Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 3 (1921)

Artikel: Étude thermomagnétique de quelques composés paramagnétiques anhydres à l'état solide [suite et fin]

Autor: Theodorides, Phrixos

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-741059

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 16.07.2025

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

ÉTUDE THERMOMAGNÉTIQUE

DE QUELQUES

COMPOSÉS PARAMAGNÉTIQUES ANHYDRES

A L'ÉTAT SOLIDE

PAR

Phrixos THEODORIDES

(Avec 7 fig.).

(Suite et fin).

Résultats.

Dans les tableaux ci-après sont consignés les χ^{-1}, c'est-à-dire les inverses des susceptibilités spécifiques corrigées, ainsi que les températures correspondantes d'observation.

Les produits des χ multipliés par la masse moléculaire rapportée à un cation du composé respectif fournissent les moments magnétiques du cation-gramme en fonction de la température.

Ce mode de calcul présume que :

1° Tous les aimants élémentaires qui composent la substance sont de même espèce. Chaque atome de métal a une orientation indépendante. La molécule magnétique est donc la quantité de la substance qui contient un atome de métal.

2° Comme les propriétés diamagnétiques des atomes ne dépendent pas de leur état physique et chimique, elles sont additives.

Les tableaux des composés possédant un anion semblable ont été réunis dans un même groupe. L'ordre n'est pas le même que celui observé au cours des recherches. Alors, il s'agissait surtout de préciser expérimentalement les anomalies caractéristiques par lesquelles les divers composés différaient entre eux. Par conséquent, il était avantageux d'intercaler l'étude d'un

Groupe des sulfates.

Sulfate corbalteux.

N°	t° cgr.	$1/\chi$	N°	t° cgr.	$1/\chi$
1	14,8	15510	29	250	26963
2	25	16065	30	200	24544
3	50	17253	31	150	22082
4	75	18430	32	290	28686
5	100	19610	33	310	29597
6	125	20850	34	340	31059
7	150	22058	35	360	31990
8	175	23319	36	370	32490
9	175	23292	37	375	32874
10	200	24540	38	280	28230
11	225	25727	39	270	27832
12	250	26920	40	260	27405
13	275	28080	41	250	27031
14	300	29112	42	390	33535
15	325	30329	43	410	34520
16	275	28039	44	420	35040
17	300	29138	45	285	28506
18	325	30352	46	440	36150
19	350	31600	47	430	35500
20	375	32864	48	475	35725
21	375	32883	49	175	23329
22	400	34060	50	200	24478
23	450	36640	51	465	37303
24	500	38990	52	490	38450
25	450	36668	53	525	40214
26	400	34101	54	200	24518
27	350	31597	55	550	41500
28	300	29170	56	250	26941

Sulfate ferrique

N°	t° cgr.	$1/\chi$
1	16,4	17373
2	50	18926
3	100	21278
4	150	23667
5	200	26060
6	250	28375
7	300	30543
8	350	32934
9	375	34076
10	325	31731
11	275	29388
12	225	27070
13	175	24811
14	125	22443
15	75	20123
16	25	17789
17	260	28733

Sulfate manganeux

N°	t° cgr.	$1/\chi$
1	9	10717
2	25	11270
3	50	12158
4	75	13009
5	100	13893
6	125	14757
7	150	15653
8	175	16551
9	200	17464
10	225	18315
11	250	19169
12	575	20022
13	300	20686
14	325	21627
15	350	22524
16	375	23450
17	400	24303

Sulfate ferrique (suite).

N°	t° cgr.	$1/\chi$
18	270	29133
19	400	35350
20	425	36494
21	450	37719
22	475	38853
23	500	39977
24	525	41142
25	550	42417
26	575	43561
27	25	17855

Sulfate manganeux (suite).

N°	t° cgr.	$1/\chi$
18	425	25137
19	450	26104
20	475	26930
21	500	27795
22	525	28710
23	550	29642
24	425	25119
25	250	19180
26	290	20423
27	280	20073

Protoxyde de manganèse.

N°	t° cgr.	$1/\chi$	N°	t° cgr.	$1/\chi$
1	9	14568	15	350	20841
2	25	14824	16	75	15697
3	50	15240	17	375	21378
4	75	15705	18	400	21910
5	100	16171	19	425	22364
6	125	16622	20	450	22905
7	150	17110	21	475	23385
8	175	17584	22	500	23896
9	200	18072	23	75	15736
10	225	18539	24	525	24338
11	250	18981	25	550	24843
12	275	19418	26	75	15654
13	300	19758	27	575	25212
14	325	20351	28	75	15610

Groupe des chlorures

Chlorure de manganèse

N°	t° cgr.	$1/\chi$	N°	t° cgr.	$1/\chi$
1	15	8752	20	200	14442
2	25	9045	21	300	17423
3	50	9805	22	150	12941
4	75	10574	23	175	13736
5	100	11349	24	200	14443
6	125	12093	25	225	15258
7	125	12085	26	140	12634
8	150	12959	27	160	13281
9	175	13761	28	350	18990
10	200	14439	29	375	19769
11	225	15243	30	425	21435
12	250	15989	31	450	22201
13	275	16720	32	475	22918
14	300	17440	33	500	23672
15	325	18197	34	525	24415
16	350	18990	35	550	25187
17	375	19775	36	575	26016
18	400	20512	37	300	17517
19	125	12084			

Chlorure de cobalt

N°	t° cgr.	$1/\chi$	N°	t° cgr.	$1/\chi$
1	15,5	10070	17	400	26397
2	25	10383	18	50	11388
3	50	11416	19	300	21675
4	75	12402	20	250	19698
5	100	13405	21	100	13454
6	125	14468	22	300	21646
7	150	15465	23	350	23901
8	175	16507	24	400	26334
9	200	17508	25	425	27672
10	225	18582	26	450	28937
11	250	19647	27	475	30091
12	275	20678	28	500	31429
13	300	21667	29	300	21737
14	325	22814	30	525	32420
15	350	23999	31	550	33574
16	375	25203	32	575	34701

Chlorure de nickel

N°	t° cgr.	$1/\chi$	N°	t° cgr.	$1/\chi$
1	15,2	20977	16	50	24441
2	25	21941	17	350	52413
3	50	24424	18	375	54722
4	75	26980	19	400	56840
5	100	29424	20	50	24456
6	125	31807	21	425	59052
7	150	34216	22	650	61410
8	185	36625	23	475	63437
9	200	38903	24	500	65422
10	225	41322	25	50	24438
11	250	43624	26	525	67343
12	275	45655	27	550	69441
13	300	47816	28	575	71539
14	325	50050	29	50	23780
15	50	24407			

composé, présentant une singularité de sa courbe thermomagnétique à une certaine température, entre les séries de mesure sur deux autres substances, exemptes de toute irrégularité à la même température. C'est ainsi que le sulfate ferrique et le sulfate cobalteux ont été encadrés par des chlorures, le sulfate manganeux par des oxydes. Ici, par contre, il importe de relever les propriétés magnétochimiques communes à chaque famille saline et caractéristiques soit de l'anion, soit du cation.

