



**HAL**  
open science

## Choix de quelques matériaux étalons pour la détermination des susceptibilités magnétiques

M. Dupeyron, Jean-Claude Grenier, Michel Pouchard

► **To cite this version:**

M. Dupeyron, Jean-Claude Grenier, Michel Pouchard. Choix de quelques matériaux étalons pour la détermination des susceptibilités magnétiques. *Journal de Physique III*, 1993, 3 (3), pp.619-631. 10.1051/jp3:1993153 . jpa-00248946

**HAL Id: jpa-00248946**

**<https://hal.science/jpa-00248946v1>**

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.

Classification

Physics Abstracts

06.20H — 07.55 — 75.20 — 81.10D

## Choix de quelques matériaux étalons pour la détermination des susceptibilités magnétiques

M. Dupeyron, J.-C. Grenier et M. Pouchard

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 33405 Talence Cedex, France

*(Reçu le 19 décembre 1991, révisé le 13 novembre 1992, accepté le 8 décembre 1992)*

**Résumé.** — En considérant les lois générales du magnétisme et les propriétés physico-chimiques et structurales des matériaux inorganiques, des composés contenant soit du manganèse divalent, soit du gadolinium trivalent, ont été proposés comme produits étalons pour les mesures magnétiques. Leur préparation à l'état très pur et leur caractérisation sont décrites. En supposant uniquement qu'ils suivaient rigoureusement la loi de Curie-Weiss avec une valeur de la constante de Curie conforme à la théorie et sur la base de couples expérimentaux (force mesurée, température), une méthode d'affinement a été proposée et a permis de déterminer les lois de variation thermique des susceptibilités magnétiques des produits retenus, le sulfate de gadolinium octahydraté, le sel de Tutton du manganèse et l'oxyde de gadolinium.

**Abstract.** — Considering the general laws of magnetism and the chemical, physical and structural properties of inorganic materials, several compounds containing divalent manganese or trivalent gadolinium have been proposed as standards for magnetic measurements. The preparation of very pure materials and their characterization are described. Supposing only that the Curie-Weiss law is strictly followed with the theoretical value of the Curie constant, a method for refining the experimental data (measured force, temperature) has been proposed which allowed to determine the thermal variation of the magnetic susceptibility of the selected compounds i.e. the hydrated gadolinium sulfate, the manganese Tutton salt and the gadolinium oxide.

### Introduction.

Les mesures de susceptibilité magnétique présentent un intérêt majeur en chimie inorganique (moléculaire ou état solide) puisqu'elles permettent une caractérisation de la structure électronique (degré d'oxydation, état de spin) des ions des métaux de transition.

Parmi les diverses méthodes utilisées [1], celles basées sur le principe de Faraday offrent de nombreux avantages comme par exemple :

— le recours à une très faible masse d'échantillon (quelques dizaines de milligrammes suffisent) ;

— l'absence d'erreur due à des défauts d'empilement des cristallites comme dans la méthode de Gouy ;

— un petit volume à thermostatier entraînant de plus faibles gradients thermiques et une meilleure définition de la température.

Elle est cependant difficilement exploitable dans le cas de monocristaux anisotropes. On lui reconnaît une sensibilité de l'ordre de  $1,3 \times 10^{-7}$  (SI) ou  $10^{-8}$  (uem.CGS).

La méthode de Faraday consiste à mesurer la force  $F$  subie par un échantillon de masse  $m$  et de volume  $V$  placé dans un gradient d'induction magnétique ( $\partial B/\partial z$ ). La susceptibilité magnétique volumique  $K_V$  de l'échantillon est donnée par la relation de Faraday :

$$F = (K_V - K_0) \cdot H \cdot (\partial B/\partial z) \cdot V \quad (1)$$

où  $K_0$  est la susceptibilité du milieu ambiant déplacé de volume  $V$ .

La force  $F$  est une grandeur mesurable en valeur absolue grâce à une microbalance étalonnée. La connaissance du produit  $H \cdot (\partial B/\partial z)$  est possible grâce à la mesure de  $B$  en tout point de cote  $z$ . Cependant la nécessité d'opérer dans des gradients d'induction magnétique élevés pour accroître la sensibilité des dispositifs, rend cette détermination souvent délicate. Pour cette raison les valeurs absolues des susceptibilités magnétiques sont rarement mesurées en laboratoire. Les dispositifs sont habituellement étalonnés avec des substances de susceptibilités massiques bien connues.

Il faut cependant remarquer que les méthodes de variation de flux (circuits oscillants accordés) peuvent conduire aux valeurs absolues de la susceptibilité mais elles sont généralement peu sensibles [2]. En revanche la méthode d'inductance, basée sur la quantification des flux des matériaux supraconducteurs dans les dispositifs appelés SQUID (Superconducting Quantum Interface Device) permet l'obtention de sensibilités remarquables  $\approx 4 \pi \times 10^{-10}$  (SI) ou  $10^{-10}$  (uem.CGS) [1].

L'utilisation de matériaux étalons dont le comportement thermique de la susceptibilité est parfaitement connu (loi de Curie-Weiss), permet en outre de vérifier le bon comportement en température du dispositif de mesure.

Les principaux matériaux étalons utilisés sont les suivants :

- pour la caractérisation de matériaux diamagnétiques, l'eau ( $\chi_p = -9,048 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  à 293 K) [3] ou le mercure ;
- pour les matériaux faiblement paramagnétiques, on peut citer quelques sels ou complexes du cuivre (II), tels  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  [4],  $[\text{Cu}(\text{bpy})^2\text{tu}](\text{ClO}_4)_2$  ou  $[\text{Me}_2\text{enH}_2]\text{CuCl}_4$  [5], du nickel (II), tel  $\text{Ni}(\text{en})_3(\text{S}_2\text{O}_3)$  ou encore du cobalt (II) tel  $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$  [6, 7]. Ce dernier particulièrement bien adapté à la méthode de Gouy a cependant fait l'objet récemment de considérations divergentes [8] ;
- on note enfin un sel de manganèse (II), le sel de Tutton  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , utilisé pour des mesures de valeurs plus élevées de la susceptibilité [9], ou l'oxyde de gadolinium  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  [10].

