

# SUR LA MAGNÉTO-CHIMIE DES CRISTAUX MIXTES

(Complément à deux publications antérieures.)

Par NICOLAS PERAKIS et LÉANDRE CAPATOS.

Laboratoire de Physique de l'Université de Salonique.

**Sommaire.** — A l'état de persulfate tétrapyridiné, les ions  $\text{Ag}^{\text{II}}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ont, en magnétons de Weiss, respectivement les moments 9,1 et 9,8.

Pour ces deux ions, le moment théorique est 8,6 (1,73 en magnétons de Bohr).

Lorsque ces deux ions paramagnétiques sont associés en proportions variables, soit entre eux, soit à l'ion diamagnétique  $\text{Cd}^{\text{II}}$ , leurs moments varient.

Dans les deux cas, ils varient à peu près de la même manière : dans le cristal mixte ( $\text{Ag}^{\text{II}} - \text{Cu}^{\text{II}}$ ), on peut, dans un large intervalle de concentration, substituer à l'un de ces deux ions paramagnétiques l'ion diamagnétique  $\text{Cd}^{\text{II}}$  sans que le moment de l'autre ion en soit sensiblement modifié.

Cette variation des moments des ions  $\text{Ag}^{\text{II}}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}$  par dilution ne dépasse pas un magnéton de Weiss, sauf peut-être aux très fortes dilutions, proches des dilutions extrêmes où le paramagnétisme de l'ion dissous devient invariable, du moins en apparence.

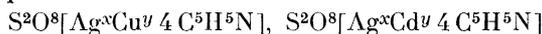
Cet état à paramagnétisme constant est mis en évidence dans les associations ( $\text{Ag}^{\text{II}} - \text{Cd}^{\text{II}}$ ) et ( $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Cd}^{\text{II}}$ ).

Dans un large intervalle de concentration, tout se passe comme si chacun des ions  $\text{Ag}^{\text{II}}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}$  avait deux moments, en chiffres ronds les moments 9 et 10, et passait de l'un à l'autre par dilution.

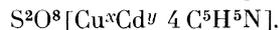
C'est aux fortes dilutions que l'ion  $\text{Ag}^{\text{II}}$  prend le moment 10, et aux très faibles dilutions que l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  prend le moment 9.

Ces deux états de dilution sont caractérisés par des points de Curie très faibles.

**1. Introduction.** — Ce travail est le complément de deux publications antérieures (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) qui contiennent les résultats d'une étude thermomagnétique des complexes :



et



Ces complexes sont des persulfates tétrapyridinés où les constituants métalliques Ag, Cu, Cd sont à l'état divalent.

Les ions  $\text{Ag}^{\text{II}}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}$  sont paramagnétiques et appartiennent, par la configuration électronique de leurs couches externes, au même type d'ion. L'ion  $\text{Cd}^{\text{II}}$  est diamagnétique.

Avec ces trois complexes on a, successivement dans le même édifice moléculaire, trois associations binaires d'ions : l'association ( $\text{Ag}^{\text{II}} - \text{Cu}^{\text{II}}$ ), qui comprend deux ions paramagnétiques du même type, et les associations ( $\text{Ag}^{\text{II}} - \text{Cd}^{\text{II}}$ ) et ( $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Cd}^{\text{II}}$ ), comprenant chacune l'un de ces deux ions paramagnétiques et un ion diamagnétique, le même dans les deux cas.

L'étude thermomagnétique des complexes ci-dessus se confond avec l'étude thermomagnétique des associations ( $\text{Ag}^{\text{II}} - \text{Cu}^{\text{II}}$ ), ( $\text{Ag}^{\text{II}} - \text{Cd}^{\text{II}}$ ) et ( $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Cd}^{\text{II}}$ ). Nous indiquerons souvent par ces expressions simplifiées les complexes qui leur correspondent.

Le premier des trois systèmes ( $\text{Ag}^{\text{II}} - \text{Cu}^{\text{II}}$ ), ( $\text{Ag}^{\text{II}} - \text{Cd}^{\text{II}}$ ), ( $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Cd}^{\text{II}}$ ) est étudié dans la plus ancienne (<sup>1</sup>) des deux publications plus haut citées, les deux derniers dans la plus récente (<sup>2</sup>).

Toutefois, l'étude du système ( $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Cd}^{\text{II}}$ ) présentait des lacunes, surtout dans l'intervalle de concentration ( $x = 0,5$ ,  $x = 0,2$ ), que nous avons comblées à l'aide d'hypothèses : nous avons admis l'existence d'un maximum dans la courbe des moments, correspondant au moment du cuivre trivalent, que nous avons situé entre  $x = 0,4$  et  $x = 0,5$ . Or, on le verra

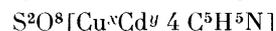
par la suite, si le maximum prévu a été confirmé par l'expérience, ce maximum ne correspond pas au cuivre trivalent.

