



**HAL**  
open science

# Étude thermomagnétique des systèmes argent-cadmium et cuivre-cadmium

Nicolas Perakis, Léandre Capatos

► **To cite this version:**

Nicolas Perakis, Léandre Capatos. Étude thermomagnétique des systèmes argent-cadmium et cuivre-cadmium. *Journal de Physique et le Radium*, 1938, 9 (1), pp.27-36. 10.1051/jphys-rad:019380090102700 . jpa-00233551

**HAL Id: jpa-00233551**

**<https://hal.science/jpa-00233551>**

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.

# ÉTUDE THERMOMAGNÉTIQUE DES SYSTÈMES ARGENT-CADMIUM ET CUIVRE-CADMIUM

Par NICOLAS PERAKIS et LÉANDRE CAPATOS.

Laboratoire de Physique de l'Université de Salonique.

**Sommaire.** — Le cadmium divalent est diamagnétique. Son diamagnétisme atomique, tiré de l'étude du persulfate de cadmium tétrapyridiné,  $S^2O^8(Cd^{II}4C^5H^5N)$ , est :  $\chi_A = -15.0.10^{-6}$ .

L'étude thermomagnétique des complexes  $S^2O^8(Ag^x Cd^y 4C^5H^5N)$  et  $S^2O^8(Cu^x Cd^y 4C^5H^5N)$  nous a donné les résultats suivants :

Entre la température ordinaire et celle de l'air liquide — intervalle de température exploré — ces complexes suivent la loi de Weiss, du moins dans un très large intervalle de concentration. Nous avons observé de fréquents déplacements du point de Curie avec les mélanges très pauvres en cuivre et en argent, surtout avec ces derniers.

Les courbes (Moment-Concentration) et (Point de Curie-Concentration), presque de même forme, ont même allure dans les deux systèmes :

Avec les mélanges riches en cuivre et en argent (jusqu'à 50 pour 100 environ), le moment varie peu avec la concentration : il augmente de 0,3 magnéton dans le cas de l'ion  $Ag^{II}$  et diminue d'à peu près autant dans le cas de l'ion  $Cu^{II}$ , les moments de ces deux ions à l'état libre étant respectivement 9,11 et 9,78.

L'égalisation des moments des ions  $Ag^{II}$  et  $Cu^{II}$  doit être attribué au phénomène de la dissolution qui, d'ailleurs, agit aussi sur certains ions diamagnétiques.

Dans les solutions plus diluées, l'argent et le cuivre seraient à l'état trivalent : à partir d'une certaine dilution, le moment augmente brusquement et tend, pour l'argent du moins, vers 14 magnétons (2,83 magnétons de Bohr), moment théorique des ions  $Ag^{III}$  et  $Cu^{III}$ .

Pour les très grandes dilutions, l'argent et le cuivre ont un paramagnétisme constant très fort :  $\chi_{Ag} = +1.242 \times 10^{-6}$ ,  $\chi_{Cu} = +1.595 \times 10^{-6}$ .

En résumé, l'argent et le cuivre dissous dans le cadmium se comportent tout à fait de la même manière.

**1. Introduction.** — Nous avons fait récemment (1) une étude thermomagnétique du système (Argent-divalent - Cuivre divalent) sous forme de complexe de formule :



où  $x$  et  $y$  varient entre 0 et 1. On aura, pour  $x = 0$ , le sel de cuivre pur, et, pour  $y = 0$ , le sel d'argent pur.

Ces sels mixtes, préparés pour la première fois par Barbieri (2), sont des persulfates d'argent et de cuivre tétrapyridinés. Le cuivre et l'argent y sont à l'état divalent.

Les ions  $Cu^{II}$  et  $Ag^{II}$  sont des paramagnétiques à champ moléculaire. On a, dans l'intervalle (température ordinaire — température de l'air liquide) du moins,

$$\begin{aligned} \text{pour } x = 0, & \quad 0,484 = \chi_A (T + 40) \\ \text{et} & \quad p_W = 9,78 \quad (p_B = 1,97) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pour } y = 0, & \quad 0,420 = \chi_A (T + 26) \\ \text{et} & \quad p_W = 9,11 \quad (p_B = 1,84). \end{aligned}$$

Ces deux moments, bien que voisins, ne sont pas égaux :

$$[p_W]_{Cu^{II}} - [p_W]_{Ag^{II}} = 9,78 - 9,11 = 0,67.$$

En plus, ils sont, l'un et l'autre, nettement supérieurs au moment 8,57 ou 1,73, suivant que l'on s'ex-

prime en magnétons de Weiss ou en unités de Bohr, prévu par la théorie pour le type d'ions auquel correspond, par la configuration électronique de leurs couches externes, les ions  $Cu^{II}$  et  $Ag^{II}$ .

Malgré la similitude de structure qui peut exister entre ces deux ions, leur comportement magnéto chimique vis-à-vis l'un de l'autre n'est pas simple, ainsi que nous l'a montré l'étude du système  $Ag^{II}-Cu^{II}$ . Par suite, il nous a paru intéressant de dédoubler ce système, en associant chacun des ions  $Ag^{II}$  et  $Cu^{II}$  à un même ion diamagnétique, au cadmium par exemple.

Les résultats de l'étude thermomagnétique des systèmes  $Ag^{II}-Cd^{II}$  et  $Cu^{II}-Cd^{II}$  seront exposés dans les pages qui vont suivre.

Ici encore, les complexes étudiés sont du même type que le complexe ci-dessus :  $S^2O^8 [Ag^x Cd^y 4 C^5H^5N]$ , pour le système argent-cadmium, et  $S^2O^8 [Cu^x Cd^y 4 C^5H^5N]$  pour le système cuivre-cadmium.

Ces complexes ont été préparés et analysés par nous. Ils sont stables à la température ordinaire, mais trop fragiles pour supporter, sans altération, des températures sensiblement plus élevées que la température ordinaire. Aussi leur étude thermique a-t-elle été limitée aux températures inférieures à celle-ci.