### Choix des matériaux étalons.

Nous avons abordé le problème du choix de matériaux étalons d'une manière originale en supposant rigoureusement vérifiées les lois fondamentales du magnétisme (après correction des constantes diamagnétiques des ions constitutifs obtenues dans des tables de données [11]), pour des ions aussi différents que les ions  $4f^n$  des terres rares ou ceux  $3d^n$  de la première série des éléments de transition. Si les constantes d'étalonnages ainsi déterminées (c'est-à-dire la valeur du produit  $H \cdot (\partial B/\partial z)$ ) s'avèrent identiques, on obtiendra alors la quasi-certitude d'un étalonnage correct du dispositif. De plus on vérifiera que celles-ci sont en bon accord avec la constante déduite des mesures directes de  $B$  et de son gradient  $\partial B/\partial z$ .

Le choix des matériaux étalons doit être guidé par les considérations suivantes relatives aux

ions magnétiques. Ceux-ci doivent :

— être suffisamment éloignés les uns des autres pour minimiser les interactions d'échange magnétiques et rendre ainsi négligeable la température de Curie paramagnétique  $\theta_p$  de la loi de Curie-Weiss :

$$\chi'_M = \frac{C_M}{T - \theta_p}$$

Cette dernière expression n'étant qu'une approximation de l'expression de Langevin, valable uniquement pour  $\mu H/k_B T \ll 1$ , il conviendra pour des ions très fortement paramagnétiques de limiter la valeur du champ  $H$  et de ne pas effectuer de mesures à trop basse température :

— présenter un moment magnétique  $\mu_{\text{eff}}$  indépendant de la température de telle sorte que la variation thermique de  $\chi_M^{-1}$  soit parfaitement linéaire ;

— par ailleurs on s'efforcera de prendre des échantillons monocristallins dont la forme ne s'écarte pas trop de celle d'une sphère afin de limiter les effets de champs démagnétisants.

Parmi les ions de la première série de transition, seuls les ions  $3d^5$  ont un moment magnétique  $\mu_{\text{eff}}$  constant, indépendant de la température dont la valeur théorique est :

$$\mu_{\text{eff}} = 2 \sqrt{5/2 \cdot 7/2} = 5,916 \mu_B.$$

En effet les ions de configuration  $3d^3$ , terme  ${}^4A_{2g}$  en symétrie  $O_h$ , présentent une légère réduction de moment ( $\mu_{\text{eff}}$  réel  $<$   $\mu_{\text{eff}}$  théorique) ainsi que l'apparition d'un paramagnétisme constant ( $N_\alpha$ ) se superposant à celui de type Curie.

Parmi les ions de configuration  $3d^5$ , nous avons retenu le manganèse divalent plutôt que le fer trivalent étant donné l'aptitude plus grande du second à être réduit en  $Fe^{2+}$  que celle du premier à être oxydé en  $Mn^{3+}$ .

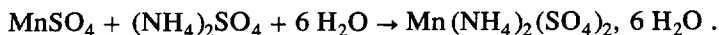
Parmi les ions terres rares caractérisés par un couplage spin orbite important ( $J = L \pm S$ ), seuls les ions  $4f^7$  ( $J = S = 7/2$ ,  $L = 0$ ) de symétrie sphérique, répondent à ce dernier critère. Pour les autres configurations l'existence de multiplets excités séparés par des énergies faibles devant  $k_B T$  conduit souvent à une évolution de  $\mu_{\text{eff}}$  avec la température. Seuls les ions  $Eu^{2+}$  et  $Gd^{3+}$  présentent la configuration  $4f^7$  ; nous avons retenu le second étant donné le caractère très fortement réducteur du premier, avec un moment magnétique effectif théorique :  $\mu_{\text{eff}} = 2 \sqrt{7/2 \cdot 9/2} = 7,937 \mu_B$ .

Afin de posséder une gamme d'étalons utilisable dans un large domaine de température, sur la base des considérations précédentes, nous avons retenu les composés suivants :

- $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2, 6 H_2O$  (basse température)
- $Mn_2P_2O_7$  (haute température)
- $Gd_2(SO_4)_3, 8 H_2O$  (basse température)
- $Gd_2O_3$  (haute température).

### Préparation et caractérisation des produits étalons.

LE SULFATE D'AMMONIUM ET DE MANGANÈSE HEXAHYDRATÉ (SEL DE TUTTON) :  $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2, 6 H_2O$ . — Ce composé a été préparé à partir des sulfates de manganèse  $MnSO_4$  (pureté 99,5 % PROLABO) et d'ammonium  $(NH_4)_2SO_4$  (pureté 99,5 % PROLABO) selon la réaction :



Des cristaux (Photo 1) de couleur rose pâle, efflorescents à l'air sec, sont obtenus à température ambiante par évaporation lente (quelques jours) d'une solution aqueuse des sulfates en proportions équimolaires. Une analyse thermogravimétrique montre une déshydratation du composé au-delà de 100 °C avec une perte de six molécules d'eau. L'analyse par absorption atomique du manganèse a permis de vérifier la présence d'un atome de Mn par groupement formulaire ( $Mn_{exp.}/Mn_{th.} \approx 0,997$ ).

