PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DU CHLORURE DE NICKEL ANHYDRE ET LOIS DE VARIATION DU PARAMAGNÉTISME

Par M. P. LAURENT.

Sommaire. — L'aimantation de NiCl_2 anhydre sublimé a été mesurée avec une haute précision entre 15°C et 450°C . Suivant le traitement préalable on obtient pour l'inverse du coefficient d'aimantation en fonction de la température, soit deux droites se raccordant par un coude situé vers 250°C , soit la droite des températures inférieures se continuant par une courbe au-dessus de 250°C .

Ces mesures viennent à l'appui de la conclusion que Fehrenbach a tirée de son étude de l'aimantation de CoCl_2 pur ou en solution solide.

Lorsque la variation thermique de $1/\chi$ est rectiligne dans un certain intervalle de température la substance est, dans cet intervalle, dans un état magnétique défini caractérisé par un certain moment.

Le caractère curviligne de cette variation dans le cas de NiCl_2 comme dans celui de CoCl_2 doit être attribué à ce que les moments qui donnaient lieu à une droite coudée lorsqu'ils avaient des domaines d'existence séparés, existent maintenant en même temps, mais avec des titres fonction de la température.

Ce travail apporte donc aussi des données expérimentales nouvelles sur la multiplicité des moments que peut prendre l'ion niqueleux.

Introduction. — Pour la plupart des sels paramagnétiques la susceptibilité varie en fonction de la température suivant la loi de Weiss

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

où C est la constante de Curie qui permet le calcul du moment de l'atome magnétique. Cette loi est représentée dans le système de coordonnées $1/\chi$, T par une droite de pente $1/C$.

Assez fréquemment la mesure de la susceptibilité d'un sel en fonction de la température conduit à un graphique formé de deux portions de droite raccordées à angle presque vif ⁽¹⁾. Tout se passe comme si la constante de Curie et par conséquent le moment de tous les atomes présents, après être resté constant dans un certain intervalle de température, prenait une autre valeur dans l'intervalle voisin, sans que la susceptibilité subisse la moindre discontinuité. (Cette transformation, qui n'altère pas la quantité elle-même mais seulement sa dérivée première, a été désignée comme transformation de deuxième espèce.) A température croissante le deuxième moment rencontré peut être indifféremment plus grand ou plus petit que le premier.

Pour d'autres cas on trouve un graphique des inverses présentant une courbure régulière soit dans

un sens soit dans l'autre. La variation de χ est alors représentée à la précision des expériences par la loi

$$(\chi + a) (T - \theta) = C.$$

due à Cabrera ⁽²⁾. Le facteur de correction a est censé représenter, suivant son signe, un paramagnétisme ou un diamagnétisme indépendant de la température, superposé aux para et diamagnétismes normaux.

Dans un travail récent G. Foëx et Ch. Fehrenbach ⁽³⁾ ont montré que par un traitement thermique approprié, on peut obtenir avec un même échantillon de chlorure de Cobalt anhydre, soit le système de deux droites, soit une courbe continue représentée par une équation de Cabrera avec une valeur positive de a qui correspondrait à un diamagnétisme superposé.

Le système de deux droites apprend que CoCl_2 peut prendre deux états caractérisés par les moments de 25,7 et 24,7 magnétons. Ces états ont des domaines d'existence bien déterminés, séparés par la température du coude (130°C).

Quand au contraire la variation thermique de $1/\chi$ est représentée par une courbe, les parties extrêmes aux basses et aux hautes températures sont sensiblement parallèles aux droites. Mais la variation continue dans l'intervalle suggère que le passage brusque d'un état à

l'autre est ici remplacé par la substitution progressive de l'état de 23,7 magnétons à celui de 24,7, avec passage possible, comme le laissent supposer les expériences de Fehrenbach, par un état défini intermédiaire. Le diamagnétisme auquel on pouvait attribuer le terme α de l'équation de Cabrera et la courbure qui en était la conséquence ne sont donc que des apparences résultant du taux variable des deux constituants.

