffraction nous donnait une dispersion telle que la mesure de la constante réticulaire pouvait être faite avec une grande précision.

Le cristal formant à peu près un cube de 1 cm. de côté avait été obtenu par un refroidissement lent d'une solution saturée contenant de l'urée. Nous le coupons pour obtenir que sa surface supérieure fût parallèle au plan (024). Il était ensuite collé sur un bloc métallique, qui permettait un échange rapide de la température entre lui et le bain, et dans lequel était placé le thermocouple servant à la mesure de la température. Les cristaux, finalement utilisés dans l'appareil, avaient un volume de 0,2 à 0,3 cm^3 .

b) Le spectrographe proprement dit.

On voit la disposition de cet appareil sur la fig. 1. Il était formé de deux tubes disposés en forme de V, l'un se terminant par une fente réglable, qui venait se placer à proximité du tube à rayons X, l'autre par un support pour la cassette contenant les films et soudés à un tube vertical dans lequel pouvait se mouvoir un bloc cylindrique de cuivre destiné à servir de support au cristal. La possibilité d'une translation de la surface du cristal sur la bissectrice de l'angle moyen entre le faisceau incident et le rayon réfléchi permettait de réaliser, de façon très précise, la condition de Bragg, après qu'on eût procédé à un premier réglage grossier par un déplacement de la fente de l'appareil par rapport au tube à rayons X. Ces mouvements verticaux étaient commandés par un écrou s'appuyant sur un support solidaire des tubes et entraînant le pas de vis terminant la tige de suspension du bloc de cuivre.

Pour des raisons que nous expliquerons plus tard, en relatant les expériences, nous dûmes, pour certaines mesures, faire osciller le cristal. A cet effet, il fut placé sur une petite bascule fixée au bloc de cuivre et pivotant autour d'un axe passant par sa surface. Nous réalisions ainsi, en ayant encore soin de mettre la fente et le film à égale distance du cristal, la condition de foca-

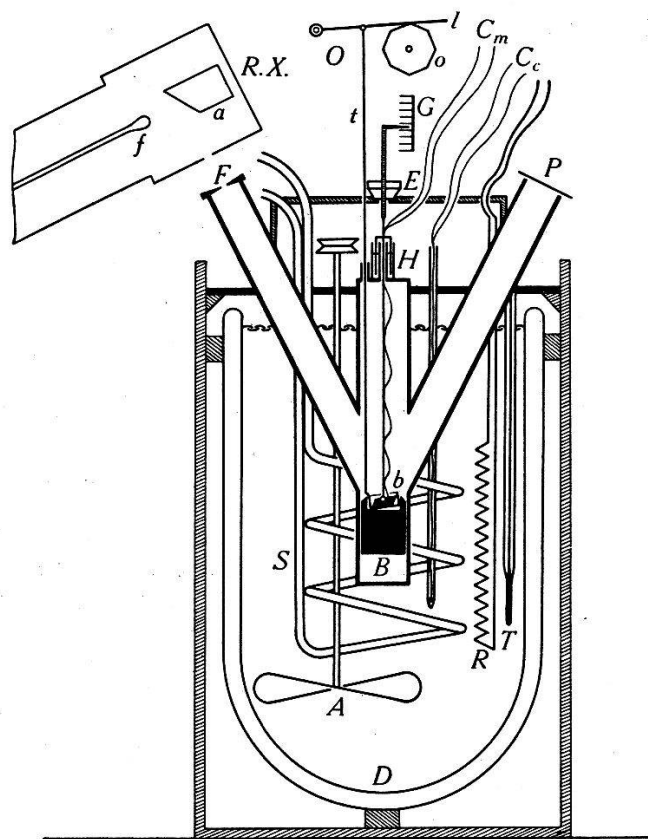


Fig. 1.

Le spectrographe.

D = Dewar contenant le bain d'alcool de refroidissement; *A* = Agitateur actionné par un moteur électrique; *S* = Spires de refroidissement; *T* = Thermomètre de contrôle; *R* = Corps de chauffe; *F* = Fente réglable; *P* = Film; *H* = Fermeture mobile à bain d'huile; *B* = Bloc de cuivre servant de support au cristal; *E* = Ecou commandant les déplacements verticaux du bloc de cuivre; *G* = Graduation; *O* = Dispositif d'oscillation du cristal (le levier *l* de longueur réglable, actionné par l'octogone *o*, fait osciller, par l'intermédiaire de la tige *t*, la bascule *b* contenant le cristal); *C_m* = Thermocouple de mesure protégé et isolé par une gaine de matière isolante; *C_c* = Thermocouple de contrôle placé dans un tube de verre; *R. X.* = Tube à rayons X (avec le filament *f* et l'anticathode de Cu *a*).

