

Étude thermomagnétique de quelques composés paramagnétiques anhydres à l'état solide

Autor(en): **Theodorides. Phrixos**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **3 (1921)**

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-741051>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

ÉTUDE THERMOMAGNÉTIQUE
DE QUELQUES
COMPOSÉS PARAMAGNÉTIQUES ANHYDRES
A L'ÉTAT SOLIDE

PAR

Phrixos THEODORIDES

(Avec 7 fig.).

Avant-Propos.

Depuis Faraday, on sait que les propriétés magnétiques ne sont pas le privilège de la magnétite et des métaux ferromagnétiques mais que l'on peut, à un degré plus ou moins atténué, susciter l'aimantation dans tous les corps. En établissant les différences fondamentales que présentent les divers corps au point de vue de leur aimantation, ce grand physicien a été amené à distinguer, par rapport à l'éther, deux catégories de milieux nettement tranchées : les milieux paramagnétiques et les milieux diamagnétiques.

Depuis Weber, les différentes théories se sont mises d'accord pour reconnaître dans le diamagnétisme une propriété atomique générale de la matière pondérable. Par contre, le paramagnétisme est dû à des causes de nature différente et n'apparaît que dans un nombre limité de corps; quant à son origine, il a une parenté étroite avec le ferromagnétisme.

Faraday a été le premier à constater que le fer qui a perdu son ferromagnétisme à la chaleur du rouge-cerise présente à ces températures élevées des propriétés paramagnétiques. On n'a pas tardé à établir et à étudier les points de perte du ferromagnétisme d'autres corps et, parallèlement avec les recherches sur l'aimantation en fonction du champ, les expériences

thermomagnétiques ont acquis une grande importance pour la théorie.

Les publications classiques de Curie¹ sur les propriétés magnétiques des corps à diverses températures ont inauguré une ère nouvelle à laquelle se rattachent aussi les nombreuses études thermomagnétiques exécutées ou dirigées par M. Pierre Weiss. Ces travaux portèrent surtout sur les métaux et les alliages ferromagnétiques.

Jusqu'ici la grande majorité des mesures de l'aimantation des paramagnétiques a été faite à la température ambiante. Pour la plupart des sels, la susceptibilité a été calculée par application de la loi d'additivité de Wiedemann à leurs dissolutions aqueuses. A de rares exceptions près, les quelques études thermomagnétiques d'ancienne date² ont été faites également sur les dissolutions salines. Elles ne se sont étendues qu'à des intervalles thermiques limités et leur exécution remonte au temps où la technique des mesures magnétiques en était à ses débuts.

Mais, la variation thermique des susceptibilités salines a été l'objet de recherches cyro³- et thermomagnétiques plus récentes. Parmi ces publications, on rencontre une étude, d'une certaine précision, sur l'aimantation du chlorure de nickel⁴ en dissolution aqueuse, mesurée à trois températures différentes. Il y a enfin un mémoire d'investigation générale de MM. Honda et Soné⁵ et de Honda et Ishiwara⁶ qui examinent les propriétés thermomagnétiques des composés à l'état solide dans un intervalle de température très étendu ; mais, comme les observations sont faites à des températures assez espacées les unes des

¹ CURIE, P. *Ann. chim. phys.*, t. 5, p. 289 (1895). Oeuvres, p. 232, Paris, 1900.

² WIEDEMANN. *Pogg. Ann.*, t. 126, p. 1 (1865).

QUINCKE. *Wied. Ann.*, t. 24, p. 347 (1885).

PLESSNER. *Wied. Ann.*, t. 39, p. 386 (1889).

³ KAMMERLINGH, ONNES et OOSTERHUIS. *Proc., Amsterdam*, t. 15, p. 322 (1912).

ISHIWARA, T. *The Sc. Rep. Tôhoku Univ.*, 3, 303 (1914).

⁴ WEISS, P. and MISS. BRUINS, E. *Proc. Acad. Amsterdam*, 18, 246 (1915).

⁵ HONDA, K. et SONÉ, T. *The Sc. Rep. of Tôhoku Univ.* III, 3 (1915).

⁶ HONDA, K. et ISHIWARA, T. « On the thermomagnetic properties of various compounds and Weiss theory of magnetons. » *The Sc. Rep. Tôhoku Univ.*, 4, 215 (1915).

autres, la loi de variation de la susceptibilité n'est pas toujours suffisamment déterminée. D'autre part, il y avait grand intérêt à gagner sur la précision des physiciens japonais, ce qui peut se faire sans grande difficulté.

Il importait donc de reprendre les expériences avec des moyens perfectionnés, en conservant aux intervalles de température étudiés l'étendue de plusieurs centaines de degrés et en diminuant la distance des expériences successives.

En tenant compte de la correction pour le diamagnétisme de l'anion, on peut présumer une loi de variation inverse à la température absolue du paramagnétisme d'un grand nombre de composés étudiés par les physiciens japonais. Si des mesures plus précises sur les composés établissaient rigoureusement cette loi, on serait autorisé à appliquer la théorie de M. Langevin au calcul des moments atomiques des parties métalliques de ces sels. D'autre part, dès que l'on connaîtrait ce moment atomique, on pourrait déterminer les positions qui sont occupées par les cations de ces composés par rapport à la théorie du magnéon de M. Weiss.

L'étude des composés à l'état solide et non en dissolution, élimine la barrière dressée par le point d'ébullition du dissolvant à l'investigation thermomagnétique. Si nous n'atteignons pas la précision de la méthode de dénivellation, nous nous affranchissons, en revanche, des incertitudes dues à l'ionisation, à l'hydrolyse et à l'influence éventuelle de la concentration des dissolutions sur le nombre de magnétons.

Je ferai précéder l'exposé des faits expérimentaux de quelques considérations théoriques.

Bases théoriques.

A. — Théorie de M. P. Langevin. Loi de Curie.

M. P. Langevin¹ a envisagé sous l'angle de la théorie des électrons l'hypothèse des courants particuliers d'Ampère et les

¹ LANGEVIN, P. Magnétisme et théorie des électrons, *Ann. Chim. phys.*, 8^e série, t. V, p. 70 (1905).

idées énoncées par Weber sur la nature du diamagnétisme. Par l'application des lois de l'électrodynamique au mouvement des électrons dans un champ magnétique, ce physicien a donné une analyse des phénomènes compliqués du magnétisme et du diamagnétisme.

Outre la représentation que la théorie électronique permet d'obtenir de l'ensemble des phénomènes magnétiques, elle a conduit M. Langevin par la voie analytique aux mêmes résultats que Curie (l. c.) a atteints expérimentalement. Cette remarquable concordance entre la théorie et les faits expérimentaux se manifeste par la propriété du diamagnétisme d'être quasi indépendant de la température et de l'état physique et chimique des atomes. D'autre part, cet accord se retrouve dans la loi de variation du paramagnétisme en raison inverse de la température absolue.

Voici un résumé de la déduction de cette relation connue généralement sous le nom de loi de Curie :

L'établissement d'un champ magnétique dans un milieu de molécules de moments magnétiques dus à des électrons en mouvement ne se bornera pas à donner naissance, instantanément, au diamagnétisme ; mais, après un temps de relaxation extrêmement court (ordre de grandeur 10^{-10} sec.), la génération du champ sera suivie d'un réarrangement moléculaire au sein du milieu paramagnétique.

Ce réarrangement, produit des influences antagonistes du champ magnétique d'un côté et de l'agitation thermique de l'autre, se traduira par l'apparition d'une polarité paramagnétique d'ensemble.

M. Langevin a déterminé la relation entre le champ, la température et l'aimantation en appliquant la théorie cinétique des gaz au cas de l'équilibre statistique qui s'établit entre la tendance d'orientation des aimants moléculaires par le champ et l'action perturbatrice de l'agitation thermique.

La théorie cinétique (théorème de Boltzmann) enseigne que la densité d'un gaz enfermé dans un récipient présente des variations avec l'énergie potentielle que possèdent les molécules dans les diverses positions qu'elles peuvent occuper dans l'enceinte. Plus l'énergie potentielle est petite, plus la densité du gaz est grande.

Si l'énergie potentielle magnétique d'une molécule est mesurée par l'expression $-\mu H \cos \alpha$ (μ étant le moment magnétique d'une molécule et α l'angle entre l'axe magnétique de la molécule et la direction du champ) et l'énergie d'agitation thermique par le produit $r \cdot T$ (r étant la constante de l'équation des gaz parfaits et T la température absolue), le rapport entre les deux énergies est proportionnel au logarithme népérien de la densité du gaz.

En posant :

$$a = \mu \cdot H / r \cdot T$$

le logarithme de la densité est proportionnel à :

$$a \cdot \cos \alpha$$

et la densité par unité d'angle solide sera proportionnelle à :

$$e^{a \cos \alpha}$$

(où e est la base des logarithmes népériens).

Si

$$d\omega = 2\pi \sin \alpha d\alpha$$

représente l'angle solide d'une ouverture $d\alpha$ autour de la direction du champ, la loi de répartition de Maxwell fournit pour le nombre dN d'aimants élémentaires formant avec la direction du champ des angles compris entre les valeurs α et $\alpha + d\alpha$:

$$dN = K e^{a \cos \alpha} d\omega = 2\pi K e^{a \cos \alpha} \sin \alpha d\alpha .$$

L'intégrale de cette expression, pour une variation de α de 0 à π , permet de déterminer la constante K :

$$N = 2\pi K \int_0^{\pi} e^{a \cos \alpha} \sin \alpha d\alpha = \frac{2\pi K}{a} (e^a - e^{-a})$$

et partant :

$$K = \frac{Na}{4\pi \operatorname{sh} a} .$$

Par raison de symétrie, l'axe du moment magnétique résultant aura la direction du champ. La valeur de ce moment résultant égalera la somme des projections des moments composants sur cet axe.

En prêtant à N la valeur du nombre d'Avogadro, qui indique la quantité de molécules vraies contenues dans une molécule-gramme, on aura pour le moment magnétique rapporté à une molécule-gramme :

$$\sigma_m = \int \mu \cos \alpha \, dN = 2\pi K \mu \int_{-1}^{+1} x e^{ax} \, dx = 4\pi K \mu \left(\frac{\text{ch } a}{a} - \frac{\text{sh } a}{a^2} \right)$$

et en y introduisant la valeur de K on obtient :

$$\sigma_m = \mu \cdot N \left(\coth a - \frac{1}{a} \right) = \sigma_{m_0} \left(\coth a - \frac{1}{a} \right)$$

$$\sigma_m / \sigma_{m_0} = \coth a - 1/a .$$

La valeur du rapport σ_m / σ_{m_0} reste inférieure à l'unité tant que a possède une valeur finie et n'atteint l'unité que pour une valeur :

$$a = \frac{\mu \cdot H}{rT} = \frac{\sigma_{m_0} H}{RT} = \infty$$

$\sigma_{m_0} = N\mu$ = moment magnétique d'une molécule-gramme

$R = Nr$.

Comme μ est constant pour le même milieu magnétique et R est aussi une constante moléculaire, l'expression a ne croîtrait indéfiniment que si l'intensité du champ H devenait infiniment grande ou bien si la température s'abaissait jusqu'au zéro de l'échelle absolue. σ_{m_0} représente donc la valeur maxima que la molécule-gramme atteindrait si les aimants moléculaires étaient complètement alignés.

Les conditions expérimentales les plus favorables que les ressources techniques actuelles des laboratoires puissent réaliser nous tiennent encore bien éloignés de cette saturation, du moins pour les composés faiblement magnétiques qui font l'objet de la présente étude.

Le sulfate manganéux, qui possède la plus forte susceptibilité atomique par rapport aux autres sels examinés ici même, fournit encore une valeur très faible pour l'expression a .

En anticipant sur les résultats expérimentaux exposés plus bas, nous nous servons ici de la valeur 32636 pour le moment, magnétique de la molécule-gramme de SO^4Mn ; nous obtenons

avec $R = 83,15 \cdot 10^6$ ergs par ° cgr pour la constante moléculaire des gaz parfaits et $T = 300^\circ$ K de température absolue :

$$a = \sigma_{m_0} H/R \cdot T = \frac{32636}{83,15 \cdot 10^6 \cdot 3 \cdot 10^2} \cdot H = 1,308 \cdot 10^{-6} \cdot H .$$

Il est vrai que, quant à la valeur que H peut atteindre, un certain progrès a été réalisé depuis une dizaine d'années. Les perfectionnements imaginés et appliqués par plusieurs auteurs et notamment par M. Weiss¹ à la construction des électroaimants de laboratoire, à savoir : diminution successive de la section du noyau de fer dans les deux sens à partir du point opposé à l'entrefer, bobinage tubulaire, disposition du circuit hydraulique de réfrigération par plusieurs sections en dérivation, pointes des pièces polaires en ferro-cobalt Fe^2Co , etc... permettent d'obtenir aisément des intensités du champ de l'ordre de grandeur de 20 000 g dans des entrefers d'une ampleur de trois à quatre centimètres².