L'allure des phénomènes, la température de passage et la différence des moments pour le CoCl^2 ne dépendent pas de la dilution dans MnCl^2 ou CdCl^2 qui forment des cristaux mixtes avec CoCl^2 . La transformation progressive n'a pas été retrouvée dans les cristaux mixtes. Cette dilution a donc pour effet de ne laisser subsister que l'état représenté par la droite coudée.

Ces résultats, importants au point de vue de l'interprétation des lois du paramagnétisme, méritaient d'être étendus à d'autres substances. Le chlorure de nickel, très voisin du chlorure de cobalt, était tout indiqué pour une étude de ce genre.

L'ensemble des mesures faites antérieurement sur le NiCl^2 montre que ce corps s'écarte d'une manière considérable de la loi de Weiss. La courbure du graphique des inverses est en sens opposé de celle qui correspond à CoCl^2 ; elle décélérerait donc un paramagnétisme ⁽⁵⁾. Ce fait augmente encore l'intérêt de l'étude du NiCl^2 car elle correspond à un cas nouveau.

Préparation du chlorure de nickel. — La simple déshydratation, même effectuée dans un courant de gaz chlorhydrique, nous a paru insuffisante pour obtenir un produit bien défini et il nous a paru très hasardeux de nous fier comme certains auteurs « aux grandes garanties de pureté » que pouvait donner telle ou telle maison commerciale. Et nous avons dès le début de nos expériences entrepris la sublimation du sel.

Le chlorure de nickel « Pur Poulenc » est recristallisé deux fois dans l'eau distillée. Le sel commercial renferme toujours des poussières et d'autres insolubles qui sont ainsi éliminés. C'est de ce sel recristallisé que l'on part pour la sublimation.

La déshydratation et la sublimation, qui primitivement faisaient l'objet de deux préparations distinctes, sont faites, après une longue mise au point, en une seule opération dans le même appareil. Un tube en verre de silice de 3 cm de diamètre, glacé intérieurement, est placé dans un four électrique comportant plusieurs enroulements de chauffage. Le sel est mis à l'intérieur d'une nacelle qui est placée dans l'une des sections chauffantes du four. L'appareil étant préalablement purgé d'air, on fait passer dans le tube de silice un courant de gaz chlorhydrique sec et on élève la température jusque vers 300° pendant 3 à 4 h. Puis la température est élevée jusqu'à environ 500° pendant 2 h. La sublimation se fait entre 900° et 1000°.

C'est pour éviter le dépôt massif de sel sublimé à la sortie du four que nous avons été amené à construire un four à plusieurs enroulements. En réglant convena-

blement l'intensité du courant électrique de chaque section, on peut arriver à obtenir le dépôt de chlorure de nickel sur une certaine longueur du tube en silice, et éviter ainsi l'obstruction de ce tube avec tous ses inconvénients.

La sublimation du sel est indispensable pour obtenir un produit pur et identique à lui-même. Cette opération élimine déjà l'oxychlorure qui peut toujours se former lors de la déshydratation, l'appareil n'étant jamais absolument étanche. Mais nous avons encore pu voir expérimentalement sa nécessité : après l'opération nous avons constaté la présence dans la nacelle d'un résidu blanc ne sublimant pas à 1000° et qui représentait une notable partie de la masse mise en œuvre. Ce fait montre que la recristallisation même répétée d'un sel donnant déjà certaines garanties de pureté, est insuffisante pour une bonne définition chimique.

L'analyse du sel sublimé montre en particulier l'absence de chlorure de fer et de chlorure de cobalt, substances qui auraient pu sublimer en même temps que le NiCl^2 .