L'intervalle de température exploré comprend les cinq températures suivantes : température ordinaire, température de solidification de l'eau, température d'ébullition du chlorure de méthyle, température du

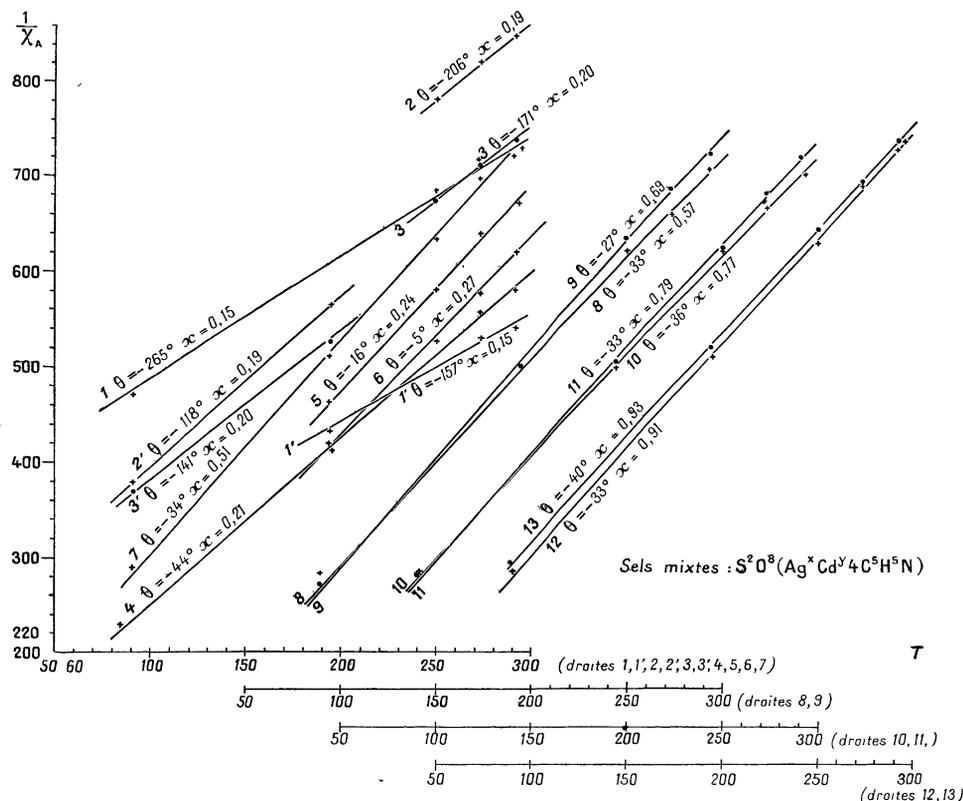


Fig. 1.

mélange ( $\text{CO}_2 + \text{acétone}$ ) et température de l'air liquide.

Pour les mesures magnétiques, nous avons utilisé la méthode d'attraction dans un champ non uniforme. Nous avons pris l'eau comme substance étalon (\*).

### Cadmium divalent.

Le cadmium appartient à la deuxième colonne du tableau périodique. Son nombre atomique est 48. Dans la notation habituelle, la configuration électronique des couches externes du cadmium sera représentée par  $5s^2$ , ses couches internes ayant la configuration électronique du palladium.

Le cadmium métallique est diamagnétique (3) :  $\chi_{\text{Ca}} = -18,77 \cdot 10^{-6}$ .

L'ion  $\text{Cd}^{II}$ , à 46 électrons, doit être diamagnétique, la couche  $4d$  ayant 10 électrons.

2. **Persulfate de cadmium tétrapyridiné** :  $\text{S}^2\text{O}^8 [\text{Cd}^{II} 4 \text{C}^5\text{H}^5\text{N}] = 620,7$ . — Cette substance, préparée selon Barbieri et Calzolari (4), se présente sous forme de beaux cristaux blancs de densité 1,7 environ (\*\*).

(\*) Pour plus de détails, voir notre mémoire sur le cuivre et l'argent divalents (*loc. cit.*).

(\*\*) C'est par flottement dans un mélange de chloroforme et d'iode de méthylène que nous avons obtenu cette valeur qui est bien plus le résultat d'une estimation que d'une véritable détermination. Il en est de même de toutes les densités mesurées au cours de ce travail. Toutefois, la précision avec laquelle ces densités sont connues est suffisante pour le calcul de la susceptibilité.

Elle est diamagnétique, ainsi qu'en témoigne le tableau I :

TABLEAU I.

DATE ET RÉSULTATS D'ANALYSE	MASSE DE SUBSTANCE	T	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$
Octobre 1936 . . . . . Cd pour 100	0,2283g	294°K	-0,450	-279,3
	calculé : 18,11	195	-0,448	-278,1
	trouvé : 18,10			
	0,2578g	295	-0,449	-278,7

(Signification des symboles : voir tableau II).

Le diamagnétisme du reste de la molécule étant (\*)  $-264,3 \cdot 10^{-6}$ , l'on a pour le diamagnétisme de l'ion  $\text{Cd}^{II}$  :

$$\chi_{\text{Cd}^{II}} = -15,0 \cdot 10^{-6}$$

Cette valeur se confond avec la valeur  $-15,5 \cdot 10^{-6}$ , trouvée par Hollens et Spencer (\*\*), (*loc. cit.*), pour le

(\*) La correction du diamagnétisme du reste de la molécule a été faite selon le mode indiqué dans notre mémoire sur le système  $\text{Cu}^{II} - \text{Ag}^{II}$  (*loc. cit.*).

(\*\*) Ces auteurs ont mesuré, à la température ordinaire, la susceptibilité d'une trentaine de composés du cadmium. Tous ces composés sont diamagnétiques.

TABEAU II.