Il s'ensuit :

$$a = 1,308 \cdot 10^{-6} \cdot H = 1,308 \cdot 10^{-6} \cdot 2 \cdot 10^4 = 0,02616 < 3/100 .$$

Le tracé de la courbe $\sigma_m/\sigma_{m_0} = f(a)$ montre que, tant que a ne dépasse pas l'unité, $f(a)$ croît d'une allure à très peu près proportionnelle à a , et, comme dans nos conditions expérimentales a est seulement de l'ordre de grandeur de quelques centièmes, il est tout à fait légitime d'identifier la courbe $\sigma_m/\sigma_{m_0} = f(a)$ avec sa tangente à l'origine.

L'équation d'une tangente quelconque sera :

$$\frac{\sigma_m/\sigma_{m_0} - \Sigma_m/\Sigma_{m_0}}{a - A} = \left[\frac{d}{da} f(a) \right]_{a=A}$$

si les majuscules indiquent les coordonnées du point de contact

¹ *Journal de Physique*, VI, p. 353. — *Publications de l'Académie des Sciences*. — *Verhandlungen d. Schweiz. Naturf. Gesellschaft*, 1917, p. 142.

² Dans les cas où la technique des mesures ne nécessite pas d'entrefers aussi larges, l'intensité du champ peut être augmentée aisément jusqu'au double de cette valeur. M. Weiss est même arrivé à dépasser les 55 000 g avec un entrefer de 1 mm et 200 000 ampère-tours.

Comme on a pour la tangente à l'origine :

$$\Sigma_m / \Sigma_{m_0} = 0, \quad A = 0$$

son équation sera :

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_m / \sigma_{m_0}}{a} &= \left[\frac{d}{da} f(a) \right]_{a=0} = \left[\frac{d}{da} \left(\coth a - \frac{1}{a} \right) \right]_{a=0} \\ &= \left[1 - (\coth a)^2 + \frac{1}{a^2} \right]_{a=0} \end{aligned}$$

Si l'on développe en série les fonctions exponentielles du terme $(\coth a)^2$, la faible valeur de a permet de négliger les termes aux puissances élevées de a .

On obtient :

$$\frac{\sigma_m / \sigma_{m_0}}{a} = \frac{1}{3}$$

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_{m_0}} = \frac{\sigma_{m_0} \cdot H}{3R \cdot T}$$

Si l'on désigne par $\chi_m = \sigma_m / H$ la susceptibilité moléculaire, il s'ensuit que :

$$\chi_m \cdot T = \frac{\sigma_{m_0}^2}{3R} = C_m$$

C'est la forme sous laquelle est généralement représentée la loi de Curie qui énonce que *le produit de la susceptibilité moléculaire par la température absolue est une constante C_m appelée habituellement « Constante de Curie »*.

B. — Théories du champ moléculaire et du magnéton de M. P. Weiss.

Pour être à même de calculer la Constante de Curie d'un milieu qui obéit strictement à la loi de Curie, il suffirait de mesurer la susceptibilité de ce milieu à une seule température. L'équation ci-dessus fournirait alors le moyen d'en déduire la valeur du moment atomique.



Mais n'oublions pas qu'outre les prémisses de l'isotropie du milieu magnétisable et de la stricte réversibilité de son aimantation, cette équation se base sur l'hypothèse de l'absence d'actions mutuelles entre les aimants élémentaires. Cette hypothèse ne saurait être vérifiée que par les gaz parfaits et les solutions étendues. En présence de gaz qui obéissent à la loi de Van der Waals, de solutions salines et à plus forte raison de composés à l'état solide, l'effet des actions intermoléculaires interviendra nécessairement et provoquera une modification de la loi de Curie.

M. P. Weiss¹ a été le premier à tenir compte de ces conditions plus complexes de la réalité par l'hypothèse du champ moléculaire. Outre l'explication que cette hypothèse donne des phénomènes ferromagnétiques, elle établit la continuité théorique entre l'état para- et ferromagnétique.

Le champ H_e imprimé de l'extérieur suscite un champ moléculaire interne $H_i = \nu \cdot I$ présumé uniforme, proportionnel à l'intensité d'aimantation I du milieu polarisé et de même direction que I . Le champ total sera :

$$H = H_e + H_i = H_e + \nu I .$$

Le champ moléculaire serait la cause de l'aimantation spontanée des milieux ferromagnétiques et pourrait d'ailleurs subsister à lui seul.

En rapportant dorénavant le moment magnétique engendré par le champ moléculaire à la masse moléculaire et non à l'unité de volume, on aurait à remplacer I par σ_m dans l'expression H_i .

La nouvelle signification de ν étant donnée par : $H_i = \nu \cdot \sigma_m$, le champ moléculaire à lui seul donnera à l'expression a la forme :

$$a_i = \frac{\sigma_{m_0} \cdot H_i}{RT} = \frac{\sigma_{m_0} \cdot \nu \cdot \sigma_m}{R \cdot T}$$

et partant :

$$\sigma_m = \frac{RT}{\nu \cdot \sigma_{m_0}} \cdot a_i$$

¹ *Journal de Physique*, V, p. 661.

On aura donc, à côté de l'équation de M. Langevin :

$$\sigma_m/\sigma_{m_0} = \coth a - a^{-1} \quad (1)$$

la relation indépendante qui dérive de l'hypothèse du champ moléculaire :

$$\sigma_m/\sigma_{m_0} = \frac{RT}{\nu \cdot \sigma_{m_0}^2} \cdot a_i \quad (2)$$

Comme R , ν et σ_{m_0} sont par hypothèse des constantes indépendantes de la température et du champ, l'expression (2) représente l'équation d'une droite passant par l'origine. L'inclinaison de cette droite sur l'axe des a est déterminée par son coefficient angulaire.

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{R \cdot T}{\nu \cdot \sigma_{m_0}^2}$$

Les points communs à cette droite et à la courbe

$$\sigma_m/\sigma_{m_0} = \coth a - a^{-1}$$

sont l'origine et un autre point. A l'origine correspondrait un équilibre instable. Il n'y aurait donc que l'autre point pour fournir une valeur possible du rapport σ_m/σ_{m_0} .

L'angle que fait la droite du champ moléculaire avec l'axe des a grandit avec la température. Il existera une température, caractéristique pour le milieu considéré, à laquelle cette droite coïncidera avec la tangente à l'origine de la courbe qui représente les effets du champ extérieur à lui seul. Cette température, appelée généralement *Point de Curie*, marque la limite des propriétés ferromagnétiques et paramagnétiques.

Pour l'équation de la tangente à l'origine il a été trouvé plus haut :

$$\sigma_m/\sigma_{m_0} = \frac{a}{3}$$

En désignant par Θ la température du point de Curie on aura :

$$a_i = \frac{\sigma_{m_0} \cdot \nu \cdot \sigma_m}{R \cdot \Theta}$$

et ainsi l'équation (2) revêtira la forme :

$$\sigma_m/\sigma_{m_0} = \frac{\sigma_{m_0} \cdot \nu \cdot \sigma_m}{3R \cdot \Theta} \quad (2')$$

et partant :

$$\Theta = \frac{\nu \cdot \sigma_{m_0}^2}{3R} = \nu \cdot C_m \quad (3)$$

La superposition des deux champs fournit :

$$\sigma_m / \sigma_{m_0} = \frac{1}{3} \frac{\sigma_{m_0}}{RT} (H_e + \nu \sigma_m) \quad (4)$$

La combinaison de (3) et (4) permet enfin d'obtenir :

$$\sigma_m (T - \Theta) = \frac{\Theta}{\nu} \cdot H_e = \frac{\sigma_{m_0}^2}{3R} \cdot H_e$$

On aura donc :

$$\underline{\underline{\chi_m (T - \Theta) = \frac{\sigma_{m_0}^2}{3R} = C_m}}$$

qui est l'expression de la loi de Curie généralisée par le champ moléculaire et où C_m a la même signification que dans la loi de Curie primitive des substances sans actions mutuelles des molécules.

Les métaux et alliages ferromagnétiques, étudiés au-dessus du Point de Curie, ainsi que des corps simples paramagnétiques tels que le platine et le palladium¹ ont fourni une confirmation expérimentale de cette loi. Les nombreux travaux de M. Weiss et de ses collaborateurs dans ce domaine ont établi, non seulement que la valeur de la Constante de Curie est différente selon les corps envisagés, mais que C_m peut adopter plusieurs valeurs pour la même substance. La valeur que C_m conserve pendant un intervalle thermique assez étendu se trouve remplacée par une valeur différente à une température fixe qui correspond à une transformation de nature inconnue et que les études magnétiques ont, entre autres, pour objet de préciser.

Contrôler expérimentalement la loi de Curie généralisée, dans le cas de composés paramagnétiques, est un des principaux buts du présent travail.

La validité de cette loi permettra le calcul des moments magnétiques des atomes; la comparaison de ces moments entre

¹ KOPP, W. Thèse, Zurich, 1919.

eux fournira une contribution à l'étude de la structure continue ou atomique du magnétisme.

Par des recherches sur l'aimantation des métaux ferromagnétiques, M. P. Weiss a montré que les moments atomiques de ces corps simples possèdent une partie aliquote commune. Cet atome de magnétisme a été appelé par lui le *Magnéton*¹; la valeur du magnéton-gramme a été trouvée égale à 1123,5 unités CGS.

Un grand nombre de sels paramagnétiques simples ou complexes, en dissolution ou à l'état solide, ainsi que beaucoup de terres rares possèdent également des moments moléculaires qui sont des multiples entiers du magnéton. Il se peut aussi que, dans le cas d'une même substance, le nombre de magnétons accomplisse des sauts brusques d'un nombre entier à un autre. Ces nombres caractérisent alors les diverses régions thermiques du même corps.

Méthode d'expérimentation et appareils employés².

A. — Mesures magnétiques.

Méthode de mesure. — La méthode de mesure employée, dite de Faraday, est surtout avantageuse à l'investigation du paramagnétisme des substances à l'état solide. Elle consiste à mesurer l'action pondéromotrice exercée par un champ magnétique non-uniforme sur les corps à étudier.

On a pour la force dF imprimée par un champ non-uniforme au volume dv de la substance, dans la direction x :

$$dF = \kappa H \frac{\partial H}{\partial X} dv$$

où H désigne le champ, κ le moment magnétique de la subs-

¹ WEISS, P. *Journal de Physique*, 5 s., 1.900,965 (1911).

² Des installations du même genre ont été décrites à plusieurs reprises. Voir notamment: WEISS, P., et FOËX. *Arch. Gén.*, 4^e s., 31,5 (1911), *Jour. Phys.*, 5^e s., 1.275 (1911), ALDER. Thèse, Zurich (1916), KOPP, W., *l. c.* Je puis donc être bref en insistant seulement sur les dispositions particulières que j'ai adoptées, pour la plupart en vue de combattre les causes d'erreurs.

tance rapporté à l'unité de champ et à l'unité de volume et où l'on néglige la minime action de désaimantation qui émane d'un corps paramagnétique. Si l'on limite les considérations à des volumes assez petits et à des champs de topographie telle que la variation du produit $H \frac{\partial H}{\partial X}$ dans le volume du corps soit insignifiante, l'intégration donnera :

$$F = \chi H \frac{\partial H}{\partial X} v$$

Pour être indépendant de la densité des substances et des variations thermiques de leur volume, on rapporte souvent la susceptibilité à l'unité de masse.

Si m désigne la masse de la substance, ρ sa densité et $\chi = \frac{\chi}{\rho}$ son coefficient d'aimantation spécifique, on aura :

$$\chi v = \chi m$$

et partant :

$$F = \chi H \frac{\partial H}{\partial X} m$$

Comme la mesure d'un champ non-uniforme ne peut être réalisée avec une précision suffisante, la méthode de Faraday n'est pas d'un emploi aisé s'il s'agit de mesurer avec précision la valeur absolue des coefficients d'aimantation. Mais elle se prête très bien à des mesures relatives.

Si l'on détermine la force que le champ non-uniforme exerce sur un corps de comparaison, de masse et susceptibilité connues, on peut calculer la valeur que le produit $H \frac{\partial H}{\partial X}$ possède dans la région occupée par ce corps. La force exercée sur un égal volume de la substance à étudier, placée exactement dans la même position, permettra alors de déterminer son coefficient d'aimantation.

Depuis que Curie (l. c.) et d'autres physiciens ont employé le procédé du champ non-uniforme, cette méthode a reçu des perfectionnements importants par M. Weiss et ses collaborateurs. Voici la description des principales modifications qui y ont été apportées :

L'aimant. — Des considérations qui précèdent dérive l'im-

portance de pouvoir créer un champ magnétique tel que la variation du vecteur $H \frac{\delta H}{\delta X}$ suivant une direction bien définie présente un maximum très plat.

A cette fin les extrémités coniques des pièces polaires ont été mortaisées d'une façon dissymétrique en forme de cylindres à directrice appropriée et à génératrices normales au plan de symétrie qui est perpendiculaire au plan médian de l'entrefer. Ces cylindres ont été coupés par des plans en biais par rapport à l'axe des noyaux. Ainsi le champ magnétique ne présente plus que deux plans de symétrie qui passent tous les deux par la droite médiane de l'entrefer; l'un est normal à l'axe des noyaux, l'autre contient cet axe.

