



HAL
open science

Les moments atomiques

Pierre Weiss

► **To cite this version:**

Pierre Weiss. Les moments atomiques. Journal de Physique et le Radium, 1924, 5 (5), pp.129-152.
10.1051/jphysrad:0192400505012900 . jpa-00205146

HAL Id: jpa-00205146

<https://hal.science/jpa-00205146>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

LES MOMENTS ATOMIQUES

par M. PIERRE WEISS.

Je me propose de traiter brièvement la question des moments atomiques. Dans une première partie j'indiquerai les valeurs du moment élémentaire que j'ai déduit de l'expérience et de celui qui dérive de la théorie des quanta. Je discuterai les principes sur lesquels repose la détermination expérimentale des moments atomiques ainsi que quelques difficultés et objections. Dans une deuxième partie, je résumerai les données expérimentales les plus importantes et j'examinerai leurs rapports avec les moments élémentaires expérimental et théorique.

PREMIÈRE PARTIE

Les moments élémentaires

et les principes sur lesquels repose leur détermination.

1. Magnéton expérimental. — J'ai déduit, en 1911, de l'ensemble des moments atomiques dont on disposait alors, un moment élémentaire dont les moments atomiques seraient des multiples entiers. La valeur numérique que j'ai donnée pour ce magnéton expérimental est :

$$1123,5 \text{ C. G. S.}$$

rapporté à l'atome-gramme. Ce nombre repose plus particulièrement sur la valeur de l'aimantation à saturation à 20° abs. du fer (11 magnétons) et du nickel (3 magnétons).

On possède actuellement, par l'ensemble des mesures sur les solutions (voir la discussion dans la deuxième partie), une valeur plus précise :

$$1126 \text{ C. G. S.}$$

Cette détermination, qui repose en dernière analyse sur le coefficient d'aimantation de l'eau, actuellement bien connu, doit être préférée. Néanmoins, les nombres de magnétons que je donnerai dans la deuxième partie sont encore exprimés au moyen de la valeur ancienne 1123,5.

2. Magnéton de Bohr. — Plusieurs auteurs, indépendamment⁽¹⁾, ont montré que la théorie des quanta donne le moment élémentaire :

$$\frac{h}{4\pi} \cdot \frac{e}{m},$$

où h est la constante de Planck ; $\frac{e}{m}$, le rapport de la charge à la masse de l'électron.

Soit N le nombre d'Avogadro ; le moment élémentaire rapporté à l'atome-gramme est :

$$\mu = N \frac{h}{4\pi} \frac{e}{m}.$$

(1) EINSTEIN (le premier, à ma connaissance). CHALMERS, WERBIDE.

En adoptant les valeurs des « International physical Tables »

$$N = 6,061 \times 10^{23},$$

$$h = 6,554 \times 10^{-27},$$

$$\frac{e}{m} = 5,305 \times 10^{17} \text{ U. E. S.},$$

$$c = 2,9986 \times 10^{10},$$

on trouve

$$\mu = 5592,7$$

pour le magnéton de Bohr. La cinquième partie :

$$1118,5$$

n'est que de 6,7 p. 1 000 plus petite que le magnéton expérimental, 1 126.

Il n'est pas impossible que celui-ci soit exactement la cinquième partie du magnéton de Bohr. Cependant, étant donnée la précision avec laquelle tous les éléments de la comparaison sont connus, la différence de 6,7 p. 1 000 paraît déjà un peu forte.

3. Remarques sur la légitimité de la détermination des moments atomiques par la saturation aux très basses températures. — La détermination des moments atomiques repose sur l'hypothèse du parallélisme complet des aimants élémentaires dans les conditions de l'expérience, avec de faibles extrapolations vers $H = \infty$ et $T = 0$.

Les propriétés exceptionnelles des corps ferromagnétiques ne peuvent guère s'expliquer que par des actions mutuelles d'orientation qui renforcent puissamment l'action du champ extérieur. Ces actions mutuelles ont été formulées dans l'hypothèse du champ moléculaire, mais, pour l'usage qui en est fait ici, il n'est pas nécessaire de connaître les lois qui les régissent.

Examinons deux conceptions différentes qui ont été énoncées au sujet de la saturation aux très basses températures et qui, donnant d'autres valeurs pour les moments atomiques, mettraient la méthode en défaut.

Le modèle d'Ehrenfest ⁽¹⁾ repose sur l'emploi de circuits électroniques qui peuvent changer de sens mais non d'orientation. Les moments mesurés par la saturation seraient alors, dans une substance à cristallisation confuse, non les sommes de tous les moments élémentaires, mais leur moyenne hémisphérique. Il faudrait donc multiplier par 2 les résultats bruts de l'expérience pour obtenir les véritables moments atomiques.

Il y a, dans les propriétés expérimentales des corps ferromagnétiques, un ensemble de raisons en faveur de la rotation de l'aimantation spontanée depuis les directions occupées en l'absence du champ, jusqu'au parallélisme correspondant à la saturation. Je vais les indiquer brièvement :

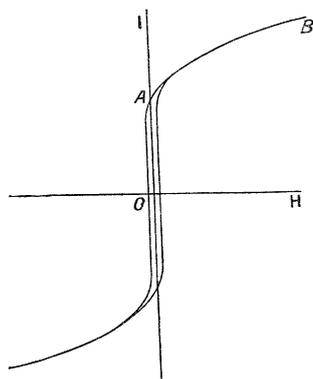


Fig. 1.

a) Dans les cycles d'aimantation (fig. 1) décrits entre $-H$ et $+H$, où H est grand, la hauteur du cycle OA est, comme ordre de grandeur, égale à la moitié de la saturation (point B). On ne peut guère expliquer la branche de courbe réversible AB que par le passage de la moyenne hémisphérique (A) au parallélisme complet (B).

b) Le phénomène magnétocalorique permet de distinguer deux parts dans l'aimantation, l'une qui est accompagnée de ce phénomène thermique et l'autre qui ne l'est pas. Il est naturel de penser que la première est un véritable changement de grandeur de l'aimantation et la seconde un accroissement apparent de l'aimantation provenant de la rotation des aimantations spontanées vers la direction du champ. La branche AB (fig. 1) représente précisément une semblable aimantation apparente sans phénomène magnétocalorique

⁽¹⁾ EHRENFEST. *Communications Leiden*, t. 15 (1921). *Suppl.* 44

c) Pour expliquer la partie réversible et irréversible de l'aimantation dans les champs faibles, on n'a guère qu'une image satisfaisante : attribuer le phénomène réversible à la rotation de l'aimantation spontanée et le phénomène irréversible à son renversement bout par bout.

d) L'étude de la pyrrhotine dans le plan magnétique montre que l'aimantation à saturation décrit le cercle C (fig. 2) et non le carré ABD comme ce serait le cas dans un cristal analogue, mais bâti au moyen du modèle Ehrenfest.

Il y a donc de très fortes raisons pour ne pas admettre la rigidité de direction de l'aimantation à laquelle le modèle d'Ehrenfest conduit nécessairement.

Oosterhuis (1) a fait une autre hypothèse qui implique que le parallélisme des aimants atomiques n'est pas complet, en supposant que l'énergie d'oscillation tend vers une valeur finie au zéro absolu. Si cela était, les moments atomiques seraient d'autant plus altérés que le moment d'inertie du porteur serait plus faible. L'hypothèse de cette énergie au zéro absolu semble incompatible avec le fait que le sulfate de gadolinium suit la loi de Curie jusqu'à 1,4° abs.

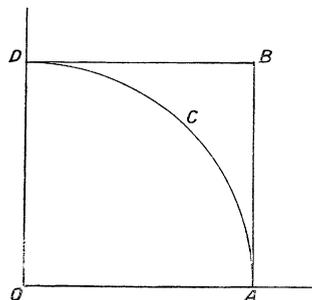


Fig. 2.

4. Sur les bases théoriques de la mesure des moments atomiques dans les solutions étendues des sels paramagnétiques et dans les gaz. — Deux conceptions sont en présence, celle des orbites électroniques dont les plans occupent un nombre limité d'orientations déterminées par les règles de quantification de Sommerfeld et celle de la continuité de l'orientation des moments atomiques dans l'espace.

La première hypothèse a été développée par Pauli (2) et appliquée par lui aux gaz paramagnétiques O_2 et NO. Epstein (3) l'a appliquée aux sels paramagnétiques en solution. Elle est fortifiée dans un cas très particulier par l'expérience de Gerlach et Stern sur l'aimantation du gaz argent, *monoatomique*. Je montrerai plus loin que, ni pour les gaz, ni pour les sels paramagnétiques, elle n'est compatible avec les moments observés (4).

A propos du calcul du moment de l'oxygène (5), tout en maintenant en principe la quantification des orientations des orbites, j'ai modifié cette théorie en admettant que la direction privilégiée par rapport à laquelle se fait la quantification est entraînée avec la molécule dans l'agitation thermique. On arrive ainsi à combiner la quantification avec l'orientation uniforme des moments dans toutes les directions. On verra plus loin la discussion des résultats sur les gaz dans cette hypothèse.

La formule générale qui donne les moments atomiques σ_0 à partir de la constante de Curie C ,

$$\sigma_0 = \sqrt{\frac{RC}{\overline{\cos^2 \alpha}}}$$

où R est la constante des gaz et $\overline{\cos^2 \alpha}$, la valeur moyenne de $\cos^2 \alpha$, α étant l'angle du moment atomique avec la direction du champ, devient alors :

$$\sigma_0 = \sqrt{3RC}$$

(1) OOSTERHUIS. *Communications Leiden*, t. 13. Suppl. 31.

(2) W. PAULI. *Physikalische Zeitschrift*, t. 21 (1920), p. 615.

(3) EPSTEIN. *Science*, t. 57 (1923), p. 532.

(4) Ce mémoire était à l'impression quand j'ai eu connaissance des tentatives différentes, mais faites dans le même esprit par Sommerfeld [*Zeitschrift für Physik*, t. 19, p. 221] et par Dorfmann [*Physik.*, t. 23, 1924, p. 286]. Cabrera, *Anales de la Sociedad española de Física y Química*, t. 21, 1923, p. 510, a montré l'incompatibilité de la première avec les faits. Dans la deuxième, Dorfmann s'appuie sur le principe de symétrie appliqué aux trajectoires électroniques et sur certaines hypothèses complémentaires au sujet de leur nature et de leur liaison. Il reproduit ainsi d'une manière remarquable la marche générale des moments dans les familles du fer et des terres rares. Mais l'accord quantitatif avec les moments observés n'est pas davantage réalisé.