S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> [Ag <sup>x</sup> Cd <sup>y</sup> 4C <sup>5</sup> H <sup>6</sup> N]	MASSE DE SUBSTANCE	T	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi_A \cdot 10^6$	$\Theta$	$C_A$	$C_A = \chi_A(T - \Theta)$	$p_W$	$p_B$				
$x = 0,04 \quad y = 0,96$ Novembre 1936.....	0,2293 g	291,5 K	-0,369	-229,0	+1 242									
Ag pour 100		292	-0,383	-237,6	+1 025			Paramagnétisme constant						
Cd pour 100		292	-0,369	-229,0	+1 242									
		273	-0,369	-229,0	+1 242									
		249,5	-0,369	-229,0	+1 242									
	194	-0,372	-231,1	+1 190										
$x = 0,15 \quad y = 0,85$ Novembre 1936.....	0,1541 g	293,5	-0,117	-72,5	+1 363		0,761	$0,754 = \chi_A(T + 265)$	12,2	2,46				
Ag pour 100		273	-0,109	-67,6	+1 393	-265°	0,750							
Cd pour 100		249,5	-0,095	-58,9	+1 454		0,747							
		91	+0,069	42,8	2 132		0,759							
		291,5	0,000	0	1 847		0,828							
		273	0,009	5,6	1 844	-157	0,810				$0,809 = \chi_A(T + 157)$	12,6	2,55	
		249,5	0,020	12,4	1 929		0,784							
		194	0,114	70,7	2 318		0,814							
		0,1534 g	290	0,010	6,2	1 888	-117				0,768	$0,768 = \chi_A(T + 117)$	12,3	2,48
		194	0,151	93,6	2 471		0,768							
$x = 0,19 \quad y = 0,81$ Novembre 1936.....	0,2167 g	292	-0,087	-33,9	+1 172		0,583	$0,581 = \chi_A(T + 206)$	10,7	2,16				
Ag pour 100		273	-0,075	-46,5	+1 210	-206	0,580							
Cd pour 100		249,5	-0,056	-34,7	+1 273		0,579							
		195	0,097	60,1	1 772	-118	0,554				$0,554 = \chi_A(T + 118)$	10,5	2,11	
		91	0,366	226,9	2 650		0,554							
$x = 0,20 \quad y = 0,80$ Novembre 1936.....	0,2346 g	293,5	-0,006	-3,7	+1 363		0,632	$0,623 = \chi_A(T + 171)$	11,1	2,24				
Ag pour 100		293	-0,007	-4,3	+1 360		0,631							
Cd pour 100		292	-0,011	-6,8	+1 348	-171	0,624							
		273	+0,007	4,3	1 403		0,623							
		273	+0,006	3,7	1 400		0,622							
		249,5	+0,036	22,3	1 478		0,621							
		194	0,166	102,9	1 896	-141	0,635				$0,634 = \chi_A(T + 141)$	11,2	2,26	
	91	0,434	269,0	2 727		0,633								
$x = 0,21 \quad y = 0,79$ Novembre 1936.....	0,1796 g	291	0,137	84,9	1 719		0,576	$0,576 = \chi_A(T + 44)$	10,7	2,15				
Ag pour 100		273	0,161	99,8	1 790		0,567							
Cd pour 100		249,5	0,234	145,0	2 005	-44	0,587							
		195	0,378	234,3	2 430		0,581							
		85	1,039	644,0	4 381		0,565							
$x = 0,24 \quad y = 0,76$ Novembre 1936.....	0,1695 g	293,5	0,130	80,5	1 484		0,459	$0,458 = \chi_A(T + 16)$	9,51	1,92				
Ag pour 100		292	0,145	89,8	1 523		0,469							
Cd pour 100		273	0,159	98,5	1 559	-16	0,451							
		249,5	0,221	136,9	1 719		0,456							
		194	0,393	243,5	2 163		0,454							
		91	0,693	429,4	2 938		0,314							

TABLEAU II (suite).

S O <sup>8</sup> [Ag <sup>20</sup> Cd <sup>14</sup> C <sup>5</sup> H <sup>5</sup> N]	MASSE DE SUBSTANCE	T	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi_A \cdot 10^6$	$\Theta$	$C_A$	$C_A = \chi_A(T - \Theta)$	$p_W$	$p_B$	
$x = 0,27$ $y = 0,73$ Novembre 1936	0,1805 g	292° K	0,256	158,6	1 607	- 5°	0,477	$0,479 = \chi_A(T + 5)$	9,72	1,96	
		273	0,310	192,0	1 731		0,481				
		Ag pour 100	249,5	0,382	236,6		1 896				0,482
			Cd pour 100	194	0,597		369,8				2 389
		90		1,166	722,3		3 695				0,351
$x = 0,51$ $y = 0,49$ Novembre 1936	0,1825 g	291	0,698	431,6	1 379	- 34	0,448	$0,442 = \chi_A(T + 34)$	9,35	1,89	
		273	0,739	457,0	1 429		0,439				
		Ag pour 100	249,5	0,858	530,6		1 573				0,446
			Cd pour 100	194	1,177		727,8				1 960
		91		2,414	1 492,8		3 460				0,433
$x = 0,57$ $y = 0,43$ Octobre 1936	0,1150 g	293,5	0,847	523,5	1 393	- 33	0,454	$0,453 = \chi_A(T + 33)$	9,46	1,91	
		273	0,947	585,3	1 502		0,459				
		Ag pour 100	249,5	1,039	642,2		1 602				0,452
			Cd pour 100	194	1,475		911,7				2 074
		89		2,825	1 746,1		3 538				0,432
$x = 0,69$ $y = 0,31$ Octobre 1936	0,2415 g	293	1,081	667,6	1 357	- 27	0,434	$0,434 = \chi_A(T + 27)$	9,26	1,87	
		292,5	1,093	675,0	1 368		0,437				
		Ag pour 100	273	1,173	724,4		1 440				0,432
			Cd pour 100	249,5	1,317		813,4				1 569
		194		1,788	1 104,3		1 990				0,440
89	3,693	2 280,8	3 695	0,429							
$x = 0,77$ $y = 0,23$ Novembre 1936	0,2292 g	293	1,324	817,2	1 409	- 36	0,464	$0,456 = \chi_A(T + 36)$	9,49	1,92	
		293	1,307	806,7	1 396		0,459				
		Ag pour 100	273	1,407	868,4		1 476				0,456
			Cd pour 100	249,5	1,549		956,0				1 588
		194		2,062	1 272,7		2 001				0,460
91	3,953	2 439,8	3 516	0,447							
$x = 0,79$ $y = 0,21$ Novembre 1936	0,1875 g	293	1,292	797,3	1 348	- 33	0,439	$0,442 = \chi_A(T + 33)$	9,35	1,89	
		291,5	1,311	809,0	1 363		0,441				
		Ag pour 100	273	1,411	870,7		1 441				0,441
			Cd pour 100	249,5	1,590		981,2				1 580
		194		2,091	1 290,4		1 972				0,448
90	4,116	2 540,0	3 554	0,437							
$x = 0,91$ $y = 0,09$ Octobre 1936	0,2316 g	295	1,525	940,3	1 325	- 33	0,435	$0,437 = \chi_A(T + 33)$	9,29	1,88	
		292	1,554	958,2	1 345		0,437				
		Ag pour 100	273	1,662	1 024,8		1 418				0,434
			Cd pour 100	249,5	1,867		1 151,2				1 557
		194		2,433	1 500,2		1 940				0,441
90	4,763	2 936,9	3 519	0,433							

TABLEAU II (suite).