L'électro-aimant employé était un modèle du type Weiss des moins récents. L'enroulement comprenait 798 tours disposés en 35 couches, de résistance totale de 1,95 Ω .

De larges boîtes en laiton, de forme circulaire, parcourues par un courant d'eau de réfrigération, étaient montées de façon à empêcher un échauffement excessif des bobines de l'aimant. Ainsi on était à l'abri des multiples inconvénients qui peuvent accompagner cet échauffement, tels que: détérioration de l'isolement, variation de la perméabilité du fer et des dimensions de l'entrefer à la suite d'une dilatation des pièces polaires, courant de convection de l'air échauffé et radiation de chaleur sur les objets placés dans l'entrefer.

Vu l'intermittence de l'excitation de l'aimant pendant les mesures et vu que la valeur la plus élevée du courant d'excitation n'était que de 14,5 A, l'isolement des bobines ne s'est échauffé au maximum, que d'une trentaine de degrés au-dessus de la température ambiante. Néanmoins la précaution avait été prise de recouvrir la surface cylindrique des bobines, qui n'est pas protégée par la circulation d'eau, d'une épaisse couche de feutre pour empêcher la naissance de courants de convection dans l'air environnant.

Un réglage micrométrique des pièces polaires permettait de donner à l'entrefer telle valeur prescrite. Le diamètre du four qui servait à chauffer les substances déterminait cet entrefer. D'abord il a été de 30 mm, mais plus tard la construction d'un four plus mince a permis de réduire cette dimension à 27 mm.

Pour cet écartement des pôles j'ai contrôlé la courbe de variation de la force le long de la médiane de l'entrefer et j'ai constaté un maximum suffisamment plat. Les mesures, exécutées avec diverses valeurs du courant excitateur de l'aimant, ont montré que la position de ce maximum et l'étendue de la région sensiblement constante sont indépendantes du courant d'excitation.

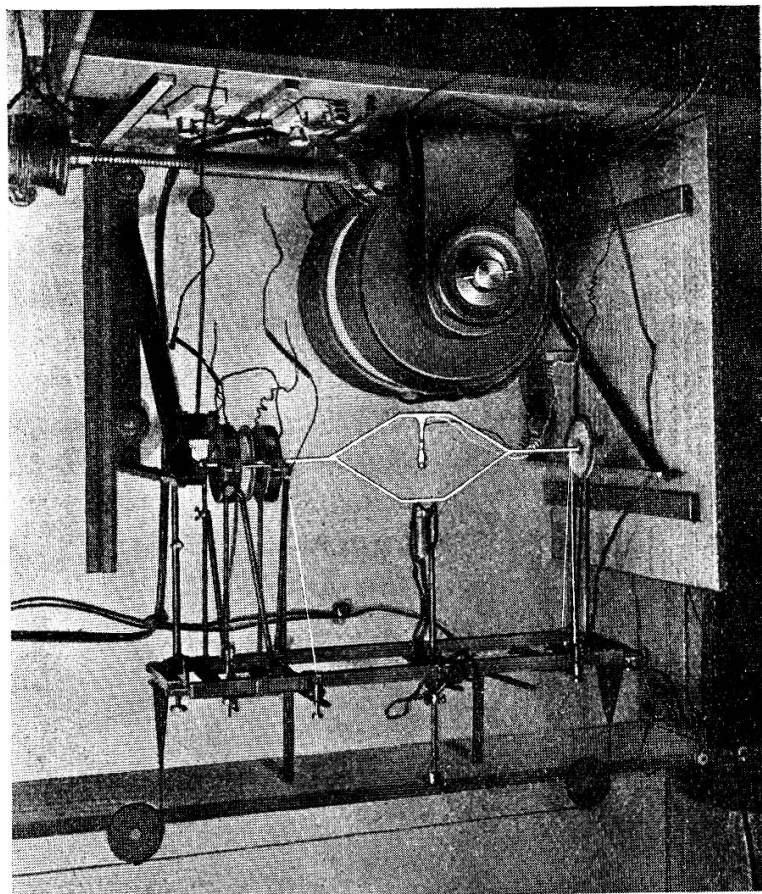


Fig. 1.

Pour le centrage des substances suspendues à l'entrefer, j'ai pratiqué une ouverture cylindrique de 12 mm de diamètre suivant l'axe de l'une des pièces polaires. Après le centrage, l'ouverture était bouchée par un cylindre en fer doux.

Les pièces polaires étaient montées de façon que le plan de symétrie du champ par l'axe des noyaux fût horizontal; l'aimant reposait, au moyen de deux entailles aménagées au-dessous de la culasse, sur deux séries de 12 billes disposées dans

deux rainures parallèles à son plan de symétrie vertical. Ainsi la translation rectiligne suivant ces rainures était le seul degré

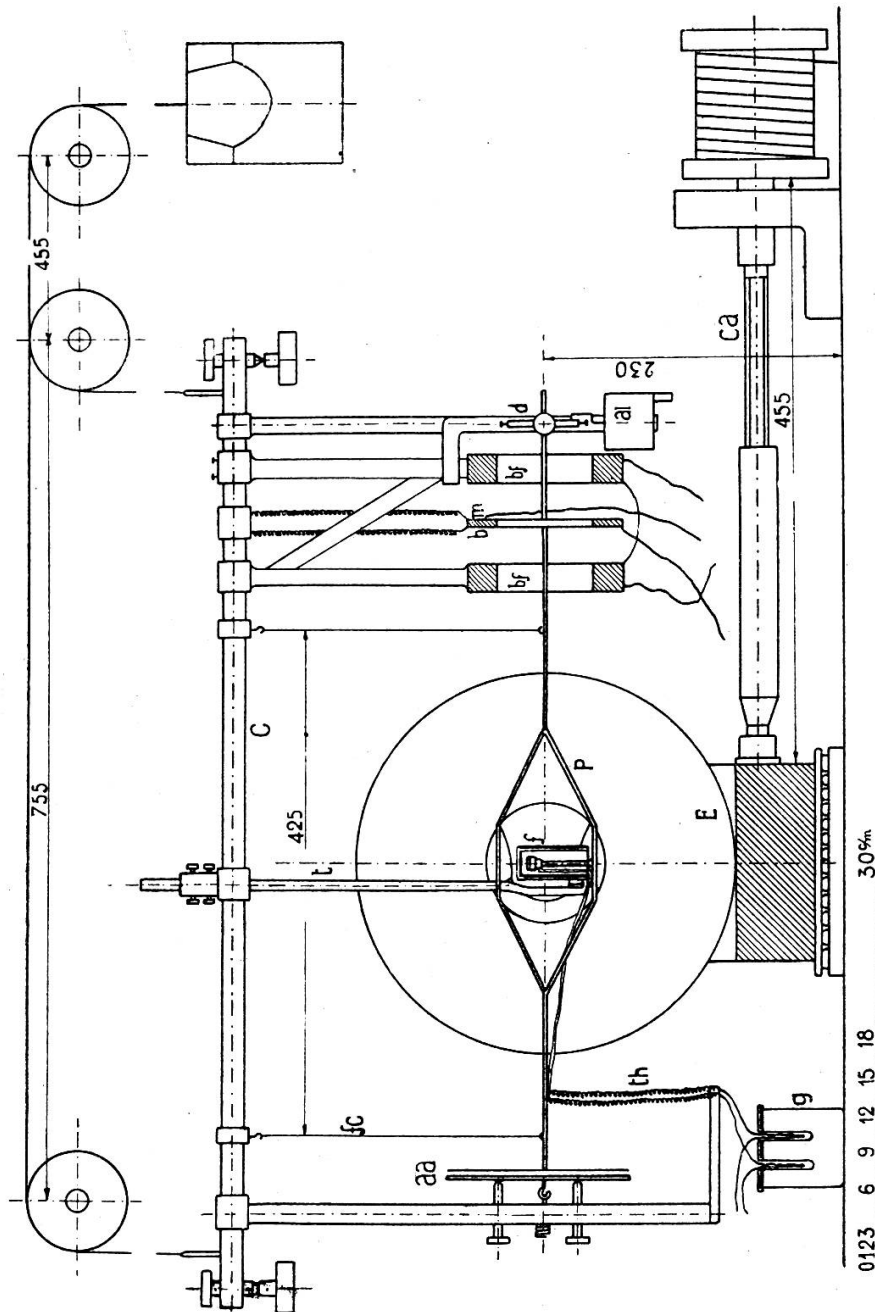


Fig. 2.

E : électro-aimant Weiss à pièces polaires cunéiformes ; *P* : pendule en quartz ; *fc* : fils de cocon ; *C* : chariot mobile ; *bf* : bobines fixes du dynamomètre ; *bm* : bobine mobile du dynamomètre ; *d* : dispositif de lecture à miroir ; *aa* : amortisseur à air ; *al* : amortisseur à liquide ; *th* : couple thermoélectrique argent-constantan ; *g* : récipient à glace ; *ca* : commande de l'aimant.

de liberté du mouvement de l'aimant. Un long écrou fixé à la culasse était actionné par une vis dont l'axe portait un tambour en bois qui était mû au moyen d'un câble métallique tendu par un poids de plomb.

Par l'intermédiaire de quelques poulies le câble menait à un

autre tambour monté à la portée de l'opérateur. Sur l'axe du tambour était fixée une manivelle faisant corps avec un cercle gradué qui repérait la position exacte de l'aimant en tournant devant un index fixe.

Cette installation permettait aisément de faire coïncider la région du maximum de la force engendrée par le champ avec le centre de figure des corps à étudier.

Suspension des substances et mesure de la force imprimée par le champ. — Pour uniformiser la température des sels, les ampoules qui les contenaient étaient enfermées dans une capsule d'argent. Cette capsule se terminait en tube mince glissé sur une tige verticale en quartz fondu et portée par elle. Au moyen de kaolin et de silicate de potasse, la tige était attachée à angle droit au milieu de la partie coudée d'une baguette tubulaire de quartz fondu mesurant 4 mm de diamètre extérieur et environ 60 cm de longueur.

Cinq fils de cocon, non-tordus, disposés à deux et à trois dans deux plans verticaux et normaux à l'axe de la baguette servaient à tenir celle-ci suspendue dans le plan de symétrie vertical du champ magnétique. Cette suspension présente l'avantage d'empêcher les mouvements transversaux par rapport à l'axe de la baguette. Le pendule pentafilaire ne peut osciller que dans le plan de symétrie vertical du champ.

La partie coudée de la baguette (voir fig. 1), était surmontée d'une charpente de tiges minces en quartz datant d'un emploi antérieur du pendule¹. Comme ces tiges, sans être indispensables à la rigidité de la baguette, gênaient beaucoup les manipulations, j'en ai enlevé la plupart au courant de mes expériences avant les réétalonnements de l'appareil.

Les crochets de suspension des fils de cocon pouvaient être déplacés verticalement pour le réglage. Dans leur position finale les 5 tiges des crochets étaient fixées, au moyen d'un nombre égal de vis, à un chariot rigide, formé de baguettes en laiton et susceptible d'être levé et descendu à l'aide d'un câble passant sur trois poulies et aboutissant à un contrepoids, destiné à équilibrer le poids du chariot dans chaque position. Ainsi le chariot

¹ ALDER, *l. c.*

entraînait dans son mouvement toute la suspension, permettant d'opérer commodément le réglage et les manipulations avec les substances. Pendant les mesures, le chariot reposait, au moyen de quatre vis de réglage, sur deux consoles métalliques, absolument rigides et solidement fixées au mur du laboratoire.

La force imprimée par le champ magnétique au pendule suscite, par son déplacement, une force antagoniste égale, dérivant de la pesanteur. Au lieu de mesurer la force par la déviation du pendule, M. Weiss et ses collaborateurs se sont servis d'une méthode de compensation électrodynamique qui comporte tous les avantages inhérents à une méthode de zéro.

A cette fin une bobine coaxiale à la baguette du pendule est fixée sur elle. De part et d'autre de cette bobine, libre de se déplacer avec le pendule, sont disposées deux autres bobines fixes et co-axiales à la première. Dans ces deux bobines fixes, mises en série dans un circuit électrique, le courant est mené de manière que l'une exerce une attraction, l'autre une répulsion sur la bobine mobile, également parcourue par un courant.

La variation des résistances dans les deux circuits fournit un moyen de réglage très sensible pour compenser la force qui dérive de l'aimantation des substances à étudier.

Dans mon installation, l'enroulement des bobines du dynamomètre, composé de fils de cuivre émaillés, formait des anneaux cylindriques de diamètre extérieur $d_e = 115$ mm et diamètre intérieur $d_i = 80$ mm (fig. 1).