Le chlorure de nickel sublimé se présente sous la forme de petites lamelles jaune clair très brillantes. Il semble ne se réhydrater que très lentement. Une parcelle de NiCl^2 sublimé ne présente pas d'altération visible si on la laisse environ une heure à l'air libre. On constate à peine une légère augmentation de poids de l'ordre de quelques milligrammes par gramme, alors que le chlorure simplement déshydraté change de couleur bien avant ce temps dans les mêmes conditions.

Remplissage des ampoules. — Le NiCl^2 sublimé est formé de petites lamelles onctueuses difficiles à réduire en poudre. Cette opération est faite aussi rapidement que possible dans un petit mortier en agate, mais en veillant à la nécessité d'obtenir un produit homogène et isotrope en moyenne dans les ampoules de mesure. Le NiCl^2 est ensuite resséché dans un courant d' HCl vers 300° pendant 3 h. Puis le remplissage de l'ampoule est fait avec ce produit, sans précautions particulières aussi rapidement que possible. L'ampoule est ensuite séchée à son tour dans les mêmes conditions que le sel jusqu'à constance de poids, puis elle est scellée au chalumeau.

Représentation graphique des résultats.

Les courbes de la figure 1 sont représentées dans le système de coordonnées $\frac{1}{\chi_m T}, \frac{1}{T}$. Dans ce système la loi de Weiss est représentée par une droite. On a en effet :

$$\left(\frac{1}{\chi_m T}\right) = -\frac{\theta}{C} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{1}{C}.$$

Cette représentation sensible qui a déjà été employée avec profit par Fehrenbach ⁽³⁾ est due à M. P. Weiss ⁽⁷⁾.

Elle a l'avantage d'exalter les écarts à la loi de Weiss et de mettre en évidence la plus légère courbure.

Dans ce système de représentation l'ordonnée à l'origine de la droite représentant la loi de Weiss donne $1/C$ et son coefficient angulaire θ/C . Les moments ont été calculés par la formule de Langevin $\sigma = \sqrt{3RC_m}$ qui peut s'écrire $\mu_w = 14,033 \sqrt{C_m}$ en prenant 1125,6 U.E.M.c.g.s. pour valeur du magnéton expérimental.

Mesures — La technique utilisée est celle en usage à l'Institut de Physique de Strasbourg et qui a été souvent décrite. L'appareil employé est celui de MM. Foëx-

Forrer ⁽⁶⁾. J'ai pu utiliser le montage tout fait qui avait servi à Fehrenbach pour ses études magnétothermiques sur les systèmes $\text{CoCl}_2 - \text{CdCl}_2$ et $\text{CoCl}_2 - \text{MnCl}_2$. J'ai ainsi profité de tous les perfectionnements qu'il y avait apportés, en particulier j'ai pu me servir du four électrique qu'il avait retouché et étalonné. A la suite d'un accident survenu à ce four j'ai dû refaire l'étalonnage du couple servant à repérer sa température, au moyen d'un couple Platine-Platine rhodié. A de très petites corrections près, attribuables à la réparation les nombres trouvés sont identiques à ceux de Fehrenbach. L'intervalle des mesures s'étend de la température ordinaire à 450° C environ.

Nous admettons que nos mesures comportent une

Fig. 1.

précision comparable à celle des mesures de Fehrenbach ⁽³⁾. L'erreur dans la comparaison des susceptibilités ne dépasse pas 0,002. La limite supérieure de la somme des erreurs est de 0,012 pour la constante de Curie et de 0,10 magnéton de Weiss sur les moments calculés.

Pour toutes les susceptibilités rassemblées dans les tableaux de nombres la correction de diamagnétisme pour les ions chlore et nickel a été faite. Elle a été prise égale à $20 \cdot 10^{-6}$ pour Cl' et $18 \cdot 10^{-6}$ pour Ni'' (Pascal) ⁽¹⁹⁾.

Résultats. — Deux ampoules de NiCl_2 ont été étudiées dans l'intervalle de température de 15° C à 450° C.

La première (ampoule I) a donné dès le début une droite courbée. Le tableau I rassemble les nombres

TABLEAU I (courbe I, points •).