lisation pour les rayons réfléchis par un cristal tournant. Une tige très mince, pour éviter un apport de chaleur de l'extérieur, fixée à la bascule, était actionnée par un mouvement d'horlogerie par l'intermédiaire d'un octogone faisant fonction de cames et d'un levier permettant d'en régler la course de telle façon que la

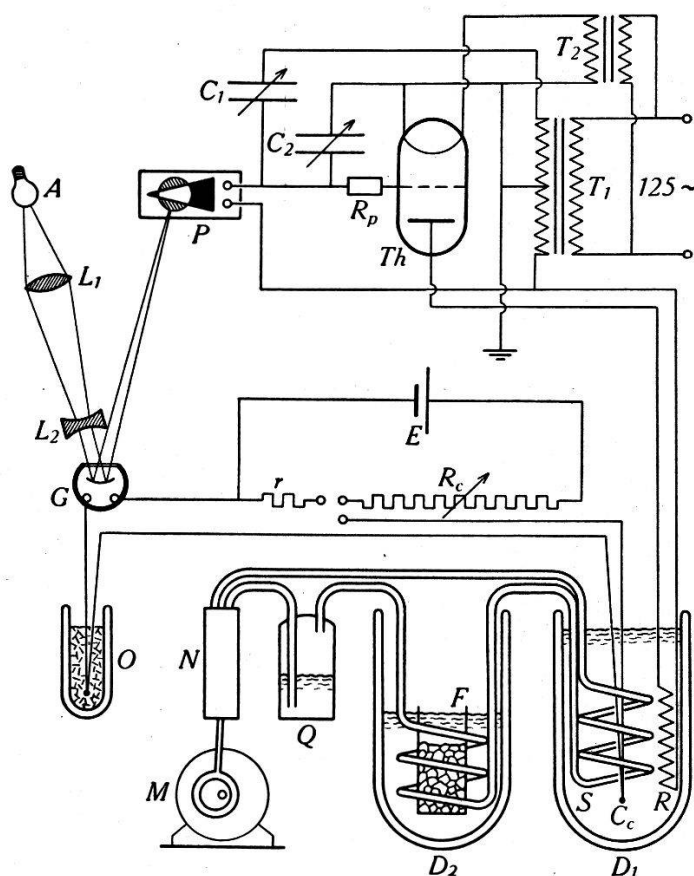


Fig. 2.

Schéma du dispositif de contrôle de la température.

A = Ampoule él. (110 bougies); L_1 = Lentille convergente; L_2 = Lentille divergente; G = Galvanomètre à miroir (résistance 450 ohms, sensibilité $0,7 \cdot 10^{-9}$ amp/mm); P = Cellule photoélectrique (Photopress P. 210/MG); Th = Thyatron (Westinghouse KU—627); R_p = Résistance de protection (0,06 megohms); C_1 = Condensateur variable pour l'adaptation de la résistance capacitive à la résistance ohmique de la cellule ($500 \mu\mu\text{F}$); C_2 = Condensateur variable réglant la tension entre le filament et la grille ($500 \mu\mu\text{F}$); T_1 = Transformateur fournissant la tension plaque ($-100, +100$ volts); T_2 = Transformateur pour le chauffage du filament (2,5 volts); E = Accumulateur (2 volts) du circuit de compensation de la force électromotrice du thermocouple; r = Résistance fixe (9,08 ohms); R_c = Boîtes de résistance (résist. de compensation); 0 = Point fixe 0° (Dewar contenant de la glace pilée); D_1 = Dewar contenant le bain de refroidissement du spectrographe; C_c = Soudure du thermocouple de contrôle; S = Spires de refroidissement; R = Corps de chauffe alimenté par le thyatron; D_2 = Dewar contenant le bain de refroidissement du liquide réfrigérant; F = Récipient en treillis métallique contenant la neige carbonique; Q = Bouteille permettant de contrôler le débit de la pompe; N = Pompe à débit réglable; M = Moteur actionnant la pompe.

surface du cristal fût constamment balayée par des rayons aptes à être réfléchis.

Le cristal étant soluble dans l'eau, il fallait éviter une altération de sa surface par de l'eau condensée pendant le refroidissement. Tout l'appareil était donc hermétiquement clos, soit par des fenêtres de cellophane à l'extrémité des tubes inclinés, soit — ainsi que cela ressort de la fig. 1 — par un tuyau souple de caoutchouc et par un petit système de gazomètre à bain d'huile qui assuraient leur mobilité aux deux tiges devant sortir par le couvercle du tube vertical.