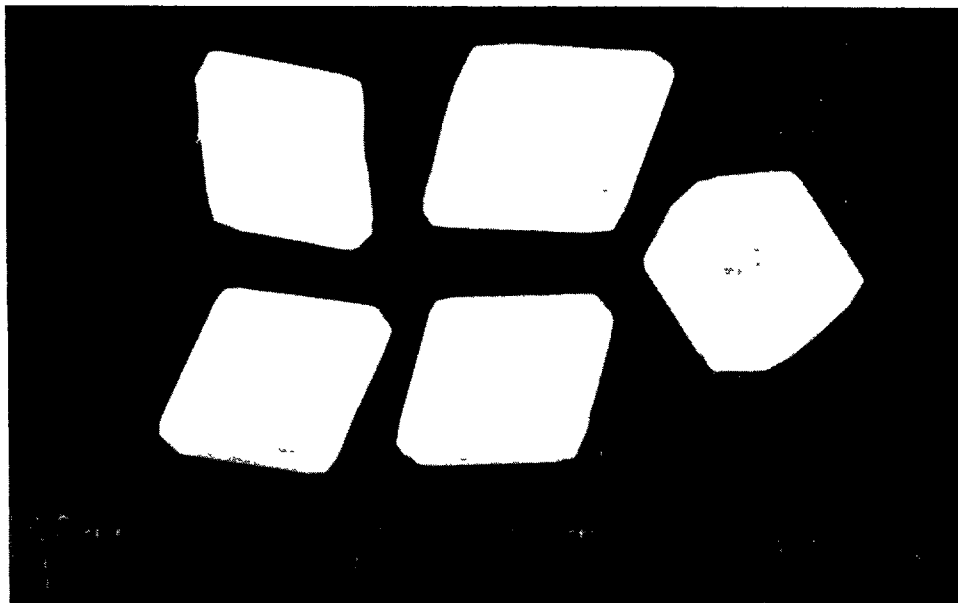


Photo 1. — Cristaux de  $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ .

[Crystals of  $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ .]

Le sulfate hexahydraté de manganèse et d'ammonium plus connu sous l'appellation de sel de Tutton cristallise dans le système monoclinique ( $P21/a$ ,  $Z = 2$ ) avec une structure isotype de celle de sulfate du magnésium déterminée pour la première fois par Hofmann en 1931 [11]. Ses paramètres cristallins sont :  $a = 937,2 \pm 0,3$  pm ;  $b = 1\ 266 \pm 1$  pm ;  $c = 625,0 \pm 0,3$  pm ;  $\beta = 101^\circ 54'$ .

Une projection de la structure selon le plan  $(\bar{2}01)$  est représentée à la figure 1 [12]. Le manganèse est localisé au sein d'octaèdres dont les ligandes sont des molécules d'eau, isolés les uns des autres par des groupements  $(SO_4)$  et des ions ammonium. La distance entre atomes proches voisins de manganèse de l'ordre de 470 pm implique des interactions magnétiques très faibles entre ces atomes.

LE PYROPHOSPHATE DE MANGANÈSE :  $Mn_2P_2O_7$ . — Ce composé a été préparé à partir du manganèse pur électrolytique (99,9 % PROLABO) mis en solution dans l'acide nitrique  $HNO_3$  1N et à laquelle a été ajoutée une solution concentrée de phosphate d'ammonium monobasique  $(NH_4)_2HPO_4$  (99,5 % PROLABO) dans le rapport stœchiométrique 1/1. Cette solution est ensuite portée à 80 °C à l'air pendant plusieurs heures, puis le résidu est chauffé quelques minutes à 300 °C. Après broyage, un recuit de 24 heures à 800 °C est nécessaire pour obtenir le composé final homogène, bien cristallisé, très légèrement rosé.

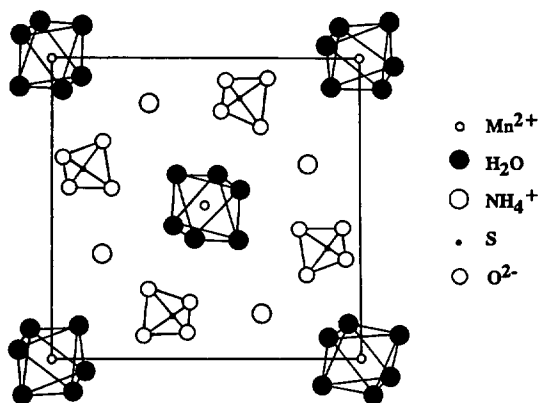


Fig. 1. — Projection de la structure cristalline du sel de Tutton de manganèse.

[Projection of the structure of the manganese Tutton salt.]

La teneur en manganèse dans la poudre, déterminée par absorption atomique, montre que les valeurs expérimentales obtenues sont très proches des valeurs théoriques ( $\approx 0,3\%$ ), confirmant par là-même la formulation  $Mn_2P_2O_7$ .

Le pyrophosphate de manganèse  $Mn_2P_2O_7$  cristallise dans le système monoclinique ( $C2/m$ ,  $Z = 2$ ) avec les paramètres suivants :  $a = 659,1 \pm 0,3$  pm ;  $b = 856,9 \pm 0,3$  pm ;  $c = 454,2 \pm 0,3$  pm ;  $\beta = 101^\circ 52'$ .

Sa structure a été déterminée par Lukaszewich et Smajkiewicz et est isotype de celle du minéral thortveitite  $Sc_2Si_2O_7$  [13]. Cette structure est représentée schématiquement à la figure 2. Le manganèse occupe des octaèdres oxygénés légèrement distordus formant des chaînes à arêtes communes le long de l'axe  $a$ . Ces chaînes sont liées entre elles par des entités ( $P_2O_7$ ) dans lesquelles le phosphore occupe un tétraèdre oxygéné. la distance entre deux atomes voisins de manganèse est de l'ordre de 331 pm au sein de la chaîne et de 454 pm entre chaînes.

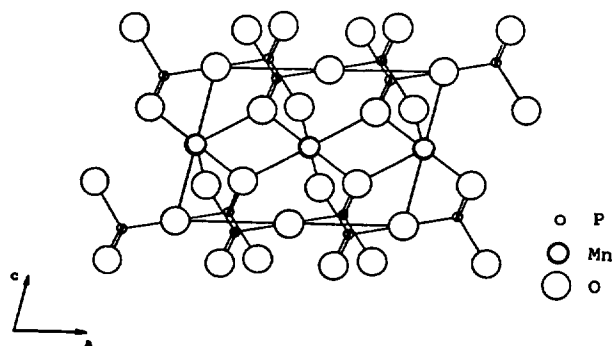


Fig. 2. — Projection de la structure cristalline de  $Mn_2P_2O_7$  selon l'axe  $b$ .