(5) PIERRE WEISS. *Journal de Physique*, t. 4 (1923), p. 153.

C'est aussi la formule que donne la théorie de Langevin fondée sur la dynamique statistique classique. Pour le calcul des moments, la théorie quantiste modifiée par l'hypothèse de l'entraînement de la direction privilégiée et la théorie classique donnent donc le même résultat. Néanmoins, il reste peu satisfaisant de ne pas savoir à laquelle de ces théories on doit donner la préférence.

W. Pauli ⁽¹⁾ indique comme cause d'incertitude dans l'étude des solutions l'impossibilité de savoir si l'on doit tenir compte du diamagnétisme du dissolvant. Il ne me paraît pas douteux que l'aimantation observée doit être corrigée non seulement du diamagnétisme du dissolvant, mais encore de celui du radical combiné à l'atome paramagnétique et du diamagnétisme sous-jacent de cet atome lui-même.

La première de ces corrections, faible dans certains cas, importante dans d'autres, suivant les dilutions des solutions, se fait avec précision; la deuxième se fait avec une précision suffisante, eu égard à son importance, en général faible, et la troisième est négligeable.

Prenons comme exemple le sulfate de nickel, où ces deux dernières corrections sont relativement fortes, le nickel étant moins magnétique que le fer, le cobalt, le manganèse, le chrome. Le diamagnétisme de SO_4 apporte une correction de 3,7 p. 1000 sur le moment atomique du nickel. Le diamagnétisme sous-jacent du nickel est inconnu, mais si l'on suppose qu'il est du même ordre que celui du cuivre, la correction serait de 0,5 pour 1000.

5. Les sels paramagnétiques solides et les métaux au dessus du point de Curie. — Beaucoup de sels paramagnétiques solides obéissent à la loi de Curie généralisée

$$\chi(T - \Theta) = C,$$

où χ est le coefficient d'aimantation : Θ , le point de Curie : C , la constante de Curie.

La théorie du champ moléculaire donne cette loi et montre que la constante C de cette formule est celle qu'aurait un gaz parfait formé des mêmes molécules.

La même loi se rencontre aussi dans les métaux ferromagnétiques au dessus du point de Curie. La variation linéaire de $1/\chi$ en fonction de T permet de reconnaître les régions de sa validité.

Cette conséquence de la théorie est justifiée par le fait que la constante de Curie trouvée expérimentalement, pour le même atome, dans une solution et dans un sel solide, est fréquemment la même [exemples : nickel (16 magnétons), fer ferrique (29 magnétons), voir plus loin parmi les résultats numériques].

Il paraît très osé, dans la déduction théorique de cette loi, de traiter les moments atomiques dans les solides comme si, à part le champ moléculaire, ils étaient aussi mobiles que dans un gaz.

J'ai tenté de justifier ⁽²⁾ cette manière de faire en montrant que s'il y a une énergie potentielle d'orientation d'un aimant atomique par rapport à des axes liés au réseau, cette énergie potentielle s'élimine dans le traitement statistique de la question, au moins dans les limites où l'aimantation est proportionnelle au champ ⁽³⁾.

Stern ⁽⁴⁾ a dit que ma démonstration est faussée par une erreur de calcul. Il n'a pas vu que la condition de neutralité dans un champ nul justifie mon raisonnement. S'il trouve un résultat différent du mien, c'est qu'il traite en réalité un autre problème. En effet, l'hypothèse très générale que je fais n'exclut pas des changements d'orientation notables et même l'hypothèse de la neutralité les exige. Stern, au contraire, ne considère que des déplacements très petits autour d'une direction fixe.

Le résultat auquel j'arrive : la loi de Curie valable pour tous les cristaux du système

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ PIERRE WEISS, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, t. 156 (1913), p. 1 836.

⁽³⁾ G. FOËX (*Thèse*, Strasbourg, 1921, et *Annales de Physique*) a développé avec succès cette théorie dans les cas où l'énergie d'orientation par rapport au réseau est accompagnée d'un champ moléculaire anisotrope.

⁽⁴⁾ STERN, *Zeitschrift für Physik*, t. 1 (1920), p. 147.

cubique et pour les corps pulvérisés ou à cristallisation confuse, isotropes par compensation, est conforme aux faits. Il n'en est pas de même du résultat de Stern : une susceptibilité de la forme $a - bT$, en première approximation indépendante de la température, b étant petit.

Pour la raison indiquée au paragraphe précédent, le diamagnétisme sous-jacent des atomes magnétiques doit, en général, être tenu pour négligeable.

Il ne cesse d'en être ainsi que quand le paramagnétisme est faible par suite de la petitesse du moment et d'un grand champ moléculaire négatif et que, comme dans les atomes lourds, le diamagnétisme est relativement fort. C'est le cas du Pt et du Pd étudiés par Kopp et par Foëx. Le diamagnétisme détermine une courbure de la représentation de la loi $\frac{1}{\chi} = f(T)$. Quand cette relation est connue avec une précision suffisante, on en déduit à la fois le moment atomique et le diamagnétisme sous-jacent.

6. Identité des moments obtenus par l'observation de la saturation et le calcul à partir de la constante de Curie. — Les moments atomiques que nous possédons actuellement proviennent de deux origines indépendantes : la saturation aux basses températures et le calcul à partir de la constante de Curie. Les expériences récentes de Kamerlingh Onnes et Woltjer ⁽¹⁾ sur l'aimantation du sulfate de gadolinium fournissent un exemple jusqu'à présent unique où le moment d'une même substance a été déterminé par les deux procédés. Bien que l'approche de la saturation n'ait été réalisée qu'à 84 p. cent près, on peut affirmer que les deux déterminations sont concordantes. Cette substance établit à elle seule le lien entre les deux groupes de déterminations.

DEUXIÈME PARTIE.

Données expérimentales et discussion.

7. Saturation aux très basses températures. — En même temps que la saturation du fer et du nickel à la température ordinaire, j'ai mesuré celle du cobalt et de la magnétite et, avec M. Kamerlingh Onnes, j'ai tenté de déterminer la variation de cette quantité entre la température ordinaire et 20° abs.

La méthode du couple maximum exercé par le champ sur un ellipsoïde, employée dans cette deuxième partie, suppose essentiellement l'isotropie de la substance. Or, il s'est présenté pendant l'exécution des mesures des dissymétries qu'on ne peut guère attribuer qu'à des propriétés magnétocristallines. Pour le cobalt, ces effets ont été assez forts pour masquer jusqu'au signe de la variation entre la température ordinaire et celle de l'hydrogène liquide. On a trouvé une diminution au lieu d'un accroissement. La dureté magnétique extrême du cobalt a sans doute la même origine. Elle consiste en ce que, dans les champs les plus intenses, on reste encore loin de la saturation, comme cela résulte de l'allure de la courbe. Nous aurons encore à parler de cette dureté magnétique. Pour la magnétite aussi, l'anisotropie a faussé les mesures quoiqu'à un degré moindre. Nous allons voir comment, pour le cobalt du moins, les alliages ont conduit au but par une méthode indirecte.

Les trois séries des alliages des métaux ferromagnétiques, Fe — Ni ⁽²⁾, Ni — Co ⁽³⁾, Fe — Co ⁽⁴⁾, ont été étudiées jusqu'à la température de l'air liquide. La valeur de l'aimantation à saturation peut être extrapolée sans grande incertitude jusqu'au zéro absolu. Le premier en date de ces travaux, celui de Hegg sur les ferronickels, était encore relati-

⁽¹⁾ *Proceedings Amsterdam*, t. 26 (1923), p. 626.

⁽²⁾ HEGG. *Thèse*, Zurich, 1910, et *Archives des Sciences physiques et naturelles*, t. 29, p. 592; t. 30, p. 15.

⁽³⁾ BLOCH. *Thèse*, Zurich, 1912.

⁽⁴⁾ PREUSS. *Thèse*, Zurich, 1912.

vement peu précis. Il a fait entrevoir des singularités dans la variation de l'aimantation à saturation qu'on ne peut attribuer à un simple mélange. Nous allons y revenir.

L'étude des alliages Ni — Co a mis en évidence une variation linéaire de l'aimantation à saturation avec le titre, de 0 à 70 pour 100 de Co. Au-dessus de 70 pour 100, la détermination n'a pu être faite à cause de la dureté magnétique du cobalt et de ses alliages riches en cobalt.

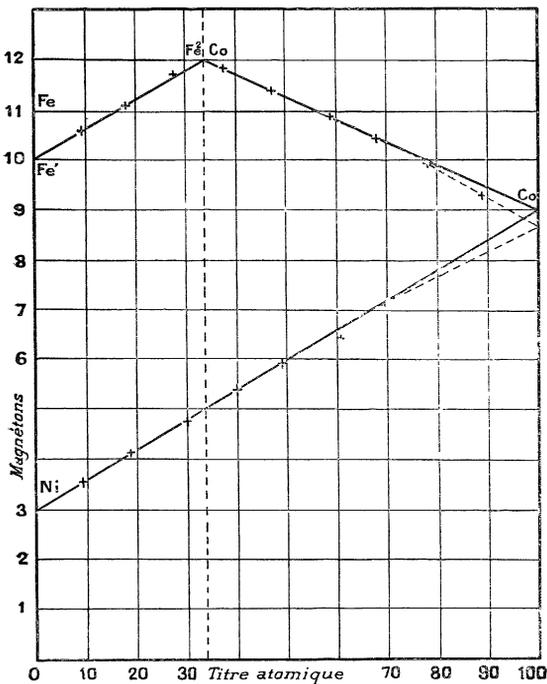


Fig. 3.

Mais, par l'extrapolation de la variation linéaire (fig. 3), Bloch trouve :

Co 8,925 magnétions.

Les ferrocobalts (fig. 3) donnent lieu aux mêmes remarques, avec cette complication que l'intervalle de 0 à 100 pour 100 de cobalt est partagé en deux parties par la combinaison Fe^2Co dans lesquelles, séparément, se manifeste la variation linéaire de l'aimantation à saturation. Preuss donne, par une extrapolation analogue :

Co 8,97 magnétions.

Cette série d'alliages met encore en évidence le moment atomique de deux substances : le ferrocobalt à 34,4 pour 100 de cobalt,

Fe^2Co à 12,0 magnétions,

pour chacun des atomes qui le composent, et une variété de fer à 10,0 magnétions, qui est inconnue à l'état pur, du moins aux basses températures et qui existe dans les ferrocobalts à l'état de solution solide de Fe dans Fe^2Co . Le

ferrocobalt Fe^2Co a été souvent reproduit avec des propriétés constantes et est entré dans la pratique des laboratoires.