T	$10^6 \chi_m$	
746,3	20,95	
666,6	23,53	$C_m = 1,503$
615,3	24,83	$\theta = 28^\circ\text{K}$
540,5	29,34	$\mu_w = 17,20$
510,2	31,24	
483,1	33,27	
434,8	37,73	
432,9	37,89	$C_m = 1,371$
392,2	42,78	$\theta = 71^\circ\text{K}$
375,9	45,00	$\mu_w = 16,43$
290,7	62,50	

expérimentaux relatifs à cette ampoule. Le coude se trouve à la température de $t = 245^\circ \text{C}$. La droite correspondant aux températures basses est caractérisée par une constante de Curie moléculaire égale à 1,371 et un point de Curie $\theta = 71^\circ \text{K}$. Elle correspond à un moment de 16,43 magnétons de Weiss. La droite qui correspond aux températures élevées est caractérisée par $C_m = 1,503$, $\theta = 28^\circ \text{K}$, et $\mu_W = 17,20$ (courbe I points $\bullet$).

Le phénomène observé est réversible. On peut passer brusquement de la température ordinaire à 450° ou inversement sans que les points expérimentaux s'écartent des deux droites précédemment caractérisées.

Ce résultat, obtenu sans traitement thermique spécial, nous a paru devoir être vérifié sur un autre échantillon. Une seconde ampoule (ampoule II) a été préparée avec un soin tout particulier. Le NiCl_2 provient d'une autre sublimation.

Le phénomène observé est moins simple que dans le cas de l'ampoule I. La courbe II (points $+$) représente les résultats obtenus. Elle peut se diviser nettement en deux régions. La première, entre la température ordinaire et $t = 250^\circ \text{C}$ environ, est rectiligne. Elle donne les valeurs $C_m = 1,368$ et $\theta = 71^\circ \text{K}$ et conduit à un moment de 16,40. Elle diffère peu de la droite correspondant au même intervalle de température pour l'ampoule I. Au-dessus de 250° les points s'écartent de la droite précédemment déterminée : une légère courbure s'observe jusqu'à la limite des températures atteintes. On peut remarquer que cette courbure, très faible, commence à se manifester à une température voisine de celle du coude pour l'échantillon I et qu'elle tend à rapprocher les points de la droite caractérisant l'état de l'ampoule I aux hautes températures.

On pourrait faire passer une droite moyenne entre les points correspondant à cette courbe en commettant pour chaque point une erreur de 0,002 à 0,003 environ. Cette droite correspondrait à un moment de 16,8 μ_W . Le tableau II rassemble les résultats relatifs à cette série de mesures. Aux hautes températures l'échantillon II donne donc des résultats qui s'écartent notablement des nombres observés pour l'ampoule I. Cet écart ne peut pas être attribué à des erreurs expérimentales.

Nous avons alors essayé de faire subir à l'ampoule II un traitement thermique analogue à celui qu'a fait subir Fehrenbach au chlorure de cobalt ⁽³⁾. L'ampoule II est chauffée à 450° puis trempée. Mais les points expérimentaux se placent encore sur la courbe II (points $+$). On peut cependant remarquer que les points voisins de $t_c = 250^\circ$ (température du coude pour l'ampoule I) sont légèrement en dessous de la courbe II et semblent se rapprocher de la courbe I (points $\circ$). Ceci nous a paru un indice en faveur de la non-stabilité de l'état de la substance dans cet échantillon, et nous avons essayé d'autres traitements thermiques afin de rechercher s'il n'était pas possible de faire passer la substance à un autre état magnétique.

TABLEAU II (courbe II, points $+$).