2. *Le contrôle automatique de la température.*

Afin d'être maintenu à basse température, le spectrographe était placé dans un vase Dewar rempli d'alcool amené à peu près à la température voulue par un liquide réfrigérant, maintenu en circulation par une pompe à débit réglable et refroidi dans un autre Dewar contenant un mélange d'alcool et de neige carbonique (fig. 2). En réalité, ce refroidissement était irrégulier, de sorte que, pour obtenir une température constante, nous nous arrangeons pour qu'il fût constamment un peu trop grand et nous le compensions alors par un courant de chauffage variable, commandé par un circuit-relai. Le système électro-optique utilisé était basé sur l'emploi d'un thyatron, contrôlé par le déphasage du potentiel de la plaque et de la grille, ce déphasage étant donné par le courant photo-électrique de la cellule (fig. 2).

Le corps de chauffe pouvait produire un échauffement de l'appareil d'environ $0,01^{\circ}$ en 3 secondes.

3. *La mesure de la température du cristal.*

La mesure de la température se faisait au moyen d'un thermocouple Cu-Constantan, dont la force électromotrice était compensée par celle d'un accumulateur, étalonnée chaque fois avec un élément Weston et réduite à la valeur voulue par un potentiomètre composé d'une petite résistance fixe et de boîtes à résistances. Une des soudures était maintenue à 0° , tandis que l'autre était placée directement sous le cristal. Dans le circuit du couple, toutes les précautions avaient été prises pour éviter des effets Peltier. Le schéma en est reproduit dans la fig. 3.

Nous nous sommes servis des deux points fixes de la glace et du mercure pour déterminer la force électromotrice du thermocouple, et nous avons, à l'aide de ces valeurs, corrigé celles données dans les tables internationales.

Comme nous n'avons pas pris de précautions spéciales, la valeur absolue de la température pouvait être entachée d'une erreur assez considérable, de sorte que, par la suite, nous avons ajusté nos températures de transformation à celles déterminées très exactement par d'autres auteurs.

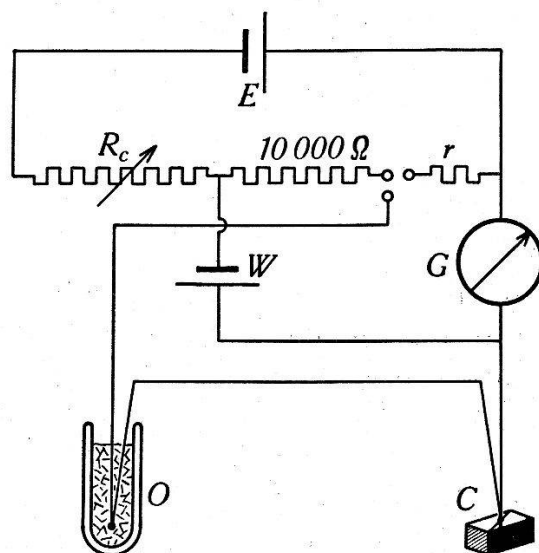


Fig. 3.

Circuit de mesure de la température.

E = Accumulateur (2 volts) du circuit de compensation de la force thermo-électrique du thermocouple; r = Résistance fixe (9,14 ohms); R_c = Boîtes de résistance (résist. de compensation); W = Élément Weston; G = Galvanomètre à miroir (résistance 40 ohms, sensibilité $0,5 \cdot 10^{-8}$ amp/mm); O = Point fixe 0° (Dewar contenant de la glace pilée); C = Cristal.

Par contre, les valeurs que nous obtenions pour de petits intervalles de température, étaient, elles, connues avec une très grande précision. Nous avons estimé que les erreurs expérimentales faites, provenant des résistances de compensation, des variations de la force électromotrice de l'accumulateur et des déficiences du réglage de la température, étaient de l'ordre de grandeur de $0,02^\circ$.

C. Les mesures.

1. Le mesurage des films.

Pour mesurer avec précision la position des raies K_{α_1} et K_{α_2} sur les films, position qui déterminait les dimensions de la maille cristalline, nous avons marqué des repères sur les films, par rapport auxquels on pouvait déterminer le déplacement des raies en fonction de la température, et cela de façon indépendante de la dilatation des films lors du développement.

Le mesurage des films s'effectuait au microphotomètre¹⁾, qui permettait de déterminer la position des raies à 0,05 mm. près (le déplacement des raies dû à la transformation correspondant à environ 1,5 mm.). Un certain nombre de photos qui avaient donné des résultats douteux ont été remesurées au comparateur.