Un travail de haute précision sur les ferronickels est en voie d'exécution (Peschard). Il a montré des lois de variation du moment atomique plus compliquées que celles que le travail de Hegg faisait prévoir et que celles des autres séries d'alliages. Outre le fer et le nickel déjà connus, il met en évidence deux combinaisons définies Fe^2Ni et Fe^3Ni^2 qui, toutes deux, ainsi que leurs mélanges, possèdent exactement 9 magnétions par atome.

Quoique peu nombreux, ces moments atomiques montrent nettement :

1° Qu'un même atome de métal n'a pas toujours le même moment.

2° Que les moments atomiques sont, avec une bonne approximation, des multiples entiers de celui qui a été appelé le magnéton expérimental.

3° Que les nombres rencontrés, 3, 9, 10, 11, 12, n'admettent pas de diviseur commun, qu'ils excluent un moment élémentaire qui serait, par exemple, cinq fois plus grand.

La détermination de la saturation absolue aux très basses températures présente d'assez grandes difficultés d'exécution dans le détail desquelles je n'entrerai pas ici. Il s'y ajoute qu'au moment où ces mesures ont été faites je n'avais pas attribué une importance assez grande aux gaz occlus dans le métal. Il en résulte que la valeur absolue du magnéton déduite des mesures sur le fer et le nickel ne peut guère être estimée connue qu'à 0,5 pour 100 près.

8. L'oxygène et l'oxyde azotique. — Les deux gaz paramagnétiques bien connus, O^2 et NO représentent le cas le plus simple dans la série des substances où la détermination du moment atomique repose sur la constante de Curie.

La constante de Curie de l'oxygène est actuellement connue avec une très haute préci-

sion (1). Si, comme les chaleurs spécifiques semblent y inviter, on calcule le moment atomique en supposant que la molécule O^2 , rigide, porte un seul aimant élémentaire, on trouve, pour le moment moléculaire :

$$n = 14,132 \text{ magnétons,}$$

nombre franchement fractionnaire. L'écart du nombre entier supposerait une erreur inadmissible de 2 pour 100 sur le coefficient d'aimantation. Par ce mode de calcul, on s'écarte de la règle qui a été constamment suivie d'attribuer un moment élémentaire, subissant indépendamment la répartition statistique à chaque atome. J'ai montré (2) que l'on peut revenir à la pratique habituelle, sans que les chaleurs spécifiques y fassent objection, en admettant que chaque atome porte une orbite électronique productrice de moment avec entraînement de la direction privilégiée de quantification, par l'agitation thermique. On trouve ainsi pour chaque atome :

$$n = 9,992 \text{ magnétons,}$$

ce qui est l'entier 10 avec une précision égale à celle des mesures.

Si, par contre, avec W. Pauli jr. (3), on essaye l'hypothèse de l'atome de Bohr avec un circuit électronique à deux quanta azimutaux pour la molécule O^2 et quantification par rapport à la direction du champ, on trouve :

$$n' = 2,08 \text{ magnétons de Bohr}$$

L'écart de 4 pour 100 sur le moment et de 8 pour 100 sur le coefficient d'aimantation est tout à fait inadmissible.

Pauli a cru pouvoir interpréter d'une manière analogue le coefficient d'aimantation de l'oxyde azotique NO au moyen d'un circuit électronique à un quantum. On trouve :

$$n' = 1,072 \text{ magnétons de Bohr}$$

qui lui paraît une confirmation, mais les 14 pour 100 d'écart que ce nombre suppose sur le coefficient d'aimantation sont hors de proportion avec l'incertitude expérimentale.

NO est d'ailleurs une des rares substances qui donne lieu à des difficultés d'interprétation dans le langage de la théorie classique et du magnéton expérimental. Si l'on admet un seul porteur du moment dans la molécule, on trouve :

$$n = 9,18 \text{ magnétons}$$

qui est fractionnaire.

Si l'on suppose deux circuits électroniques, on trouve :

$$n = 6,495$$

c'est-à-dire 6,5 avec l'approximation avec laquelle on trouvait 10 pour l'oxygène, mesuré dans les mêmes conditions par les mêmes physiciens. Nous rencontrerons dans les solutions des sels paramagnétiques quelques cas de demi-magnéton, réel ou apparent. Ici, l'exception disparaîtrait si l'on admettait que les deux atomes différents de la molécule portent des circuits électroniques différents, de 6 et de 7 magnétons. Mais le cas est trop compliqué pour être tranché avec les données dont nous disposons.

9. Sels paramagnétiques en solution. — Une grande partie des mesures sur l'aimantation des sels paramagnétiques en solution a été faite avec une haute précision grâce aux perfectionnements apportés par A. Piccard (4) à la méthode d'ascension de Quincke. Le paramagnétisme d'un sel se mesure encore au centième de sa valeur quand il est tellement dilué que le diamagnétisme de sa solution est égal à 0,9 de celui de l'eau pure.

(1) E. BAUER, P. WEISS et A. PICCARD, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 177 (1918), p. 484; E. BAUER et A. PICCARD, *Journal de Physique*, t. 1 (1920), p. 97.

(2) P. WEISS, *Journal de Physique*, t. 4 (1923), p. 153.

(3) W. PAULI, *Physikalische Zeitschrift*, t. 21 (1920), p. 615 et SOMMERFELD, *Atombau und Serienspektren*, 3^e édition, p. 304.

(4) *Archives des Sciences physiques et naturelles*, t. 31 (1914), p. 401.

L'appareil est étalonné au moyen de l'eau pure dont le coefficient d'aimantation est actuellement bien connu par les déterminations concordantes de Sève, de Piccard, et de Piccard et Devaud. J'adopte le nombre de ces derniers ⁽¹⁾, — 0,71 992.10⁻⁶.

Pour celles de ces mesures qui ne sont pas compliquées par un problème chimique délicat, la précision relative et absolue sont donc grandes toutes deux. Je m'attacherai particulièrement aux séries d'observations nombreuses constituant des études complètes et à celles qui ont été obtenues d'une manière concordante par plusieurs observateurs.

La variation du coefficient d'aimantation avec la concentration est la règle et la constance, l'exception. L'étude de l'aimantation en fonction de la dilution est donc indispensable. Je ne parlerai que des substances pour lesquelles l'effet de la dilution a été examiné.

Il y a en général, dans une solution, plusieurs porteurs — ions de différentes espèces, produits d'hydrolyse — de moments atomiques différents et dont les proportions varient avec la concentration. Le calcul est fait comme s'il n'y avait qu'un seul porteur de moment défini. On obtient alors la moyenne quadratique des moments atomiques des différents porteurs. Il en résulte un moment atomique variable en apparence avec la concentration. Les cas simples dans lesquels les solutions ne renferment qu'un seul porteur se présentent en général aux concentrations limites, ou très faibles ou très fortes, et en même temps apparaissent les nombres entiers de magnétons.

Sels de nickel.

On possède deux études complètes des sulfate, chlorure et nitrate, l'une faite à Madrid par Cabrera, Guzman et Moles ⁽²⁾ ; l'autre à Zurich, par M^{lle} Bruins ⁽³⁾. Dans le très grand intervalle des concentrations étudiées, le moment atomique a été trouvé exactement constant. Voici les moyennes de ces mesures :

	CABRERA MOLES ET GUZMAN		M ^{lle} BRUINS
SO ⁴ Ni.....	16,07	magnétons	16,06 magnétons
Cl ² Ni.....	16,03	—	16,05 —
NO ³ Ni.....	16,02	—	16,06 —

et à titre d'exemple, la série des mesures de M^{lle} Bruins sur le chlorure, à diverses concentrations :

NiCl ² POUR 100	MAGNÉTONS
0,623	16,04
1,244	16,02
3,156	16,05
3,641	16,03
5,890	16,05
9,516	16,07
16,121	16,06
22,690	16,05

Sels de Cobalt

L'étude des trois sels normaux de cobalt, le sulfate, le nitrate et le chlorure, a été faite 5 fois, une première fois par Cabrera, Jimeno et Marquina ⁽⁴⁾ à Madrid, ensuite deux fois par des méthodes différentes par Trümpler ⁽⁵⁾ à Zurich, puis par M^{lle} Brant ⁽⁶⁾ en Amérique.

⁽¹⁾ PICCARD et DEVAUD. *Archives des Sciences physiques et naturelles*, t. 2 (1920), p. 455.

⁽²⁾ *Anales de la Sociedad española de Física y Química*, t. 12, p. 121.

⁽³⁾ WEISS et BRUINS. *Proceedings Amsterdam*, t. 18, p. 246.

⁽⁴⁾ *Anales de la Sociedad española de Física y Química*, t. 14 (1916), p. 367.

⁽⁵⁾ TRÜMPLER. *Thèse*, Zurich, 1917.

⁽⁶⁾ *Physical Review*, t. 17, p. 678.

Enfin, M. Châtillon, à Strasbourg, a repris cette étude et en a déjà publié une première partie (1). Les résultats se répartissent en deux catégories. D'une part, Cabrera et ses collaborateurs et Trümpler, dans une de ses séries de mesures, trouvent un moment atomique variable avec la concentration, compris entre 24 et 25 magnétons. D'autre part, Trümpler, dans sa deuxième série de mesures, et M^{lle} Brant trouvent un moment indépendant de la concentration et égal à 24,5 magnétons. Châtillon a obtenu, avec le sulfate, le moment variable ou le moment constant par des traitements thermiques différents. Il a précisé aussi le caractère anguleux du sommet de la courbe des moments variables.

Ces expériences sont particulièrement significatives à cause de l'appui mutuel que s'apportent les résultats des différents observateurs. Il est hors de doute que, sous l'influence de causes encore mal connues, les sels de cobalt se présentent dans des états magnétiques différents.

La figure 4 représente la série de mesures de Cabrera, Jimeno et Marquina sur le sulfate dans l'état à moment variable.

La branche ascendante de la courbe représente une succession d'états d'équilibre fonction de la concentration entre un porteur à 24 magnétons, qui existe seul aux grandes dilutions, et un porteur de moment plus élevé. Puis, à partir du point anguleux, une autre succession d'états d'équilibre se substitue à la première. Elle comporte un porteur à 25 magnétons, qui correspondrait aux grandes dilutions, et un porteur de moment moins élevé.