Les données des tableaux (χ^{-1}, t) sont représentées graphi-

quement par les diagrammes des fig. 5 et 6. Là, où les mesures réitérées à la même température ont fourni, pour le coefficient d'aimantation, des valeurs dont les écarts restent dans les

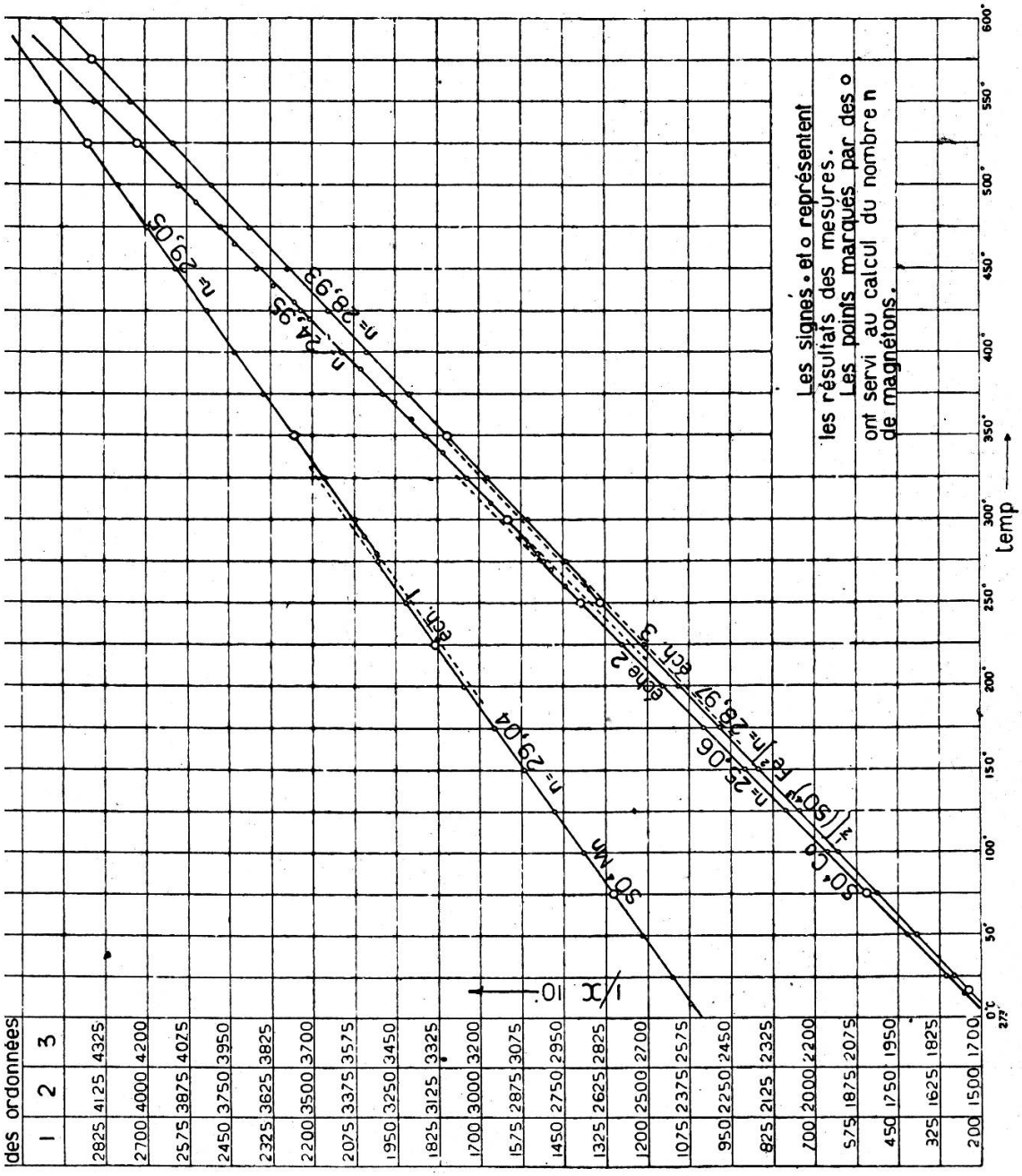

Fig. 5.

limites des erreurs expérimentales, je me suis servi, pour la représentation graphique, de la moyenne de ces déterminations.

Les graphiques (χ^{-1}, t) sont des droites bien déterminées et aussi, à la seule exception du sesquioxyde de chrome, rigoureusement réversibles sur une étendue de plusieurs centaines de degrés.

Il y a donc une stricte confirmation de la loi de Curie généralisée pour tous les composés étudiés.

Les parties rectilignes des courbes thermomagnétiques font avec l'axe des χ^{-1}, des angles dont la tangente égale la cons-

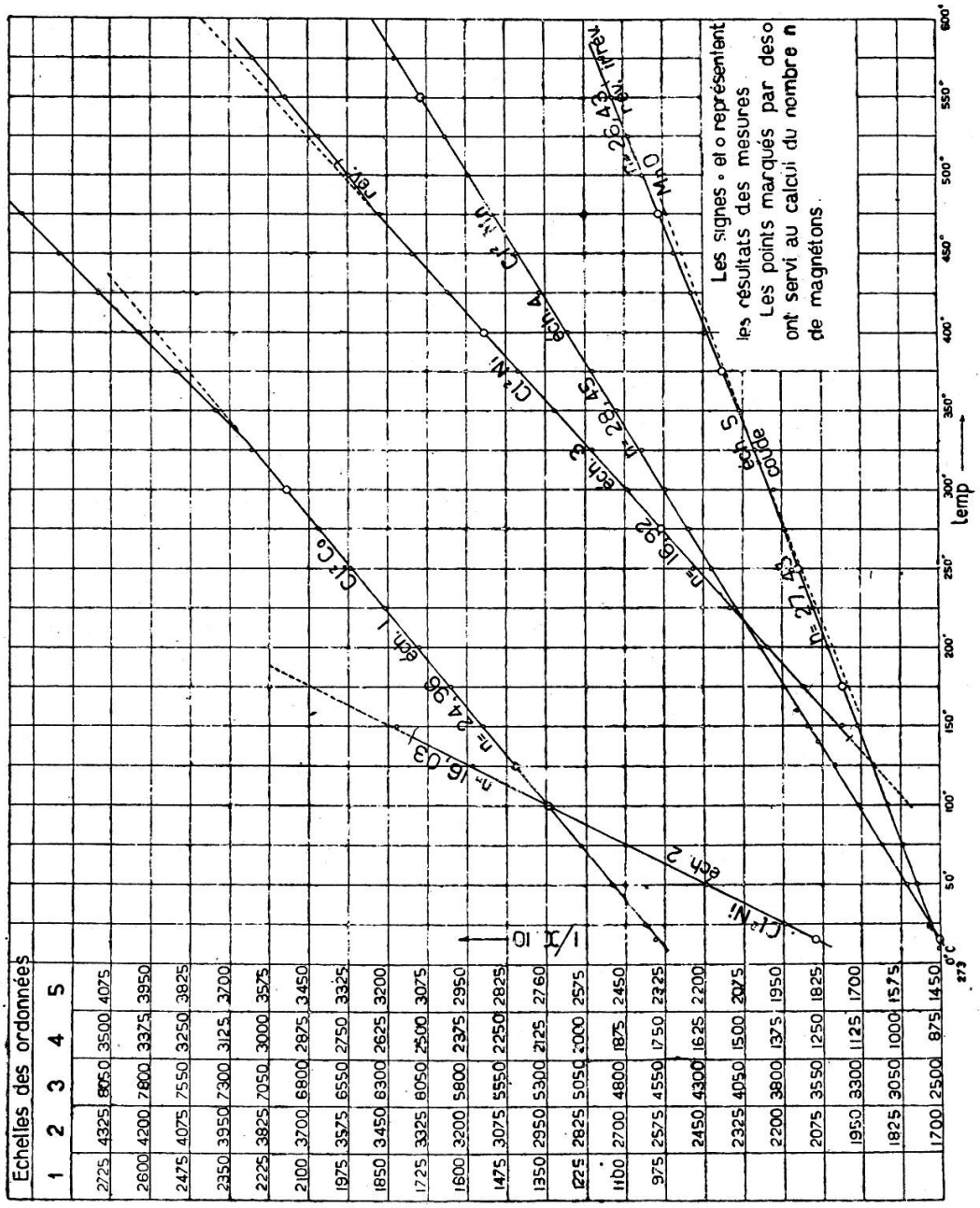

Fig. 6.

tante de Curie des composés en question. Cette constante m'a permis de calculer, au moyen de l'équation de Langevin (v. p. 13), les moments magnétiques des cations-grammes pour un alignement parfait des aimants élémentaires. Les Points

de Curie sont donnés par l'intersection des droites avec l'axe des températures.