S <sup>2</sup> O <sup>8</sup> [Ag <sup>x</sup> Cd <sup>y</sup> 4 C <sup>5</sup> H <sup>5</sup> N] DATE ET RÉSULTATS D'ANALYSE	MASSE DE SUBSTANCE	T	χ · 10 <sup>6</sup>	χ <sub>M</sub> · 10 <sup>6</sup>	χ <sub>1</sub> · 10 <sup>6</sup>	Θ	C <sub>A</sub>	C <sub>1</sub> = χ <sub>A</sub> (T - Θ)	ρ <sub>W</sub>	ρ <sub>B</sub>	
<i>x</i> = 0,93 <i>y</i> = 0,07 Octobre 1936.....	0,1527 g	292,5° K	1,573	969,7	1 328		0,442				
		273	1,700	1 048,0	1 412		0,442				
		calculé : 16,27									
		trouvé : 16,27	249,5	1,870	1 152,8	1 525	-40	0,442	0,444 = χ <sub>A</sub> (T + 40)	9,34	1,89
Ag pour 100	calculé : 0,01	194	2,435	1 501,2	1 899		0,444				
		trouvé : 0,01	89	4,685	2 888,3	3 391		0,437			
<i>x</i> = 1 <i>y</i> = 0 Février 1936.....	0,1562 g	293,5	1,704	1 050,0	1 314		0,420				
		292	1,7 9	1 059,2	1 323		0,421				
		273	1,838	1 132,6	1 397		0,418				
		calculé : 17,5									
Ag pour 100	trouvé : 17,2	249,5	2,047	1 261,4	1 526	-26	0,420	0,420 = χ <sub>A</sub> (T + 26)	9,11	1,84	
		195	2,657	1 637,2	1 901		0,421				
		84	5,260	3 241,2	3 506		0,386				

diamagnétisme de l'ion cadmium, à partir de l'oxyquinoléate de cadmium : Cd (C<sup>5</sup>H<sup>5</sup>ON)<sup>2</sup>, 2 H<sup>2</sup>O.

Dans ce dernier corps, comme dans le persulfate de cadmium tétrapyridiné, le cadmium serait à l'état tétracoordonné.

**Système Ag<sup>II</sup> — Cd<sup>II</sup>.**

3. — Les sels mixtes étudiés ici (3) ont pour formule :



où *x* et *y* varient entre 0 et 1.

On les prépare en ajoutant à une solution aqueuse de nitrate d'argent et de sulfate de cadmium, contenant 12 molécules de pyridine, quantité correspondant à un mélange équimoléculaire des deux sels, une solution de persulfate de potassium à 1 1/2 pour 100. On filtre le sel mixte formé, on lave à l'eau et on sèche dans le vide sur SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>.

Les cristaux obtenus ont une couleur qui passe du jaune pâle à l'orangé, à mesure que la teneur en argent augmente.

Nous avons fait une étude thermomagnétique d'un certain nombre de ces combinaisons mixtes, dont les résultats sont consignés dans le tableau II.

La représentation habituelle ( $\frac{1}{\chi}$ , T) appliquée à ces résultats (\*) conduit aux graphiques de la figure 1. Ces graphiques sont des droites tout au moins dans l'intervalle de concentration (*x* = 0,21, *x* = 1) où l'on peut

(\*) Voici la signification des symboles du tableau ci dessus : T = température en degrés absolus, χ = coefficient d'aimantation de la substance, χ<sub>M</sub> = coefficient d'aimantation moléculaire de la substance, χ<sub>A</sub> = coefficient d'aimantation rapporté à un atome d'argent, Θ = point de Curie, C<sub>A</sub> = constante de Curie atomique, ρ<sub>W</sub> = moment en magnétons de Weiss, ρ<sub>B</sub> = moment en magnétons de Bohr.

dire que l'argent à l'état de S<sup>2</sup>O<sup>8</sup> [Ag<sup>x</sup>Cd<sup>y</sup> 4 C<sup>5</sup>H<sup>5</sup>N] suit la loi de Weiss, avec la précision que comportent ces expériences.

Le tronçonnement des droites relatives aux solutions *x* = 0,15, *x* = 0,19 et *x* = 0,20 est dû à des déplacements du point de Curie, observés surtout aux basses températures, non accompagnés en général de changements notables de la constante de Curie.

De tels déplacements du point de Curie ont déjà été observés par de nombreux auteurs et aussi par l'un de nous avec certains composés du vanadium (6).

Cette instabilité magnétique et la faible variation de χ avec la température ont rendu les mesures très pénibles et en ont limité considérablement la précision. Les moments trouvés pour l'ion Ag<sup>II</sup> à partir de ces trois mélanges doivent être considérés plutôt comme des ordres de grandeur que comme des valeurs précises. D'ailleurs, ces moments, nous les avons calculés à partir de la loi de Weiss. Or, dans l'intervalle de concentration (*x* = 0,15, *x* = 0,20), les points de Curie sont négatifs et relativement élevés, de l'ordre de - 200°, les extrapolations considérables et d'autant moins sûres que les droites extrapolées sont courtes ou insuffisamment jalonnées de points. Dans ces conditions, les droites trouvées pourraient bien n'être que des apparences.

**4. Diamagnétisme du reste de la molécule.**

— Dans les complexes étudiés ici, le reste de la molécule, soit S<sup>2</sup>O<sup>8</sup> [Cd<sup>y</sup> 4 C<sup>5</sup>H<sup>5</sup>N], est diamagnétique. La correction à apporter, pour chaque valeur de *x*, à la susceptibilité moléculaire du sel pour en dégager le paramagnétisme de l'ion Ag<sup>II</sup>, nous l'avons faite d'après la formule

$$K = - [264,3 + (1 - x) \times 15,0] \cdot 10^{-6} \quad (1 - x = y)$$

où - 264,3 · 10<sup>-6</sup> et - 15,0 · 10<sup>-6</sup> représentent respecti-

vement les diamagnétismes de  $(S^2O^8 + 4 C^3H^3N)$  et de l'ion cadmium (voir § 2).

**5. Interprétation des résultats.** — En solution très étendue dans le cadmium ( $x \geq 0,04$ ), l'ion  $Ag^{II}$  possède un paramagnétisme indépendant de la température très grand.

En solution plus concentrée, pour  $0,15 \geq x \leq 0,27$ , on a un paramagnétisme variable, très probablement un paramagnétisme de Weiss, du moins dans l'intervalle ( $x = 0,21, x = 0,27$ ) où l'instabilité magnétique signalée plus haut ne se fait guère sentir. Entre  $x = 0,15$  et  $x = 0,27$ , le moment de l'ion  $Ag^{II}$  varie très rapidement avec la concentration; de l'ordre de 12 à 13 magnétons pour  $x = 0,15$ , il n'est plus que de 9,6 magnétons pour  $x = (0,24 \rightarrow 0,27)$ .

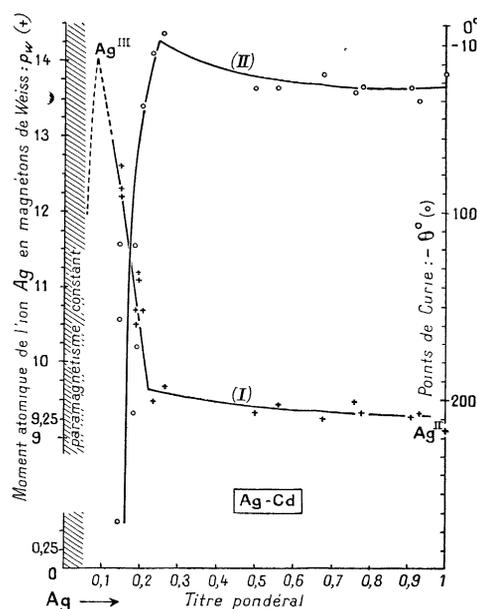


Fig. 2.