Cabrera, Jimeno et Marquina ont réussi à déplacer l'équilibre entre les différents porteurs par une addition d'acide. Ils ont pris comme point de départ une solution de chlorure de cobalt à 0,69 pour cent, c'est-à-dire de 0,0531 molécule-gramme par litre, qui répond à l'un des points de la branche ascendante de la courbe et donne un moment atomique d'environ 24,3 magnétons. L'addition d'acide produit deux effets distincts (fig. 5).

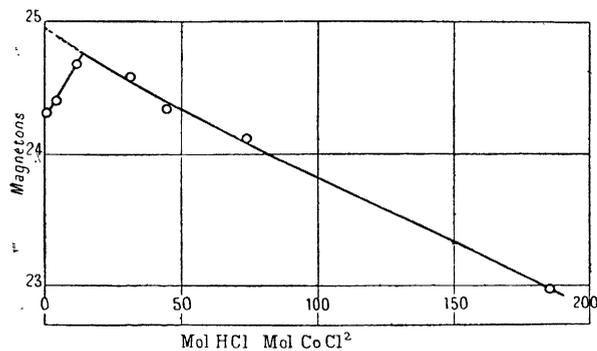


Fig. 5.

Les premières portions, jusqu'à 11 ou 12 molécules d'acide par molécule de chlorure, augmentent le moment atomique comme si l'acide faisait disparaître la cause de décroissance de l'aimantation dans les solutions étendues. Puis une plus grande quantité d'acide produit une nouvelle décroissance. Si l'on prolonge la branche de courbe correspondant à cet effet jusqu'à l'axe des ordonnées, on trouve, avec une bonne précision, 25 magnétons. Du côté des grandes concentrations, la courbe atteint 23 magnétons, et sa forme presque rectiligne fait penser qu'elle doit descendre bien au-dessous. Ces expériences mettent donc en évidence une fois de plus le porteur à 25 magnétons et indiquent l'existence, aux grandes concentrations en acide, d'un porteur de moment inconnu, probablement inférieur à 23 magnétons.

(1) Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. 46 (1923), p. 1 608.

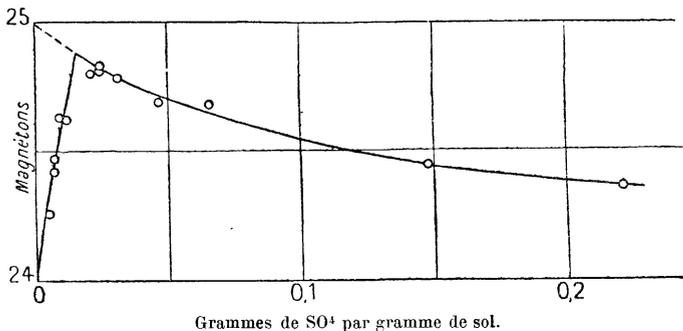


Fig. 4.

Cabrera, Jimeno et Marquina ont réussi à déplacer l'équilibre entre les différents porteurs par une addition d'acide. Ils ont pris comme point de départ une solution de chlorure de cobalt à 0,69 pour cent, c'est-à-dire de 0,0531 molécule-gramme par litre, qui répond à l'un des points de la branche ascendante de la courbe et donne un moment atomique d'environ 24,3 magnétons. L'addition d'acide produit deux effets distincts (fig. 5). Les premières portions, jusqu'à 11 ou 12 molécules d'acide par molécule de chlorure, augmentent le moment atomique comme si l'acide faisait disparaître la cause de décroissance de l'aimantation dans les solutions étendues. Puis une plus grande quantité d'acide produit une nouvelle décroissance. Si l'on prolonge la branche de courbe correspondant à cet effet jusqu'à l'axe des ordonnées, on trouve, avec une bonne précision, 25 magnétons. Du côté des grandes concentrations, la courbe atteint 23 magnétons, et sa forme presque rectiligne fait penser qu'elle doit descendre bien au-dessous. Ces expériences mettent donc en évidence une fois de plus le porteur à 25 magnétons et indiquent l'existence, aux grandes concentrations en acide, d'un porteur de moment inconnu, probablement inférieur à 23 magnétons.

Ce serait mal décrire l'état de la question que d'attribuer l'intervalle de 24 à 25 magnétons à une imprécision expérimentale. La précision est au contraire assez grande pour que toutes les particularités des phénomènes de ce petit intervalle soit fidèlement reproduites.

Je donne, dans le tableau suivant, à titre d'exemple de l'état à moment atomique constant, les expériences de Trümpler sur le chlorure.

MOLÉCULE-GRAMME POUR 1 000 g DE SOLUTION	MAGNÉTONS
0,526	24,55
0,774	24,53
0,4536	24,54
0,1004	24,54
0,0670	24,55
0,0474	24,55
0,02591	24,55
0,01363	24,56
0,01170	24,57
0,00707	24,59
0,00515	24,54
0,00418	24,40

L'aimantation est remarquablement constante; c'est tout au plus si, à la plus grande dilution, se manifeste un petit flottement, nettement en-deçà des erreurs possibles.

On pourrait se demander, à propos du demi-magnéton dont nous rencontrerons un autre exemple tout aussi net dans le cas du sulfate ferreux, s'il n'y aurait pas lieu de dédoubler l'unité fondamentale. Ce serait tout au moins prématuré. Le cas des sels de cobalt suggère plutôt de chercher, dans un autre ordre d'idées, l'explication de ces cas encore exceptionnels. Le fait que les mêmes substances dans des conditions peu différentes renferment séparément les deux porteurs à 24 et 25 magnétons, ou ces deux porteurs dans des équilibres fonction de la concentration, fait plutôt songer à une association par parties égales entre ces deux porteurs. Plus loin, à propos du sulfate chromique nous signalerons un cas où, par l'addition d'un réactif approprié, on peut résoudre un mélange à moment indépendant de la dilution et en apparence fractionnaire et mettre en évidence l'un des porteurs à nombre entier de magnétons.

Sels ferriques.

La figure 6 représente, d'après les expériences de Cabrera et Moles (1), le moment atomique du fer, dans la solution du chlorure ferrique Fe Cl_3 , en fonction de la concentration. Ces solutions ont des propriétés analogues à celles des sels de cobalt à aimantation variable, mais plus simples: il n'y a qu'une seule succession d'états d'équilibre en fonction de la concentration.

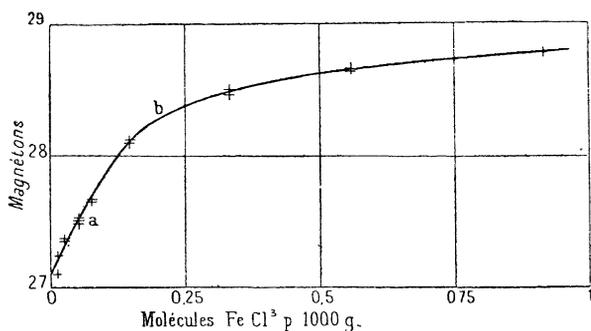


Fig. 6

de moments de 27 et de 29 magnétons et, aux concentrations intermédiaires, des mélanges des deux.

(1) CABRERA et MOLES. *Anales de la Sociedad española de Física y Química*, t. 10 (1912), p. 216 et 394.

Pour vérifier cette interprétation, Cabrera et Moles prirent comme point de départ de nouvelles séries d'expériences les solutions correspondant aux points *a* et *b* de la figure 6 et y ajoutèrent des quantités croissantes d'acide chlorhydrique. Le résultat de ces mesures est représenté dans les figures 7 et 8. On y reconnaît que l'acide chlorhydrique a une double action. Il commence par produire la rétrogradation de l'hydrolyse, qui est achevée au coude *c*, situé dans le voisinage de 29 magnétons, puis il provoque, aux concentrations plus fortes, une modification subséquente de la molécule magnétique. Ce changement ultérieur se traduit par la courbe *cd* commençant par une partie sensiblement rectiligne. Si l'on prolonge cette partie

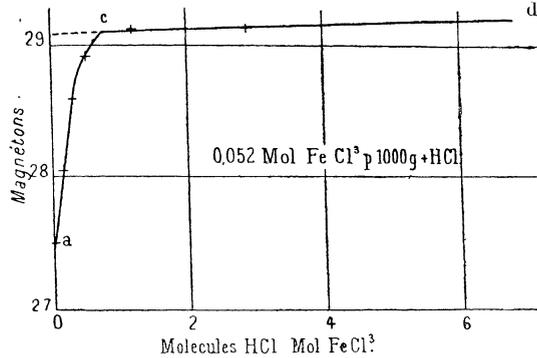


Fig. 7.

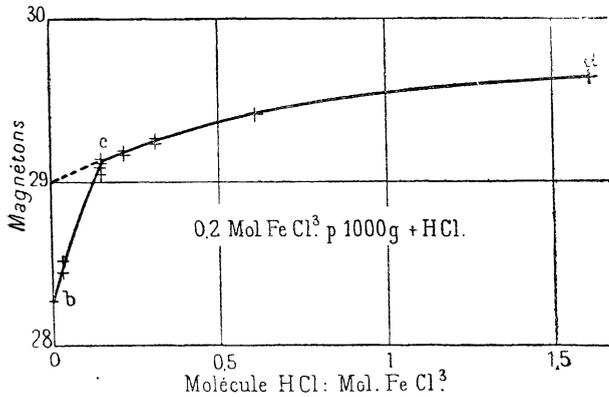


Fig. 8.

part de la valeur 25 et augmente avec la concentration. Seule cette valeur limite des faibles concentrations a été mis en évidence.

Le sulfate ferrique s'est révélé particulièrement riche en phénomènes intéressants; ils sont représentés dans la figure 9. La courbe A donne les moments atomiques de cette substance en fonction de la concentration. Il est remarquable qu'aux grandes dilutions on obtienne une limite caractérisée par 26 magnétons au lieu des 27 du chlorure et du nitrate, et qu'au contraire le sulfate tende vers 27 magnétons en solution très concentrée. La courbe B représente les états que prend la solution O de la courbe A quand on y ajoute de l'acide sulfurique.