J'ai groupé dans le tableau 4 les résultats de ces calculs sur tous les composés étudiés, à l'exception du sesquioxyde de chrome. Il ne m'a pas paru légitime d'appliquer l'équation de Langevin au cas de ce composé pour les raisons suivantes :

1° La courbe thermomagnétique du sesquioxyde de chrome présente un minimum très accentué à la température de 65° cgr. Cette singularité fait présumer des effets magnéto-cristallins qui voilent la vraie loi thermomagnétique sur un intervalle thermique qui embrasse une centaine de degrés. La continuation du graphique est rectiligne; mais il y a un coude très marqué à 310° cgr. Le tronçon de droite qui précède le coude n'est pas d'une longueur suffisante pour permettre une détermination satisfaisante de la constante de Curie.

2° La réversibilité de la variation thermique de la susceptibilité de Cr^2O^3 est douteuse dès que le chauffage des échantillons est poussé jusqu'à 500° cgr.

3° Et surtout, *pour tous les échantillons, le coefficient d'aimantation variait avec l'intensité du champ.* Je suis incliné à admettre des propriétés ferromagnétiques dues à la substance elle-même ou à une impureté.

Au chapitre suivant, je reprendrai l'examen des résultats sur le sesquioxyde de chrome.

Précision des résultats.

Comme le courant des bobines fixes était toujours indiqué par des déviations entre 150 à 110 divisions de l'ampèremètre shunté, la précision moyenne de ces lectures est de 0,8 $^0/_{00}$. Ceci posé et les conditions expérimentales étant fixées une fois pour toutes, l'erreur relative des χ varie suivant la masse du composé étudié et la température d'observation.

Le tableau 2 indique les masses de chaque composé ainsi que la plus grande et la plus petite valeur du courant de la bobine mobile, mesurées au potentiomètre. L'erreur absolue de ce courant est d'une unité de la dernière décimale marquée. Les indications du tableau 2 permettent de calculer pour tous les com-

TABLEAU 4.

Principaux résultats.

Formule chim.	Intervalle de tempér.	Const. de Curie rapportée à un gr du composé C	Const. de Curie molécul. C_m	Point de Curie Θ en degrés cgr (éch. absolue)	Const. du champ molécul. $\nu = \frac{\Theta}{C_m}$	Moment à saturation d'un cation-gr monoatom. en combin. chim. $\sigma_{m_0} = \sqrt{3R.C_m}$	Nombre de magnétons $n = \sigma_{m_0}/1123,5$	n'	$n' - n$	$\frac{n' - n}{100}$
SO^4Co	0° à 265°	0,02051	3,179	− 29,92	− 9,411	28162	25,06	25	− 0,06	− 0,26
	290° à 550°	0,02032	3,150	− 19,07	− 6,054	28031	24,95	25	+ 0,05	+ 0,20
$^1/_2[(SO^4)^3Fe^2]$	0° à 250°	0,02123	4,245	− 79.5	− 18,5	32540	28,97	29	+ 0.03	+ 0,10
	270° à 550°	0,02117	4,233	− 74,3	− 17,6	32496	28.93	29	+ 0,07	+ 0,24
SO^4Mn	0° à 270°	0,02827	4,267	− 19,03	− 4,64	32630	29,04	29	− 0,04	− 0,14
	280° à 550°	0,02829	4,272	− 12,25	− 3,33	32636	29,05		− 0,05	− 0,17
Cl^2Co	0° à 325°	0,02426	3,151	+ 47,2	+ 14,99	28036	24,96	25	+ 0,04	− 0,16
Cl^2Ni	0° à 130°	0,01004	1,301	+ 77,6	+ 59,7	18015	16,03	16	− 0,03	− 0.19
	150° à 500°	0,01118	1,448	+ 37,8	+ 26,1	19010	16,92	17	+ 0,08	+ 0,47
Cl^2Mn	0° à 575°	0,03255	4,097	+ 3,1	+ 0,756	31967	28,45			
MnO	0° a 316°	0,05368	3,808	− 496	− 130,0	30820	27,43			
	316° à 550°	0,04983	3,534	− 417	− 118,0	29690	26,43			

posés l'erreur relative maxima des χ à la température initiale et à la température finale de chaque série de mesures.

La formule pour le calcul des coefficients d'aimantation est :

$$\chi = \frac{A \cdot I_1 \cdot I_2 \cdot C}{m}$$

où

A = constante d'étalonnement de l'appareil.
I_1 = courant compensateur de la bobine mobile.
I_2 = courant compensateur des bobines fixes.
C = pouvoir démultiplicateur du shunt de l'ampèremètre dans le circuit des bobines fixes.
m = masse considérée du composé.

En considérant une détermination complète, on trouve que la somme des erreurs expérimentales est pour les coefficients d'aimantation inférieure à 3,5 ‰ d'après l'évaluation suivante :

	erreur relative en ‰
A	2,00
I_1 (précision moyenne)	0,21
I_2 (précision moyenne)	0,80
C	0,20
m (précision moyenne)	0,26
Moyenne de l'erreur relative maxima des χ :	3,47

J'ai estimé que toutes les autres petites causes d'erreur étaient négligeables en comparaison avec les erreurs sus-mentionnées.

Les mesures réitérées du coefficient d'aimantation à la même température ainsi que les déterminations de ce coefficient pour différentes valeurs du champ magnétique ne présentaient, généralement, entre elles que des divergences, de beaucoup inférieures à 3,5 ‰. Cela tient à ce que la plus grande partie de l'erreur possible est attribuée à l'étalonnement. Elle est certainement pour une forte part systématique.

Dans le tableau suivant, j'ai groupé les résultats des déterminations du coefficient d'aimantation de SO^4Mn et de MnO aux mêmes températures pour différentes valeurs du champ.

Sulfate manganeux.

	$t = 9°$	écart en ‰	$t = 425°$	écart en ‰
$I_{aim} = 14,5$ amp.			$\chi \cdot 10^6 = 39,667$	
$I_{aim} = 12,0$ »	$\chi \cdot 10^6 = 93,302$		$\chi \cdot 10^6 = 39,781$	+ 3,0
$I_{aim} = 10,0$ »	$\chi \cdot 10^6 = 93,168$	− 1,4	$\chi \cdot 10^6 = 39,168$	− 2,75

Protoxyde de manganèse.

	$t = 9°$	écart en ‰	$t = 25°$	écart en ‰	$t = 50°$	écart en ‰
$I_{aim} = 12,0$	$\chi.10^6 = 88,65$	2,18	$\chi.10^6 = 67,46$	2,22	$\chi.10^6 = 65,62$	2,24
$I_{aim} = 10,0$	$\chi.10^6 = 68,79$		$\chi.10^6 = 67,61$		$\chi.10^6 = 65,77$	

Erreur sur la Constante de Curie. Cette erreur est plus difficile à évaluer car elle dépend de la grandeur de l'intervalle des températures utilisé. Si, comme je l'ai fait, on se sert de deux points situés dans le voisinage de l'extrémité des droites elle dépend en outre de la somme algébrique des erreurs sur $1/\chi$ comparée à la différence de cette quantité. En réalité les 2 points ont été choisis de façon à s'accorder le mieux possible avec l'ensemble des mesures. Il en résulte un accroissement de précision difficile à exprimer numériquement. Il semble probable que, dans le cas où les observations embrassent tout l'intervalle de la température ambiante à 500°, l'erreur possible sur la Constante de Curie ne dépasse pas 5 pour mille et, dans les cas les plus défavorables où l'intervalle de température est plus petit, 1 pour cent.

Erreur sur les σ et les n. — Grâce à l'extraction de la racine carrée, l'erreur maxima des moments atomiques ainsi que celle du nombre de magnétons serait inférieure à 2,5 ‰ dans les cas les plus favorables et à 5 ‰ dans ceux où l'intervalle de température est petit.

Discussion des résultats.
Essai d'interprétation des points litigieux.