Dans l'intervalle [ $x \geq (0,24 \rightarrow 0,27), x \leq 1$ ] où l'on a un paramagnétisme de Weiss, le moment de l'ion  $Ag^{II}$  varie très peu avec la concentration. Il augmente légèrement, puisque sa valeur moyenne est supérieure de 0,3 magnéton à celle trouvée pour  $x = 1$ .

On peut admettre que, dans cet intervalle au moins, les ions  $Ag^{II}$  et  $Cd^{II}$  forment des cristaux mixtes.

Les variations respectives du moment et du point de Curie avec la concentration sont représentées par les courbes de la figure 2. La courbe des moments (I) rappelle dans son allure la courbe des points de Curie (II), du moins entre  $x = 0,15$  et  $x = 1$ . Une fois de plus, l'interdépendance de la constante et du point de Curie est mise en évidence. Elle est cependant plus complète dans le cas du système  $Ag^{II} - Cu^{II}$  (*loc. cit.*).

Chacun des graphiques I et II est composé de deux courbes se rencontrant aux environs de  $x = (0,22 \rightarrow 0,24)$ .

En première approximation, les deux courbes du graphique (moment-concentration) peuvent être assimilées à deux droites peu inclinées, l'une sur l'axe des concentrations, l'autre sur l'axe des moments.

Cette dernière droite, extrapolée, eût donnée, pour  $x = (0,08 \rightarrow 0,09)$ , un moment voisin de 14 magnétons. Tout ce passerait alors comme si cette droite traduisait la mise hors jeu progressive, bien que rapide, d'un électron.

Cette mise hors jeu d'un électron, si elle était réelle, eût conduit à l'ion  $Ag^{III}$ , auquel, normalement, il faudrait attribuer la configuration électronique du palladium divalent. Mais il a été vérifié<sup>(7)</sup> que l'ion  $Pd^{II}$ , avec ses 8 électrons extérieurs, a un moment nul. La configuration électronique de l'ion  $Ni^{II}$ , auquel l'ion  $Ag^{III}$  est aussi apparenté, mais à un degré moindre, eût mieux convenu : le nickel divalent est paramagnétique et son moment est compris entre 14,6 et 17,4 magnétons<sup>(8)</sup>.

Cette dernière configuration étant aussi celle du cuivre trivalent, nous serions amenés, en dernier lieu, à identifier l'ion  $Ag^{III}$  à l'ion  $Cu^{III}$ . Cette identification paraît d'autant plus acceptable que nous l'avons déjà admise pour les ions  $Ag^{II}$  et  $Cu^{II}$ .

Si l'on supposait que le passage du moment de 9 à 14 magnétons était effectué avec mise en jeu d'une valence, il faudrait admettre que dans l'intervalle de concentration

$$[x = (0,22 \rightarrow 0,24), x = (0,08 \rightarrow 0,09)]$$

un équilibre s'établit rapidement entre les phases  $Ag^{II}$  et  $Ag^{III}$ . Pour  $x = (0,08 \rightarrow 0,09)$  où le moment est voisin de 14 magnétons, la phase  $Ag^{III}$  aurait son maximum de densité et le mélange se trouverait saturé d'un composé d'argent trivalent, probablement instable. Le point [ $x = (0,08 \rightarrow 0,09), P_w = 14$ ] devrait être considéré dans ce cas comme un maximum de la courbe des moments.

Ce maximum, étant le résultat d'une extrapolation, est évidemment hypothétique. Nous ferons remarquer cependant que A. A. Noyes, K. Pitzer et C. Dunn ont été, eux aussi, conduits récemment<sup>(9)</sup> à admettre comme possible l'existence de ce moment de 14 magnétons. D'ailleurs, il est un fait connu que les solutions argentiques acides additionnées d'eau précipitent des composés où l'argent est trivalent. Il semble que la dilution ait le même effet sur les solutions argentiques dans le cadmium.

A partir de  $x = (0,08 \rightarrow 0,09)$  le moment devrait décroître rapidement pour s'annuler à même temps que  $x$  ou même avant, puisque, pour  $x = 0,04$  environ, l'argent a un paramagnétisme indépendant de la température :  $\gamma_A = 1,242 \times 10^{-6}$ .

Ce paramagnétisme constant est trop fort pour être attribué à une déformation des orbites. On pourrait, avec Néel, supposer un arrangement antiparallèle des moments, ce qui reviendrait à grouper les ions  $Ag^{II}$  deux à deux et à admettre, entre  $x \geq 0,04$  et  $x = (0,08 \rightarrow 0,09)$ , l'équilibre rapidement établi :

TABLEAU III.