[Projection of the structure of  $Mn_2P_2O_7$  along the  $b$  axis.]

L'OXYDE DE GADOLINIUM :  $Gd_2O_3$ . — L'oxyde de gadolinium fourni par la société RHÔNE-POULENC est préparé par calcination de l'hydroxyde, du carbonate ou de l'oxalate de

gadolinium. C'est une poudre blanche avec une légère teinte jaune. Les analyses réalisées par spectrographie de masse révèlent une très haute pureté de ce produit (> 99,99 %).

Le sesquioxide  $Gd_2O_3$  cristallise sous diverses formes : A, hexagonale, B, monoclinique, C, cubique. Dans nos conditions de recuit (1 100 °C), il adopte le système cubique (Ia3) :

$$a = 1\,082,5 \pm 0,3 \text{ pm} .$$

Sa structure est isomorphe de celle du minéral bixbyite  $(Fe, Mn)_2O_3$ . Elle peut aussi se décrire comme dérivant de la structure de type fluorine  $(LnO_2)$  lacunaire en oxygène (1 oxygène sur 4). La figure 3 représente cette structure dans laquelle le gadolinium occupe deux types de sites de coordinence 6. La distance entre deux atomes de gadolinium est de l'ordre de 400 pm [14, 15].

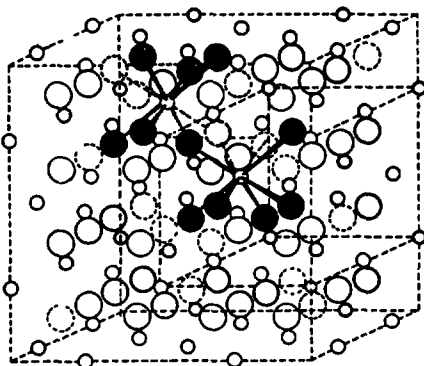


Fig. 3. — Structure cristalline de  $Gd_2O_3$ .

[Structure of  $Gd_2O_3$ .]

LE SULFATE DE GADOLINIUM OCTAHYDRATÉ :  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$ . — Ce composé est préparé à partir de l'oxyde de gadolinium (RHÔNE-POULENC, 99,99 % précédemment décrit) et de l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (RP normapur PROLABO). L'oxyde est dissous en totalité ( $\approx 0,1 \text{ mole} \cdot l^{-1}$ ) dans une solution d'acide sulfurique 12 N. Le sulfate octahydraté précipite lentement à température ambiante sous forme de cristaux brillants, transparents et incolores, très stables à l'air ambiant (Photo 2).

L'analyse thermogravimétrique montre l'existence de plusieurs paliers de décomposition correspondant respectivement au départ de l'eau de cristallisation ( $8 H_2O$ ) et d'anhydride sulfurique conduisant finalement à l'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$ . Les diverses pertes de masse sont très proches des valeurs théoriques calculées ( $\approx 0,25 \%$ ) et confirment la formulation  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$ .

Ce sulfate est isomorphe du sulfate octahydraté d'ytterbium [16]. Il cristallise dans le système monoclinique ( $C2/c$ ) avec les paramètres suivants :

$$a = 1\,840,1 \pm 0,3 \text{ pm} ; \quad b = 674,4 \pm 0,3 \text{ pm} ; \quad c = 1\,353,1 \pm 0,3 \text{ pm} ;$$

$$\beta = 102^\circ 26'$$

La maille élémentaire contient quatre groupements formulaires. La figure 4a représente la demi-maille ; le gadolinium est entouré de 8 atomes d'oxygène dont quatre proviennent des groupements  $(SO_4)^{2-}$  et les quatre autres des molécules d'eau. Le polyèdre de coordination

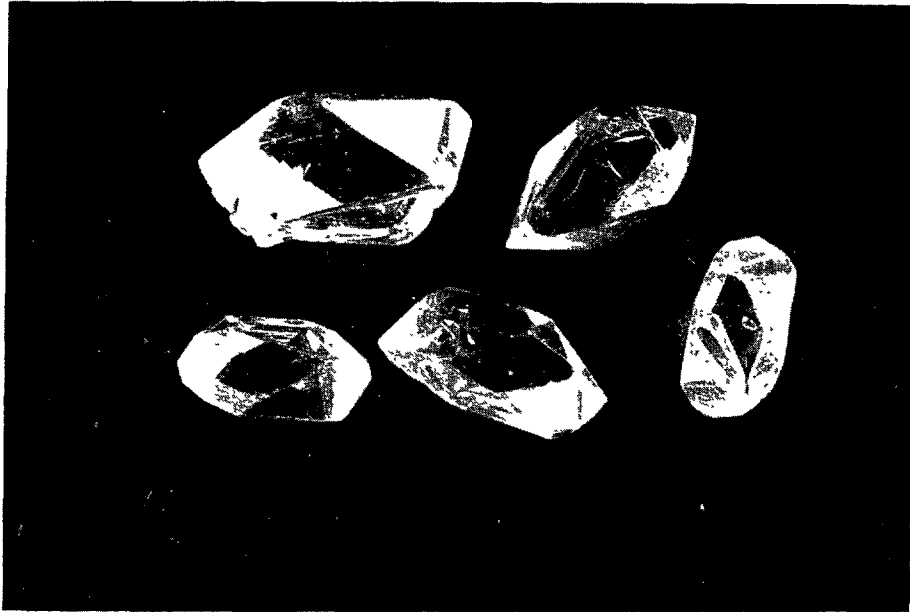


Photo 2. — Cristaux de  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$ .

[Crystals of  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$ .]