A. — Les sulfates.

Les résultats des calculs (tableau 4) montrent que, dans les limites des erreurs expérimentales, les moments magnétiques à saturation de $Fe^{\cdots}$, $Co^{\cdot\cdot}$ et $Mn^{\cdot\cdot}$ dans les sulfates contiennent respectivement le nombre $n = 29,0$, $n = 25,0$ et $n = 29,0$ magnétons.

Ainsi il y a, pour ce groupe de composés, une bonne confirmation de la loi des nombres entiers.

Sulfate ferrique. — Je fais abstraction des déterminations,

d'ancienne date, faites par Wiedemann (1865), Townsend[1] (1896) et Liebknecht et Wills (1900) sur la susceptibilité de ce sel en solution aqueuse. En n'envisageant que les publications de date plus récente sur le sulfate anhydre dues à K. Onnes et Oosterhuis (1912)[2] et à K. Honda et Ishiwara (*l. c.*) (1914/15), je constate que mes résultats concordent assez bien avec les valeurs obtenues par ces physiciens, tant au sujet du coefficient d'aimantation qu'en ce qui concerne le nombre de magnétons.

Parmi les nombreux résultats très intéressants pour la théorie du magnéton, obtenus dans l'étude des solutions des sels ferriques par MM. Cabrera et Moles[3], le plus caractéristique est la mise en évidence d'un état de l'atome de fer à 29 magnétons.

Mes résultats sur le sulfate solide et anhydre se raccordent donc avec les propriétés des solutions ferriques. Ils montrent que le cation trivalent du fer possède dans le sulfate ferrique le même nombre entier de magnétons que dans le chlorure et l'azotate, d'après Cabrera et Moles (*l. c.*).

Remarque. — Je rappelle que pour le calcul de la saturation magnétique j'ai admis que l'orientation des deux atomes du cation est indépendante ou, en d'autres termes, que la molécule magnétique ne renferme qu'un atome du cation. Elle est donc égale à la moitié de la molécule chimique.

Sulfate cobalteux. — La susceptibilité de ce composé a déjà été l'objet de mesures faites par Wiedemann, à l'état solide et anhydre, (1865); Quincke, en solutions à 4 températures différentes, (1885); Plessner, à l'état solide et anhydre, à deux températures différentes, (1889) *l. c.*; Jäger et Meyer en solution (1905); Meslin, à l'état solide et cristallisé (1906).

Les déterminations les plus récentes sont celles de Weiss et Foëx [sel anhydre et le heptahydrate, (1911)[4]]; de Mlle Feytis [sel anhydre et le monohydrate, (1911)[5]]; de Honda et Ishiwara, [sel anhydre, en fonction de la température sur un intervalle ther-

[1] Townsend. *Proc. Roy. Soc.*, 60, 186 (1896).

[2] Kammerling Onnes et Oosterhuis. *Proc. Amsterdam*, 15.322 (1913).

[3] Cabrera, B., et Moles, E. *An. Fis. Quim.* 10,318 (1912), 11,398 (1913).

[4] Tables internationales des constantes et données numériques, Paris (1911).

[5] Mlle Feytis, E. *Comptes Rendus*, 152, 708 (1911).

mique très étendu (1914/15 (*l. c.*)]; de Cabrera, Jimeno et Marquina [en dissolution, (1916)[1]] et de Trümpler [en dissolution. (1917)[2]].

Mes résultats s'accordent, nous le verrons, avec la plupart des valeurs que les autres expérimentateurs ont obtenues en opérant avec des dissolutions aqueuses du sulfate. Mais, en comparaison avec les déterminations qni portent sur le sel anhydre, la présente étude conduit à des nombres un peu plus élevés pour le coefficient d'aimantation. Or, comme mes expériences préliminaires sur le sulfate *en ampoule ouverte* ont donné des résultats qui présentent une bonne concordance avec les nombres publiés par les physiciens qui ont opéré sur le sel anhydre, je suis porté à admettre que l'écart signalé plus haut serait attribuable à des traces d'humidité qui pourraient avoir faussé leurs résultats.

Quant au nombre d'aimants élémentaires, mes expériences etablissent que le cation $Co^{\cdot\cdot}$ possède, dans le sulfate, exactement 25,0 magnétons. Cette valeur de la saturation est corroborée par le fait que plus tard, en étudiant le chlorure cobalteux, j'ai trouvé pour l'atome $Co^{\cdot\cdot}$ le même nombre entier de magnétons.

Du moment que la présente étude montre nettement que la loi de variation de χ, avec la température, satisfait à l'hypothèse du champ moléculaire, il n'est pas possible de déduire le nombre de magnétons des mesures faites *à une seule température,* sur un composé à l'état *solide.* Par conséquent, je n'envisage à titre de comparaison, parmi toutes les publications sur le sulfate anhydre que les recherches thermomagnétiques de Honda et Ishiwara. Bien que le graphique (χ^{-1}, t) obtenu pour ce sel par les physiciens japonais soit assez irrégulier, M. Cabrera[3] a pensé pouvoir en déduire le nombre de $n = 24{,}0$ magnétons.

Les recherches des physiciens espagnols (*l. c.*) sur les sels cobalteux en dissolution ont conduit à admettre deux variétés

[1] Cabrera, B., Jimeno, J., et Marquina, M. *An. Fis. Quim.*, 14,357 (1916); Trab. Lab. Madrid, N° 27.

[2] Trümpler. Thèse, Zurich (1917).

[3] Cabrera, B. *An. Fis. Quim.*, 16,438 (1918); Trab. Lab. Madrid, N° 43.

du cation $Co^{\cdot\cdot}$: celle de l'ion libre à 25,0 magnétons et celle d'un ion complexe à 24,0 magnétons, D'autre part, le nombre de 24,55 atomes de magnétisme, qui reste invariablement le même pour trois sels cobalteux en dissolution, suivant les recherches de Trümpler (*l. c.*), suggère l'hypothèse d'une association en quantités égales de ces deux états.

Comme les déterminations des physiciens japonais sur le chlorure (*l. c.*), qui elles aussi ne sont pas très régulières, ont conduit au nombre de 25,0 magnétons, l'existence des deux états à 24 et 25 magnétons dans les sels à l'état solide paraît possible. Mais, mes expériences, plus précises, n'ont mis en évidence que l'état à 25 magnétons.

Sulfate manganeux. — Les déterminations d'ancienne date sur la susceptibilité de ce composé ont été faites par Wiedemann, en solution aqueuse et à l'état solide cristallisé (1865) (*l. c.*); Quincke, en dissolution, à trois températures différentes, (1885), (*l. c.*), Plessner, à l'état solide et à plusieurs températures (1879) (*l. c.*); Jäger et Meyer, en dissolution, (1898) et Liebknecht et Wills, en dissolution (1900).

Des mesures de date plus récente sont dues à Pascal, K. Onnes et Oosterhuis, [étude cryomagnétique sur le sel anhydre et le heptahydrate (1913)[1]]; à K. Honda et T. Soné [recherches thermomagnétiques sur un intervalle thermique très étendu (1914)[2]] et à Cabrera, Moles et Marquina [en dissolution (1915)][3].

Pour le coefficient d'aimantation à la température ambiante, j'obtiens une valeur qui concorde bien avec les résultats des physiciens japonais, tout en étant un peu supérieure aux déterminations de K. Onnes et Oosterhuis sur le composé anhydre. Comme les mesures hollandaises conduisent aussi à un nombre de magnétons plus petits, il n'est pas invraisemblable que le produit qui a servi aux expériences de Leyde n'ait pas été tout à fait exempt d'eau.

Le graphique (χ^{-1}, t) de Honda et Soné présente à la température du zéro de l'échelle ordinaire un coude qui sépare la

[1] Onnes et Oosterhuis. *Proc. Amsterdam*, 15, 965 (1913).

[2] Honda, K., et Soné, T. *The Sc. Rep. of Tohoku Univ.*, III, 3 (1914).