J'ai groupé dans le tableau ci-après les principales données numériques des bobines fixes :

	Nombre de tours.	Nombre de couches.	Résistance en ohms.
Bobine intérieure	333	22	2,15
» extérieure	330	22	2,10

Les minces fils d'amenée du courant de la bobine mobile étaient disposés en longues spirales pour amoindrir la résistance au mouvement du pendule. Cette bobine, une spirale plate d'une seule couche, comptait 62 tours d'un fil de 0,2 mm de diamètre et occupait un plan perpendiculaire à la tige du pendule. Deux feuilles circulaires en mica, fixées de part et d'autre

de cet enroulement, étaient montées sur un anneau d'ivoire calé sur la baguette du pendule.

Le dispositif de lecture. — A part quelques modifications, j'ai emprunté le dispositif de lecture à M. Kopp (l. c.)¹.

Ce dispositif a l'avantage de fournir un zéro indépendant des trépidations de l'édifice et très fixe. Il permet d'utiliser pleinement la grande sensibilité du dynamomètre électrique, sans recourir aux fatigantes lectures par le microscope.

Le principe consiste à transformer le mouvement de translation de la baguette en une rotation d'un miroir à axe vertical, de façon que le mouvement soit déterminé dans les deux sens sans jeu. A cette fin, un fil de cocon, tendu par un ressort de laiton, sert d'axe de rotation au miroir. Parallèlement à cet axe, un autre fil de cocon est tendu de la même façon, dans le plan de symétrie du miroir entre deux petits crochets faisant corps avec celui-ci. (Voir Kopp, l. c., fig. 9).

La baguette du pendule portait un disque mince d'aluminium, attaché à son extrémité opposée, vis-à-vis d'un disque fixe en laiton, le tout servant d'amortisseur à air. Un ressort appuyait ce dernier disque sur trois vis permettant de régler à volonté sa distance de la lame d'aluminium, afin de rendre les oscillations du pendule apériodiques.

Avant le montage, j'ai vérifié que toutes les parties du dispositif de lecture n'étaient pas magnétiques, en les contrôlant dans un champ de grande intensité.

Le miroir concave employé avait 15 mm d'ouverture; son rayon de courbure mesurait 1,5 m; il projetait l'image d'un fil incandescent sur une échelle transparente.

En désignant par a la déviation du pendule, par b le bras de levier du miroir, par D la distance entre le miroir et le spot, par d la déviation du spot qui correspond à la déviation a du pendule, on trouve en supposant la source lumineuse située dans le plan de symétrie vertical du miroir: $d = D \cdot \text{tg} (2a/b)$.

Comme, dans mon installation, les valeurs de b et D étaient:

$$b = 3 \text{ mm} \qquad D = 1500 \text{ mm}$$

¹ Je tiens à exprimer tous mes remerciements à M. Kopp pour avoir eu l'amabilité de m'initier à la technique des mesures magnétiques pratiquées au laboratoire de M. Weiss.

il en résulte que:

$$d = 1500 \cdot \operatorname{tg} (2a/3)$$

Pour les petits angles, la tangente est proportionnelle à l'arc et partant la déviation du spot est proportionnelle à celle du pendule. Il était approximativement:

$$d = 1000 \cdot a$$

Pour les grands angles on aurait eu:

$$d > 1000 \cdot a$$

Mais, du moment que dans nos mesures il s'agit d'une méthode de zéro, les grandes déviations n'interviennent pas.

A 1 mm de déplacement du spot correspondait un produit de courants compensateurs de l'électrodynamomètre égal à 30 $\overline{\text{milliamp}}^2$. En anticipant sur les détails relatifs à l'étalonnage de l'appareil, on trouve qu'en employant un courant excitateur de l'aimant de 14,5 A et un entrefer de 27 mm, le moment magnétique par unité de champ, dont l'action sur le pendule se compensait par 30 $\overline{\text{milliamp}}^2$ du dynamomètre, avait la valeur

$$\chi \cdot m = 100 \cdot 10^{-10} \text{ CGS}$$

Cette valeur de $\chi \cdot m$ provoquait donc un déplacement du spot d'1 mm.

La stabilité du zéro, dans l'intervalle de temps que nécessitaient les mesures, permettait de ramener le spot à sa position initiale à $\pm 0,1$ mm près, c'est-à-dire à mesurer par compensation le moment $\chi \cdot m$ à $10 \cdot 10^{-10}$ près.

En tenant compte des conditions particulières des substances étudiées, on peut poser comme valeurs moyennes:

$$\left. \begin{array}{l} \chi = 40 \cdot 10^{-6} \text{ CGS} \\ m = 0\text{g},25 \end{array} \right\} \chi m = 10 \cdot 10^{-6} \text{ CGS}$$

En conséquence, l'erreur causée par la sensibilité limitée du dispositif de lecture était de l'ordre du dix-millième.

Causes d'erreurs et manière d'y remédier. — Le courant excitateur de l'aimant était mesuré à l'aide d'un milli-ampèremètre

de précision de Siemens et Halske. Pendant les mesures proprement dites, il était important de reproduire exactement le champ magnétique de l'étalonnage.

Comme la température des pièces polaires et toutes les autres conditions ne pouvaient accuser de notables changements, il suffisait de s'assurer que la valeur du courant excitateur fût toujours la même. J'effectuais ce contrôle de temps à autre en mesurant au potentiomètre la différence de potentiel aux bornes d'une résistance-étalon Wolff de $0,1 \Omega$, parcourue par le courant excitateur de l'aimant.

Le courant dans la bobine mobile du dynamomètre était maintenu constant pendant une série de mesures.

Le milli-ampèremètre du courant excitateur servait aussi à mesurer le courant compensateur des bobines fixes du dynamomètre et le courant de chauffe du four électrique dont il sera question plus bas. Le même instrument de mesure était employé au réglage approché du courant de la bobine mobile. La lecture de ce courant se faisait au potentiomètre au dix millième près, sur une résistance-étalon Wolff de 10Ω , mise en série avec la bobine mobile.

Pour s'affranchir des erreurs, causées par l'aimantation résiduelle et l'action du champ non-uniforme de l'électro-aimant sur la bobine mobile, il était indiqué, d'une part, de commuter le courant excitateur de l'aimant et, de l'autre, de renverser simultanément les deux courants du dynamomètre. La moyenne était prise sur les valeurs du courant compensateur des bobines fixes mesuré pour les quatre combinaisons sans que le courant de la bobine mobile fût changé.

La valeur constante de ce courant était choisie toutes les fois de façon qu'en conservant le même shunt de l'ampèremètre du circuit des bobines fixes, on pût utiliser pleinement la précision de l'instrument de mesure. Ainsi l'erreur des lectures était inférieure au millième.

Pendant toute la durée de ces recherches, l'ampèremètre n'a pas été déplacé. C'est dans sa position fixe qu'une courbe de correction de 10 en 10 divisions a été relevée et souvent contrôlée. Le contrôle était nécessaire pour tenir compte des légères variations que la sensibilité présentait avec le temps.



Dans le circuit des bobines fixes deux résistances-étalons Wolff, en série, plongées dans du pétrole constituaient le shunt de l'ampèremètre.

La résistance du shunt et celle de l'ampèremètre ont été mesurées et contrôlées plusieurs fois au potentiomètre. Il a pu être vérifié toutes les fois que le pouvoir démultiplicateur du shunt restait le même pendant l'étalonnement du pendule et les mesures proprement dites.

B. Mesures thermiques.

Obtention des températures. — Les recherches thermomagnétiques anciennes n'embrassaient, à partir de la température ambiante, qu'un intervalle assez restreint pour que les températures choisies pussent être établies au moyen d'une circulation d'eau chaude.

C'est seulement depuis Curie (l. c.) que le mode électrique de chauffage a été généralement adopté.

Pour les présentes expériences, j'ai aussi obtenu les températures élevées, à partir de 25° jusqu'à 575° , par l'emploi de fours électriques à résistance que j'ai fait construire à l'atelier de l'Institut de Physique de l'Ecole Polytechnique de Zurich¹. J'ai tenu compte des intéressants perfectionnements que M. A. Piccard a imaginés dans ce domaine. Les détails de construction ressortent de la fig. 3 qui représente la coupe longitudinale d'un des fours employés.

Afin de bénéficier d'un entrefer assez étroit et, partant, d'un champ très intense, il importait de réduire les dimensions transversales du four au strict minimum compatible avec les trois conditions essentielles que voici :

1° Jeu suffisant pour pouvoir glisser aisément le four sur la tige du pendule portant la substance à étudier.

2° Stabilité de la répartition des températures à l'intérieur du four, pour chaque valeur constante du courant de chauffe.

¹ Je tiens à exprimer mes meilleurs remerciements aux mécaniciens de cet atelier, MM. Klöti et Zöbeli, pour le soin qu'ils ont mis à construire et à monter les fours, ainsi que pour l'aide qu'ils ont bien voulu me prêter au courant de ce travail.

3° Suppression du rayonnement de chaleur vers l'extérieur.

La longueur du four était, d'autre part, déterminée en partie par la nécessité d'obtenir, dans le sens de son axe, un maximum de température assez plat. Pendant les expériences, je faisais coïncider cette région du maximum avec l'endroit occupé par les substances.

La position verticale du four, avec l'extrémité fermée en haut, favorisait une bonne répartition de la chaleur. Un noyau

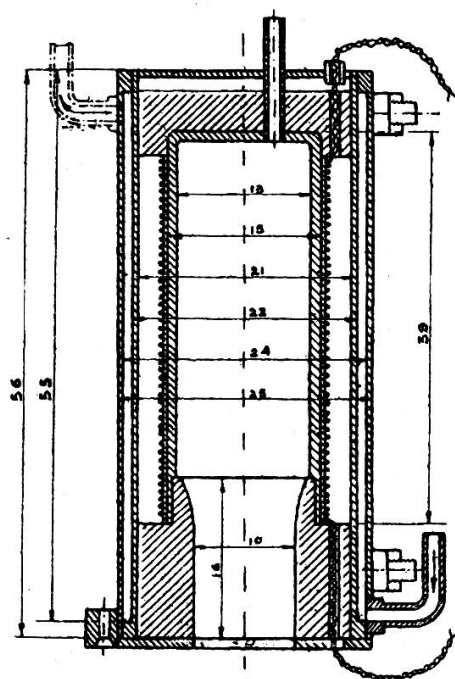


Fig. 3.

métallique, en forme de cylindre avec un fond, servait à uniformiser la température dans l'enceinte du four. Son diamètre intérieur était de 13 mm, quantité imposée par la condition 1.

Sur le noyau se trouvait une mince couche d'isolant en mica, portant la résistance électrique ; l'enroulement bifilaire et croisé se composait de fils de nichrome, de provenance américaine. Le Point de Curie de la solution solide Ni-Cr s'abaisse rapidement quand la concentration de chrome augmente. Il suffit de 2 % de Cr pour abaisser le point de transformation à 100° et l'alliage à 10 % de Cr perd son ferromagnétisme dès la température ordinaire¹. On sait que le nichrome joint à un point de

¹ ROBIN, F. *Métallographie*, Paris, 1912.

fusion élevé (1300° pour l'alliage eutectique qui contient 42 % de Ni) une très grande résistivité égalant celle du bismuth ($\sigma = 1,2 \cdot 10^{-4} \Omega$).

Un enduit de kaolin et de silicate de potasse était appliqué sur l'enroulement, en couches minces dont chacune était séchée uniformément avec grand soin avant que la suivante y fût apposée.

Une épaisse feuille d'amiante recouvrait la couche de kaolin. Le tout était monté dans un cylindre de laiton à double paroi latérale. Une circulation dans la double paroi formait chemise d'eau et servait à réaliser la condition 3, en maintenant la surface extérieure du four à la température de l'eau de réfrigération (6° à 9° selon la saison), tandis qu'à une profondeur de 3^{mm} seulement le fil chaud engendrait des températures allant jusqu'à 600°.

La faible inertie des fours employés garantissait la production rapide des températures. Mais il importait aussi de maintenir ces températures constantes pendant la durée d'une série de mesures. Cette condition était réalisée au moyen de deux rhéostats de réglage, disposés de manière qu'en pressant sur deux touches l'opérateur pût, suivant la touche actionnée, mettre l'un des rhéostats en dérivation sur le four ou bien l'autre en dérivation sur un rhéostat en série avec le four. La première opération diminue, la seconde renforce le courant de chauffe. Le réglage approximatif de ce courant une fois effectué au moyen d'un autre rhéostat, le jeu rapide des deux touches permettait de parachever le réglage et de maintenir exactement constante la température voulue.

Au cours de ce travail, j'ai employé trois fours ne différant entre eux que par quelques détails secondaires. Le noyau du premier était en cuivre, celui des deux suivants en argent. Ces métaux joignent à leur excellente conductibilité l'avantage de ne présenter qu'une susceptibilité magnétique ou diamagnétique insignifiante.

Au contact de l'atmosphère, le cuivre, à partir de 400° environ, se recouvre rapidement d'une couche d'oxyde noir, friable. Outre l'inconvénient de la mauvaise conductibilité de la surface oxydée, il se produit alors une pluie de poussière qui tombe sur le pendule portant la substance. L'oxyde de cuivre a heureuse-

ment une susceptibilité magnétique faible (ordre de grandeur : $\chi = 3 \cdot 10^{-6}$ C.G.S.), et la masse de poussière accumulée sur le pendule est aussi très petite, relativement à celle du corps à étudier. Mais il en résulte des perturbations mécaniques, d'une part, par les déplacements saccadés du zéro du dispositif de lecture au moment de la chute de particules d'oxyde un peu plus grandes et, de l'autre, par la diminution excessive du jeu entre la capsule portant le sel et les parois du noyau qui se boursoufflent par l'oxydation.