S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> [Cu <sup>x</sup> Cd <sup>y</sup> 4C <sup>z</sup> H <sup>10</sup> N]	MASSE DE SUBSTANCE	T	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi_1 \cdot 10^6$	$\Theta$	$C_1$	$C_1 = \chi_A (T - \Theta)$	$p_W$	$p_B$	
$x = 0,09 \quad y = 0,91$ <i>Décembre 1936</i> ..... calculé : 0,93 Cu pour 100 { trouvé : 0,92 calculé : 16,60 Cd pour 100 { trouvé : 16,68	0,1862 g	291,5 K	-0,218	-134,3	+1 595			Paramagnétisme constant			
		273	-0,218	-134,3	+1 595						
		219,5	-0,219	-135,0	+1 589						
		80	-0,203	-125,1	+1 699						
$x = 0,13 \quad y = 0,87$ <i>Décembre 1936</i> ..... calculé : 1,34 Cu pour 100 { trouvé : 1,36 calculé : 15,91 Cd pour 100 { trouvé : 15,87	0,2837 g	292	-0,176	-108,1	+1 301	-175 <sup>a</sup>	0,608	$0,607 = \chi_A (T + 175)$	10,9	2,20	
		273	-0,165	-101,4	+1 354		0,606				
		249,5	-0,139	- 85,4	+1 477		-150				0,616
		195	-0,074	- 45,5	+1 785						0,615
$x = 0,175 \quad y = 0,825$ <i>Décembre 1936</i> ..... calculé : 1,81 Cu pour 100 { trouvé : 1,78 calculé : 15,14 Cd pour 100 { trouvé : 15,20	0,2410 g	290	-0,059	- 35,1	+1 375	-238	0,726	$0,721 = \chi_A (T + 238)$	11,9	2,40	
		273	-0,053	- 32,4	+1 396		0,713				
		249,5	-0,027	- 16,5	+1 487		-200				0,752
		194	+0,094	57,6	1 910						0,738
$x = 0,52 \quad y = 0,48$ <i>Décembre 1936</i> ..... calculé : 5,56 Cu pour 100 { trouvé : 5,49 calculé : 9,06 Cd pour 100 { trouvé : 9,01	0,1742 g	291,5	0,851	506,6	1 496	- 52	0,513	$0,509 = \chi_A (T + 52)$	10,0	2,02	
		273	0,892	531,0	1 543		0,502				
		249,5	1,022	608,4	1 692		0,509				
		195	1,394	829,8	2 118		0,523				
$x = 0,54 \quad y = 0,46$ <i>Décembre 1936</i> ..... calculé : 5,74 Cu pour 100 { trouvé : 5,90 calculé : 8,69 Cd pour 100 { trouvé : 8,65	0,1462 g	293,5	0,764	454,1	1 313	- 29	0,433	$0,438 = \chi_1 (T + 29)$	9,30	1,88	
		273	0,867	515,3	1 476		0,440				
		249,5	0,978	581,3	1 579		0,448				
		195	1,363	810,2	2 003		0,429				
$x = 0,59 \quad y = 0,41$ <i>Décembre 1936</i> ..... calculé : 6,34 Cu pour 100 { trouvé : 6,20 calculé : 7,79 Cd pour 100 { trouvé : 7,87	0,1122 g	290,5	1,346	796,7	1 809	- 18	0,557	$0,549 = \chi_A (T + 18)$	10,41	2,10	
		273	1,398	827,5	1 861		0,544				
		249,5	1,585	938,2	2 048		0,548				
		195	2,119	1 254,2	2 584		0,550				
$x = 0,65 \quad y = 0,35$ <i>Décembre 1936</i> ..... calculé : 7,01 Cu pour 100 { trouvé : 6,96 calculé : 6,68 Cd pour 100 { trouvé : —	0,1152 g	292,5	1,133	667,3	1 441	- 23	0,455	$0,447 = \chi_A (T + 23)$	9,40	1,90	
		273	1,167	695,0	1 484		0,439				
		249,5	1,349	794,6	1 637		0,446				
		195	1,827	1 076,1	2 070		0,451				
$x = 0,74 \quad y = 0,26$ <i>Décembre 1936</i> ..... calculé : 8,04 Cu pour 100 { trouvé : 7,96 calculé : 4,99 Cd pour 100 { trouvé : 4,92	0,2273 g	293,5	1,310	765,8	1 397	- 21	0,439	$0,440 = \chi_1 (T + 21)$	9,33	1,88	
		273	1,430	836,0	1 492		0,441				
		249,5	1,605	938,3	1 630		0,441				
		195	2,108	1 232,3	2 028		0,438				
		84	4,882	2 854,0	4 219		0,443				

TABLEAU III (suite).

S <sup>2</sup> O <sup>8</sup> [Cu <sup>x</sup> Cd <sup>y</sup> 4C <sup>5</sup> H <sup>5</sup> N] DATE ET RÉSULTATS D'ANALYSE	MASSE DE SUBSTANCE	T	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi_A \cdot 10^6$	$\Theta$	$C_A$	$C_A = \chi_A(T - \Theta)$	$p_W$	$p_B$
$x = 0,765$ $y = 0,235$ Décembre 1936..... calculé : 8,33 Cu pour 100 { trouvé : 8,34 calculé : 4,53 Cd pour 100 { trouvé : 4,10	0,1990 g	293 <sup>a</sup> ,5 K 291 273 249,5 194	1,411 1,429 1,505 1,673 2,261	823,2 833,7 878,0 976,0 1 319,1	1 426 1 440 1 498 1 626 2 074	— 28°	0,458 0,459 0,451 0,451 0,461	0,456 = $\chi_A(T+28)$	9,49	1,92
$x = 0,79$ $y = 0,21$ Décembre 1936..... calculé : 8,63 Cu pour 100 { trouvé : 8,44 calculé : 4,05 Cd pour 100 { trouvé : 3,97	0,2212 g	293 292,5 273 249,5 195	1,424 1,453 1,560 1,766 2,283	828,9 845,8 908,1 1 028,0 1 328,9	1 388 1 409 1 488 1 640 2 021	— 21	0,436 0,442 0,437 0,443 0,436	0,439 = $\chi_A(T+21)$	9,32	1,88
$x = 0,85$ (*) $y = 0,15$ Décembre 1936..... calculé : 9,33 Cu pour 100 { trouvé : 9,31 calculé : 2,91 Cd pour 100 { trouvé : —	0,1341 g	291 249,5 195	1,545 1,822 2,419	894,9 1 055,3 1 401,1	1 366 1 535 1 962	— 30	0,439 0,435 0,441	0,438 = $\chi_A(T+30)$	9,30	1,88
$x = 0,85$ (*) $y = 0,15$ Décembre 1936..... calculé : 9,33 Cu pour 100 { trouvé : 9,31 calculé : 2,91 Cd pour 100 { trouvé : —	0,1409 g	293 292,5 273 249,5 195	1,538 1,545 1,688 1,873 2,455	890,8 894,9 977,7 1 084,8 1 421,9	1 362 1 366 1 464 1 590 1 987	— 17	0,422 0,423 0,425 0,424 0,421	0,423 = $\chi_A(T+17)$	9,13	1,84
$x = 1$ $y = 0$ Février 1936..... calculé : 11,12 Cu pour 100 { trouvé : 10,92	0,1423 g	293 273 249,5 194 84	2,077 2,231 2,485 3,221 6,233	1 187,8 1 275,9 1 421,2 1 842,1 3 564,6	1 452 1 540 1 685 2 106 3 829	— 40	0,483 0,482 0,488 0,493 0,475	0,484 = $\chi_A(T+40)$	9,78	1,97

(\*) Les deux mélanges  $x = 0,85$  font partie de la même préparation : ils ont été étudiés à deux semaines d'intervalle.  
(Signification des symboles : voir tableau II. Correction du diamagnétisme du reste de la molécule : voir § 4.)



C'est un équilibre de ce genre qui doit s'établir dans l'intervalle

$$[x = (0,08 \rightarrow 0,09), x = (0,22 \rightarrow 0,24)].$$

### Système Cu<sup>II</sup>—Cd<sup>II</sup>.

6. — Les sels mixtes étudiés ici ont pour formule :



où  $x$  et  $y$  varient entre 0 et 1.

On les prépare en ajoutant à une solution aqueuse de sulfates de cuivre et de cadmium contenant 12 molécules de pyridine, quantité correspondant à un mélange

équimoléculaire des deux sels, une solution concentrée de persulfate d'ammonium (2 mol.). On filtre le sel mixte formé, on lave à l'eau et on sèche dans le vide sur SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>.