[3] Cabrera, Moles et Marquina. *An. Fis. Quim.*, 13, 256 (1915), *Journal Chim. phys.*, 15, 11 (1918).

courbe en deux parties rectilignes, d'inclinaison différente. Pour l'intervalle qui précède le coude, en s'étendant de —178° à 0°, le calcul fournit $n = 25,5$, tandis que pour l'intervalle de 0° à 600° cgr. il se trouve que $n = 31,56$ magnétons. M. Cabrera[1], tout en constatant que la courbe générale est irrégulière, indique que dans l'intervalle de 100° à 400°abs. elle est droite et fournit $n = 29,0$ magnétons.

Mes résultats donnent une confirmation rigoureuse de ce nombre entier 29 pour la saturation magnétique de l'ion $Mn^{\cdot\cdot}$ du sulfate.

Points d'inflexion des graphiques des sulfates. — Les graphiques (χ^{-1}, t), qui représentent les recherches, révèlent une propriété commune aux trois sulfates, consistant en une courte région de transition avec un point d'inflexion interrompant la variation linéaire des inverses du coefficient d'aimantation en fonction de la température. La courbe tout entière, y compris cette région, est exactement réversible. Cette discontinuité, se produisant à la température de 260° dans le cas de $(SO^4)^3Fe^2$ et à 275° pour SO^4Co et SO^4Mn, est un simple décalage qui n'affecte nullement l'inclinaison des droites thermomagnétiques.

Ce qui se passe aux points d'inflexion pourrait être expliqué de deux façons qui toutes deux font intervenir le départ de restes d'eau de cristallisation à la température de la discontinuité magnétique.

1° La droite au-dessous du point d'inflexion se rapporterait au sel anhydre contenant une petite quantité de monohydrate, la droite en dessus de ce point au sel anhydre pur. Le Point de Curie de la première aurait subi un léger déplacement. La réversibilité s'expliquerait par la réabsorption rapide de la vapeur d'eau contenue dans l'ampoule quand on redescend au-dessous du point d'inflexion.

2° La cause du décalage magnétique réside dans la structure des sulfates. Il s'agit d'un réarrangement moléculaire ou d'un réarrangement micro-cristallographique qui, ayant lieu à la température de la discontinuité, détermine aussi le départ des restes de la dernière molécule d'eau d'hydratation, s'il y en a.

[1] *An. Soc. Españe. de Phis. y Quim.*, t. XVI, p. 436.

Discutons ces deux hypothèses.

Ces deux conjectures sont l'une et l'autre appuyées par le fait que pour deux des trois sulfates étudiés les points d'inflexion se produisent à des températures voisines de celles auxquelles a lieu, d'après le travail expérimental de MM. Thorpe and Watts[1], le dégagement de la dernière molécule d'eau d'hydratation de ces composés. Pour le troisième, ce point est inconnu.

	Point de déshydratation du monohydrate d'après Thorpe et Watts	Milieu de la discontinuité
SO^4Mn	280°	275°
SO^4Co	250°	275°
$(SO^4)^3Fe^2$	—	280°

Les garanties très sérieuses que l'on possède pour une déshydratation complète sont en faveur de l'hypothèse 2.

Ce sont :

a) Parmi les sulfates étudiés, le sulfate ferrique et le sulfate cobalteux étaient désignés anhydres par Kahlbaum; le sulfate manganeux (de provenance Merck) a été complètement déshydraté à Zurich. Tous les trois produits présentaient la couleur et l'aspect général qui caractérisent l'état anhydre de ces sels. Mais, tout de même, j'ai soigneusement séché les sulfates avant les mesures magnétiques. Leur masse n'a présenté qu'une diminution minime à des températures qui suggèrent la supposition que cette perte était due à l'évaporation d'eau hygroscopique et nullement au départ d'eau d'hydratation. Néanmoins, le chauffage de dessiccation a été poussé jusqu'à 400° (température dépassant de 125° celle qui correspond au dégagement de la molécule d'eau du monohydrate) et cette température a été maintenue longtemps, sans que la balance ait accusé une diminution supplémentaire de la masse.

b) La mesure de la masse des sulfates desséchés, faite avant et après l'opération du scellage des ampoules et renouvelée plus tard, après l'achèvement des mesures magnétiques, a fourni toutes les trois fois des nombres identiques (aux erreurs expérimentales près).

[1] Thorpe and Watts. *Journal of the Chemical Society*, London (1880, 113).

Par contre, le fait que dans les séries de mesures préliminaires en ampoules ouvertes des irrégularités du même genre avec une amplitude plus grande se sont produites — en particulier pour le sulfate cobalteux à 275° — milite en faveur de l'hypothèse 1.

Il faudrait pour trancher la question refaire une expérience avec un nouveau remplissage de l'ampoule. Si le décalage est différent ce serait l'hypothèse 1 qui serait vérifiée, si on retrouvait exactement le même ce serait l'hypothèse 2.

B. — Les oxydes.

Sesquioxyde de chrome. — Le coefficient d'aimantation du composé Cr_2O_3 a déjà été l'objet de déterminations faites par St. Meyer[1] à une seule température ($\chi_{17°} = 24{,}10^{-6}$; produit en poudre) et, plus récemment, par Honda et Soné[2] sur un intervalle thermique très étendu (à partir de —186° jusqu'à 1335° cgr.). A la température ambiante, la concordance de nos résultats avec les valeurs indiquées dans les deux autres études est assez bonne.

Quant à la variation thermique de la susceptibilité, il y a confirmation du maximum observé par les physiciens japonais aux environs de 50° cgr. Ici la valeur extrême de χ se trouve plutôt à 60° cgr.

J'ai relevé la région du maximum en procédant par intervalles de 5° et en variant aussi l'intensité du champ. Le rapport entre les carrés du courant d'excitation employé était celui des nombres 210, 144 et 100. Les résultats montrent que la température du maximum ne dépend point de la valeur du champ, dans les limites où cette quantité a varié.

Dans tous les échantillons étudiés, la courbure du diagramme $(1/\chi, t)$ diminue de plus en plus quand la température monte, et, au voisinage de 150°, le graphique redevient rectiligne en suivant d'une façon continue la tangente de la courbe en ce

[1] Meyer, St. *Ann. d. Phys. u. Chem.*, 69, p. 336 (1899).

[2] Honda, K.. et Soné, T. *The Sc. Rep. of Tohoku Univ.*, Vol. III, N° 5, (August 1914).

point. Mais la droite se brise aux environs de 310° cgr. Le coude s'est montré réversible et indépendant du champ. Par contre, la variation thermique du coefficient d'aimantation n'est plus réversible dès que l'oxyde est soumis à une température de l'ordre de grandeur de 500° cgr.

Les échantillons dont l'aimantation a été mesurée pour trois valeurs différentes du champ ont dû endurer par ce fait un