La partie supérieure du noyau était recouverte d'une pièce cylindrique d'isolant thermique (voir fig. 3). La continuation de la partie inférieure était formée d'une pièce du même isolant, percée au milieu, à un diamètre intérieur de 10 mm seulement. La chemise d'eau s'étendait jusqu'aux extrémités des isolants thermiques, tandis que l'enroulement n'était pas prolongé jusqu'aux deux bouts. Il en résultait un refroidissement progressif des parois intérieures à partir de la température élevée du noyau métallique jusqu'à la température ambiante qu'atteignaient les deux extrémités du four.

Dans les deux premiers fours, l'isolant thermique était en stéatite, tandis que pour le troisième j'ai employé de l'écume de mer. J'ai aussi allongé un peu les parties isolantes de ce four, ce qui a augmenté sa longueur totale.

La variation de la densité de l'enroulement permettait d'obtenir, dans la direction de l'axe du four, par quelques retouches d'ailleurs assez pénibles, un maximum de température aussi plat qu'on pouvait le désirer.

J'ai établi que le petit diamètre intérieur des fours garantissait une constance suffisante de la température aux points d'une même section transversale. Ensuite, j'ai relevé, à chaque examen d'un nouveau four, la variation de température suivant l'axe pour diverses valeurs du courant de chauffe. Les chiffres obtenus sont les moyennes d'un très grand nombre d'observations, faites sur les différences de température entre diverses positions du four par rapport à la soudure chaude d'un couple thermoélectrique argent-constantan. Une seule série d'observations par four et par courant de chauffe aurait manqué d'exactitude, vu la faible inertie des fours employés.

La fig. 4 reproduit quelques-uns de ces diagrammes. Les ordonnées y sont proportionnelles aux distances entre la section de l'extrémité ouverte du four et les sections où les températures représentées en abscisses ont été mesurées.

Au moyen d'une vis, le four était fixé par sa partie inférieure au crochet d'une tige en laiton passant par un tube cylindrique. Ce tube faisait corps avec une traverse de laiton qui, libre de glisser le long du chariot auquel le pendule était suspendu,

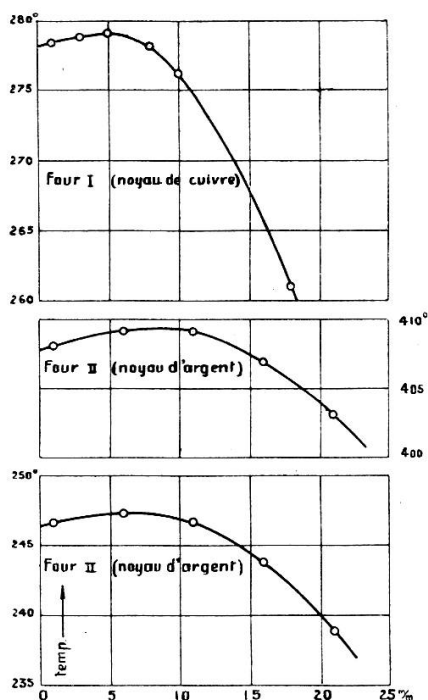


Fig. 4.

pouvait y être assujettie dans la position voulue, à l'aide de deux vis. Enfin, six vis de réglage servaient à la mise en place de la tige du four et à sa fixation au tube.

Le four était muni de deux bornes, diamétralement opposées à la tige-support. Les extrémités visibles de l'enroulement, qui y menaient, étaient soigneusement enveloppées d'un tissu d'amiante.

Le réfrigérant du four était alimenté par un grand récipient d'eau dont le niveau était maintenu constant par un déversement assurant la régularité du débit (ordre de grandeur : un quart de litre par minute).

Les sels: SO^4Co , $(\text{SO}^4)_3\text{Fe}^2$, Cl^2Mn et Cl^2Co ont été étudiés, au moyen du premier four; Cl^2Ni et Cr^2O^3 au moyen du second, tandis que le troisième four a servi pour les composés: Cr^2O^3 , SO^4Mn et MnO .

Certaines raisons, exposées plus bas, m'ont amené à me servir d'une atmosphère inerte d'azote pour l'investigation du sesquioxide de chrome. Toutes les dispositions s'y rapportant ayant été prises, j'ai conservé l'atmosphère d'azote pour l'étude du sulfate et du protoxyde de manganèse. Un courant lent d'azote de bombe entrant par un petit tube en porcelaine dans le four, en son point le plus élevé. Au préalable, le gaz était purifié à froid et complètement séché. A cette fin, il traversait une solution absorbante¹ qui retenait l'oxygène par la formation d'oxyde de cuivre ammoniacal. L'oxygène était suffisamment absorbé par trois flacons en série contenant cette solution. Avant de s'écouler dans le four, l'azote était encore conduit dans un flacon contenant de l'ammoniaque, dans deux flacons remplis de chlorure de calcium et dans un dernier contenant de l'acide sulfurique concentré.

Mesure des températures.

Couple thermo-électrique. — Vu les petites dimensions de l'enceinte du four, il était indiqué de mesurer les températures au moyen d'une force électromotrice thermoélectrique. La limite supérieure de 600° cgr. pour les températures à mesurer, permet de bénéficier de la grande sensibilité du couple argent-constantan. Pour le couple employé, la sensibilité commençait par 40 microvolts par degré, à la température ambiante, et atteignait 60 microvolts par degré à la température de 550° .

Les fils du couple mesuraient trois mètres de long et 0,3 mm de diamètre. Afin de parer aux défauts d'homogénéité, j'ai recuit les fils avant l'étalonnage, en y faisant passer un courant électrique les portant au rouge sombre, visible dans une salle médiocrement éclairée. En chauffant ensuite, à titre d'essai, différentes parties du couple, j'ai vérifié que la force électromo-

¹ La préparation de la solution absorbante a été décrite par A. CARRARD. Thèse, Zurich, 1916, p. 41.

trice ne variait qu'avec les températures des soudures. Pendant l'étalonnement et l'emploi ultérieur du couple j'ai eu soin, néanmoins, qu'il n'y eût, dans toute la longueur des fils, aucune partie exposée à des variations de température parasites provenant de courants d'air chaud. etc.. J'ai aussi évité d'endommager ou de déformer brusquement les fils pendant le montage.

Étalonnement du couple. — L'étalonnement a été fait au moyen des points fixes connus de la glace fondante, de l'ébullition de l'eau à une pression atmosphérique mesurée, de la fusion de l'étain, du plomb et du zinc. J'ai fait aussi des observations à des points intermédiaires et également à des températures au-delà du point de fusion du zinc jusqu'à 650° . A cette fin, les indications du couple argent-constantan ont été comparées soit à celles d'un thermomètre de précision à mercure de Siebert et Kühn à Cassel (échelle jusqu'à 350°), soit à celle d'un couple Le Châtelier.

Les deux instruments de comparaison étaient pourvus de certificats d'étalonnement de la Physikalisch-Technische Reichsanstalt.

J'ai pris tout d'abord le point de fusion de la glace; ensuite, j'ai mesuré les forces électromotrices à partir de la température de 600° en descendant. Puis le point 650° a été relevé très rapidement pour prévenir les changements dans les indications du couple qui peuvent intervenir à la suite d'une trop longue exposition à des températures supérieures à 600° . Après le point 650° les points 600° et 0° ont été contrôlés avec un résultat satisfaisant.

Afin d'être à l'abri des pertes de chaleur par la bonne conductibilité des fils du couple, je les ai tournés en spirale au voisinage immédiat de la soudure chaude. D'autre part, le tube de verre protégeant le couple pendant les opérations d'étalonnement contenait une petite quantité d'un mélange de nitrate de sodium et de nitrate de potassium qui fondait aux températures élevées et assurait une bonne conduction du bain du couple.

Les températures de 30° et 65° ont été obtenues et conservées au moyen d'un bain d'eau avec agitateur, tandis qu'un bain d'huile a rendu un service analogue à la température de 160° . Les métaux ont été fondus au chalumeau à gaz d'éclair-

rage, dans des creusets. Enfin, les autres températures ont été produites par un four électrique à résistance.

J'ai groupé les résultats des étalonnements dans le tableau ci-après :

ÉTALONNEMENT D'UN COUPLE THERMO-ÉLECTRIQUE
ARGENT-CONSTANTAN

N°	Tempér. en degrés cgr.	Force thermo-électromotrice du couple en microvolts.
1	0	0
2	30	1215
3	65	2757
4	98,78 ébullition eau	4356
5	160	7510
6	231,8 fusion étain	11385
7	300	15108
8	327,4 fusion plomb	16865
9	350	18210
10	400	21482
11	419,4 fusion zinc	22780
12	450	24870
13	500	28150
14	550	31645
15	600	35130
16	650	38800

Les nombres ci-dessus se sont trouvés en bonne concordance avec ceux obtenus par MM. Weiss et Piccard dans l'étalonnement d'un couple argent-constantan qui a servi aux récentes recherches de ces physiciens sur le nickel, couple dont les fils provenaient des mêmes bobines.

Fixation du couple. — Dans le montage définitif du couple, il importait de réaliser un contact intime et durable de la soudure chaude avec la capsule d'argent qui renfermait la substance à étudier.

Sans se toucher, les fils du couple étaient menés en spirale autour de la tige de quartz qui supportait cette capsule métallique (fig. 1). Une petite saillie faite à la tige de la capsule a été percée avec une mèche de 0,7 mm de diamètre. En traversant ce trou, le couple, bien décapé au préalable, y était pincé à quatre centimètres de distance rectifiée de la soudure. Ce contact jouait donc le rôle de la soudure chaude ; le restant de longueur était introduit par un petit trou dans la capsule et contribuait à assurer l'uniformité de la température jusqu'au point de contact entre les deux fils.

La ductilité de l'argent garantissait un contact intime qui a toujours soutenu l'épreuve de chauffages prolongés et en très grand nombre.

Comme, à la longue, le constantan s'oxydait et devenait très cassant, j'ai été obligé de renouveler à plusieurs reprises la soudeure chaude en raccourcissant les fils du couple. J'ai vérifié toutes les fois que la plus forte oxydation que j'ai admise était sans influence sur les indications du couple.

Les fils du couple, disposés de manière à suivre à peu près la forme du pendule, ne le touchaient qu'en deux endroits où ils étaient fixés à la gomme laque. En quittant le pendule, ils formaient de longues hélices qui conduisaient à deux points d'attache sur une tablette fixe, placée à peu près verticalement au-dessus du dernier point de fixation au pendule. Comme la précaution avait été prise de supprimer toute tension élastique dans les fils, cette disposition assurait un minimum de résistance au mouvement du pendule.

Les soudures froides du couple étaient baignées dans de l'huile qui était contenue dans deux éprouvettes, entourées de glace fondante. Au moyen d'un récipient à double paroi séparée par une épaisse couche de kapok, la glace était si bien isolée qu'un remplissage mettait plusieurs heures à fondre.

Mesure de la f.é.m. thermoélectrique. — Une méthode de zéro a servi à comparer la force électromotrice thermoélectrique du couple à la f.é.m. d'une pile étalon Weston, au moyen d'un potentiomètre de Francke & C^o, Hanovre. La f.é.m. de la pile étalon, mesurée au début et contrôlée après la fin de ces recherches, n'a point accusé de changement appréciable. La compensation était observée au moyen d'un galvanomètre Desprez-d'Arsonval à lecture à miroir. Le dixième de millimètre pouvait encore être lu. Il correspond à une différence de potentiel de 0,16 microvolts c'est-à-dire à une différence de température de 3,2 millièmes de degré pour la sensibilité moyenne du couple de 50 microvolts par degré.

Les conditions de précision les moins favorables (lecture des dixièmes, évaluation des centièmes de millivolt) se présentaient à la température la plus basse de celles qui nécessitaient la position la moins avantageuse des fiches du potentiomètre.

Pourtant, vu la grande sensibilité du couple argent-constantan, le potentiomètre aurait encore permis d'estimer les températures à 6 dix-millièmes de degré près, si d'autres causes d'incertitude n'avaient rendu illusoire une si haute précision.

Remarques. — Au potentiomètre employé, il y a quatre combinaisons possibles de la position de deux fiches qui servent à court-circuiter ou à intercaler certaines résistances de façon à démultiplier la valeur de la division par 1, 10, 100 ou 1000. La mesure de forces électromotrices déterminées avec les différentes positions de ces fiches m'a permis d'établir une première fois et de confirmer à plusieurs reprises que, dans les limites de la précision des lectures, les indications du potentiomètre obtenues par différentes démultiplications sont concordantes.

On a pris grand soin de nettoyer régulièrement les fiches et les contacts du commutateur et des curseurs du potentiomètre au moyen d'un chiffon imbibé de pétrole.