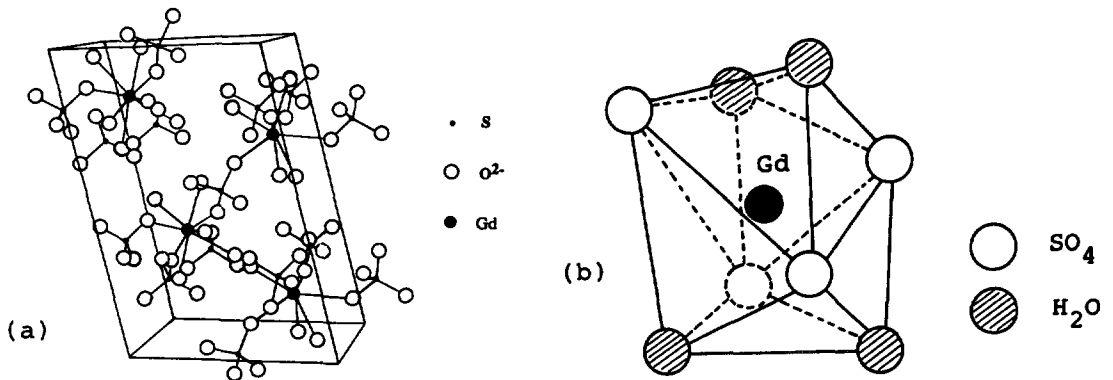


Fig. 4. — a) Représentation d'une demi-maille élémentaire de  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$ . b) Polyèdre de coordination du gadolinium.

[a] Representation of half of the unit cell of  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$ . b) Coordination polyedron of the gadolinium.]

ainsi formé est intermédiaire entre un antiprisme et un dodécaèdre (Fig. 4b). Ces polyèdres sont liés entre eux par les anions  $(SO_4)^{2-}$  et forment des chaînes approximativement parallèles à la direction [101] dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogènes. De ce fait les ions  $Gd^{3+}$  sont très éloignés et la distance entre plus proches voisins est de 507 pm.



### Résultats expérimentaux.

Les mesures de susceptibilité magnétique utilisant la méthode de Faraday sont issues de la détermination des couples de valeurs expérimentales, « température » et « force » subie par l'échantillon soumis à un champ magnétique  $H$  donné.

La température est obtenue à partir de divers capteurs tels que des sondes de carbone, de platine ou AsGa ou des thermocouples (Pt/PtRh, NiCr/NiAl, AuFe/Cr, etc...). Ces capteurs sont préalablement étalonnés par rapport à diverses températures, constantes physiques telles que les températures d'ébullition, sous une pression d'une atmosphère, de divers corps simples (He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), la température de sublimation de CO<sub>2</sub> ou encore les températures de fusion de H<sub>2</sub>O, Sn, Zn, NaCl ou Au.

La mesure de la force est obtenue grâce à une électrobalance (Setaram 10-8) calibrée avec des masses étalons appropriées. Il est évident que la valeur de la force agissant sur l'échantillon est obtenue après correction d'une force faible relative au porte-échantillon (or, quartz, téflon, etc.). Celle-ci est préalablement déterminée pour chaque porte-échantillon en fonction de la température et du champ magnétique appliqué.

L'induction magnétique  $B$  produite par un électroaimant (Drusch, type EAF 16N) n'est pas mesurée directement à chaque expérience mais est fixée de manière reproductible par l'intensité du courant parcourant les bobines de cet électroaimant ( $\Delta I/I \approx 10^{-5}$ ). Cette reproductibilité a été vérifiée à l'aide d'un gaussmètre sensible (Brucker, type Digigauss 20).

RAPPEL DES FORMULES THÉORIQUES ET APPROXIMATIONS. — Dans le cas de la méthode de Faraday la force  $F$  subie par un échantillon de masse  $m$  et de susceptibilité massique  $\chi_g$  soumis à un champ magnétique  $H$  dans un gradient d'induction  $\partial B/\partial z$  s'exprime à partir de la relation (1) précédemment citée sous la forme :

$$F = m\chi_g H(\partial B/\partial z) = m \cdot \chi_g \cdot K_B$$

où  $K_B$  représente la constante d'étalonnage de l'appareillage qui est directement fonction de la valeur de l'induction magnétique et de son gradient.

Soit  $F_m$  la force par unité de masse :  $F_m = F/m$  ; la susceptibilité massique s'exprime par la relation  $\chi_g = F_m/K_B$  et la susceptibilité molaire par  $\chi_M = M\chi_g = MF_m/K_B$  où  $M$  représente la masse molaire de l'échantillon. Cette susceptibilité molaire est la somme de la susceptibilité molaire paramagnétique  $\chi'_M$  et de la susceptibilité molaire diamagnétique  $\chi_D$  ( $\chi_D < 0$ ) :  $\chi_M = \chi'_M + \chi_D$  soit :  $\chi'_M = \chi_M - \chi_D$  ou encore :  $\chi'_M = MF_m/K_B - \chi_D$ .

L'application de la loi de Curie-Weiss  $\chi'_M = C_M/(T - \theta_p)$  conduit à l'expression suivante :

$$(MF_m - \chi_D K_B) (T - \theta_p) = C_M K_B \quad (2)$$

Afin de simplifier le problème et compte tenu du fait que le terme  $\chi_D \cdot K_B$  est faible devant  $M \cdot F_m$ , nous prendrons dans ce terme correctif la valeur de  $K_B$  déterminée par le constructeur et déduite des mesures de  $B(x)$ , soit  $K'_B = 5\,760 \text{ Oe}^2 \cdot \text{cm}^{-1} = 4\,584 \text{ A.T.m}^{-2}$ . La valeur de  $\chi_D$  (négative et très faible), de l'ordre de  $0,5$  à  $1 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mole}$  ( $10^{-4} \text{ uem.CGS/mole}$ ), est donnée dans la littérature [17, 18].