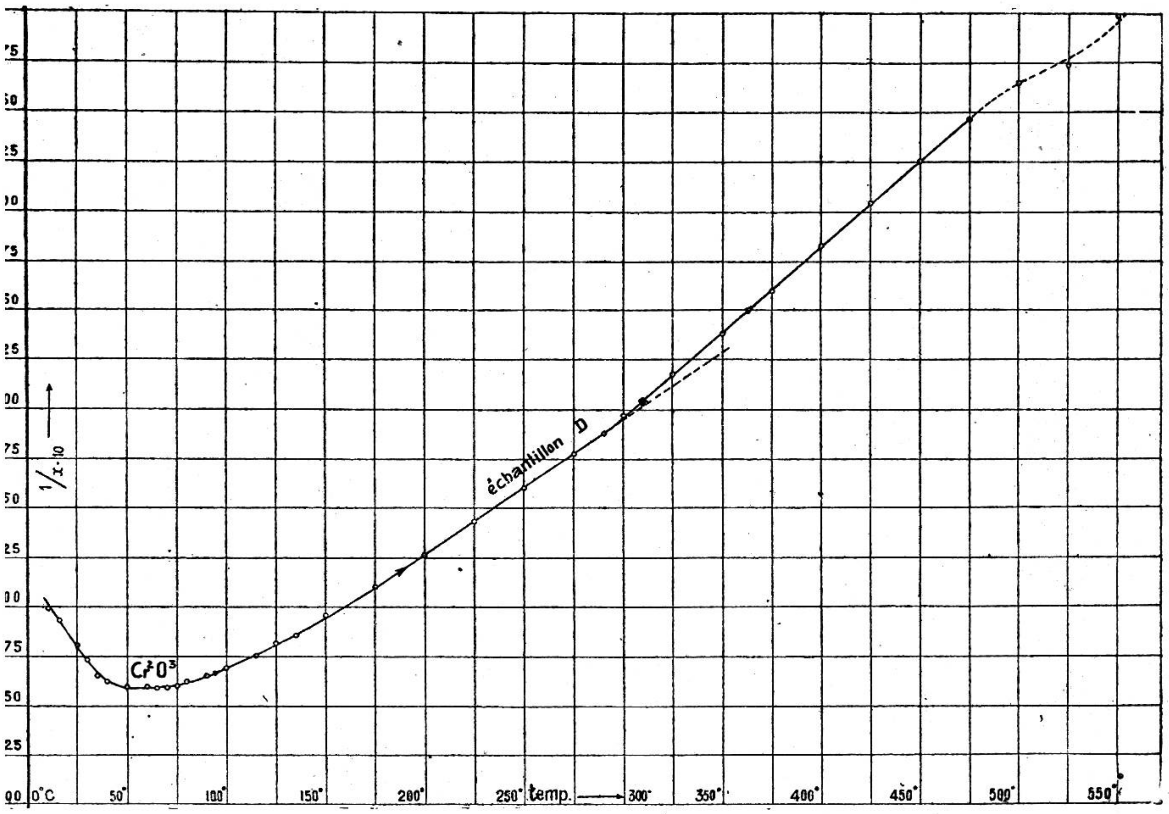

Fig. 7.

chauffage de longue durée. A la suite de ce traitement, il s'est produit aux hautes températures (ordre de grandeur : 500° cgr.), une adhésion intime des ampoules de verre contenant l'oxyde à la capsule d'argent qui les enveloppait, bien qu'à froid le jeu fût tout à fait suffisant et que les mêmes ampoules vides aient été exposées longtemps à des températures d'ordre de grandeur de 550° cgr. sans que la moindre adhésion fût intervenue.

Cette perturbation ayant été accompagnée toutes les fois par une augmentation de quelques pour cent de l'aimantation apparente de l'oxyde, il est probable qu'aux hautes températures

le produit est le siège d'une réaction chimique irréversible et que le verre y participe. Ceci est d'autant plus vraisemblable que l'adhésion de l'ampoule à son enveloppe métallique fait supposer que le verre était déjà ramolli à la température qui engendre les divergences entre les valeurs correspondantes des susceptibilités. La présence de l'oxyde chromique semble provoquer un abaissement du point de fusion du verre en faisant aussi avancer l'état de ramollissement qui précède la fusion. La faible coloration verdâtre observée dans la section d'une ampoule cassée pourrait être attribuée à une réaction chimique entre le verre et l'oxyde chromique.

Afin de m'affranchir de toute cause d'erreur de ce genre, j'ai étudié encore un échantillon d'oxyde chromique en me servant cette fois d'une ampoule de quartz. Une première série de mesures a été faite en laissant l'ampoule ouverte ; une seconde série a suivi plus tard, après le scellage de l'ampoule. Il est vrai que maintenant la reprise des températures de repère, après les longs chauffages aux températures élevées, a donné par rapport aux valeurs initiales de l'aimantation des écarts moins forts que lors de l'emploi d'ampoules de verre. Mais, loin d'être en présence de la réversibilité, j'ai encore obtenu, après le chauffage à 500° cgr. et au-delà, des divergences trois ou quatre fois plus grandes que les erreurs expérimentales maxima. Or, il est intéressant d'observer qu'au point de vue qualitatif il y a grande analogie entre ces résultats et ceux obtenus auparavant en travaillant avec des ampoules de verre.

Dans les deux cas, l'irréversibilité de la variation thermique de la susceptibilité se traduit par le fait que les longs chauffages comportent une *diminution* du coefficient d'aimantation apparent, si l'oxyde se trouve en *ampoule ouverte,* tandis qu'une *augmentation* de cette quantité se manifeste, dès que l'on opère avec des *ampoules scellées.*

Les ampoules de verre présentaient la particularité que l'augmentation de χ croissait rapidement avec le temps de l'exposition des échantillons aux températures élevées, tandis que, dans le cas de l'ampoule en quartz, cette augmentation ne paraissait varier dans ce sens que très lentement. Sa valeur moyenne de 1,2 % était du même ordre de grandeur que la diminution de

la susceptibilité dans le cas de l'emploi d'ampoules ouvertes soit en verre, soit en quartz.

A ces phénomènes complexes s'ajoute le fait que l'aimantation du produit n'est pas proportionnelle à l'intensité du champ. Si le carré du courant d'excitation est doublé, le coefficient d'aimantation diminue de 1 à 2 % et même davantage suivant le traitement thermique de l'échantillon. Une erreur dans les déterminations des constantes d'étalonnement pour les différents courants excitateurs est d'autant moins vraisemblable qu'à tous les trois échantillons d'oxyde (B, D, E) étudiés sous ce rapport le signe de la variation du coefficient d'aimantation par l'effet du passage du champ supérieur au champ moyen restait le même, quand je passais du champ moyen au champ inférieur. Seulement dans le cas de l'échantillon E il y a une petite incertitude quant à la vraie valeur de la constante d'étalonnement qui correspond au courant d'excitatíon de $I_{aim} = 14{,}5$ ampères.

La température du coude (310°) se trouve au voisinage de la température (330°) à laquelle a lieu une brusque décomposition de l'anhydride CrO^3 suivant les indications de J. Shukoff[1]. Il n'est pas invraisemblable que mon produit contînt une impureté d'anhydride. A 330°, il y a perte d'oxygène et transformation finale de CrO^3 en un mélange d'oxydes tels que : Cr^2O^3, Cr^4O^9, Cr^5O^9, Cr^6O^{15} dont l'une au moins peut, selon les conditions de la température et de la durée du chauffage, se présenter sous deux variétés différentes : l'une fortement magnétique, voire même avec certaines propriétés de ferromagnétisme, l'autre très faiblement magnétique.

Après avoir scellé l'ampoule de quartz qui contenait l'échantillon E, je l'ai soumise à une température de l'ordre de grandeur de 650° cgr. que j'ai maintenue pendant plus d'une heure, *sans établir le champ magnétique.* Après ce traitement, le contrôle de l'aimantation de l'échantillon à la température ambiante et à 150° a fourni des résultats qui concordaient très bien avec les déterminations précédentes. Je me suis cru enfin arrivé à un produit stable. Mais, après une seconde série de

[1] SHUKOFF, J. *Comptes Rendus Acad. des Sciences,* 146, p. 136 (1908).

mesures thermomagnétiques sur le même échantillon, exécutée en une séance non interrompue et sans que la température de 550° cgr. fût dépassée, la reprise des mesures aux températures de repère a accusé, à mon grand étonnement, une augmentation de la susceptibilité de 1,2 $^0/_0$ en moyenne.

Il semblerait d'après cela que, durant la décomposition de l'acide chromique en oxydes, l'établissement du champ magnétique favorise la formation des variétés magnétiques de ces oxydes.

Il y aurait analogie entre ces observations et les phénomènes très prononcés du même genre que les physiciens japonais (*l. c.*) ont constatés en étudiant l'hématite.