2. Les calculs, la précision.

La constante réticulaire est donnée par

$$a = \frac{\lambda \sqrt{0^2 + 2^2 + 4^2}}{2 \sin \vartheta} = \frac{\lambda \sqrt{5}}{\sin \vartheta}, \quad (1)$$

pour le plan considéré.

Comme sur nos photos les raies K_{α_1} et K_{α_2} apparaissaient, nous avons la possibilité de déterminer a de deux façons différentes, ce qui donnait une certaine sécurité à nos résultats. Notre appareil ne se prêtant pas à une mesure directe de l'angle ϑ , nous l'avons calculé pour une température donnée en nous servant de la valeur $a = 3,8597 \text{ \AA}$ pour $-10,36^\circ$. Nous nous sommes alors contentés de trouver, par les mesures, les variations d'angle $\Delta \vartheta$ à partir de ce ϑ_0 calculé, et, au moyen de (1), les variations de la constante réticulaire. Nous sommes ainsi arrivés à déterminer celle-ci avec une erreur de $0,0002 \text{ \AA}$, c'est-à-dire avec une précision de $1/20000$.

D. Les résultats des expériences.

1. La dilatation du cristal avant, pendant et après la transformation.

Nous avons constaté que le fait d'avoir transformé une ou plusieurs fois le cristal ne modifiait en rien l'allure des transformations ultérieures. Toutefois, si la transformation a été rapide, les raies apparaissent parfois comme brisées même lorsqu'on est revenu à la température ordinaire (fig. 8b).

La fig. 4 représente les résultats obtenus pour un des cristaux examinés.

Les traits qui nous semblent être caractéristiques pour la transformation se retrouvent pour tous les cristaux:

1° A une certaine distance de la transformation, on observe une contraction ou une dilatation presque linéaire du réseau, quoique différente des deux côtés de la transformation. Cette différence du coefficient de dilatation montre bien qu'on a deux cristaux différents. Notons ici que le changement de structure se manifeste uniquement par une variation brusque de la constante

¹⁾ Microphotomètre de la Société Genevoise d'Instruments de Physique.

réticulaire, et non pas par un changement de la symétrie du cristal, que l'on puisse constater aux rayons X¹⁾.

2° Près de la transformation, le coefficient de dilatation change de plus en plus rapidement, et cela de façon plus prononcée du côté des basses températures.

3° Il y a une hystérèse très marquée dans le phénomène de la transformation.

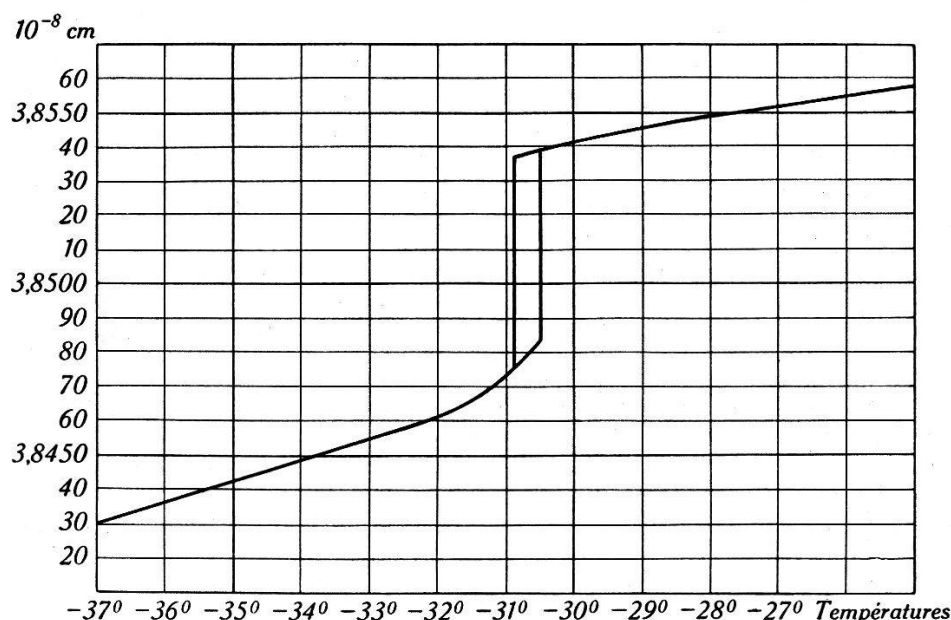


Fig. 4.

La constante réticulaire en fonction de la température aux abords de la transformation.