Appelons  $F_C$  la grandeur donnée par la relation :

$$F_C = (MF_m - \chi_D K'_B)/C_M \quad (3)$$

La valeur de  $F_C$  est directement liée à la valeur expérimentale  $F_m$  à condition que la constante de Curie molaire soit préalablement définie. Compte tenu des hypothèses émises ci-

dessus, nous prendrons *a priori* pour  $C_M$  la valeur théorique découlant des lois générales du magnétisme [19] c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} C_M^{(1)} &= 0,125055 n(n+2) \text{ uem} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ &= 1,57149 n(n+2) \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}, \end{aligned}$$

où  $n$  représente le nombre d'électrons célibataires. Pour les ions choisis ces valeurs sont :

$$\begin{aligned} C_M^{(\text{Gd}^{3+})} &= 99,00 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} (7,8785 \text{ uem} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ C_M^{(\text{Mn}^{2+})} &= 55,00 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} (4,377 \text{ uem} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}). \end{aligned}$$

Des relations (2) et (3), on déduit :

$$F_C \cdot (T - \theta_P) = K_B \quad \text{ou encore :} \quad F_C^{-1} = T/K_B - \theta_P/K_B.$$

ETALONS DE BASSE TEMPÉRATURE. — Les couples expérimentaux ( $F_m, T$ ) ont été mesurés dans un premier temps pour les matériaux étalons  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (sel de Tutton) dans le domaine de température 4,2-300 K pour lequel ils sont stables. Un ensemble de 84 et 89 couples respectivement ont permis d'établir les courbes  $F_C^{-1} = f(T)$ . L'affinement de ces courbes réalisé par la méthode des moindres carrés en considérant une variation linéaire,  $F_C^{-1} = aT + b$ , a conduit à un coefficient de corrélation très proche de 1 avec  $a = K_B^{-1}$  et  $b = \theta_P/K_B$ .

Les résultats des deux affinements conduisent aux valeurs suivantes de  $K_B$ .

$$\begin{aligned} K_B^{(\text{Gd})} &= 4\,579 \text{ A} \cdot \text{T} \cdot \text{m}^{-2} (5\,754 \pm 5 \text{ Oe}^2 \cdot \text{cm}^{-1}) \\ K_B^{(\text{Mn})} &= 4\,584 \text{ A} \cdot \text{T} \cdot \text{m}^{-2} (5\,760 \pm 5 \text{ Oe}^2 \cdot \text{cm}^{-1}). \end{aligned}$$

Bien que provenant de mesures menées sur des échantillons contenant des ions magnétiques très différents (éléments de transition d à électrons externes et éléments de transition f à électrons internes), les valeurs de la constante de l'appareillage ( $H \cdot \partial B / \partial z$ ) ainsi déterminées sont très proches et ne diffèrent que de 0,1 %, résultat tout à fait remarquable.

Nous prendrons ainsi la valeur moyenne :

$$K_B = 4\,581 \text{ A} \cdot \text{T} \cdot \text{m}^{-2} (5\,757 \pm 5 \text{ Oe}^2 \text{ cm}^{-1}).$$

Il est intéressant de noter aussi que cette valeur est quasiment identique à la valeur du produit  $H \cdot \partial B / \partial z$ , issue des données fournies par le constructeur ( $4\,584 \text{ A} \cdot \text{T} \cdot \text{M}^{-2}$ ). Découlant de la mesure de plus de 170 couples ( $F_C, T$ ), on peut penser que sa valeur est de ce fait connue avec grande précision.

A partir de la valeur moyenne  $K_B$  calculée précédemment et des couples de valeurs ( $F_C, T$ ) obtenus sur toute la gamme de température considérée, les valeurs de  $\theta_P$  ont été calculées en utilisant la relation suivante :

$$\theta_P = T - K_B/F_C.$$

Le résultat de l'affinement conduit respectivement aux valeurs suivantes :

$$\theta_P^{(\text{Gd})} = +0,17 \pm 0,02 \text{ K} \quad \theta_P^{(\text{Mn})} = -0,02 \pm 0,02 \text{ K}.$$

(1) Cette expression de  $C_M$  n'est valable en toute rigueur que pour des ions  $d^5$  (spin fort) et  $f^7$ .

Ces valeurs sont très voisines de celles mentionnées par des auteurs antérieurs pour ces deux composés [16, 18].

Pour exprimer la variation thermique de la susceptibilité molaire des matériaux étalons, on retiendra finalement les relations suivantes :

— pour  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3, 8 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\chi'_M = \frac{198,01 \times 10^{-6}}{T - 0,17}$   $\left( = -\frac{15,757}{T - 0,17} \text{ uem.CGS} \right)$

— pour  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\chi'_M = -\frac{55,00 \times 10^{-6}}{T + 0,02}$   $\left( = \frac{4,377}{T + 0,02} \text{ uem.CGS} \right)$ .

Les figures 5 et 6 représentent le comportement magnétique de ces deux composés.

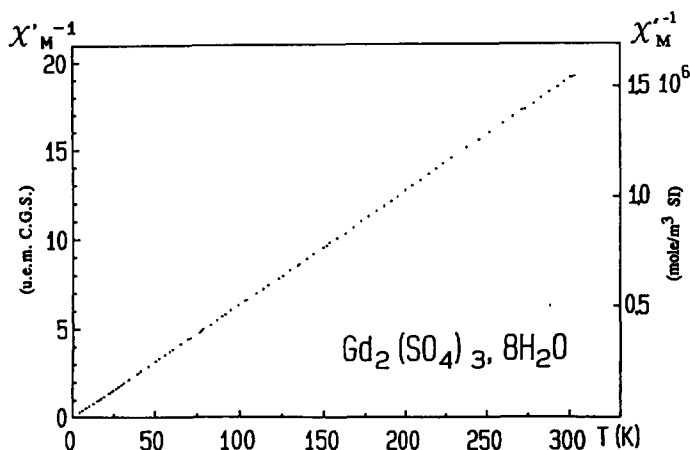


Fig. 5. — Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire de  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3, 8 \text{H}_2\text{O}$ .

[Thermal variation of the reciprocal magnetic molar susceptibility of  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3, 8 \text{H}_2\text{O}$ .]