Les cristaux obtenus sont d'autant plus fins que la concentration en cuivre est plus faible. Leur couleur varie du bleu pâle au bleu foncé, à mesure que la teneur en cuivre augmente.

Nous avons fait une étude thermomagnétique d'un certain nombre de ces combinaisons mixtes. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III.

7. **Interprétation des résultats.** — Les résultats du tableau III sont représentés, dans le plan  $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$ ,

par les graphiques de la figure 3 et, dans les plans (Moment-Concentration) et (Point de Curie-Concentration), respectivement par les courbes I et II de la figure 4.

A l'état de complexe  $S^2O^8 [Cu^x Cd^{4-x} C^3H^5N]$ , le cuivre suit la loi de Weiss, du moins entre  $x = 1$  et  $x = 0,52$ , ou, si l'on exprime les concentrations en poids, entre  $x_p = 1$  et  $x_p = 0,38$ .

Dans tout cet intervalle ou presque, le moment de  $Cu^{II}$  varie peu avec la concentration. Il diminue légèrement, puisque sa valeur moyenne, entre  $x_p < 1$  et  $x_p = 0,51$ , est inférieure de 0,4 magnéton à celle trouvée pour  $x_p = 1$ .

On peut admettre que, dans cet intervalle au moins, les ions  $Cu^{II}$  et  $Cd^{II}$  forment des cristaux mixtes.

L'accroissement brusque que subit le moment de l'ion  $Cu^{II}$  aux environs de  $x_p = 0,40$  semble indiquer que, comme dans le cas de l'ion  $Ag^{II}$ , on se trouve au seuil d'un équilibre rapidement établi, avec mise en jeu d'une valence, qui conduirait à un sommet où l'on aurait, avec le moment de l'ion  $Cu^{III}$ , un composé de cuivre trivalent.

Une association de la forme  $(Cd^3Cu^2)$  est prévue par la courbe de fusibilité du système cadmium-cuivre <sup>(10)</sup> aux environs de  $x_p = 0,3$ .

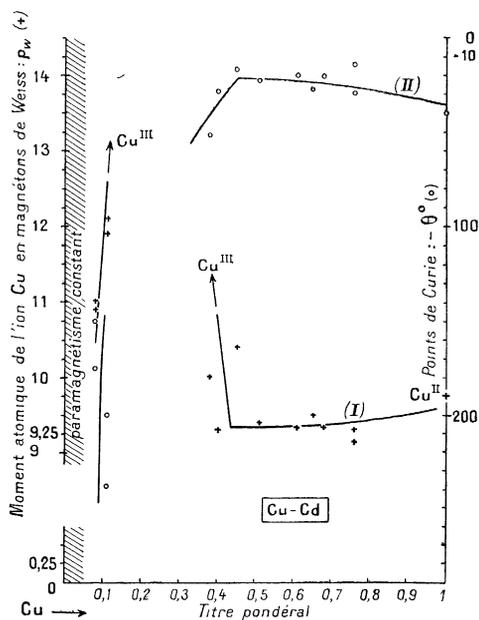


Fig. 4.

Le maximum de la courbe des moments pourrait bien se placer dans le voisinage de cette concentration, à laquelle semblent conduire la partie de la courbe des

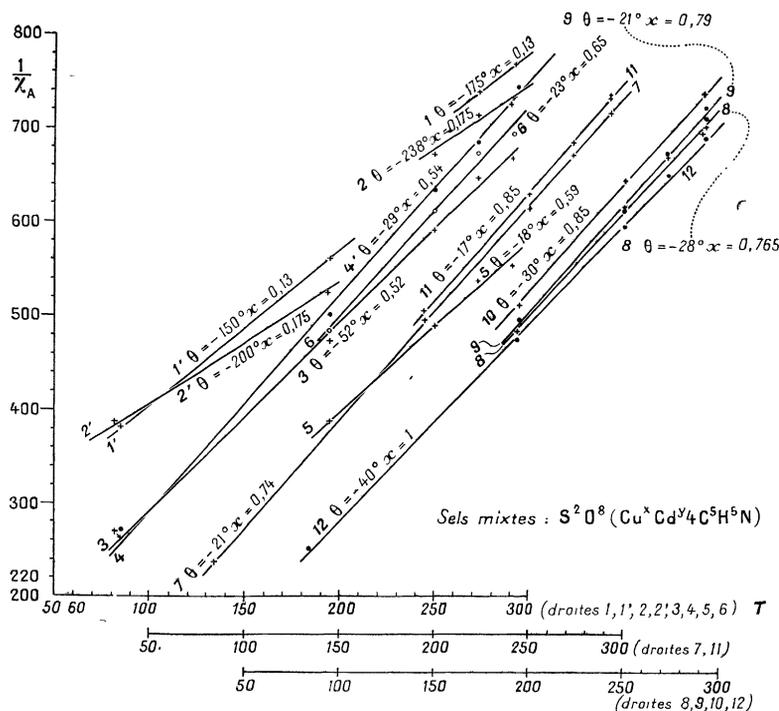


Fig. 3.

moments relative à ( $x_p = 0,45$ ,  $x_p = 0,38$ ) et celle correspondant aux solutions très diluées  $x_p = 0,11$  et  $x_p = 0,08$ .

Avec ces deux mélanges très pauvres en cuivre ( $x = 0,175$  et  $x = 0,13$ ) (\*), nous avons observé une instabilité magnétique du même genre que celle observée avec les mélanges pauvres en argent, mais bien moins marquée. Peut-être cela tient-il à ce que l'association (cadmium-argent trivalent) qui peut correspondre au moment 14 de l'argent — association que la courbe de fusibilité <sup>(10)</sup> du système Cd—Ag n'a pas révélée (\*\*)— serait instable (\*\*).

Pour  $x_p \geq 0,03$ , on a, comme avec l'argent, un paramagnétisme indépendant de la température très fort,  $\chi_A = 1.595 \times 10^{-6}$ , qui, interprété dans le cadre de la théorie de Néel, eût conduit à l'équilibre rapidement établi :

(\*) Les  $x$  expriment les concentrations en molécules et les  $x_p$  en poids. Pour le système  $Ag^{II} - Cd^{II}$ , on a pratiquement  $x = x_p$ .

(\*\*) Toutefois, pour  $x = 0,22$ , là où la courbe des moments change brusquement de direction, la courbe de fusibilité s'écarte, en s'incurvant, nettement de la droite avec laquelle on peut la confondre, en première approximation, dans tout l'intervalle ( $x = 1$ ,  $x = 0,22$ ).