Les nombres inscrits le long du fil à curseur du potentiomètre se rapportent à la résistance du fil, supposée proportionnelle à la longueur. De petits défauts de montage et d'homogénéité du fil m'ont amené à l'étalonner. A cette fin, j'ai déterminé les excédents de dix en dix divisions, en manipulant convenablement les fiches et en me servant du groupe des résistances du potentiomètre qui sont équivalentes entre elles et se trouvent en série avec le fil du curseur.

J'ai apporté un soin particulier à l'isolement des circuits entre eux et avec le sol. Ces précautions étaient indispensables, vu la petitesse des forces électromotrices à mesurer.

Afin d'examiner si le circuit du couple thermoélectrique n'était pas le siège de forces électromotrices parasites, j'ai donné aux deux soudures du couple la même température de 0°. Si le circuit du potentiomètre était alors fermé soit sur le couple, soit sur une résistance auxiliaire du même ordre de grandeur que celle du couple, l'appareil n'accusait qu'une très petite f. é. m., mais exactement de même valeur et de même signe dans les deux cas. J'en ai conclu que c'était bien au potentiomètre que se trouvait le siège de cette force parasite.

Il en a été tenu compte dans les mesures de température où la correction a été déterminée à l'aide de la résistance auxiliaire

mentionnée plus haut. Celle-ci consistait en un fil de cuivre de 0,04 mm de diamètre enroulé sur une bobine de bois et noyé dans de la paraffine. D'ailleurs, cette correction s'est montrée indépendante du temps et atteignait tout au plus quatre millièmes de la f. é. m. du couple.

C. — Disposition des appareils.

La mesure des courants des quatre circuits suivants : le circuit d'excitation de l'aimant, celui du chauffage du four et les deux circuits du dynamomètre était effectuée avec un milliampèremètre unique, grâce à quatre shunteurs à bascule et à six godets de mercure chacun. Les shunteurs permettaient d'intercaler ou d'enlever à volonté l'ampèremètre, sans couper le courant ni causer aucune modification de régime dans les circuits, grâce à des résistances égales à celles de l'instrument de mesure qui, une fois la lecture faite, se substituaient à l'ampèremètre. Ces résistances auxiliaires en constantan ont été ajustées à leur valeur prescrite par la méthode potentiométrique et ensuite noyées dans de la paraffine.

Le circuit d'excitation de l'aimant contenait une résistance à manivelle pour établir et supprimer graduellement le courant, une résistance étalon de 0,1 Ω baignée dans du pétrole, trois rhéostats en dérivation les uns sur les autres destinés au réglage exact de l'excitation, le shunteur de l'instrument de mesure et un interrupteur-commutateur ; il était alimenté par une batterie d'accumulateurs de 54 éléments.

Les deux circuits du dynamomètre comprenaient chacun un interrupteur, un rhéostat de réglage composé d'une partie à fil fin et d'une autre en série à gros fil, un shunteur pour l'ampèremètre, un commutateur à 6 godets et à bascule. Le courant de la bobine mobile parcourait en outre une résistance étalon de dix ohms qui servait à le mesurer au potentiomètre.

Les courants du dynamomètre et du four étaient fournis par un nombre approprié d'accumulateurs. Le courant constant du potentiomètre était aussi engendré par un accumulateur de capacité suffisante pour ne pas varier pendant le cours des expériences.

La grande sensibilité du pendule et du dispositif de lecture a imposé d'enfermer l'appareil magnétique dans une caisse en bois qui longeait le mur du laboratoire. Cette enveloppe protégeait les parties délicates des poussières et de l'effet nuisible des courants d'air.

Mais, par suite du refroidissement de l'air au contact de la surface étendue des boîtes de réfrigération de l'aimant, il naissait quand même de faibles courants de convection à l'intérieur de la caisse. J'ai protégé le pendule contre les perturbations de ce genre en pourvoyant d'enveloppes en zinc les surfaces de l'équipage qui, tels que la bobine mobile du dynamomètre et l'amortisseur à air, présentaient une étendue appréciable normalement à la direction du mouvement pendulaire.

Il en est résulté une constance remarquable du zéro. A part des déplacements sans inconvénient à cause de leur période longue par rapport à la durée d'une série d'expériences, le zéro du pendule n'accusait, dans l'intervalle de temps séparant deux contrôles consécutifs, que des changements minimes de l'ordre de grandeur de un à deux dixièmes de micron.

La caisse était percée à maints endroits pour permettre le passage bien isolé des fils du couple thermoélectrique et des diverses canalisations électriques et hydrauliques qui alimentaient le four, l'aimant, le dynamomètre et l'amortisseur du dispositif de lecture. En outre, deux ouvertures fermées par des glaces y avaient été pratiquées; l'une donnait le moyen d'observer et de régler aisément le niveau du liquide amortisseur sans que la boîte dût être ouverte; l'autre était au service du miroir du dispositif de lecture.

A la gauche de la caisse, était installé le récipient à glace du couple et le galvanomètre Desprez-d'Arsonval qui reposait sur une plaque de paraffine. A la droite, était disposé le récipient à crémaillère servant au réglage du niveau du liquide amortisseur et le système de flacons laveurs pour la purification de l'azote.

L'opérateur était posté à une distance d'environ un mètre et demi de la caisse, de manière que sa main gauche pût exécuter les diverses manipulations ayant trait au potentiomètre, à la commutation du courant de l'aimant, au réglage et à la mesure du courant de chauffe et de celui des bobines-fixes du dynamo-

mètre, tandis que les clés de tous les courants et les autres rhéostats de réglage ainsi que la commande de l'aimant se trouvaient à la portée de sa main droite.

Le milli-ampèremètre Siemens se trouvait droit devant le tabouret de l'opérateur. Enfin il y avait, suspendues dans la direction de son regard, deux échelles transparentes dans le même plan vertical ; elles interceptaient les images projetées par les miroirs du galvanomètre et du pendule.

Bref, l'expérimentateur était à même, grâce à la disposition appropriée des appareils, de faire les manipulations et toutes les observations avec un minimum d'efforts et sans quitter son tabouret pendant une série de mesures. Mais chaque série d'expériences était précédée d'une période préparatoire assez longue.

Marche des expériences.

Généralités.

Comme le laboratoire où ce travail a été exécuté se trouvait au sous-sol du Bâtiment de Physique, les trépidations ne présentaient que des amplitudes suffisamment petites pour ne pas gêner le fonctionnement des instruments (en agissant par exemple sur le zéro du pendule ou bien sur l'aimantation du fer de l'électro-aimant). Ce laboratoire avait aussi l'avantage de variations de température peu sensibles dans l'intervalle plus ou moins long qui séparait deux étalonnements consécutifs.

Des thermomètres, placés dans des positions appropriées, servaient au contrôle de la température. Les étalonnements étaient multipliés aux époques de brusque variation des conditions météorologiques.

Au début des recherches, l'électro-aimant a été désaimanté par le procédé des commutations successives avec intensités de courant décroissantes. Ensuite, j'ai toujours pris garde que la variation cyclique du courant d'excitation se fît dans le même sens. Je faisais précéder chaque série d'expériences d'une succession rapide de plusieurs cycles d'aimantation du fer de l'électro-aimant.

Il était important qu'avant le commencement des expériences, d'une part, le régime de température fût atteint par l'eau de réfrigération du four et de l'aimant, par le four lui-même et par les deux soudures du couple thermo-électrique et que, d'autre part, le courant dans le circuit de la bobine mobile du dynamomètre eût aussi atteint son régime.

Les manipulations préliminaires sont les suivantes :

1° Fermer la caisse de l'appareil magnétique; nettoyer au pétrole les contacts du potentiomètre et des rhéostats de réglage.

2° Observer et régler, si nécessaire, le niveau du liquide amortisseur du dispositif de lecture.

3° Etablir approximativement le courant voulu dans le circuit de la bobine mobile du dynamomètre.

4° Etablir la circulation des réfrigérants du four et de l'aimant et régler leur débit.

Une heure plus tard, les opérations ci-après sont exécutées :

1° Pourvoir de glace fondante le récipient de la soudure du couple thermoélectrique.

2° Tarage du potentiomètre, au moyen d'un rhéostat de réglage de façon que l'accumulateur débite un courant constant tel que: 1,019 divisions correspondent à $1,019 \text{ V} = \text{f. é. m. du Weston}$.

3° Mise en place des curseurs du potentiomètre au nombre de microvolts correspondant à un chiffre rond de la température et réglage du courant de chauffe du four jusqu'à ce que le régime thermique voulu soit atteint.

4° Renversements successifs du courant d'excitation de l'aimant.

5° Mesure de la valeur de régime du courant de la bobine mobile du potentiomètre.

C'est alors seulement qu'interviennent les manipulations qui conduisent aux mesures proprement dites. Elles consistent à exciter l'aimant et à fermer ensuite, presque simultanément, le circuit des bobines fixes du dynamomètre. Une main de l'expérimentateur opère sur les rhéostats de réglage de l'aimant pour établir exactement et maintenir la valeur voulue du courant d'excitation; l'autre main agit sur le curseur de la résistance

Constante d'étalonnage avant le projet initial (N° 1) : A = 3616 . 10⁻¹³.

N°	I		V	t	Température en degrés egr.	I ₁	Courant de la bobine mobile en milliamp.	I ₂	Courant des bobines fixes	Direction des courants aimant bobines	I _{2m} moyennes des I ₂	I _{2mC} moyennes des I ₂ corrigées	Produits I ₁ . I _{2mC}
	Courant de chauffe en ampères	F. é. m. en microvolts											
3 a.	1,39	2089	54,20	50				141,5	+	-			
								145,25	+	+			
								141,45	-	+	143,35		
								145,2	-	-			
b.			54,20					141,45	+	-		143,1	7756
								145,15	+	+			
								141,5	-	+	143,32		
								145,2	-	-			
19 a.	5,28	21472	22,055	400				130,6	+	-			
								134,3	+	+			
								130,6	-	+	132,44		
								134,25	-	-			
b.			22,045					130,6	+	-		132,1	2912,8
								134,25	+	+			
								130,65	-	+	132,45		
								134,3	-	-			
20 a.	1,39	2089	54,28	50				141,05	+	-			
								144,9	+	+			
								141,0	-	+	142,95		
								144,85	-	-			
b.			54,28					141,0	+	-		142,7	7745,7
								144,9	+	+			
								141,0	-	+	142,95		
								144,9	-	-			

du circuit des bobines fixes du dynamomètre afin d'obtenir une compensation complète de la force magnétique du pendule. Suit la lecture du courant compensateur. Puis, les courants du dynamomètre sont commutés simultanément ; la compensation est renouvelée ainsi que la lecture du courant.

Ensuite, on coupe le courant excitateur de l'aimant, on contrôle la température et l'on fait l'observation du zéro du pendule. Alors, le courant d'excitation est rétabli en sens contraire et les opérations ci-dessus sont reprises.

Les quatre lectures du courant compensateur sont répétées au moins deux fois pour chaque température. Le tarage du potentiomètre et la mesure du courant de la bobine mobile du dynamomètre ont lieu avant et après chaque série de quatre lectures.

Les valeurs les plus élevées des courants de compensation employés ont été de l'ordre de grandeur de : $I_1 = 0$ amp, 13 pour la bobine mobile, et de : $I_2 = 0$ amp, 70 pour les bobines fixes.

Les composés : SO^4Co , $(\text{SO}^4)^3 \text{Fe}^2$, Cl^2Mn , Cl^2Co et Cl^2Ni ont été étudiés avec un courant d'excitation de l'aimant de : $I_{\text{aim}} = 14,5$ amp.; pour l'investigation des composés : SO^4Mn et MnO la valeur de I_{aim} était de 12,0 amp. D'autre part, l'étude du sesquioxyde de chrome a été faite pour trois valeurs différentes du champ, correspondant à $I_{\text{aim}} = 14,5 \dots 12,0 \dots 10,0$ amp.

A titre d'exemple pour la marche des mesures et pour la réversibilité de la variation de la susceptibilité, je donne un extrait du protocole d'une série d'expériences sur Cl^2Ni .

Le produit des deux courants du dynamomètre, qui mesure le moment magnétique du corps à étudier, est corrigé toutes les fois de l'effet du moment magnétique dû à la suspension à vide et à l'ampoule contenant le corps.

La détermination de la correction pour le pendule, y compris l'ampoule destinée à contenir un composé à étudier, a été toujours faite en fonction de la température par intervalles de 50° .

Quelques ampoules ayant été examinées en fonction du champ, il s'est trouvé qu'à la température ambiante le paramagnétisme résultant (en raison de la superposition du moment magnétique de la suspension) variait dans le même sens que l'intensité du champ. Une seule ampoule a fait exception.

C'était l'ampoule en quartz qui contenait l'échantillon E de sesquioxyde de chrome. Elle présentait une légère augmentation de la partie paramagnétique de son moment quand l'intensité du champ diminuait. J'ai attribué ce phénomène à l'existence d'une petite impureté ferromagnétique dans le quartz de l'ampoule. Mais, heureusement, la correction pour l'ampoule ne changeait pas avec le temps.