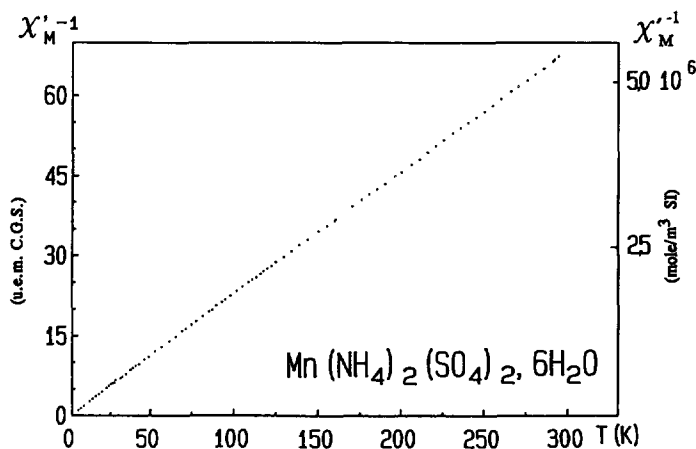


Fig. 6. — Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire de  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ .

[Thermal variation of the reciprocal magnetic molar susceptibility of  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ .]

ETALONS DE HAUTE TEMPÉRATURE :  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ET  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . — De la même façon des mesures ont été menées sur les matériaux stables à haute température,  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  et  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Environ 150 couples ( $F_m, T$ ) ont été collectés pour chaque échantillon.

Dans le cas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  un affinement a été réalisé en fixant la valeur théorique de  $C_M$ . On a pu ainsi vérifier la valeur de  $K_B$  calculée précédemment et déterminer la valeur de  $\theta_p$  pour ce composé :

$$\theta_p = -16,9 \pm 0,2 \text{ K}.$$

La figure 7 reproduit la variation thermique expérimentale de l'inverse de la susceptibilité molaire pour  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  entre 4,2 et 1 230 K :

$$\chi'_M = \frac{198,01 \times 10^{-6}}{T + 16,9} \left( \frac{15,757}{T + 16,9} \text{ uem.CGS} \right).$$

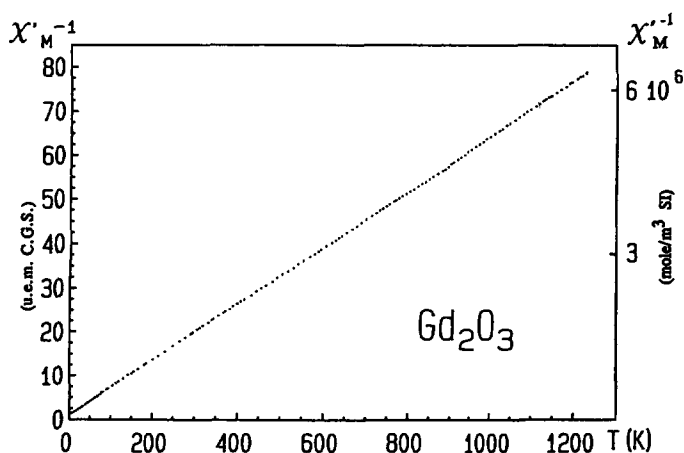


Fig. 7. — Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

[Thermal variation of the reciprocal magnetic molar susceptibility of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .]

L'évolution est caractéristique d'un composé paramagnétique dans tout le domaine de température considéré.

En revanche  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  présente une température de NEEL voisine de 13 K en accord avec les résultats de travaux antérieurs [20]. Dans le domaine paramagnétique ( $T > 25 \text{ K}$ ) l'affinement sur 186 couples de mesures expérimentales conduit à quelques divergences. Sur la base de la valeur de  $K_B$  déterminée auparavant un nouvel affinement conduit aux valeurs suivantes :

$$C_M = 108,92 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} (8,668 \pm 0,005 \text{ uem.CGS})$$

$$\theta_p = -5,3 \pm 0,1 \text{ K}.$$

La valeur théorique attendue pour  $C_M$  ( $C_M = 110,01 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) diffère légèrement de la valeur expérimentale ( $\Delta C/C \approx 1 \%$ ). Compte tenu de la précision des mesures cet écart pourrait provenir d'une qualité insuffisante de l'étalon plutôt que d'erreurs expérimentales. En effet, il semble qu'il soit très difficile d'obtenir le pyrophosphate exempt de  $\text{Mn}^{3+}$  ( $3d^4$ ) dont le moment magnétique effectif, plus faible ( $\mu_{\text{eff}} = 4,900 \mu_B$ ), entraîne une diminution de  $C_M$ .

Ainsi nous retiendrons pour le pyrophosphate de manganèse l'expression suivante de la susceptibilité magnétique :

$$\chi'_M = \frac{108,92 \times 10^{-6}}{T + 5,3} \text{ (SI)}.$$

La figure 8 représente son évolution thermique dans le domaine de température 4,2-1 230 K.

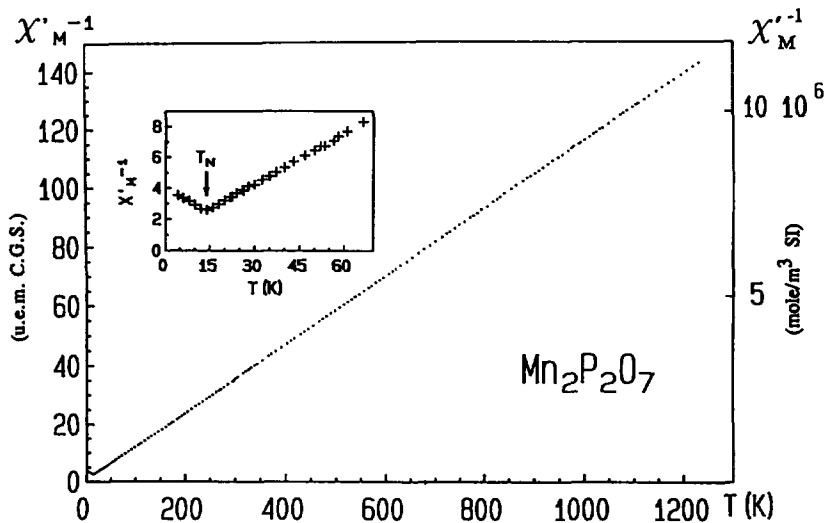


Fig. 8. — Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire de  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .  
[Thermal variation of the reciprocal magnetic molar susceptibility of  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .]