T	$10^6 \chi_m$
746,3	20,61
740,7	20,77
735,3	20,92
714,3	21,57
680,3	22,72
645,2	24,07
613,5	25,39
592,2	26,25
549,4	28,66
537,6	29,36
533,3	29,69
520,8	30,45
505,0	31,51
491,4	32,53
454,5	35,60
432,0	37,89
420,2	39,17
404,0	41,05
386,1	43,38
369,0	45,85
358,4	47,57
328,9	52,97
288,5	62,85

$C_m = 1,368$
 $\theta = 71^\circ \text{K}$
 $\mu_W = 16,40$

Nous avons par exemple essayé de faire des mesures par températures croissantes, la température montant très lentement au voisinage de $t_c = 250^\circ$, ou de chauffer rapidement l'ampoule à 450° et de faire des mesures de températures décroissantes, puis de chauffer l'ampoule pendant 5 à 6 h au-dessus de t_c . Mais toutes les mesures étaient concordantes avec les résultats trouvés précédemment. L'état ainsi étudié semblait donc stable vis-à-vis des variations rapides de température.

Nous avons alors essayé de chauffer l'échantillon II pendant 20 h au voisinage de 450° . Au bout de ce temps il nous a été possible de trouver un point intermédiaire entre les courbes I et II (point A). Une heure après, une nouvelle mesure faite à la même température, donnait un point qui se plaçait sur la courbe correspondant à l'ampoule I à la température de l'expérience. Puis des mesures faites à températures décroissantes donnent des résultats qui ne s'accordent plus avec l'état précédemment décrit correspondant à la courbe II (points $+$). Le phénomène des droites coudees devient net. La température du coude est 254°C . Les mesures sont très concordantes avec les résultats trouvés pour l'ampoule I. Les deux droites sont caractérisées par $C_m = 1,503$, $\theta = 28^\circ \text{K}$, $\mu_W = 17,20$ pour les températures élevées et $C_m = 1,372$, $\theta = 72^\circ \text{K}$, $\mu_W = 16,43$ pour les températures basses. Le tableau III rassemble les résultats trouvés pour cet état. La courbe III (points $\circ$) lui correspond. Le nouvel état se présente comme stable et réversible avec les variations de température. Des variations de température rapides ou lentes, des mesures faites par températures croissantes ou décroissantes, ou un échauffement de 10 h

au voisinage de la température du coude n'ont pas d'influence sur les résultats. Les points se placent tous sur la courbe III et il nous a été impossible de retourner à l'état correspondant à la courbe II. Cette stabilité doit être rapprochée de la réversibilité observée pour l'ampoule I qui s'est trouvée dès le début dans cet état.

TABLEAU III (courbe III, points O).

T	$10^6 \chi_m$	
743,5	21,02	
735,3	21,23	
714,3	21,88	$C_m = 1,503$
671,1	23,35	$\theta = 28^\circ\text{K}$
621,1	25,35	$\mu_W = 17,20$
617,3	25,51	
573,1	27,59	
558,6	28,33	
506,3	31,55	
460,8	33,55	
439,6	37,33	$C_m = 1,372$
403,2	41,37	$\theta = 72^\circ\text{K}$
380,9	44,38	$\mu_W = 16,43$
292,0	62,27	

Les mesures précédentes permettent de supposer que le NiCl_2 sublimé existe à haute température sous deux états au moins dont la stabilité ne serait pas la même. L'état stable correspondrait aux courbes I et III, la courbe II correspondrait à l'état instable.

Ces résultats sont très concordants. Il apparaît que pour deux échantillons de préparation différente le même phénomène est observé. La différence entre les deux moments mesurés est de $0,77 \mu_W$ alors que dans le cas du CoCl_2 elle est de 1 magnéton ⁽²⁾.

Remarque : La variation brusque du moment de l'atome de Nickel vers 250°C n'est pas un fait absolument nouveau. Signalons à ce sujet que Cabrera ⁽⁸⁾ a constaté, en étudiant le sulfate de Nickel anhydre, une variation brusque du moment de ce composé vers 280°C avec augmentation de deux magnétons de Weiss pour les hautes températures. On peut remarquer l'accord qualitatif entre nos résultats et les siens : augmentation du moment avec la température et voisinage relatif des températures de variation brusque.