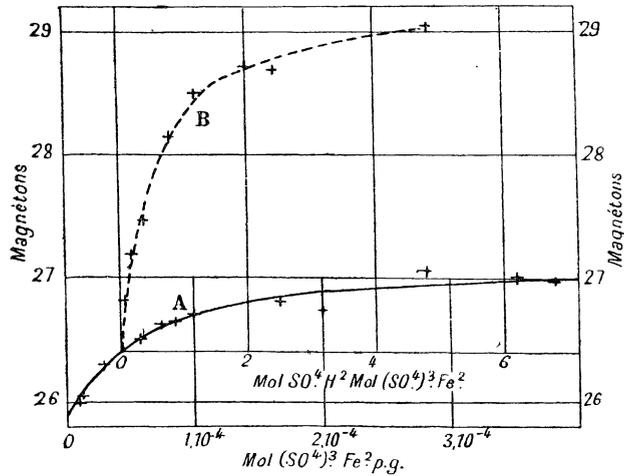


Fig. 9.

Il se produit ici, sous un aspect nouveau, un phénomène qui rappelle l'effet de l'addition

jusqu'à l'axe des ordonnées pour débarrasser le premier effet de l'acide chlorhydrique de cet effet subséquent, on obtient, plus exactement encore que par le coude, le nombre de magnétons 29 de la substance non hydrolysée.

Cabrera et Moles ont montré que l'azotate ferrique a des propriétés semblables à celles du chlorure. Il a 27 magnétons aux grandes dilutions et, par l'addition de HNO_3 , le porteur à 29 magnétons a été mis en évidence.

Le ferripyrophosphate de sodium sel complexe, a un magnétisme moindre. Aux grandes dilutions, il

d'acide au chlorure et au nitrate. Le magnétisme augmente et, pour une quantité notable d'acide, atteint 29 magnétons.

En résumé, les expériences sur les sels ferriques ont donné comme cas limites, aux grandes ou aux faibles concentrations soit du corps lui-même soit de l'acide ajouté, les points 25, 26, 27, 29 de l'échelle des magnétons.

Sels ferreux.

Mlle Frankamp ⁽¹⁾ a fait une étude très précise du sulfate ferreux et du sulfate ferreux ammoniacal (sel de Mohr). Les mesures embrassent un intervalle étendu de concentrations et ont donné avec une remarquable constance 26,5 magnétons. Le tableau suivant contient la moitié (numéros impairs) de ces déterminations.

SULFATE FERREUX		SULFATE FERREUX AMMONIACAL	
Sel anhydre pour 100.	Nombre de magnétons.	Sel anhydre pour 100.	Nombre de magnétons.
0,368	26,54	0,250	26,49
0,492	26,48	0,264	26,45
0,885	26,45	0,726	26,47
1,229	26,46	1,519	26,54
3,809	26,47	2,007	26,48
10,803	26,56	2,980	26,46
15,799	26,55	3,033	26,45
20,695	26,54	4,469	26,44
		6,016	26,49
		9,978	26,44
		12,565	26,57
		17,447	26,59

La moyenne de toutes les mesures est, pour le sulfate ferreux, 26,54 et, pour le sulfate ferreux ammoniacal, 26,49. Si l'on ne prend, dans chaque série, que les six concentrations les plus fortes dont la précision est plus grande, tant pour la partie magnétique que pour l'analyse, on trouve comme moyenne générale 26,54 magnétons. Nous retrouvons donc le demi-magnéton déjà rencontré dans le sel de cobalt.

Cabrera, Moles et Marquina ⁽²⁾ qui ont fait un petit nombre de mesures sur les solutions de sulfate ferreux et qui discutent en même temps les mesures plus anciennes de Liebknecht et Wills et celles de Kamerlingh Onnes et Oosterhuis arrivent à la même conclusion : 26,5 magnétons.

Sels cuivriques.

On possède plusieurs études récentes sur l'aimantation des sels cuivriques en fonction de la dilution. Mlle Jacobsohn ⁽³⁾ donne, pour cinq sels différents, des moments atomiques sensiblement indépendants de la dilution et compris entre 9,5 et 9,6 magnétons.

Cabrera et Moles ont noté, dans un intervalle de concentrations modérément étendu, un accroissement de l'aimantation avec la dilution. Ils ont fait une tentative d'extrapolation qui semblait rendre les 10 magnétons plausibles, mais qui était incertaine à cause de la petitesse de la variation de l'aimantation sur laquelle elle reposait. Le travail de Piccard et

⁽¹⁾ P. WEISS et C.-A. FRANKAMP. *Proceedings Amsterdam*, 26 juin 1915.

⁽²⁾ *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, t. 13 (1915), p. 256.

⁽³⁾ *Thèse*, Zurich, 1916.

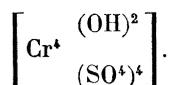
Cherbuliez ⁽¹⁾ dont il nous reste à parler et qui atteint des concentrations incomparablement plus basses (moins de un dix-millième de nitrate de cuivre), a montré que les propriétés magnétiques de ce sel sont encore extrêmement variables à ces dilutions extrêmes. Ils ont atteint la valeur de 9,752 magnétons et la marche de la courbe semble favorable à l'entier 10. C'est aussi la valeur que nous déduirons des observations sur le sulfate de cuivre à l'état solide. Si donc nous ne trouvons pas actuellement dans l'étude des solutions des sels cuivriques des vérifications frappantes de la notion de magnéton, du moins pouvons nous dire qu'elles n'y font pas objection.

Sels de manganèse.

Cabrera, Moles et Marquina ⁽²⁾ ont fait une étude précise des sels manganoux dans la région des concentrations relativement fortes. Leurs mesures ne descendent pas au-dessous de 0,58 pour 100 de sel dans les solutions. Ils ont trouvé, pour le chlorure, le sulfate et le nitrate, le même moment atomique fractionnaire voisin de 29,35 indépendant de la concentration. Je cite leur conclusion : « Nous ne croyons pas que ce résultat puisse être invoqué contre l'existence du magnéton, mais plutôt comme un exemple de la complication du problème, imposée par la complication même de l'édifice atomique. » Cela est possible évidemment, mais on peut aussi imaginer que toute la complexité réside dans la solution sans invoquer une complication de structure de l'atome. Le fait que Zundel, dans des mesures inédites et, indépendamment de lui, Piccard ⁽³⁾ ont trouvé une variation de l'aimantation des solutions de manganèse avec le temps, montre que cette complication intervient effectivement dans les limites des concentrations étudiées. Le cas du manganèse se présente d'une manière analogue à celui du cuivre, avant les recherches de Cabrera et Moles et de Cherbuliez, et l'intérêt de l'étude des très grandes dilutions, projetée par les physiciens espagnols, est évident.

Sels chromiques.

Cabrera et Marquina ⁽⁴⁾ ont publié un important travail sur les sels chromiques. On sait qu'il existe deux espèces de sels de chrome, les sels violets et les sels verts. Ont été étudiés le nitrate violet, le sulfate violet et un sulfate vert dont l'analyse a révélé, d'après les physiciens espagnols, qu'il s'agit d'un mélange qui certainement, renferme abondamment le cation complexe



Pour chacun de ces sels ont été mesurées deux ou trois solutions concentrées et une série de solutions de concentrations décroissantes.

Le nitrate violet a donné, pour les deux solutions concentrées :

SEL ANHYDRE POUR 100	MOMENT ATOMIQUE
36,92	18,94
24,22	19,13
Moyenne	19,04

⁽¹⁾ PICCARD et CHERBULIEZ, *Archives des Sciences physiques et naturelles*. CHERBULIEZ, *Thèse*, Zurich, 1917.

⁽²⁾ CABRERA, MOLES et MARQUINA, *Anales de la Sociedad española de Física y Química*, t. 13 (1915), p. 256.

⁽³⁾ *Archives des Sciences physiques et naturelles*, t. 35 (1913), p. 209.

⁽⁴⁾ *Anales de la Sociedad española de Física y Química*, t. 15 (1917), p. 199.

Série de concentrations décroissantes :

SEL ANHYDRE POUR 100	MOMENT ATOMIQUE
19.86	18.95
17.03	18.86
12.38	18.88
8.472	19.09
5.040	19.05
4.223	19.02
2.906	19.07
2.110	19.07
1.260	18.81
Moyenne.....	18.97

Le nombre de magnétons ne varie pas sensiblement avec la concentration et est, avec une bonne approximation, l'entier 19.

On a trouvé, pour le sulfate violet en solution concentrée :

SEL ANHYDRE POUR 100	MOMENT ATOMIQUE
24.35	18.82
16.95	18.89

Une série de concentrations décroissantes a donné :

SEL ANHYDRE POUR 100	MOMENT ATOMIQUE
9.95	18.88
4.994	18.89
2.574	19.07
2.514	18.98
2.205	18.85
1.254	19.07
Moyenne.....	18.96

La moyenne des solutions étendues est encore très voisine de l'entier 19, mais les solutions concentrées en sont un peu plus éloignées.

Le sulfate vert, complexe, a donné, pour trois solutions concentrées :

SEL ANHYDRE POUR 100	MOMENT ATOMIQUE
45.91	18.26
35.08	18.26
23.01	18.25
Moyenne.....	18.26

Série de concentrations décroissantes :

SEL ANHYDRE POUR 100	MOMENT ATOMIQUE
15.64	18.32
12.81	18.26
7.994	18.30
7.829	18.29
4.005	18.25
2.572	18.49
2.348	18.38
2.232	18.38
2.208	18.34
2.174	18.38
2.123	18.24
Moyenne.....	18.33

Ici encore, l'aimantation est indépendante de la concentration, mais le moment atomique n'est plus un nombre entier de magnétons.

La valeur plus basse, trouvée pour le sulfate vert, explique la valeur un peu faible trouvée pour les deux solutions concentrées de sulfate violet. En effet, dans les solutions concentrées, ce sel tend à se transformer en sel vert, plus stable.

Il semble qu'il y ait dans le sulfate vert plusieurs porteurs de moments magnétiques différents dont l'importance relative est indépendante de la concentration. Cette hypothèse serait fortement appuyée si le déplacement de l'équilibre, que la variation de concentration ne produit pas, pouvait être obtenu par quelque autre procédé. Cabrera, Moles et Marquina y sont arrivés en ajoutant à la solution de sulfate vert des quantités croissantes d'acide sulfurique.

La figure 10 représente le moment atomique d'une série de solutions contenant toutes le sulfate à une concentration voisine de 2,1 pour 100 et des quantités d'acide sulfurique croissant de 0 à 17,45 molécules

d'acide par molécule de sulfate. Le point de départ *a* correspond à la valeur voisine de 18,3 trouvée ci-dessus pour le sulfate vert. L'effet de l'acide est double. Il ramène d'abord la substance à l'un des points *b* d'une succession d'états d'équilibre et ensuite déplace cet équilibre en fonction de sa concentration. Le point à 18,05 magnétons, sur l'axe des ordonnées, est incontestablement bien déterminé et caractérise l'un des porteurs du magnétisme entre lesquels l'équilibre a lieu. La forme de la courbe ne permet pas d'affirmer avec certitude que les 19 magnétons atteints du côté des grandes concentrations représentent l'autre terme de cet équilibre, mais cela n'a rien d'in vraisemblable.