(\*\*\*) Ce composé correspondrait à la concentration  $x = (0,08 \rightarrow 0,09)$ , pour laquelle le moment de l'argent atteint 14 magnétons. Pour cette valeur de  $x$ , il y a dans le mélange 10 à 11 atomes de cadmium pour 1 atome d'argent, soit 21 valences en moyenne si le cadmium est divalent. L'argent se trouverait ainsi avoir le moment et la configuration électronique de l'ion  $Ni^{II}$ , ou celle de l'ion  $Cu^{III}$ , obtenue à partir de l'ion  $Ag^{II}$  par une mise hors jeu (fictive) de 19 électrons, effectivement par une mise hors jeu d'un seul électron. Une association de la forme  $[(Cd^{II})^{10.5} Ag^{III}]$ , si elle existait, ne saurait évidemment être stable.



En résumé, vis-à-vis du cadmium, l'argent et le cuivre se comportent tout à fait de la même manière. Leurs courbes des moments, et aussi leurs courbes des points de Curie, ont même allure et si elles ont des lacunes, jusqu'à un certain point, elles se complètent mutuellement, puisqu'en général les lacunes ne sont pas les mêmes dans les deux courbes.

Nous essaierons toutefois de compléter l'étude du système  $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cd}^{\text{II}}$ , dans l'espoir de déterminer avec précision le moment de l'ion  $\text{Cu}^{\text{III}}$ , qui nous paraît bien plus accessible que celui de l'ion  $\text{Ag}^{\text{III}}$ , du moins dans le type de complexe étudié ici.

**8. Influence de la dissolution sur le paramagnétisme des ions  $\text{Ag}^{\text{II}}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .** — Nous venons de voir que, dans un large intervalle de concentration, le moment de l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  diminue légèrement. Il en est de même de son point de Curie.

Avec l'argent, aussi à l'état  $\text{S}^2\text{O}^8$  [ $\text{Ag}^{\text{II}}\text{Cd}^{\text{II}}\text{C}^2\text{H}^2\text{N}$ ], on avait trouvé, au contraire, une augmentation du moment et du point de Curie.

Ainsi, lorsque de l'argent est dissous dans le cadmium, il se produit une exaltation du moment et du point de Curie de l'ion dissous, alors que c'est l'inverse qui arrive, lorsque, dans les mêmes proportions, du cuivre est dissous dans le cadmium. Naturellement, il ne s'agit ici que de mélanges relativement riches en argent ou en cuivre.

Il semble donc que le phénomène de la dissolution provoque, suivant les cas, une augmentation ou une diminution du paramagnétisme variable de l'ion dissous.

On sait (Hocart) qu'il agit aussi sur le diamagnétisme de certains ions.

Ce qui rend ces deux cas comparables, c'est que la dissolution n'affecte pas seulement le moment et le point de Curie de l'ion dissous, mais aussi sa susceptibilité qui, comme le moment et le point de Curie, augmente légèrement dans le cas de l'ion  $\text{Ag}^{\text{II}}$  et diminue d'à peu près autant dans le cas de l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

Le tableau IV résume cette discussion :

TABLEAU IV.

GRANDEUR MESURÉE	$\text{Ag}^{\text{II}}$ $\mu_{\text{diss.}}$ ( $\mu_p = 0,50, \mu_p < 1$ )	$\text{Ag}^{\text{II}}$ $\mu_p = 1$	DIFFÉRENCE	$\text{Cu}^{\text{II}}$ $\mu_{\text{diss.}}$ ( $\mu_p = 0,51, \mu_p < 1$ )	$\text{Cu}^{\text{II}}$ $\mu_p = 1$	DIFFÉRENCE
$10^{10} \cdot \frac{203^{\circ}\text{K}}{\Delta} \dots$	1 365	1 319	+ 46	1 399	1 452	- 53
$\rho_w \dots \dots \dots$	9,36	9,11	+0,25	9,33	9,78	-0,45
$-\Theta^0 \dots \dots \dots$	34	26	+ 8	23	40	- 17

On devrait attribuer au phénomène de la dissolution ces petites variations du paramagnétisme des ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  et  $\text{Ag}^{\text{II}}$ , car l'intervalle de concentration considéré est, d'après les courbes de fusibilité et aussi les courbes des moments des systèmes cuivre-cadmium et argent-cadmium, un intervalle de très bonne miscibilité.

**9. Remarque.** — Nous venons de voir (tableau IV) que les moments des ions  $\text{Ag}^{\text{II}}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}$  à l'état dissous tendent vers une même valeur (\*) : (9,36  $\rightarrow$  9,33) magnétons. Il en résulte qu'on peut, dans un large intervalle de concentration, remplacer dans le cadmium le cuivre par l'argent, et inversement, sans que pratiquement le moment du mélange change. C'est là une preuve de la parenté très proche des structures des ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  et  $\text{Ag}^{\text{II}}$ , qui vient aussi appuyer l'hypothèse que nous avons faite plus haut en assimilant l'ion  $\text{Ag}^{\text{III}}$  à l'ion  $\text{Cu}^{\text{III}}$ .

Toutefois, l'étude thermomagnétique du système  $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Ag}^{\text{II}}$  (*loc. cit.*) nous a montré que les ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  et  $\text{Ag}^{\text{II}}$ , malgré leur similitude de structure, ne se comportent pas, l'un vis-à-vis de l'autre, de manière simple.

(\*) Cette égalisation des moments des ions  $\text{Ag}^{\text{II}}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}$  est accompagnée d'un renversement de leur point de Curie (voir tableau IV). On ne peut attacher de l'importance à ce renversement, sachant combien en général un point de Curie est changeant.

Manuscrit reçu le 20 septembre 1937.

## BIBLIOGRAPHIE

(1) N. PERAKIS et L. CAPATOS. *J. Physique*, 1936, série VII, t. 7, pp. 391-400. Voir aussi : *C. R.*, 1936, 202, p. 1773.

(2) G. A. BARBIERI. *Atti. R. Ac. Lincei* (5), 1912, 21, p. 560.

(3) W. R. HOLLENS et J. F. SPENCER. *J. of the Chem. Soc.*, avril 1935, p. 495.

(4) G. A. BARBIERI et F. CALZOLARI. *Z. f. Anorg. Chem.*, 1911, 71, pp. 347-355.

(5) N. PERAKIS et L. CAPATOS. *C. R.*, 1937, 204, p. 1799.

(6) N. PERAKIS. *C. R.*, 1927, 184, p. 1430 et 185, p. 111.

(7) JONES. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, p. 472.

(8) JAKSON : voir B. CABRERA. « L'étude expérimentale du magnétisme. Le magnéton », *Rap. Inst. Phys. Solway*, 1930, 6, pp. 26-29.

(9) A. A. NOYES, K. S. PITZER et C. L. DUNN, *J. Amer. Chem. Soc.*, juillet 1935, vol. 57, n° 7, p. 1229-1237.

(10) *International Critical Tables*, 1927, vol. II, p. 421 et p. 429.