Discussion des résultats antérieurs. — On ne rencontre qu'exceptionnellement dans la bibliographie des nombres qui se rapprochent de la valeur de $17 \mu_W$ pour l'ion Nickel. Les valeurs voisines de $16 \mu_W$ sont par contre bien plus fréquentes.

Il convient cependant de bien faire ressortir que les nombres trouvés par les autres auteurs ne sauraient être comparés sans restrictions à nos résultats : nous avons opéré sur du NiCl_2 anhydre et sublimé alors que par ailleurs toutes les expériences ont porté sur du

NiCl_2 simplement déshydraté ou sur des solutions. Très souvent le produit de départ n'a été ni purifié ni recristallisé. Certains auteurs se sont même contentés de déshydrater le NiCl_2 à l'air libre, ce qui entraîne la formation d'un oxychlorure. Les divergences entre les résultats relatifs à un même sel peuvent trouver leur explication dans cette mauvaise définition de la substance. Cependant il existe parfois des différences bien supérieures aux erreurs d'expérience pour des produits bien définis. Elles ont été attribuées à l'existence possible de plusieurs états magnétiques dans un même ion ⁽¹⁾ ⁽⁹⁾.

Les nombres trouvés pour le NiCl_2 sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

RÉFÉR.	AUTEURS	μ_W	OBJET DES EXPÉRIENCES	REMARQUES
13..	Ishiwara.	16	NiCl_2 anhydre	
14..	Honda et Ishiwara.			
15..	Théodoridès	16,03	—	droite coudee
16..	Cabrera et Duperier.	17	—	
5..	A. Serres.	15 ⁽¹⁾	mes. relat.	
9..	Klemm et Schuth.	16,1	—	
17..	Datta.	15,7	—	
5..	A. Serres.	15,53 ⁽¹⁾	$\text{NiCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$	Solution unique, deux trait. therm. différents.
10..	Foex et Kessler.	16 17	solutions de NiCl_2	
11..	Fahlenbrach	15,5 - 19,5	—	conc. div.
12..	Cabrera et del Corro.	14,5 16,23	—	traitem. thermique.

⁽¹⁾ Les points expérimentaux se placent sur une courbe de Cabrera. Le moment a été calculé après rectification par déduction d'un paramagnétisme constant.

Le plus petit de ces nombres, 14,5, est voisin du moment théorique de l'ion Ni^{II} (14,1) dans la théorie de Bose; le plus élevé, 19,5, dépasse le premier de 1 magnéton de Bohr. Ces valeurs extrêmes sont celles que l'on peut déduire d'un travail de Jackson ⁽¹⁸⁾ sur le sulfate de Nickel à $7 \text{H}_2\text{O}$. Les points expérimentaux relatifs à un même échantillon se placent sur deux portions de droite qui donnent 19,5 μ_W aux très basses températures et 14,5 aux températures moyennes. Ce résultat de Jackson n'a pas été retrouvé dans la suite et a été contesté ⁽²⁰⁾.

Certains des écarts entre les nombres du tableau précédent peuvent être attribués à des différences dans l'état chimique des produits étudiés. Il n'en est pas de même pour tous, certaines mesures donnant plusieurs moments ayant été faites sur le même échantillon (Foex et Kessler, Fahlenbrach, Cabrera et del Corro).

L'ensemble de ces résultats montre que l'ion Ni est susceptible de prendre plusieurs états magnétiques et qu'il peut passer avec une grande facilité de l'un à l'autre.

Conclusions. — L'aimantation de NiCl_2 recristallisé, déshydraté dans un courant d'HCl et sublimé, a été mesurée entre 15°C et 450°C. Suivant le traitement thermique préalable on obtient pour l'inverse du coefficient d'aimantation en fonction de la température deux droites se raccordant par un coude situé vers 250°C, ou bien la droite des températures inférieures se continue par une courbe au-dessus de 250°C.