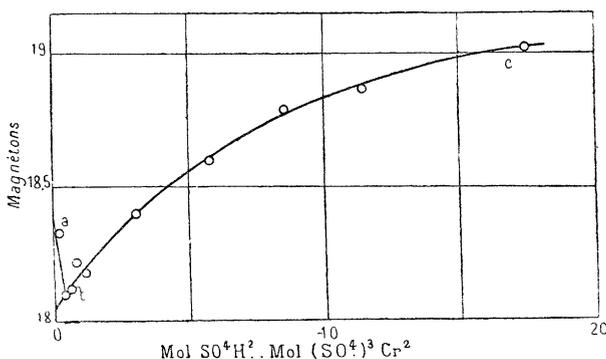
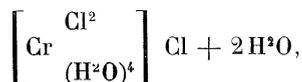


Fig. 10.

La forme de la courbe ne permet pas d'affirmer avec certitude que les 19 magnétons atteints du côté des grandes concentrations représentent l'autre terme de cet équilibre, mais cela n'a rien d'in vraisemblable.

Cet exemple du sulfate chromique vert est particulièrement intéressant, parce que c'est la première fois qu'un mélange de rapport constant entre deux porteurs de magnétisme dans une solution, insensible à la dilution et simulant un moment fractionnaire, est dissocié par l'addition d'un réactif approprié avec mise en évidence de l'un au moins des porteurs.

Dans un travail récent, José Baltha Elias ⁽¹⁾ étudie l'aimantation des chlorures de chromhydrine vert :



et violet :

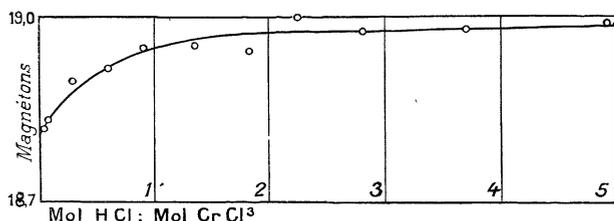
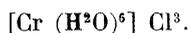


Fig. 11.

Ces substances donnent des nombres fractionnaires, voisins de 18,8 indépendamment de la concentration. Ici encore, l'addition d'un réactif approprié produit l'effet pour lequel la dilution seule est inopérante. La courbe figure 11 montre comment l'addition d'acide chlorhydrique, déplaçant l'équilibre, met en évidence le porteur à 19 magnétons.

plaçant l'équilibre, met en évidence le porteur à 19 magnétons.

(1) *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, t. 16 (1918), p. 467.

Sels chromeux.

Cabrera et Piña ⁽¹⁾ ont étudié les sels chromeux. L'oxydation, qui est extrêmement difficile à éviter, donne des nombres systématiquement trop bas, surtout aux faibles concentrations. Une série sur le sulfate pour laquelle des précautions exceptionnelles ont été prises a donné :

CONCENTRATION EN MILLIGRAMMES PAR GRAMME DE SOLUTION	MAGNÉTONS
11,56	23,89
5,971	24,04
2,758	24,03
1,608	23,96
Moyenne	23,98

soit l'entier 24 avec une bonne approximation. Le chlorure, plus altérable encore que le sulfate, a donné des nombres compris entre 23,72 et 23,89.

10. Champ moléculaire dans les solutions. — Toutes les solutions des sels paramagnétiques considérées ci-dessus ont été calculées comme si la loi de Curie :

$$\chi T = C,$$

où χ est le coefficient d'aimantation ; C , la constante de Curie et T , la température absolue, s'appliquait exactement. G. Foëx ⁽²⁾ a montré que les solutions, comme les solides, obéissent à la loi plus générale :

$$\chi(T - \Theta) = C$$

où Θ est le point de Curie. Mais Θ n'a une valeur sensible que pour les fortes concentrations obtenues à haute température et quelquefois par sursaturation. On peut déduire de ses expériences que la correction qu'il faudrait apporter de ce chef aux moments atomiques dans les solutions étudiées ci-dessus est en général négligeable.

Le travail de Foëx, très précis, contient aussi un certain nombre de valeurs du moment atomique relatives à ces solutions très concentrées où il faut tenir compte de Θ . Elles s'accordent bien avec les valeurs données ci-dessus. Ainsi, pour le nitrate de cobalt, dans différentes conditions de concentration et de température, il donne

25,03	magnéttons
25,01	—
25,54	—

donc le porteur à 25 magnéttons déjà rencontré et un nouveau demi magnéron, réel ou apparent.

Pour le chlorure ferreux, il trouve :

27,04	magnéttons
26,54	—
27,02	—
26,95	—

soit le nombre 26,5 de M^{11e} Frankamp et, à l'état libre, le constituant à 27 magnéttons de l'association hypothétique qui donne 26,5.

De même, dans l'étude des variations du sulfate ferreux ammoniacal sous l'influence d'impuretés minimales, il retrouve les 26,5 magnéttons de M^{11e} Frankamp et, indépendamment, l'état à 26 magnéttons et celui à 27 magnéttons.

⁽¹⁾ *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, t. 17 (1919), p. 149.

⁽²⁾ *Thèse*, Strasbourg, 1921 et *Annales de Physique*.

11. La valeur du magnéton déduite des solutions. — Il est impossible de ne pas remarquer que les déterminations les plus précises, reposant sur de longues séries bien concordantes et pour lesquelles l'analyse chimique se fait dans de bonnes conditions, donnent de petits excédents par rapport aux nombres entiers ou aux demi-magnétons. On a ainsi, en moyenne :

		EXCÉDENT POUR 100
CARRERA, MOLES ET GUZMANN, sels de nickel.....	16,04	0,25
M ^{lle} BRUNS, sels de nickel.....	16,057	0,35
M ^{lle} FRANKAMP, sulfate ferreux et sulfate ferreux ammoniacal, les 12 solutions les plus concentrées.	26,54	0,15
TRÜMPLER, sels de cobalt.....	24,53	0,12
Moyenne.....		0,22

La constante de l'eau admise par ces observateurs a été soit $0,72 \cdot 10^{-6}$, soit $0,7193 \cdot 10^{-6}$, dans tous les cas très voisine de la valeur actuellement la plus probable, $0,71992$, qui a été déterminée avec beaucoup de soin par Piccard et Devaud ⁽¹⁾. Si cette valeur est exacte, le magnéton est trop faible de 2,2 pour 1 000 environ. La valeur du magnéton-gramme serait donc 1 126, ainsi qu'il a été dit dans la première partie.

12. Les sels solides. — En général, les sels paramagnétiques solides suivent la loi

$$\chi(T - \Theta) = C.$$

On possède une étude d'un grand nombre de ces substances faite dans un intervalle de

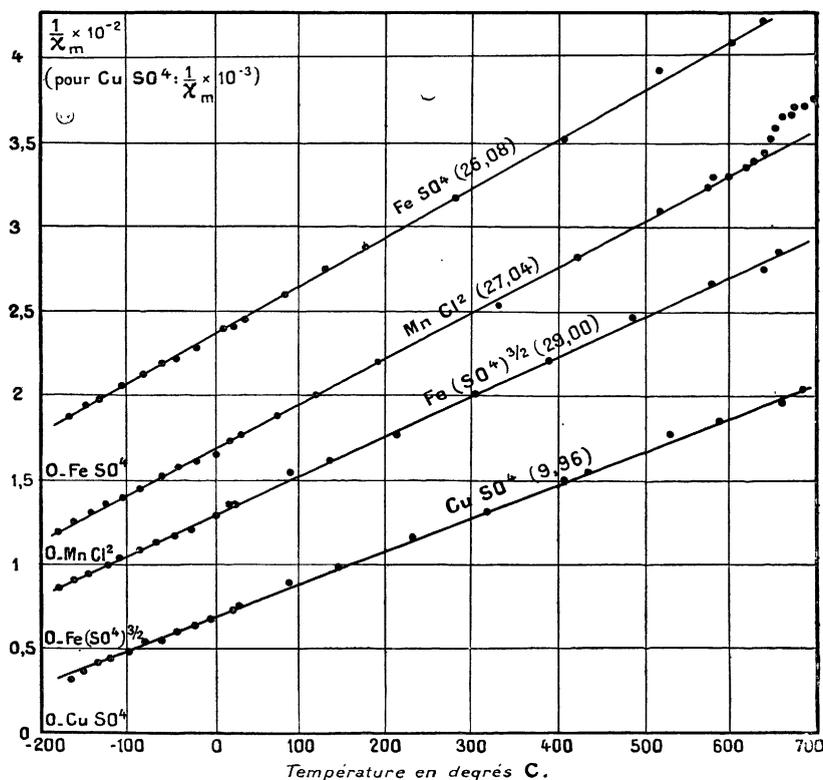


Fig. 12.

températures étendu, par Ishiwara ⁽²⁾ et Honda et Ishiwara ⁽³⁾. Ces auteurs ont pensé que

⁽¹⁾ Archives des Sciences physiques et naturelles, t. 2 (1920), p. 455.

⁽²⁾ Science Report Tôhoku University, t. 3 (1914), p. 303.

⁽³⁾ Science Report Tôhoku University, t. 4 (1915), p. 215.

leurs mesures n'étaient pas favorables au magnéton expérimental. Cabrera (1), qui en a fait une nouvelle discussion, arrive à la conclusion contraire. J'ai, à mon tour, repris cette discussion :

1° en faisant la correction du diamagnétisme du reste de la molécule;

2° en ne conservant que les régions souvent très étendues où le caractère rectiligne de $1/\chi$ en fonction de la température est nettement accusé.

3° Je m'écarte du mode de calcul des auteurs japonais en admettant que dans les sels solides, comme je l'avais déjà admis dans les solutions, chaque atome paramagnétique est porteur d'un moment subissant les lois statistiques d'une manière indépendante. En d'autres termes, c'est $\text{Fe}(\text{SO}^4)^{3/2}$, $\text{CrO}^{3/2}$ etc., et non $\text{Fe}^2(\text{SO}^4)^3$, Cr^2O^3 etc., comme l'admettent les physiciens japonais, qui est la molécule magnétique.

Dans la figure 12, je représente graphiquement quelques cas typiques de leurs expériences.