Par contre, certaines propriétés diffèrent légèrement d'un cristal à l'autre:

1° Le saut de la constante réticulaire à la transformation n'est pas toujours le même (fig. 4 et 7). Il est de $0,0059 \pm 0,0003 \text{ \AA}$.

2° La largeur de la boucle d'hystérèse varie de 0,25 à 0,4° (fig. 4 et 7).

3° La courbure des courbes aux abords de la transformation n'est pas absolument identique.

2. La coexistence de deux réseaux et l'irréversibilité de la transformation.

On observe sur de nombreuses photos (prises à des températures différentes) des raies provenant des réseaux existant au-dessus et au-dessous de la transformation (fig. 8c, d, e) et qui correspondent à ce que nous appellerons désormais la forme α et la forme β du cristal.

¹⁾ J. WEIGLE et F. HUBER, C. R. Soc. de phys. et d'hist. nat. Genève **51**, 151 (1934).

Pour montrer que les deux formes coexistent réellement et que la présence simultanée de leurs raies sur les photos n'était pas due à une variation accidentelle de la température, des photos s'échelonnant sur 6 heures ont été faites à température constante. Elles ne montraient aucun changement appréciable des raies tant au point de vue de leur intensité que de leur configuration, ce qui nous permet, au surplus, d'écarter la possibilité d'un équilibre qui ne s'établirait qu'au bout d'un certain temps.

Des mesures analogues, exécutées avec le cristal oscillant, qui permettaient d'observer sur chaque photo l'évolution de la transformation non pas seulement dans une toute petite région du cristal, mais sur toute sa surface, ne firent que confirmer les résultats obtenus précédemment.

Une autre série d'expériences démontra l'irréversibilité de la transformation. C'est-à-dire que celle-ci une fois commencée, une variation de la température en sens inverse ne modifie plus ni la configuration ni l'intensité des raies, et que ce n'est qu'après avoir dépassé la température extrême atteinte auparavant que la transformation continue à s'effectuer.

Remarquons ici que la température du cristal était certainement homogène à $0,01^{\circ}$ près.

3. *La transformation.*

a) *La proportion des formes α et β .*

Nous définissons le point critique de la transformation comme étant le point où les raies provenant des deux réseaux ont la même intensité, où donc les formes α et β existent en proportions égales.

Aux abords du point critique, le changement de structure du cristal est extrêmement sensible aux variations de température, tout en étant irréversible, et la soudaineté avec laquelle la majeure partie du cristal passe d'une forme à l'autre rend malaisée l'observation de ce phénomène. En outre, des mesures précises de la position et de l'intensité des raies sont rendues difficiles du fait que celles-ci deviennent plus floues et sont partiellement entrecoupées (fig. 8b, d). C'est ce dernier inconvénient qui nous amena à introduire le dispositif d'oscillation du cristal, par lequel nous obtenions une intégration de la surface. Le résultat ne fut cependant pas tout à fait celui que nous avions escompté: si les raies avaient indubitablement augmenté de netteté, elles n'en restaient pas moins discontinues (fig. 8e). Pour établir la proportion des deux formes, il fallut, en conséquence, évaluer la longueur et l'intensité de chacun des tronçons de raie appartenant à l'un ou

l'autre des deux réseaux. Les proportions ainsi obtenues pour environ 70 températures différentes fournirent la fig. 5.

La température à laquelle avait lieu l'apparition ou la disparition d'une forme du cristal ne pouvait, bien entendu, être déterminée que de façon approximative. Car, quoiqu'ayant en partie fortement surexposé nos films (fig. 8c), nous devons nous borner à constater qu'à un moment donné l'intensité des raies d'un des réseaux était certainement inférieure à un centième de

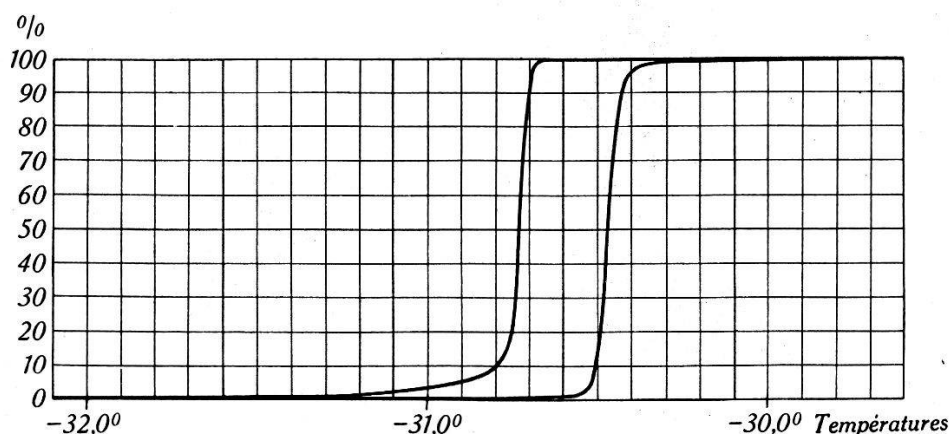


Fig. 5.