A la température ambiante, le moment magnétique résultant des diverses parties du pendule et de l'ampoule à vide était paramagnétique. Mais, le diamagnétisme prévalait à la suspension sans le couple thermo-électrique ainsi qu'à la presque totalité des ampoules examinées, à elles seules. C'est uniquement le fil de constantan du couple qui faisait pencher la balance du côté paramagnétique. La variation du moment résultant, en fonction de la température, a toujours présenté une allure continue. Déjà à une température de l'ordre de grandeur de 50° à 60° , la valeur de la correction résultante changeait de signe.

Après l'emploi prolongé des températures élevées que nécessitait l'investigation thermomagnétique, je contrôlais toutes les fois la correction de la suspension à vide. Je n'ai point constaté de changement appréciable de ce terme correctif, excepté lors de l'étude du sesquioxyde de chrome, effectuée pour trois valeurs différentes du champ magnétique. Par ce fait, le temps de la durée des mesures a été plus que triplé; une forte oxydation du fil de constantan du couple en est résultée.

Il est vrai qu'un contrôle a établi que les indications du couple thermo-électrique ne s'en sont nullement ressenties. Mais, par contre, il s'est manifesté une augmentation du moment paramagnétique de la correction pour la suspension à vide. Comme le pourcentage de cette augmentation, vu la susceptibilité relativement faible de l'oxyde chromique, frisait la valeur maxima de la somme des erreurs expérimentales, j'en ai tenu compte par une correction supplémentaire. Mais, dès la série suivante de mesures, je m'en suis affranchi par l'emploi d'une atmosphère d'azote, empêchant l'oxydation du fil de constantan.

La détermination du terme correctif a toujours été faite avec le même soin que les mesures proprement dites.

TABLEAU 2.

Formule chimique	M Masse moléculaire	m Masse étudiée en grammes	J ₁ Courant de la bobine mobile en milliamp.		Correction pour le diamagnétisme de l'anion C				M ₁ en millièmes du moment magnétique de la masse étudiée de chaque composé à la température		t ₀ Température de disparition de M ₁ en degrés cgr
			maxima	minima	par atome de cation χ _a · 10 ⁶	par gr. de composé χ · 10 ⁶	t _i en millièmes d'aimantation à la temp.	t _f	t _i	t _f	
SO ⁴ Co	155,04	0,3774	66,185	26,650	33,6	0,217	3,4	9,1	6,7	7,8	53
(SO ⁴) ³ Fe ²	199,913	0,2111	54,76	20,640	50,4	0,252	4,4	11,1	17,8	139	75
SO ⁴ Mn	151,002	0,4322	125,12	49,35	33,6	0,222	2,4	6,6	4,44	45,2	56,1
		A : 0,4438	46,57	34,22					3,08		
		B : 0,4886	57,44	42,84					50,4	79	134
Cr ² O ³	76,008	0,3177	76,008	25,54	7,2	0,09	3,5	5,0	10,7	137	130
		D : 0,4023	44,02	28,88					17,1	114	54,1
		E : 0,4695	47,18	34,19						94	
MnO	70,932	0,6528	136,28	82,50	4,8	0,068	1,0	1,6	4,82	21,8	66,9
Cl ² Mn	125,846	0,1718	87,68	39,850	42	0,334	2,9	8,7	8,23	91,3	60,8
Cl ² CO	129,884	0,1726	75,09	22,030	42	0,324	3,3	11,3	8,7	130,5	53
Cl ² Ni	129,594	0,3296	62,77	16,140	42	0,324	6,8	23,6	9,72	180,0	62,8

Remarques relatives au tableau 2 : Le symbole « M_1 » représente le moment magnétique résultant de la suspension et de l'ampoule à vide; t_i signifie la température initiale et t_f la température finale des séries de mesures magnétiques ($t_f = 550^\circ$ ou 575° suivant les cas).

Les valeurs de M_1 et de t_0 pour le sesquioxyde de chrome se rapportent aux déterminations faites avec un courant d'excitation $I_{\text{aim}} = 14,5$ ampères.

Le tableau 2 rassemble toutes les déterminations et les indications qui ont trait à la correction du moment résultant de la suspension et de l'ampoule à vide ainsi qu'au terme correctif qui tient compte du diamagnétisme des anions. J'ai déterminé ce terme pour chaque composé en me servant des nombres indiqués par M. Pascal¹ pour le diamagnétisme de l'anion des diverses familles salines. Ainsi j'ai obtenu, en fonction de la température, le moment magnétique engendré par le métal contenu dans un gramme de composé.

La correction pour le diamagnétisme des cations n'a pu être faite, parce que jusqu'ici il n'existe pas de procédé qui permette de déterminer le diamagnétisme sous-jacent des métaux ferromagnétiques.

Au début, il a été tenu compte de l'écart qui existe entre la valeur admise aujourd'hui pour le coefficient d'aimantation de l'eau ($\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0,72 \cdot 10^{-6}$ à 20°cgr)² et celle dont Pascal s'est servi pour les calculs diamagnétiques. Mais, comme le montre le tableau 2, le diamagnétisme des anions n'accuse qu'un pourcentage très faible par rapport au fort paramagnétisme des cations. En conséquence, je n'ai trouvé aucun inconvénient à employer plus tard directement les nombres de Pascal sans aucune correction supplémentaire.

Etalonnage du dynamomètre dans la position correspondant à l'attraction maxima du champ non-uniforme.

La compensation de la force imprimée par un champ non-uniforme à un corps aimantable par celle que le dynamomètre

¹ PASCAL. *Ann. Chim. Phys.*, 8^e s., 19,1 (1910).

² SÈVE. Thèse, Paris, 1912.

A. PICCARD. Thèse, Zurich, 1913.

exerce sur le support pendulaire s'exprime par l'équation :

$$D \cdot I_1 \cdot I_2 = m\gamma H \frac{\partial H}{\partial x}$$

D : constante du dynamomètre.

I_1 : intensité du courant dans la bobine mobile } du
 I_2 : intensité du courant dans les bobines fixes } dynamomètre

Les autres symboles gardent la signification précédemment indiquée.

Pour des corps de volume assez petit, par rapport à l'étendue de la région d'attraction maxima qu'ils occupent, le vecteur $H \frac{\partial H}{\partial x}$ est une constante, tant que le champ non-uniforme peut être reproduit exactement.

Donc, en posant :

$$A = \frac{D}{H \frac{\partial H}{\partial x}} = \text{const.}$$

on a :

$$\underline{A \cdot I_1 \cdot I_2 = m\gamma}$$

Si nous plaçons un corps-étalon (de masse m et de coefficient d'aimantation γ connus) à l'endroit d'attraction magnétique maxima et si nous déterminons la valeur du produit $I_1 I_2$ des courants du dynamomètre qui compensent cette attraction, l'équation ci-dessus fournira la valeur de la constante A de l'appareil.

Celle-ci dépend de la valeur du courant d'excitation de l'aimant, de la configuration du champ non-uniforme et des données géométriques du dynamomètre. L'inverse de A indique le produit des courants du dynamomètre qui est nécessaire pour compenser la force imprimée à un corps occupant la région d'attraction maxima par unité de champ et par unité de moment magnétique de ce corps.

Pour prévenir tout déplacement relatif entre les bobines du dynamomètre, à la suite de fortes trépidations ou de chocs accidentels, j'ai solidarisé les tiges qui portent les bobines fixes, en établissant des connexions en biais entre ces tiges. Grâce à ces précautions et au montage approprié du dynamomètre ainsi qu'à la stabilité du zéro de la bobine mobile, la constante A ne

présentait que de très petites variations avec le temps; même les étalonnements espacés entre eux d'un mois et davantage n'accusaient que des différences de l'ordre de grandeur de deux millièmes, d'ailleurs attribuables en partie aux variations des instruments de mesure.

Voici, à titre d'exemple, les valeurs de cette constante A suivant les déterminations faites avant et après les séries de mesure sur le sulfate ferrique et les chlorures cobalteux et manganéux:

$$\text{Etalonnement du 17 juin 1919 : } A = 33,96 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{Etalonnement du 25 juillet 1919 : } A = 34,02 \cdot 10^{-11}$$

C'est le pyrophosphate de manganèse qui a servi de substance-étalon. Je tiens à remercier M. G. Foëx d'avoir eu l'obligeance de mettre à ma disposition des ampoules renfermant ce sel. La valeur déterminée par ce physicien pour le coefficient d'aimantation spécifique de $P^2O^7Mn^2$ est la suivante :

$$\chi_{P^2O^7Mn^2} = 102,6 \cdot 10^{-6} \text{ C.G.S. à } 16^\circ \text{ cgr}$$

La masse de ce composé contenue dans les deux ampoules employées était respectivement:

$$m_1 = 0 \text{ g } 4347$$

$$m_2 = 0 \text{ g } 2876$$

La correction pour le paramagnétisme du verre des ampoules était de 10 ‰ pour la grande et de 1,3 ‰ pour la petite ampoule.

La grande ampoule a été employée lors des mesures sur le SO^4Co ; l'autre a servi aux mesures sur tous les autres composés. Les données de cette petite ampoule étaient plus sûres; en plus, elle présentait l'avantage d'occuper un volume plus voisin de celui des composés à étudier. Elle avait déjà servi aux mesures de M. Kopp (l. c.) sur le nickel et la magnétite.

Les recherches du même physicien sur le platine et le palladium ont donné une confirmation de la valeur admise plus haut pour le coefficient d'aimantation de la substance-étalon. En partant de cette valeur, M. Foëx a trouvé pour la susceptibilité spécifique de Pt et Pd des nombres bien concordants avec

ceux que M. Kopp a obtenus par un autre étalonnement qui reposait il est vrai, sur les mêmes mesures du champ, mais qui ne faisait pas intervenir le pyrophosphate de manganèse. Voici une juxtaposition de ces nombres :

	$\chi \cdot 10^6$ à 17,1° cgr. d'après Kopp	Foëx (inédits)
Platine	1,0343	1,035
Palladium	5,296	5,274

Comme j'ignorais la loi de variation thermique de la susceptibilité du corps-étalon, je faisais en sorte qu'indépendamment de la saison l'ampoule-étalon possédât pendant les étalonnements la température à laquelle son coefficient d'aimantation a été déterminé.

A cette fin, j'ai fait construire une enveloppe métallique en forme de cylindre à double fond et à doubles parois. L'intérieur était de cuivre (diamètre: 15 mm) l'extérieur en laiton (diamètre: 23 mm). Un courant d'eau y établissait la température voulue. La chemise était alimentée par un récipient d'eau avec agitateur et thermomètre, de capacité d'une trentaine de litres, placé à un niveau plus élevé.

Au début, je chauffais l'eau au gaz d'éclairage; plus tard, j'ai eu recours au chauffage électrique qui permet un meilleur réglage de la température. Les résistances en contact direct avec l'eau, étaient plongées au fond d'un récipient à déversement, branché sur la conduite d'eau de la ville.

L'ampoule de pyrophosphate était introduite dans l'appareil et maintenue à la température voulue plusieurs heures avant l'étalonnement.

Le diamètre intérieur de la capsule cylindrique en argent, destinée à contenir les composés à étudier, était de peu inférieur au diamètre de l'ampoule-étalon, de forme sphérique. La position de l'ampoule-étalon n'était donc pas identique à celle occupée par les sels à étudier par rapport à la capsule d'argent. Mais, comme il était de la plus grande importance que dans les deux cas le centre de figure des substances se trouvât exactement au même point du champ magnétique, le pendule était déplacé dans le sens vertical au moyen des quatre vis de

réglage de la charpente qui ont été mentionnées à l'occasion de la description de l'appareil.

La perforation pratiquée dans une des pièces polaires permettait de vérifier l'exactitude du réglage du pendule au moyen d'une visée sur des points de repère.

La correction du moment magnétique du pendule à vide était de l'ordre de grandeur de six millièmes du moment de la substance-étalon. Cette correction variait dans le même sens que l'intensité du champ magnétique. Pour la même valeur du champ elle ne variait qu'insensiblement avec le temps.

Choix et aménagement des substances.

Les recherches cryomagnétiques ont souvent décelé des effets magnéto-cristallins¹ qui tendent à masquer aux basses températures la vraie loi de variation thermique du coefficient d'aimantation. C'est pourquoi les divers sels n'ont été étudiés ici qu'à partir d'une température voisine du zéro de l'échelle ordinaire. Afin de disposer, malgré cette restriction, d'un intervalle thermique d'une étendue suffisante, il importait de limiter le choix à des sels qui n'atteignent la région thermique de leur décomposition par la chaleur qu'à des températures de plusieurs centaines de degrés au-dessus de l'ambiante. Il importait en outre de choisir des substances de composition chimique bien connue.