Le travail des physiciens japonais est une première exploration d'un domaine très étendu. Théodoridès (2) a étudié un nombre moindre de substances avec un plus grand souci de précision. Je citerai en même temps ses résultats ainsi que quelques nombres très précis de Foëx (3).

Sels ferriques.

HONDA ET ISHIWARA.

SUBSTANCE	INTERVALLE DE TEMPÉRATURE	OBSERVATIONS	NOMBRE DE MAGNÉTONS graphiquement)
$\text{Fe}^2(\text{SO}^4)^3$	— 180° à 660° C	très bonne droite (fig. 12)	29,00
$(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4\text{Fe}^2(\text{SO}^4)^3$. .	— 180° à 400° C	bonne droite	29,0

Pour trois autres sels ferriques, l'acétylacétonate, $(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4\text{Fe}^2(\text{SO}^4)^3$, $24 \text{H}^2\text{O}$ et FeCl^3 , $2 \text{NH}^4\text{Cl}$, H^2O les observations entre 180°C et la température ordinaire se placent encore bien sur des droites et l'inclinaison de celles-ci confirme la valeur 29, sans aucun écart systématique; mais l'intervalle plus court se prête moins bien à la détermination d'un nombre. La dernière seule de ces substances a été étudiée aux températures plus élevées et donne des valeurs irrégulières qui semblent indiquer une décomposition.

Théodoridès donne, pour le sulfate ferrique, de 16° à 250°C, 28,97 magnétons et, de 270° à 575°C, 28,93 magnétons.

L'ensemble des déterminations sur les sels ferriques donne donc, avec certitude, le nombre 29 déjà rencontré dans les solutions.

Sels ferreux.

HONDA ET ISHIWARA.

SUBSTANCE	INTERVALLE DE TEMPÉRATURE	OBSERVATIONS	NOMBRE DE MAGNÉTONS (graphiquement)
FeSO^4	— 177° à 660° C	bien déterminé (fig. 12)	26,08
FeCl^2	— 182° à + 200° C	assez bien déterminé	25,92
$\text{FeCl}^2, 4\text{H}^2\text{O}$	— 180 à + 20° C	assez bien déterminés malgré le petit intervalle	26,0
$\text{FeSO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$	— 173° à + 23° C		26,0

Foëx.

$\text{FeSO}^4, (\text{NH}^4)^2 \text{SO}^4, 6\text{H}^2\text{O}$. — 50° à + 15,9° C 25,97

donc, avec une concordance remarquable, l'entier 26. Rappelons que dans les solutions nous avons rencontré 26; 26,5 et 27.

(1) *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, t. 16 (1918), p. 436.

(2) *Journal de Physique*, t. 3 (1922), p. 1.

(3) *Loc. cit.*

Sels de cobalt.

Les résultats de Honda et Ishiwara sont assez irréguliers. CoCl^2 , de la température de l'air liquide à la température ordinaire, donne 23,08 et, au-dessus, 24,2. Le sulfate donne 24,15 aux basses températures et des résultats irréguliers aux températures plus élevées.

Théodoridès donne, pour CoCl^2 de 15,5° à 325°C, 24,96 magnétons ; pour le sulfate anhydre, entre 14,8°, et 265°C, 25,06 magnétons et, entre 290° et 550°C, 24,95. Quatre de ces nombres sont donc en accord suffisant avec les 23 magnétons déduits de l'étude des solutions ; les deux valeurs plus faibles, provenant de régions limitées chez les physiciens japonais, se rapprochant de l'autre moment — 24 magnétons — trouvé aussi dans les solutions.

Sels de nickel.

HONDA ET ISHIWARA.

SUBSTANCE	INTERVALLE DE TEMPÉRATURE	OBSERVATIONS	NOMBRE DE MAGNÉTONS
NiCl^2	— 120° à + 360° C	assez bonne droite	16,08
NiSO^4	— 180° à + 120° C	peu certain	17
	au-dessus de 120°, courbure sensible.		

THÉODORIDÈS.

NiCl^2	15,2° à + 125° C		16,03
NiCl^2	150° à 500° C		16,92

Donc une bonne confirmation du nombre 16 trouvé par les solutions, avec une indication en faveur d'un porteur à 17 magnétons.

Sels de manganèse.

HONDA ET ISHIWARA.

SUBSTANCE	INTERVALLE DE TEMPÉRATURE	NOMBRE DE MAGNÉTONS
MnCl^2	— 180° à + 630° C (fig. 12)	27,04

THÉODORIDÈS.

MnCl^2	15° à 575° C	28,45
-----------------------	--------------	-------

Résultats contradictoires. Cabrera suppose chez Théodoridès une transformation partielle du chlorure en oxyde. Les sulfates sont plus satisfaisants, en effet :

Théodoridès donne, pour MnSO^4 , de 9° à 270°C, 29,04 et, de 280° à 550°C, 29,05 magnétons.

Foëx a étudié le sulfate à $4\text{H}^2\text{O}$ dans trois directions rectangulaires, entre — 68,6° et + 28,5°, C. On déduit de ses mesures : 29,05 magnétons.

Dans l'ensemble, on possède peu de matériaux sur le moment atomique du manganèse. Le nombre fractionnaire 29,35, trouvé dans les solutions, rendait probable l'existence de plusieurs porteurs de moments différents. Les mesures concordantes de Théodoridès et de Foëx sur le sulfate anhydre et hydraté mettent en évidence l'un de ces porteurs, à 29 magnétons.

Sels cuivriques.

Je déduis des expériences de Honda et Ishiwara :

SUBSTANCE	INTERVALLE DE TEMPÉRATURE	OBSERVATIONS	NOMBRE DE MAGNÉTONS
CuSO^4	— 120° à + 700° C	bonne droite (fig. 12)	9,96
CuCl^2	20° à + 500° C	précision moindre	10,0
CuCl^2	— 140° à + 20° C	simple indication	9,2

Les deux premières séries donnent donc, avec une précision suffisante, l'entier 10 que l'extrapolation des mesures de Piccard et Cherbuliez vers les dilutions extrêmes faisait prévoir dans les solutions. Les expériences sur CuCl_2 aux basses températures semblent indiquer que le porteur de moment moindre qui abaisse l'aimantation des solutions concentrées existe aussi, dans certaines conditions, dans les sels solides.

Sels chromiques.

Je déduis des expériences de Honda et Ishiwara :

SUBSTANCE	INTERVALLE DE TEMPÉRATURE	OBSERVATIONS	NOMBRE DE MAGNÉTONS
CrCl_3	— 167° à 18° C et 250° à 550° C	irrégularités de 18° à 250° C	18,87
$\text{Cr}_2\text{O}_3, 7\text{H}_2\text{O}$.	— 164° à + 19° C	régulier, petit intervalle	19,07

On retrouve donc le porteur à 19 magnétons rencontré dans les solutions.

Il n'est pas surprenant que l'on trouve souvent les mêmes moments atomiques dans les solutions et les sels solides. Il ne paraît guère douteux actuellement que les solutions salines de toute concentration soient entièrement ionisées et que, dans les cristaux des sels, le métal occupe à l'état d'ion les nœuds du réseau.

13. — Magnéton expérimental ou magnéton de Bohr dans les sels paramagnétiques. — Dans les sels solides comme dans les solutions, un même atome peut prendre plusieurs moments différents. On connaît le cobalt à 24 et 25 magnétons, le fer à 25, 26, 27, 29 magnétons, le chrome à 18 et 19 magnétons. Mais, parmi ces nombres, il y en a en général un qui domine :

Sels de nickel	16 magnétons	
Sels chromiques	19	—
Sels de cobalt	25	—
Sels ferreux	26	—
Sels ferriques	29	—

Ce sont ces nombres, empruntés à une énumération analogue dans un mémoire de Cabrera (1) que Epstein (2) recalcule en magnétons de Bohr en s'appuyant sur la théorie de W. Pauli et Sommerfeld de la quantification des orbites électroniques dans l'espace.

Je donne d'abord les quelques résultats d'Epstein qui peuvent paraître une confirmation de ses idées :

ION	MAGNÉTONS EXPÉRIMENTAUX	MAGNÉTONS DE BOHR
Cr^{+++}	19	3,04
Cr^{++}	} 24	4,04
Co^{++}		
Mn^{++}	} 29	5,04
Fe^{+++} (3)		

J'élimine du tableau la valeur donnée pour Fe^{++} (26,0 à 29,0 magnétons expérimentaux) à laquelle Epstein lui-même dénie toute signification à cause de l'imprécision supposée des mesures. Mais le tableau contient encore :

(1) *Journal de Physique*, t. 3 (1922), p. 443.

(2) *Science*, t. 57 (1923), p. 532.

(3) J'ai remplacé la valeur 28,9 donnée par Epstein pour Fe^{+++} par la valeur exacte 29.

ION	MAGNÉTONS	
	EXPÉRIMENTAUX	MAGNÉTONS DE BOHR
Ni ⁺⁺	16	2,6
Ni ⁺⁺ (non saturé)	13	1,9
Cu ⁺⁺	9,1	1,05

où l'écart du nombre entier sur le moment est de — 13,3 p. 100, — 5 p. 100, + 5 p. 100, ce qui suppose sur le coefficient d'aimantation une erreur de — 28 p. 100, — 10 p. 100, + 10 p. 100 tout à fait inadmissible.

Si l'on remplace 9,1 des sels cuivriques par la valeur exacte 10, on trouve 1,15 magnéton de Bohr, ce qui aggrave la discordance (+ 32 p. 100).

On voit donc que, dans le tableau d'Epstein, les cas défavorables l'emportent si l'on tient compte de la précision réelle des expériences.

Mais il y a autre chose. Epstein ne tient pas compte de ce qu'un même ion possède plusieurs moments différents dont l'existence est bien établie et qui sont connus avec précision. Dans le cas de Fe⁺⁺, il confond l'existence de ces valeurs distinctes avec une imprécision présumée. Avec les cas les mieux connus, on peut compléter le tableau de la manière suivante :

ION	MAGNÉTONS EXPÉRIMENTAUX	NOMBRE ENTIER DE LA THÉORIE		MAGNÉTONS DE BOHR	ÉCART POUR 100 SUR LE COEFFICIENT D'AIMANTATION
		DE PAULI			
Fe ⁺⁺⁺	25	4	4	4,21	+ 10
	26	4	4	4,37	+ 19
	27	5	5	4,7	— 13
Fe ⁺⁺	26	4	4	4,37	+ 19
	27	5	5	4,7	— 11
Cr ⁺⁺⁺	18	3	3	2,88	— 8
Co ⁺⁺	25	4	4	4,21	+ 10

On voit qu'ils sont très loin d'être favorables à sa théorie. On doit donc conclure que, dans le cas des ions, la quantification des orbites par rapport à la direction du champ extérieur ne représente pas les faits.