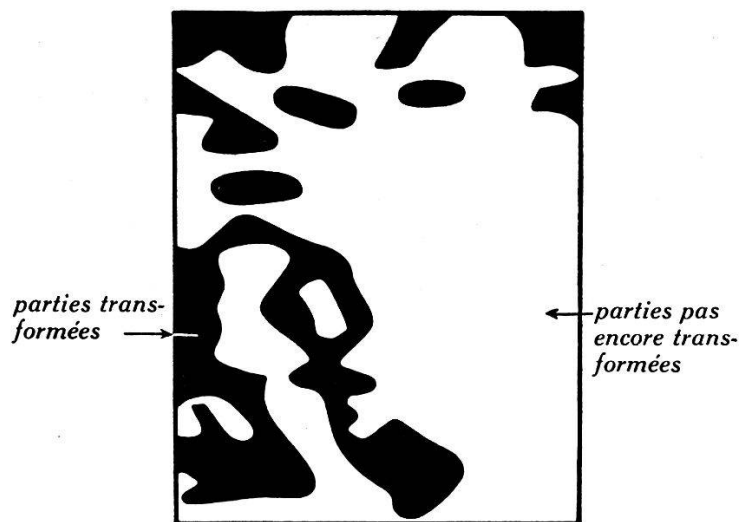
Proportion de la forme α du cristal pendant la transformation.

celle des raies de l'autre. C'est ainsi que nous observions, en abaissant la température, l'apparition brusque de la forme β à $-30,66^\circ$ et la disparition lente de la forme α vers -32° , tandis qu'en élevant de nouveau la température, la forme α réapparaissait extrêmement faible vers -32° également et que la forme β ne lui cédait entièrement la place qu'entre $-30,0^\circ$ et $-29,5^\circ$. Il y avait donc asymétrie dans la transformation parcourue dans un sens ou dans l'autre.

b) La structure de la surface.

Nous avons fait une étude plus complète de la surface du cristal au moment de la transformation (point critique) pour comprendre comment il se transformait. A cet effet, le cristal était maintenu à température constante. Il était immobile pendant les temps de pose, mais était tourné d'un angle déterminé pour chaque nouvelle photo, de sorte que chacune des quatre raies (fig. 8d) donnait chaque fois l'«image» d'un autre élément de la surface du cristal. En juxtaposant de façon convenable les 40 bandes obtenues au moyen d'une série de 10 photos, nous avons reconstitué la structure de la surface, que nous donnons dans la fig. 6.

Cette image donne une idée de l'ordre de grandeur des régions qui sont plus propices à la transformation; elle montre que celle-ci



Echelle 5:1

Fig. 6.

La structure de la surface du cristal au point critique.