La température de 425° à laquelle l'échantillon E a subi une perte de masse concorde bien avec la température à laquelle les physiciens japonais (*l. c.*) ont constaté par la voie magnétique un changement de la structure de l'anhydride CrO^3. Par ce fait, l'existence d'une impureté d'acide chromique dans mon échantillon est rendue encore plus vraisemblable. Il est vrai que l'ampoule de l'échantillon E a été la seule que j'ai dû soumettre au nettoyage à l'acide chromique avant son usage. Mais, vu qu'ensuite elle a été bien rincée et chauffée à vide jusqu'à 550° cgr. dans le but de mesurer la correction en fonction de la température, il est peu probable qu'il s'y soit maintenu des restes de l'acide du nettoyage. Il s'agirait plutôt des impuretés du produit de Kahlbaum qui ont déterminé aussi les autres irrégularités.

Protoxyde de manganèse. — En comparaison avec les déterminations faites par K. Honda et Soné (*l. c.*) sur ce composé, mes résultats présentent des divergences notables quant aux valeurs absolues du coefficient d'aimantation et quant à l'allure du graphique ($1/\chi$, t). Il est vrai que dans le diagramme des physiciens japonais les observations sont placées à des températures très espacées dans l'intervalle thermique que nous envisageons. Par ce fait, l'inclinaison de la droite thermomagnétique ne peut y être déterminée d'une façon rigoureuse, et, par surcroît, il semble que la réversibilité de la variation thermique de la susceptibilité du produit étudié par ces physiciens n'a pas été tout à fait satisfaisante.

Avant de sceller l'ampoule de cristal de roche qui contenait

l'échantillon de MnO, j'ai chauffé l'oxyde jusqu'à 225° pour chasser les traces d'humidité et m'assurer de la stabilité thermique du produit. La masse n'a diminué que de deux millièmes à la suite des premiers chauffages ; le traitement thermique ultérieur n'a entraîné aucun autre changement de cette quantité. La petite perte initiale était sûrement due à l'évaporisation de l'humidité ; il n'a pu s'agir d'aucune transformation chimique du composé. Les déterminations de la masse, qui ont eu lieu avant et après le scellage de l'ampoule et plus tard encore une fois après l'achèvement des mesures thermomagnétiques, ont fourni toutes les trois le même nombre.

Notre graphique ($1/\chi$, t) est rigoureusement réversible dans l'intervalle thermique s'étendant de la température ambiante à 550°. Il se compose de deux droites bien déterminées qui forment un coude à 316°. Les constantes de Curie ont permis de calculer que dans MnO le moment atomique du manganèse est égal à 27,43 magnétons, pour la droite qui va de la température ambiante à 316°, tandis que pour la droite qui s'étend de cette température à 550°, la saturation correspond au nombre de 26,43 magnétons. Nous reviendrons sur ces nombres.

Après le chauffage à 575°, la variation de la susceptibilité n'était plus réversible. Cette irréversibilité est probablement la première manifestation d'une transformation chimique que le composé pourrait subir à cette température.

Il a été établi que la valeur du coefficient d'aimantation de MnO ne dépend point de l'intensité du champ.

Autant que je sache, on ignore jusqu'à présent si d'autres propriétés physiques ou mécaniques du protoxyde présentent une particularité à 316°, température de la discontinuité magnétique.

C. — Les chlorures.

Chlorure de manganèse. — Les anciennes déterminations de la susceptibilité de ce sel sont dues, par ordre chronologique, à Wiedemann (en dissolution aqueuse, *l. c.*), à Quincke (en dissolution avec divers dissolvants et à diverses températures, *l. c.*),

à Jäger et Meyer (en dissolution, *l. c.*), à Liebknecht et Wills (en dissolution, *l. c.*).

Des recherches plus récentes sur le même sujet ont été publiées par K. Onnes et Oosterhuis (à l'état solide, mais pas complètement anhydre, *l. c.*), par Cabrera, Moles et Marquina (en dissolution, *l. c.*) et par Honda et Ishiwara (étude thermomagnétique du sel anhydre dans un intervalle thermique allant de —178,9° à 717,4°, cgr. *l. c.*).

La valeur que j'obtiens pour le coefficient d'aimantation à la température ambiante est de quelques pour cent (2,5 à 3,5 °/₀) inférieure à celles trouvées par les physiciens qui ont étudié le chlorure en dissolution. Par contre, notre valeur de χ dépasse de plusieurs pour cent (6 à 7 °/₀ les nombres correspondants, indiqués par les chercheurs qui ont opéré sur le chlorure à l'état solide et anhydre. Ces écarts proviennent probablement d'une dessiccation incomplète des échantillons employés par ces physiciens.

Dans le cas du produit qui a servi aux expériences des physiciens japonais, cette supposition paraît d'autant plus vraisemblable que le nombre de 27,3 magnétons, que leurs mesures thermomagnétiques fournissent (d'après l'analyse de ces résultats, faite par Cabrera *l. c.*) est excessivement petit en comparaison avec d'autres déterminations de cette constante.

La représentation graphique de mes résultats établit que la courbe $(1/\chi, t)$ est une droite bien définie dans l'intervalle de 0° à 575°, permettant, grâce à la réversibilité du graphique, le calcul du moment atomique de $Mn^{\cdot\cdot}$ qui se trouve égal à 28,45 magnétons. Cette valeur de n est de beaucoup inférieure à celle trouvée par les physiciens espagnols (*l. c.*) pour Cl^2Mn en dissolution (moyenne: $n = 29,43$) et à celle que les présentes recherches ont donnée dans le cas du sulfate ($n = 29,0$). Par contre, le protoxyde de manganèse a fourni les valeurs plus petites: 27,43 et 26,43.

La question de l'origine des nombres fractionnaires de magnétons trouvés pour les 2 droites de MnO, pour $MnCl^2$ solide et chez Cabrera pour $MnCl^2$ dissous doit être considérée comme ouverte. Remarquons cependant l'approximation avec laquelle les différences de ces nombres:

	Formule du composé	Etat	Intervalle de température	Nombre de magnétons n	Différences
Théodoridès	MnO	solide	316°-550°	26,43	1,00
			0°-316°	27,43	1,02
	$MnCl^2$	solide	0°-575°	28,45	0,98
Cabrera (l. c.)	$MnCl^2$	en dissolution	— —	29,43	

sont égales à 1 magnéton.

Une irrégularité d'importance tout à fait subordonnée s'est produite dans la région voisine de 150° et est visible dans la figure. Il se pourrait qu'elle tînt non à des erreurs accidentelles mais à la substance elle-même et fût en rapport avec le départ des dernières traces d'eau.

Chlorure de cobalt. — Au siècle dernier, Quincke (*l. c.*), Jäger et Meyer (*l. c.*), et Liebknecht et Wills (*l. c.*) ont étudié la susceptibilité de ce composé en dissolution aqueuse. Depuis, on connaît à part les expériences de Pascal[1] et de Oxley[7], les déterminations plus récentes de cette constante, dues à Honda et Ishiwara (*l. c.*) qui ont exécuté une étude thermomagnétique du composé solide et anhydre en ampoule scellée sur un intervalle thermique s'étendant de —180,3° à 686,1° cgr.

La valeur que je trouve pour le coefficient d'aimantation à la température ambiante est de beaucoup supérieure aux indications correspondantes de Jäger et Meyer, et Liebknecht et Wills. Mais il y a bonne concordance entre mes résultats et ceux de Quincke et des physiciens japonais.

A partir de 0° jusqu'à 325°, notre graphique ($1/\chi$, t) présente la forme d'une droite bien définie et rigoureusement réversible. La saturation magnétique qui y correspond est de 25,0 magnétons.

Les expériences cryomagnétiques des physiciens japonais (*l. c.*) conduisent approximativement au même nombre d'aimants élémentaires pour l'ion $Co^{\cdot\cdot}$ du chlorure. Mais, chose curieuse, leur droite thermomagnétique se brise au voisinage de 80°. A partir de cette température la croissance des $1/\chi$ avec la tempé-

[1] Pascal. *Ann. Chim. phys.*, 8e série. t. 16, p. 531 (1909).
[2] Oxley. *Proe. Phil. Soc.*, t. 16, p. 421 (1812).

rature est accélérée et le graphique rectiligne fournit un nombre inférieur de magnétons.