Epstein s'est limité à la considération des ions et, dans cette discussion, je me suis placé sur le même terrain que lui. Si l'on élargit la question de façon à embrasser les moments atomiques des métaux et si l'on envisage, en particulier, le cas du nickel avec ses trois magnétons expérimentaux par atome, la contradiction avec les faits devient encore plus sensible.

14. — Les métaux au-dessus du point de Curie. — Le cas des métaux au-dessus du point de Curie est proche parent de celui des sels paramagnétiques solides. Comme ces derniers ils obéissent à la loi :

$$\chi(T - \Theta) = C,$$

qui donne la constante de Curie C et, par conséquent, le moment atomique.

Le cas du nickel est particulièrement démonstratif. La variation linéaire de $1/\chi$ en fonction de la température s'étend à l'intervalle de 400° compris entre 480° et 880°C. Le moment atomique constant dans cet intervalle a été déterminé par un grand nombre d'observateurs. Certains d'entre eux, Kopp ⁽¹⁾, Weiss et Forrer (inédit), se sont attachés à contrôler avec précision le caractère linéaire de la loi.

(1) Thèse, Zurich, 1919.

Voici les résultats :

Nickel.

Weiss et Foëx	8,03	magnétons
Bloch, 2 échantillons	7,99	—
	8,00	—
Renker	8,04	—
Kopp	8,03	—
Alder	7,98	—
Piccard inédit	8,01	—
Weiss et Piccard inédit	8,03	—
Safranek	7,99	—

A ces observations, on peut ajouter celles que donne l'extrapolation linéaire de la constante de Curie des ferronickels vers le nickel pur :

Renker	8,05	—
------------------	------	---

Une telle concordance ne laisse de place à aucun doute. Néanmoins, on rencontre deux séries d'observations aberrantes, de Terry (1) et de Honda et Takagi (2), dont on peut déduire (Foëx, *loc. cit.*):

Terry	7,52	—
Honda et Takagi	9,08	—

D'après Honda et Takagi, on trouve, dans l'intervalle de température auquel se rapportent toutes les mesures ci-dessus, une valeur voisine de 9 qui s'accorde avec celles d'autres observateurs qui ont trouvé, à des températures supérieures à 880°C, un état du nickel qu'ils ont appelé β_2 et qui est caractérisé par 9 magnétons :

Nickel β_2 .

Bloch	8,96	magnétons
Renker	8,93	—
Renker, limites des ferronickels	8,96	—

Il y a là, semble-t-il, un cas où, sous des influences peu connues, des impuretés minimes probablement, le domaine d'existence des différents états se déplace considérablement.

Le cas du fer est plus compliqué. Le tableau suivant :

Weiss et Foëx . . .	fer β_1	directement	12,08	magnétons
Renker	—	—	11,98	—
Renker	—	limite des ferrocobalts	11,97	—
Weiss et Foëx . . .	fer β_2	directement	10,01	—
Preuss	—	—	10,00	—
Renker	—	—	10,05	—
Renker	—	limite des ferrocobalts	10,10	—

montre comment les mesures sur le fer ont pu être interprétées. Mais ces valeurs ont été obtenues en faisant une hypothèse spéciale ; dans le fer β , il n'y aurait qu'un aimant élémentaire subissant indépendamment la répartition statistique pour trois atomes. En d'autres termes, ici, contrairement à ce qui a été très généralement admis, ce ne serait pas l'atome lui-même Fe, mais Fe^3 qui serait la molécule magnétique.

On ne doit donc pas faire état de ces résultats sur le fer parmi ceux qui établissent la

(1) *Physical Review*, t. 9 (1917), p. 394.

(2) *Science Reports Tôhoku Imperial University*, t. 4 (1913), p. 229.

notion de magnéton. Ils montrent plutôt l'utilité de cette notion supposée acquise dans l'analyse d'un cas difficile (1).

15. Le platine et le palladium. — Le platine et le palladium rentrent dans la même catégorie que les métaux au-dessus du point de Curie avec cette différence que, le champ moléculaire étant négatif, ils ont un point de Curie virtuel, situé au-dessous du zéro absolu. Il en résulte que leur paramagnétisme est très faible. Aussi W. Kopp (2) s'est-il rendu compte qu'il se trouvait en présence d'un cas exceptionnel où le diamagnétisme sous-jacent de l'atome paramagnétique lui-même cesse d'être négligeable et masque la variation linéaire de $1/\chi$ en faisant apparaître une courbure. Il a pris des précautions extrêmes pour s'assurer une précision donnant, par une même série de mesures, les trois constantes qui interviennent dans la question ; la constante de Curie, le point de Curie et le coefficient du diamagnétisme. Après correction de χ du même diamagnétisme pour toutes les températures, la représentation graphique de $1/\chi$ donne deux tronçons de droite : l'un s'étendant de 15° à 400° C et l'autre, de 640° à 1 000° C. Par la méthode des moindres carrés, Kopp a déduit de la droite inférieure $n = 7,93$ magnétons, qui s'accorde avec 8 au degré de précision des expériences. Une très faible altération du diamagnétisme, compatible avec les mesures, donne 8,00 et, pour le même diamagnétisme, la droite supérieure donne 9,00. Le platine donne donc, par ses deux moments atomiques, un exemple satisfaisant en valeur absolue et excellent en valeur relative de nombres entiers de magnétons.

Pour le palladium, la représentation graphique de $1/\chi$ corrigée du diamagnétisme donne une droite s'étendant de 170° à 760° C de laquelle Kopp déduit le nombre de magnétons 8,03.

Les expériences de Foëx, dont le calcul a été retardé par la guerre, étaient faites avant celles de Kopp, sur le même platine et le même palladium, extrêmement purs. Estimant la précision de ses mesures insuffisante pour la détermination du diamagnétisme, il a emprunté cette donnée à Kopp. Il trouve alors, pour le platine, une droite qui s'étend de 16° à 412° C et qui donne 8,01 magnétons. En procédant de même pour le palladium, il trouve, pour des observations s'étendant de 17° à 440° C, le même nombre 8,01 magnétons.

Les expériences de Kopp, appuyées par celles de Foëx, font rentrer le platine et le palladium dans la catégorie des substances pour lesquelles la loi des nombres entiers est établie.

16. Terres rares. — La grande majorité des moments atomiques que nous avons considérés appartient à des substances de la famille du fer. L'oxygène, le platine, le palladium, seuls jusqu'à présent, étendent la validité du magnéton expérimental à d'autres familles du système périodique. Dans ce système, la famille d'éléments paramagnétiques la plus nombreuse est celle des terres rares. Mais la comparaison avec les moments élémentaires est délicate à cause de la valeur élevée qu'atteignent les moments atomiques de ces substances et de la difficulté du problème chimique.

On doit à B. Cabrera (3) quelques mesures de haute précision :

	MAGNÉTONS
Europium	17,03
Ytterbium	19,7
Gadolinium	38,03
Terbium	45,73
Dysprosium	52,00

dont trois donnent exactement des nombres entiers. Il considère comme particulièrement

(1) Ces réserves sont d'autant plus justifiées que des expériences inédites de G. Foëx ont montré, comme celles de Terry (*loc. cit.*) que, pour certains fers au moins, dans la région β , $1/\chi$ ne varie pas linéairement avec la température.

(2) *Thèse*, Zurich, 1919.

(3) *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, t. 21 (1923), p. 505.

sûre la valeur du dysprosium qui résulte de quatre séries dont les extrêmes donnent 51,98 et 52,06.

Cabrera utilise en outre les mesures de Williams (1), moins sûres en valeur absolue. Il établit l'accord avec les siennes propres pour le gadolinium et le dysprosium, qui ont été étudiés par les deux observateurs, par une augmentation de 1 pour 100 de toutes les valeurs de Williams, augmentation qui ne sort pas des limites de la précision. Il obtient ainsi les valeurs :

	MAGNÉTONS
Néodyme.....	18,05
Gadolinium.....	37,91
Erbium.....	47,09
Dysprosium.....	51,86

qui toutes sont assez voisines de nombres entiers. Pour l'ytterbium, seul de ces deux séries, l'écart du nombre entier dépasse 1 pour 100. Il semble bien que les moments atomiques des terres rares doivent s'exprimer au moyen du même moment élémentaire que ceux de la famille du fer.

17. Conclusions. — Il résulte de l'examen des diverses sources de moments atomiques : métaux aux basses températures, gaz paramagnétiques, solutions de sels, sels solides, métaux au-dessus du point de Curie, platine et palladium, et probablement aussi les terres rares, que dans tous les cas le magnéton déduit de la comparaison des moments donnés par l'expérience représente bien ces faits.

Il n'en est pas de même du magnéton de Bohr envisagé du point de vue de la théorie classique, où il donnerait des nombres cinq fois moindres, ni de ce magnéton combiné à la théorie de Pauli et Sommerfeld appliquée par Epstein à la nouvelle théorie de Sommerfeld ou à celle de Dorfmann.

Nous avons vu que le rapport simple 5 du magnéton calculé au moyen de la constante de Planck au magnéton expérimental doit, a priori, être tenu pour douteux, la précision de 0,67 pour cent avec laquelle il se présente étant médiocre. Cependant, on rencontre plusieurs indices du rôle important joué par le magnéton quintuple. Ainsi, dans le cas particulièrement simple de l'oxygène gazeux, nous avons trouvé 10 magnéttons par atome. La série des ions V^{++++} , Cr^{+++} , Fe^{+++} , dont les nombres d'électrons vont en croissant par deux unités (2), ont les nombres de magnéttons dominants 9, 19, 29, différent entre eux de 10 magnéttons. Les deux moments atomiques du nickel métallique (3 magnéttons au zéro absolu ; 8 magnéttons entre 480° et 880°C) diffèrent d'un magnéton de Bohr.

Mais une théorie plus complète devra expliquer comment il se fait que la partie aliquote, environ cinq fois plus petite que le magnéton de Bohr, se retrouve dans tous les moments observés.

(1) *Physical Review*, t. 12, p. 158 ; t. 14, p. 348.

(2) CABRERA, *Journal de Physique*, loc. cit. Voir, pour les expériences inédites d'Erculisse sur V^{++++} , P. WEISS, *Revue Scientifique*, (1920), p. 641.