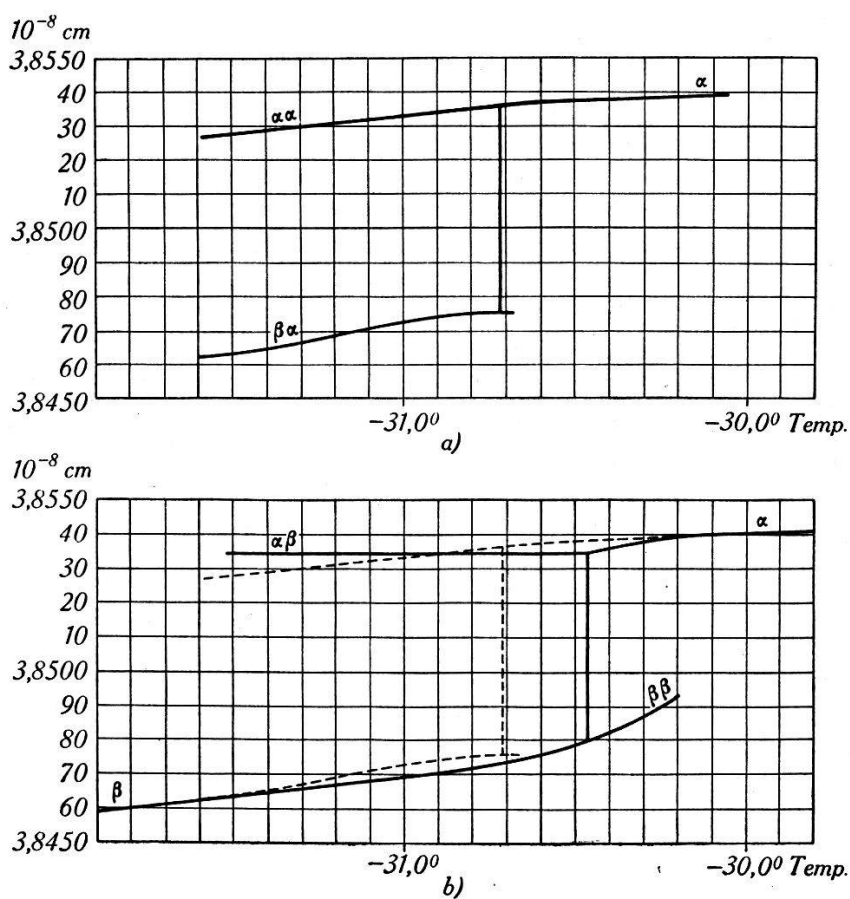


Fig. 7.

Les constantes réticulaires des formes α et β du cristal pendant la transformation.

a) En abaissant la température.

b) En élevant la température. (La courbe du graphique a) y est reportée en pointillé).

part plutôt d'un des bords et des angles de la surface, tout en pouvant alors progresser de façon quelconque vers l'intérieur, et que c'est, semble-t-il, tout un côté du cristal qui se maintient dans la forme qui est en train de disparaître.

c) La constante réticulaire.

Toutes les photos ayant servi à établir la proportion des formes α et β furent mesurées au microphotomètre et les résultats calculés à partir de ces données sont représentés graphiquement par les fig. 7a et b.

Nous observons dans ces figures les faits suivants:

1° La contraction ou la dilatation de la forme prépondérante du cristal cesse d'être presque linéaire (avant la transformation), ou ne le devient (après la transformation) qu'au moment où l'autre forme soit apparaît, soit disparaît (fig. 5).

2° La constante réticulaire des deux formes coexistantes n'est pas la même à une température donnée lorsque celle-ci a été atteinte par refroidissement ou par échauffement du cristal.

3° Une constance de la constante réticulaire de la forme α avant le point critique (marqué par la partie verticale de la courbe)

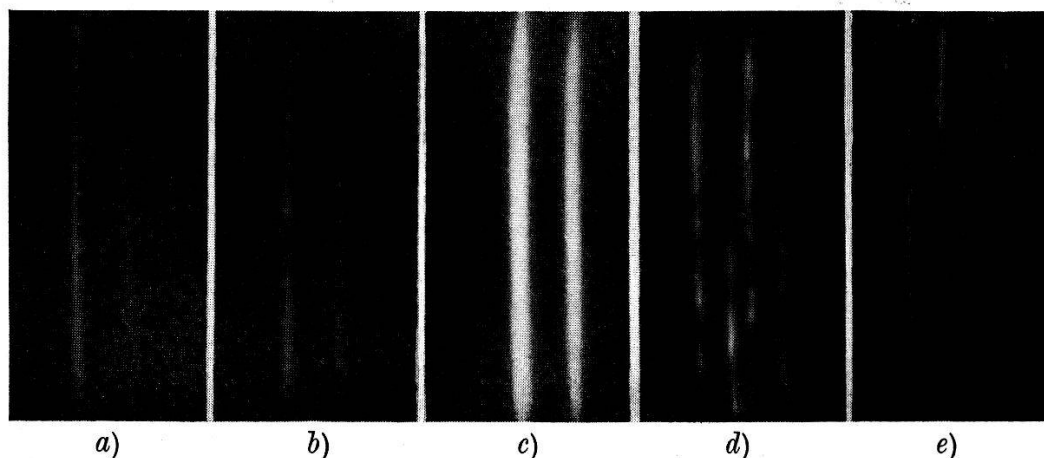


Fig. 8.

La configuration et l'intensité des raies. Agrandissement: environ $2\frac{1}{2}$ fois.