### Conclusion.

Un des problèmes vitaux pour le chercheur est la fiabilité des mesures qu'il réalise journellement sur des appareils précis dits « de routine » : les mesures magnétiques n'échappent pas à cette règle. Cette fiabilité peut être obtenue outre par une maintenance constante des appareils de mesure mais aussi, plus particulièrement, grâce à l'utilisation de matériaux étalons qui permettent une vérification périodique des mesures aussi bien de susceptibilité que de température. Le présent article a décrit la démarche que nous avons suivie : choix des étalons sur la base de considérations théoriques, préparation de matériaux très purs, caractérisations physicochimiques et détermination de leurs caractéristiques magnétiques.

Parmi les nombreux matériaux possibles, nous avons sélectionné quatre composés du  $\text{Mn}^{2+}$  et du  $\text{Gd}^{3+}$  dont le moment magnétique quasi constant avec la température peut être calculé théoriquement et dont la structure conduit à des interactions magnétiques très faibles. Par une méthode d'affinement que nous avons proposée, il a été possible sur la base de très nombreux couples expérimentaux (température, force mesurée) de déterminer à la fois les caractéristiques de l'appareillage (constante  $H \cdot \partial B / \partial z$ ) et celles des produits étalons (courbe théorique  $\chi'_M{}^{-1} = f(T)$ ). Cette méthode supposait seulement que la loi de Curie-Weiss était rigoureusement suivie avec une constante de Curie conforme à la théorie.

Nous avons alors montré que les valeurs théoriques des constantes de Curie molaires de  $Gd^{3+}$  et  $Mn^{2+}$  dans le sulfate de gadolinium hydraté et dans le sel de Tutton, pouvaient être prises comme grandeurs étalons puisque les constantes de l'appareillage ( $H \cdot \partial B / \partial z$ ) ainsi déterminées différaient de moins de 1 millièbre entre elles.

Nous avons également montré que l'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$  pouvait servir aussi d'étalon notamment à haute température (jusqu'à 1 300 K) où la loi de Curie-Weiss était toujours parfaitement vérifiée. Enfin, nous avons constaté que le pyrophosphate de manganèse suivait bien une loi de Curie-Weiss entre 20 et 1 230 K, mais que son moment effectif était légèrement abaissé par rapport à la valeur théorique par suite de la présence de quelques atomes de Mn au degré d'oxydation (+ III).

L'ensemble cohérent des résultats pour des ions aussi différents que  $Mn^{2+}$  ou  $Gd^{3+}$  permet à ce jour de proposer trois composés fiables pour étalonner des appareils de mesures magnétiques, ces composés pouvant être de plus préparés très purs, de manière relativement aisée.

A basse température ( $1,5 < T < 300$  K), ce sont le sulfate octahydraté de gadolinium  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$  et le sel de Tutton  $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ . A haute température ( $4, 2 < T < 1 200$  K) c'est l'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$  qui est le plus approprié.

Ces résultats nous ont amenés à délaisser des étalons précédemment utilisés par nous-mêmes ou d'autres auteurs tels que le pyrophosphate de manganèse qui contient souvent des traces d'ions  $Mn^{3+}$ , l'alun de chrome  $CrNH_4(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$  ou le mercurithiocyanate de cobalt  $CoHg(SCN)_2$  dont les moments magnétiques sont respectivement légèrement inférieurs ou supérieurs aux moments de spin — conformément d'ailleurs à la théorie, ou l'eau distillée de susceptibilité diamagnétique trop faible.

### Bibliographie

- [1] PACAULT A., GASPAROUX H., ARDOIN F., *Techniques de l'ingénieur, Magnétométrie* P1 535.
- [2] HATFIELD W. E., *Solid State Chemistry Techniques : Magnetic Measurements*, A. K. Cheetham and P. Day Eds. (Oxford Science Publication, 1987) p. 122.
- [3] MULAY L. N., *Magnetic Susceptibility*, (Interscience, New York, 1963).
- [4] HAAS W. J. and GORTER C. I., *Leiden Comm.* 210d (1930).
- [5] BROWN D. B., VAN CRAWFORD H., HALL J. V. and HATFIELD W. E., *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 1303.
- [6] FIGGIS B. N. and NYHOLM R. S., *J. Chem. Soc.* 4190 (1958).
- [7] BÜNZLI J. C. G., *Inorg. Chim. Acta* 36 (1979) 413.
- [8] O'CONNOR C. J., CUCAUSKAS E. J., DEEVER B. S. and SINN E., *Inorg. Chim. Acta* 32 (1979) 29.
- [9] COOKE A. H., *Proc. Low Temp. Phys.* 1 (1955) 328.
- [10] MILLER A. E., JELINEK F. J., GSCHNEIDER Jr K. A. and GERSTEIN B. C., *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 6.
- [11] HOFMANN N., *Z. Kristallogr.* 78 (1931) 279.
- [12] GRIMES N. W., KAY H. F. and WEBB M. W., *Acta Cryst.* 16 (1963) 823.
- [13] LUKASZEWICZ K. and SMAJKIEWICZ R. R., *Roczniki Chemii* 35 (1961) 741.
- [14] DEXPERT H., Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques. Université P. M. Curie, Paris (1976).
- [15] WELLS A. F., *Structural Inorganic Chemistry* (Oxford Sciences Publications Fifth Edition, 1984) p. 545.
- [16] BURNS J. H. and BAYBARZ R. D., *Inorg. Chem.* 11 n 9 (1972).
- [17] KÖNIG E., *Landolt-Börnstein* 2 (1966) 2-69.
- [18] FOEX G., *Tables de constantes et données numériques* 7 (Masson, 1957) p. 254.
- [19] FIGGIS B. N., *Introduction to Ligand Fields*, (Interscience Publishers, 1966) p. 248.
- [20] COLLINS M. F. GILL G. S. and STAGER C. V., *Canadian J. Phys.* 49 (1971) 979.