Dans ce qui va suivre, nous exposerons les résultats de l'étude thermomagnétique complète du complexe  $\text{S}^2\text{O}^8[\text{Cu}^x\text{Cd}^y 4 \text{C}^5\text{H}^5\text{N}]$ . Nous rappellerons aussi, en les précisant, les principales conclusions tirées de l'étude du complexe  $\text{S}^2\text{O}^8[\text{Ag}^x\text{Cd}^y 4 \text{C}^5\text{H}^5\text{N}]$ . De ces deux complexes, nous remonterons au complexe  $\text{S}^2\text{O}^8[\text{Ag}^x\text{Cu}^y 4 \text{C}^5\text{H}^5\text{N}]$  qui en est la résultante.

La technique mise en œuvre dans l'étude du système ( $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Cd}^{\text{II}}$ ) — préparation des substances étudiées, mesures magnétiques, intervalle de température exploré, etc. — est celle décrite dans les deux publications déjà citées.

## Système $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Cd}^{\text{II}}$ .

2. — Le complexe étudié ici a pour formule :



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

Les résultats de cette étude sont consignés dans le tableau I.

Voici la signification des symboles de ce tableau :  $T$  = température en degrés absolus,  $\chi$  = coefficient d'aimantation de la substance,  $\chi_M$  = coefficient d'aimantation moléculaire de la substance,  $K$  = diamagnétisme dû au reste de la molécule (\*),  $\chi_A$  = coefficient d'aimantation rapporté à un atome de cuivre divalent,  $\Theta$  = point de Curie,  $C_1$  = constante de Curie atomique,  $p_W$  = moment en magnétons de Weiss,  $p_B$  = moment en magnétons de Bohr.

Ce tableau montre que, dans l'intervalle de concentration ( $x = 0,20$ ,  $x = 1$ ), le cuivre divalent, sous forme de complexe  $\text{S}^2\text{O}^8[\text{Cu}^x\text{Cd}^y 4 \text{C}^5\text{H}^5\text{N}]$ , suit, avec la précision que comportent ces mesures, la loi de Weiss.

Cette précision est faible dans l'intervalle ( $x = 0,26$ ,  $x = 0,20$ ), à cause de la faible variation de  $\chi$  avec la

(\*) Calculé selon les règles données dans les deux mémoires déjà cités.

(<sup>1</sup>) N. PERAKIS et L. CAPATOS. *J. Physique*, 1936, série VII, t. 7, p. 391.

(<sup>2</sup>) N. PERAKIS et L. CAPATOS. *J. Physique*, 1938, série VII, t. 9, p. 27.

température, due à la très grande dilution de l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . L'incertitude est encore plus grande dans l'intervalle ( $0,10 < x < 0,20$ ), dont l'étude ne peut être traduite par des résultats quantitatifs à peu près sûrs. Nous dirons seulement que, dans cet intervalle de concentration, l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  semble avoir un paramagnétisme variable, peut-être un paramagnétisme de Curie-Weiss.

Entre  $x < 0,10$  et  $x > 0$ , l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  a un paramagnétisme constant.

3. — La variation du moment de l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en fonction de la concentration est donnée par la courbe II de la figure 1.

Cette courbe montre que, lorsqu'on enrichit progressivement en cadmium le complexe  $\text{S}^2\text{O}^8[\text{Cu}^x\text{Cd}^y$

(9,8, 9,9) de la courbe des moments sont des moments caractéristiques de l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , la plus grande de ces deux valeurs étant la plus fréquente. Il semble bien que la courbe des moments du système  $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Cd}^{\text{II}}$  traduise, dans l'intervalle ( $x = 1, x > 0,20$ ), une double variation du moment de l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  entre ces deux moments caractéristiques.

La courbe des points de Curie (courbe I de la fig. 1) a même allure que la courbe des moments : au moment 9,1 correspond un point de Curie de l'ordre de  $-10^\circ$  et au moment (9,8, 9,9) un point de Curie voisin de  $-40$ . En diminuant de moment, l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  s'est rapproché du gaz magnétique parfait.

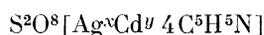
De même, le coefficient d'aimantation atomique suit, dans sa variation avec la concentration, le moment, ainsi qu'en témoigne la courbe III de la figure 1, qui traduit cette variation à la température  $294^\circ \text{K}$ .

En résumé, la dilution progressive de l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  dans l'ion  $\text{Cd}^{\text{II}}$  produit, dans un large intervalle de concentration, une variation continue du moment de l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  — qui prend successivement, pour  $x = 1$ ,  $x = 0,85$  et  $x = 0,45$ , les valeurs 9,8, 9,1 et 9,9 — suivie de variations parallèles de son coefficient d'aimantation et de son point de Curie.

4. — Dans une étude incomplète du système  $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Cd}^{\text{II}}$ , publiée récemment (2), nous avons prévu un maximum pour la courbe des moments, que nous avons situé dans le voisinage de  $x = 0,4$ , mais supposé plus élevé, de l'ordre de 14 magnétons. Ce moment eût été celui du cuivre trivalent. Nous venons de voir que ce maximum correspond à 10 magnétons, qui est le moment dominant du cuivre divalent.