L'étude d'un hydrate défini conserve un certain intérêt, tant qu'on n'opère qu'à une seule température, parce que, dans ces conditions la substance étant stable, le physicien sait exactement à quelle formule chimique il doit rapporter le coefficient d'aimantation. Mais, dès que l'on considère un intervalle de température d'une centaine de degrés ou davantage à partir de la température ambiante, on constate en général des variations de la teneur des hydrates en eau de cristallisation. Il est vrai que la perte de cette eau d'hydratation se fait généralement à une allure excessivement lente et continue; mais elle présente, à certaines régions de température, des vitesses maxima qui

¹ Foëx. *Comptes Rendus de l'Acad. des Sciences*, t. 157, p. 1145 (1913).

correspondent au départ d'un nombre entier de molécules d'eau. Il y a donc incertitude quant à la substance chimique à laquelle on devrait rapporter l'aimantation.

Des recherches de date récente (Honda et Ishiwara, l. c.) ont établi que la susceptibilité de certains sels anhydres est supérieure à celle des mêmes composés hydratés. Le contrôle de la masse au moyen d'une thermobalance, durant la croissance de la température, repérait les températures de départ des molécules d'eau. Cette perte d'eau a coïncidé assez bien avec les températures des anomalies qu'avaient présentées les courbes thermomagnétiques des mêmes expérimentateurs.

Dans le but d'obtenir des renseignements quantitatifs dans ce domaine, il y aurait avantage à opérer sur des hydrates en ampoules scellées et bien résistantes aux hautes pressions. Alors l'incertitude quant à la masse à introduire aux calculs disparaîtrait; mais, outre la possibilité que l'influence magnétique de l'eau ne reste pas la même suivant qu'elle est à l'état de vapeur ou à l'état d'hydratation, l'action possible qu'exercerait la pression variable de la partie gazeuse sur la valeur de la susceptibilité se superposerait à l'effet de l'influence thermique seule.

On arriverait à tourner cet inconvénient en se servant d'ampoules ouvertes, si deux observateurs pouvaient réaliser des mesures simultanées de la masse solide du composé hydraté et de son aimantation, à moins qu'une méthode appropriée ne permît à un opérateur de faire des observations rapides et croisées de la susceptibilité et de la masse au moyen d'une balance à lecture par miroir, non influençable par la création d'un champ magnétique.

Mais, de toute façon, les anomalies causées par les molécules d'eau pourraient masquer la vraie loi thermomagnétique du sel anhydre. On pourrait conjecturer que la courbe figurative de la variation des inverses du coefficient d'aimantation, en fonction de la température, se diviserait en plusieurs tronçons; des coudes brusques ou des points d'inflexion très accentués marqueraient les températures de départ des molécules d'eau.

Il se pourrait que ces tronçons, présumés droits, fussent parallèles entre eux, mais il subsisterait encore un doute quant à la vraie valeur de la constante Θ de la loi de Curie généralisée.

Pour éviter toute cause d'incertitude de ce genre les présentes recherches ont été limitées aux sels anhydres.

Les règles du hasard qui régissent l'orientation des innombrables molécules magnétiques constitutives des sels anhydres produisent un effet moyen permettant d'assimiler ces composés à des milieux isotropes et, partant, conciliables avec les prémisses de l'équation de Langevin. En effet, M. Weiss¹ a étendu la théorie cinétique du paramagnétisme aux cristaux. Il a supposé les molécules disposées suivant les nœuds d'un réseau et a tenu compte non seulement de l'agitation thermique mais aussi de l'énergie potentielle qui correspond à chaque orientation d'un aimant moléculaire. Alors, un raisonnement analogue à celui de M. Langevin pour le paramagnétisme des gaz conduit à une loi générale qui régit la variation thermique des moyennes des susceptibilités observées dans trois directions rectangulaires.

Cette relation est identique à la loi de Curie, si l'on admet que l'énergie potentielle de chaque aimant moléculaire est fonction seulement de son orientation par rapport au réseau.

On sait combien la moindre impureté chimique peut fausser la valeur du coefficient d'aimantation et l'allure de sa variation thermique.

J'ai donc porté une grande attention à la pureté des sels. Les composés étaient de provenance Kahlbaum² ou Merck³; munis d'étiquettes avec l'indication « pour l'analyse », ils offraient des garanties suffisantes de pureté chimique. Un soin minutieux a été pris pour conserver cette pureté pendant toutes les manipulations.

Les expériences ont porté sur trois sulfates, deux oxydes et trois chlorures. Deux des sulfates, à savoir : le sulfate ferrique et le sulfate cobalteux ainsi que les deux oxydes, tous de provenance Kahlbaum, ont pu être obtenus directement à l'état anhydre. Les chlorures n'ont pu être livrés qu'à l'état cristallisé.

¹ WEISS, P. Sur la théorie cinétique du paramagnétisme des cristaux, *Comptes Rendus de l'Acad. d. Sciences*, t. 156^e, p. 1674 et 1836. (1913 I).

² L'étiquette du chlorure de nickel portait aussi l'indication : « exempt de cobalt ».

³ Le troisième sulfate étudié était SO_4Mn . de provenance Merck, déshydraté et aimablement mis à ma disposition par M. Fröhlich, assistant de chimie, que je tiens à remercier pour cet obligeant service.

J'ai dû les déshydrater, avant les mesures magnétiques, en les chauffant au moyen d'un des fours électriques décrits plus haut.

A titre d'exemple, je présente dans le tableau 3 les déterminations que j'ai faites pendant le cours de la déshydratation d'un des chlorures étudiés. Il s'agit de l'échantillon de chlorure de manganèse qui a servi aux mesures définitives sur ce composé.

Pendant la déshydratation de plusieurs échantillons de chlorure de manganèse, j'ai constaté et vérifié les phénomènes très capricieux dont le tétrahydrate est le siège, à savoir : le crépitement qui accompagne le départ de l'humidité, la fusion qui se produit à une température de l'ordre de grandeur de 50° et l'ébullition très gênante qui a lieu au voisinage de la température de 100°.

TABLEAU 3.

Extrait du protocole du 3 juillet 1919.

Déshydratation d'un échantillon de chlorure de manganèse.

	Moment de l'établissement et de la rupture du courant de chauffage.	Durée du chauffage	Masse du Chlorure de manganèse en grammes.	Pourcentage de la perte de masse par rap. à la masse initiale : $m_i = 0 \text{ g } 2730.$
<i>e</i>	11 h 54'		0,2730	
		18'		3,66
<i>r</i>	12 h 12'		0,263	
<i>e</i>	12 h 15'		0,263	
		15'		18,3
<i>r</i>	12 h 30'		0,223	
<i>e</i>	1 h 26'		0,223	
		30'		23,1
<i>r</i>	1 h 56'		0,210	
<i>e</i>	2 h 10'		0,210	
		8'		30,0
<i>r</i>	2 h 18'		0,191	
<i>e</i>	2 h 27'		0,191	
		12'		36,6
<i>r</i>	2 h 39'		0,173	
<i>e</i>	2 h 49'		0,173	
		13'		37,1
<i>r</i>	3 h 02'		0,1718	
<i>e</i>	3 h 15'		0,1718	
		10'		37,1
<i>r</i>	3 h 25'		0,1718	

e : moment de l'établissement

r : moment de la rupture

} du courant de chauffage

Pendant les quatre derniers chauffages, la température a été maintenue à une valeur de l'ordre de grandeur de 340° .

La masse initiale (0 g 2730) ayant été $0,2730/0,1718 = 1,59$ fois plus grande que la masse finale (0 g 1718) il suit que :

Masse moléculaire initiale plus la masse de l'eau hygroscopique	= 1.59 125,85 = 200,10 g.
Masse moléculaire finale c'est à dire masse moléculaire de Cl ² Mn anhydre	= 125,85 g.
Masse de l'eau contenue dans l'hydrate :	74,25 g.

J'en ai conclu que le sel primitif était du tétrahydrate.

En effet :

$$4 \times \text{H}_2\text{O} = 4 \times 18,016 = 72,064$$

donc

Bilan par molécule de sel anhydre.

Sel anhydre	125, g 85	62,893 %
Eau hygroscopique	2, g 186	1,093 %
Eau d'hydratation	72, g 064	36,014 %
	200, 100	100,000

Pour gagner du temps, je maintenais la tige du four, durant la déshydratation, dans la même coulisse où elle était fixée pendant le cours des mesures proprement dites. Mais il importait de ménager la soudure chaude du couple thermo-électrique et de prévenir le dépôt d'impuretés sur la suspension. J'y parvenais au moyen d'une pièce tubulaire en cuivre avec un calice cylindrique, de dimensions appropriées, à chaque extrémité. En enveloppant la capsule d'argent du pendule, le plus étroit des deux calices faisait reposer la pièce sur la suspension et assurait aussi son bon centrage par rapport à l'enceinte du four. L'autre calice, un peu plus large que le précédent, recevait le sel à déshydrater en ampoule. Le raccord rectiligne et tubulaire entre les deux calices avait à peu près la longueur du four. Ainsi la soudure du couple thermo-électrique faisant corps avec la capsule d'argent était préservée des longs chauffages de déshydratation et des hautes températures employées pour explorer les limites de stabilité des composés. Un large calice en feuille d'amiante ou en simple papier filtre (suivant

les températures) préservait le pendule de toute impureté pendant ces opérations accessoires.

Durant les mesures proprement dites, les composés se trouvaient dans des ampoules soit en verre, soit en cristal de roche. Ils étaient réduits préalablement en poudre fine. Cette précaution était nécessaire pour mettre à l'abri de toute anisotropie incompatible avec l'application de l'équation de Langevin ; pour la même raison, on a pris soin de supprimer la stratification qui accompagnait parfois la déshydratation rapide des chlorures dans les ampoules.

Des expériences préliminaires, que j'ai exécutées sur le sulfate ferrique et le chlorure de manganèse en ampoules ouvertes, ont montré que, vu l'hygroscopicité excessive de ces sels, il y a un grave inconvénient à ne pas sceller les ampoules.

La durée variable du temps qui séparait les diverses séries de mesures permettait aux sels d'absorber plus ou moins d'humidité et infligeait ainsi des irrégularités aux graphiques représentant les inverses des susceptibilités spécifiques en fonction de la température. Les premiers graphiques ainsi relevés ont établi, et tous les suivants ont confirmé, que l'absorption d'humidité amoindrit la valeur des coefficients d'aimantation rapportés à l'unité de masse des sels complètement secs.

L'absorption d'eau hygroscopique n'était constatée que par deux pesées effectuées avant et après les séries de mesures magnétiques. En conséquence, le manque d'un contrôle continu de la variation de l'humidité, pendant les intervalles de temps qui séparaient la première mesure magnétique de la première pesée et la dernière pesée de la dernière mesure magnétique, n'a pas permis de déterminer quantitativement la correction additive qui aurait tenu compte de l'effet dû à l'humidité. Cet effet, superposé au coefficient d'aimantation du composé complètement sec, pourrait bien masquer la vraie loi de variation.

Si, dans chaque cas, on pouvait établir, d'un côté, la courbe de variation de l'humidité absorbée avec le temps et si l'on repérait, d'un autre côté, les moments des lectures magnétiques, alors seulement on disposerait des données nécessaires pour trancher la question : si l'humidité absorbée altère, oui ou non, les propriétés thermomagnétiques d'un sel.

Mais, comme dans notre cas la façon la plus simple de tourner cette difficulté était en même temps le moyen le plus sûr, je me suis décidé à opérer sur des composés en *ampoules scellées*, me rendant ainsi indépendant de toute correction de ce genre.

Les fioles n'ont été laissées ouvertes que pour les échantillons qui ont servi à explorer les régions thermiques où une altération chimique aurait pu être accusée par le changement de la masse ou de l'aspect général du composé. Les ampoules employées pour ces expériences préliminaires étaient en verre dur, parce que le chauffage était souvent poussé jusqu'à des températures voisines du point de fusion du verre ordinaire. Comme les échantillons des expériences définitives n'étaient pas chauffés à des températures aussi élevées, des fioles en verre ordinaire y furent employées.

Outre l'avantage de pouvoir être obtenues à parois plus minces que celles en verre dur et, partant, avec une capacité supérieure, sans changement des dimensions extérieures, ces fioles se scellaient plus rapidement par la fusion au chalumeau de leur extrémité capillaire.

Pour être à l'abri de toute altération des substances pendant cette opération, j'ai déterminé la masse et la susceptibilité magnétique de chaque échantillon avant et après le scellage.

N'ont été conservés que les échantillons dont les variations de masse et de susceptibilité restaient dans les limites des erreurs expérimentales; ce fut, d'ailleurs, le cas, à de rares exceptions près, pour tous les échantillons.

Enfin l'installation toute récente en Suisse d'une usine à travailler le quartz permit l'emploi d'ampoules en cristal de roche pour les composés étudiés en dernier lieu.

Les fioles en quartz plongées dans l'eau pendant l'opération du scellage, avec leur extrémité capillaire seule émergée peuvent être scellées commodément au chalumeau oxyhydrique, sans que le contenu de l'ampoule s'échauffe sensiblement au-dessus de la température ordinaire. Ces ampoules étaient indispensables pour l'étude du sesquioxyde de chrome qui, déjà aux températures de l'ordre de grandeur de 450° , commençait à exercer une action chimique sur le verre ramolli.

(A suivre).