Dans le premier cas l'ion Ni^{2+} a, dans le domaine d'existence de chacune des deux droites, un moment bien défini de 16,4 ou de 17,2 magnétons. Dans le deuxième cas on trouve aussi aux températures inférieures à 250° la droite qui donne 16,4 magnétons. Mais au-dessus de cette température la droite se continue par une courbe. La région curviligne est métastable et

les points observés tendent à se rapprocher de la droite obtenue dans le premier cas. Ceci suggère d'attribuer le caractère curviligne à l'existence de plusieurs moments, à des titres fonction de la température. La région curviligne se trouvant tout entière située entre la droite des hautes températures et le prolongement au-dessus de 250° de celle des basses températures, rien ne s'oppose à ce que les moments dont le titre varie soient ceux qui ont été déterminés par la droite coudée.

Le présent travail a été fait à l'Institut de Magnétisme récemment créé à l'Université de Strasbourg.

Je remercie très vivement son Directeur, M. Pierre Weiss, d'avoir bien voulu m'accueillir dans son Institut et de s'être toujours intéressé à ce travail.

Il m'est aussi particulièrement agréable de remercier M. G. Foëx, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, pour sa collaboration et l'intérêt qu'il m'a, en toutes circonstances, toujours témoigné.

Manuscrit reçu le 12 mai 1938.

BIBLIOGRAPHIE

(¹) G. Foëx. *J. Physique*, 1931, VII, 2, p. 290 et 353; *Mémorial des Sciences physiques*, 1935, fasc. 27, p. 20, « Les lois expérimentales du paramagnétisme ».

(²) CABRERA. « Magnétisme atomique », *Ann. Inst. H. Poincaré*, 1931.

(³) FEHRENBACH. *J. Physique*, 1937, VII, 8, p. 11.

(⁴) G. Foëx et Ch. FEHRENBACH. *C. R.*, 1936, 203, p. 307.

(⁵) A. SERRES. *Ann. de Physique*, X, 1933, 20, p. 441.

(⁶) G. Foëx et R. FORRER. *J. Physique*, 1926, VI, 7, p. 180.

(⁷) P. WEISS. *J. Physique*, 1930, VII, 1, p. 1.

(⁸) CABRERA. *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 1931, 29, p. 5.

(⁹) W. KLEMM et W. SCHUTH. *Z. Anorg. Chemie*, 1933, 210, p. 33.

(¹⁰) G. Foëx et B. KESSLER. *C. R.*, 1931, 192, p. 1638.

(¹¹) H. FAHLENBRACH, *Ann. der Physik*, 1932, V, 13, p. 265 et *Ann. der Physik*, 1932, V, 14, p. 521.

(¹²) CABRERA et DEL CORRO. *Bol. Acad. Cienc. Fis. y Nat.*, Madrid, 1936, 2 p. 4.

(¹³) ISHIWARA. *Sc. Rep. Tohoku*, 1914, 3, p. 303, et 1936, 5, p. 1.

(¹⁴) HONDA et ISHIWARA. *Sc. Rep. Tohoku*, 1915, 4, p. 215.

(¹⁵) THÉODORIDÈS. *Thèse*, Zurich, 1920 et *J. Physique*, 1922, 3, p. 1.

(¹⁶) CABRERA et DUPÉRIER. *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 1931, 29, p. 1.

(¹⁷) S. DATTA. *Phil. Mag.*, 1934, VII, 17, p. 585 et 1160.

(¹⁸) L. JACKSON. *Trans. Roy. Soc.*, London, 1923, A, 224, p. 1.

(¹⁹) PASCAL. *C. R.*, 1914, 158, p. 1895 et *C. R.*, 1921, 73, p. 144.

(²⁰) GORTER, DE HASS et VAN DEN HANDEL. *Comm. Phys. Lab. Leiden*, 1931, n° 218 d et *Proc. Kon. Akad. Amsterdam*, 1931, 34, p. 1254.