Pour mon échantillon de chlorure une accélération analogue dans la variation thermique des inverses des susceptibilités s'est produite, mais seulement à 325°. Comme cette variation des $1/\chi$ cessait d'être réversible dès que le chauffage de l'échantillon avait atteint les 500°, et vu que le graphique de 325° à 575° était un peu concave du côté de l'axe des températures, il ne pouvait être question de déterminer pour cet intervalle la constante de Curie et la saturation qui y aurait correspondu.

Chlorure de nickel. — La susceptibilité des dissolutions aqueuses de ce sel a été étudiée déjà par Quincke (*l. c.*), Jäger et Meyer (*l. c.*), Liebknecht et Wills (*l. c.*). Plus récemment, Cabrera, Moles et Guzman [1], d'une part, et M. Weiss et Mlle Bruins (*l. c.*), de l'autre, ont déterminé le coefficient d'aimantation du cation $Ni^{\cdot\cdot}$ en opérant sur le chlorure et deux autres sels nickeleux en dissolution. Les saturations magnétiques de l'ion $Ni^{\cdot\cdot}$ qui résultent de ces deux travaux sont parfaitement concordantes. M. Weiss et Mlle Bruins, ayant mesuré la susceptibilité de Cl^2Ni à trois températures différentes (la plus élevée était de 89,7° cgr.), ont trouvé que le coefficient d'aimantation du nickel en dissolution suit la loi de Curie.

Le thermomagnétisme de Cl^2Ni, à l'état solide et anhydre, a été étudié par Honda et Ishiwara (*l. c.*) dans un intervalle thermique très étendu (à partir —162,7 à 846,7° cgr.). Ces physiciens obtiennent un graphique ($1/\chi$, t) composé de deux parties qui se raccordent sans discontinuité. Le premier tronçon est rectiligne; il embrasse la région thermique à partir des basses temperatures jusqu'à 360° cgr. et permet de calculer pour cet intervalle le nombre de magnétons $n = 16,1$. La continuation du graphique présente une courbure qui est concave par rapport à l'axe des températures.

La valeur que je trouve pour la susceptibilité de Cl^2Ni est en général plus élevée que celles indiquées par les autres expérimentateurs. Quant à la variation thermique, notre graphique

[1] Cabrera, B., Moles, E., et Guzman, J. *An. Fis. Quim.*, 12, 121 (1914). *Arch. de Genève*, 37, 324 (1914).

$(1/\chi, t)$ de 0° à 130° est une droite bien rigoureusement réversible qui conduit à une saturation magnétique de l'ion $Ni^{\cdot\cdot}$ égale à 16,03 magnétons. Ce nombre concorde d'une manière tout à fait satisfaisante avec les indications des investigateurs espagnols et de M. Weiss et Mlle Bruins. Je trouve que dans cet intervalle la constante du champ moléculaire est positive : $\nu = +\ 59{,}7$. De 150° à 475°, ν garde une valeur constante ($\nu = +\ 26{,}1$). Le graphique $(1/\chi, t)$ est dans cet intervalle une droite bien déterminée et rigoureusement réversible. La saturation magnétique se trouve égale à 16,92 magnétons, c'est-à-dire une valeur compatible avec 17,0.

A partir de 475° la loi de variation change. Après chauffage à 575°, le contrôle de la température de repère a montré que la réversibilité avait disparu.

Conclusions.

L'étude thermomagnétique des composés anhydres à l'état solide conduit aux conclusions que voici :

1° Les valeurs suivantes ont été obtenues pour les coefficients d'aimantation spécifiques des ions $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$ et $Ni^{\cdot\cdot}$ dans trois sulfates, un oxyde et trois chlorures, à la température de 25° cgr. :

Formule chimique	$\chi.10^6$
$(SO^4)^3Fe^2$	56,21
SO^4Co	62,25
SO^4Mn	88,72
MnO	67,46
Cl^2Mn	110,96
Cl^2Co	96,29
Cl^2Ni	45,57

2° Dans des intervalles thermiques de plusieurs centaines de degrés, la variation thermique du coefficient d'aimantation des composés $(SO^4)^3Fe^2$, SO^4Co, SO^4Mn, MnO, Cl^2Mn, Cl^2Co et Cl^2Ni est réversible et suit la loi de Curie généralisée.

3° Les sulfates: $(SO^4)^3Fe^2$, SO^4Co et SO^4Mn possèdent, à la

température respective de : $t = 260°$, $275°$ et $275°$, une discontinuité réversible de la variation thermique de leur susceptibilité, se traduisant par un point d'inflexion qui raccorde deux tronçons rectilignes et parallèles de la courbe $(1/\chi, t)$.

4° Le graphique $(1/\chi, t)$ du composé Cr^2O^3 présente un minimum à 60° cgr. Il devient rectiligne à 150°, mais la droite se brise à 310°. Le coude et le minimum sont réversibles même après chauffage du composé jusqu'à 400° cgr.

Cr^2O^3 ne s'aimante pas proportionnellement au champ.

5° Les saturations magnétiques calculées pour les cations des composés, suivant l'équation de Langevin généralisée, sont favorables à l'hypothèse de la structure atomique du magnétisme.

En particulier, il y a les confirmations suivantes de la théorie du magnéton :

A. La saturation magnétique de l'ion $Co^{\cdot\cdot}$ dans le sulfate et dans le chlorure se trouve égale à 24,99[1] magnétons-grammes.

B. La saturation magnétique de l'ion $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, déduite des mesures sur le sulfate ferrique, se trouve égale à 28,95[2] magnétons-grammes.

C. La saturation magnétique de l'ion $Mn^{\cdot\cdot}$ se trouve égale à 29,04 magnétons-grammes, dans le sulfate.

D'autre part, il est remarquable que les moments atomiques de $Mn^{\cdot\cdot}$ dans MnO et $MnCl^2$ solides et dans la dissolution de $MnCl^2$, étudiée par Cabrera, forment une progression arithmétique avec la différence d'un magnéton.

	Formule du composé	Etat	Intervalle de température	Nombre de magnétons n	Différences
Théodorides	MnO	solide	316°-550°	26,43	1,0
			0°-316°	27,43	1,02
	$MnCl^2$	solide	0°-575°	28,45	0,98
Cabrera	$MnCl^2$	en dissolution	— —	29,43	

[1] Moyenne prise sur : 25,06 et 24,95 (SO^4Co), d'une part, et 24,96 (Cl^2Co) de l'autre.

[2] Moyenne prise sur les valeurs d'avant et d'après le point d'inflexion, c'est-à-dire 28,97 et 28,93).

D. La saturation magnétique de l'ion $Ni^{\cdot\cdot}$ déduite des mesures sur Cl^2Ni, se trouve égale à 16,03 ou bien à 16,92 magnétons-grammes, selon que l'on envisagé l'intervalle thermique de 0° à 125° ou bien celui de 150° à 500° cgr.

6° Pour les sels examinés, le signe de la Constante du champ moléculaire dépend de la nature de l'anion du composé et nullement de son cation.

7° Les sulfates et les oxydes possèdent un champ moléculaire négatif. Comme leur Point de Curie a le signe négatif, il est vraisemblable pue le passage du paramagnétisme au ferromagnétisme ne se produirait, pour ces composés, qu'à une température inférieure au zéro de l'échelle absolue et, dans ce cas, cette transformation est inconvevable.

8° Le champ moléculaire des chlorures est positif. Ceci fait présumer un Point de Curie réel pour ce groupe de composés.

C'est à une température entre le zéro et 70° de l'échelle absolue que les propriétés ferromagnétiques apparaîtraient, à moins que leur apparition ne fût avancée, retardée ou masquée par l'intervention d'effets magnéto-cristallins.

L'auteur tient à exprimer à M. Pierre Weiss sa très vive reconnaissance pour ses précieux conseils et pour l'intérêt bienveillant qu'il a bien voulu témoigner à la marche de ces recherches.