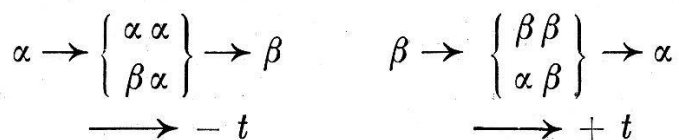
- a) Cristal n'ayant jamais été transformé (photo prise avec un cristal fixe à -30°). Les raies sont nettes.
- b) Cristal ayant été transformé 2 fois (photo prise avec le même cristal fixe à -25°). Les raies sont un peu irrégulières.
- c) Cristal à $-31,25^\circ$ (en abaissant la température). La raie K_{α_1} de la forme α est encore visible. (Cristal oscillant transformé plusieurs fois.)
- d) Cristal fixe au point critique. Les raies sont entrecoupées et floues.
- e) Cristal oscillant au point critique. Les raies sont plus nettes, mais n'ont pas la même intensité sur toute leur longueur.

lorsqu'on élève la température. Les points qui, dans la représentation graphique, décrivent son évolution, sont loin de venir se placer exactement sur une droite, mais se groupent cependant incontestablement des deux côtés d'une horizontale, les écarts atteignant jusqu'à 0,0005 Å.

E. Résultats et conclusions.

L'intervalle de température dans lequel la transformation se produit est donc d'environ 3°. Cet intervalle est caractérisé par deux faits, le premier étant la coexistence de deux sortes de cristaux, le second la dilatation anormale de ces deux cristaux. En effet, aussitôt que le second cristal apparaît, le cristal qui ne s'est pas encore transformé se dilate d'une façon différente; la variation de longueur de la maille avec la température, qui est linéaire en dehors de la transformation, ne l'est plus lorsque l'autre forme cristalline a fait son apparition. Le phénomène est du reste complexe puisque la dilatation des mailles α ou β dépend du sens dans lequel la transformation s'effectue.

Il semble alors nécessaire, pour décrire ce phénomène, d'introduire six sortes de cristaux dénotées par α , $\alpha\alpha$, $\beta\alpha$ et β , $\beta\beta$, $\alpha\beta$ (fig. 7). La phase α se transforme en deux variétés $\alpha\alpha$ et $\beta\alpha$ lorsqu'on abaisse la température; la forme $\alpha\alpha$ passant à $\beta\alpha$ et cette dernière se transformant finalement en β :



On pourrait concevoir ces formes intermédiaires comme dues à des états intermédiaires entre la rotation complète du groupe NH_4 et des oscillations de celui-ci autour de certains axes bien déterminés. Pour justifier cette supposition et mettre réellement en évidence la réalité des formes cristallines intermédiaires, d'autres expériences seraient nécessaires, comme par exemple l'étude aux rayons X non pas du seul plan (024) mais de tous les autres (DEBYE-SCHERRER). Toutefois, les expériences sur les chaleurs spécifiques¹⁾ semblent supporter notre hypothèse. En effet, les anomalies des chaleurs spécifiques s'étendent exactement dans la même région que les anomalies de dilatation. L'hystérèse se montre de la même façon. En plus, lors d'une transformation incomplète, disons dans le sens $\alpha \rightarrow \beta$ avec retour à la forme α , ce retour ne se fait pas de la même façon que si la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ avait été complète

¹⁾ EXTERMANN et WEIGLE, *Helv. Phys. Acta* **15**, 455, 1942.

(voir fig. 6 de l'article cité). Nous expliquerions cet effet en disant que, lors de la transformation incomplète, la chaleur spécifique mesurée correspond au passage

$$\begin{Bmatrix} \alpha & \alpha \\ \beta & \alpha \end{Bmatrix} \rightarrow \alpha$$

tandis que, lors de la transformation complète, c'est

$$\begin{Bmatrix} \beta & \beta \\ \alpha & \beta \end{Bmatrix} \rightarrow \alpha$$

qu'on observe.

On pourrait penser que ce comportement extraordinaire des mailles des cristaux pendant la transformation, au lieu d'être dû à des formes intermédiaires, pourrait provenir des tensions ou compressions internes produites par les changements de dimensions du cristal. Des noyaux de la nouvelle phase se formant à l'intérieur de l'ancienne, exerceraient des pressions déplaçant la température de transformation des régions qui subiraient ces forces. Cependant, le calcul montre qu'alors les mailles seraient déformées considérablement par ces forces et les raies K_α réfléchies par le cristal devraient être fortement élargies. Comme nous avons observé que ce phénomène ne se produisait pas, les raies gardant toute leur netteté au cours de la transformation, nous avons été obligés d'abandonner cette explication.

Enfin, les différences observées (dans la largeur de l'hystérèse par exemple) pour deux cristaux différents pourraient s'expliquer par le rôle que jouent les arêtes et les coins du cristal dans la « propagation » de la transformation (fig. 6).

En terminant je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur le Professeur WEIGLE pour l'intérêt de tous les instants qu'il a porté à mes recherches, dont il m'avait proposé le sujet et suggéré la méthode. Je voudrais également remercier Monsieur SAÏNI de ses précieux conseils concernant la technique expérimentale.

Institut de Physique de l'Université de Genève.