### Système $\text{Ag}^{\text{II}} - \text{Cd}^{\text{II}}$ .

5. — Ce système est représenté par le complexe :



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

Nous avons publié récemment (2) les résultats détaillés d'une étude thermomagnétique de ce système.

De ces résultats, nous écarterons ceux relatifs à l'intervalle de concentration ( $0,15 \leq x < 0,21$ ). Dans cet intervalle, la précision des mesures est faible à cause de la faible variation de  $\chi$  avec la température, due à la grande dilution de l'ion  $\text{Ag}^{\text{II}}$ .

Les autres résultats, nous les résumerons très brièvement dans le tableau II (\*).

Ce tableau montre que, dans tout l'intervalle de concentration ( $x = 0,21, x = 1$ ), l'ion  $\text{Ag}^{\text{II}}$  suit la loi de Weiss et qu'il a un paramagnétisme constant entre  $x > 0$  et  $x \geq 0,04$ .

Il est possible que, dans l'intervalle ( $0,15 \leq x < 0,21$ ) ne figurant pas dans le tableau II, l'ion  $\text{Ag}^{\text{II}}$  ait aussi un paramagnétisme de Curie-Weiss. On ne saurait

(\*) Les symboles qui y figurent ont la même signification que dans le tableau I.

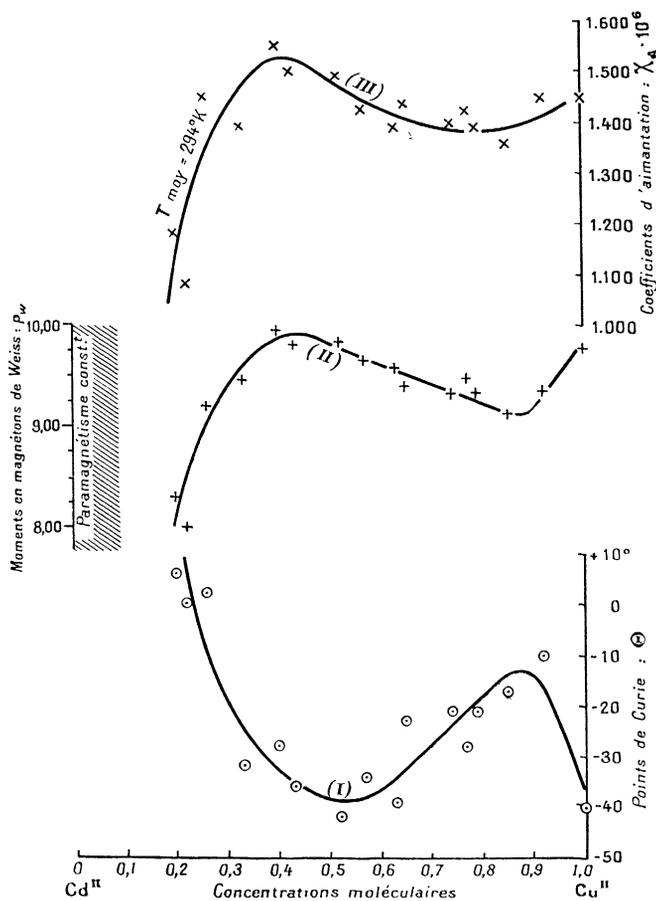


Fig. 1.

$4\text{C}^5\text{H}^5\text{N}$ ], le moment de l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , égal à 9,8 magnétons pour  $x = 1$ , diminue rapidement jusqu'à la valeur 9,1, qu'il atteint pour  $x$  voisin de 0,85, croit ensuite lentement et devient, dans le voisinage de  $x = 0,45$ , égal à 9,9 magnétons, pour décroître à nouveau, probablement jusqu'à vers  $x = 0,1$  où le paramagnétisme de l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  devient constant.

Le moment minimum (9,1) et le moment maximum

TABLEAU I.

S <sup>2</sup> O <sup>8</sup> [Cu <sup>x</sup> Cd <sup>y</sup> 4 C <sup>5</sup> H <sup>5</sup> N] DATE ET RÉSULTATS D'ANALYSES POIDS MOLÉCULAIRE : P. M.	T	$\chi_{10^6}$	$\chi_{11.10^6}$	$-K.10^6$	$\chi_{1.10^6}$	$\Theta$	$C_1$	$P_W$	$P_B$
$x = 0 \quad y = 1$ Octobre 1936 <sup>*</sup> :	294°K	- 0,450	- 279,3		- 15,0				
Cd pour 100 < calculé : 18,11 trouvé : 18,10	195	- 0,448	- 278,1	+ 264,3	- 13,8				
P. M. = 620,7.	295	- 0,449	- 278,7		- 14,4				
$x = 0,05 \quad y = 0,95$ Mars 1938 :	295	- 0,350	- 216,4		+ 1 243				
Cu pour 100 < calculé : 0,51 trouvé : 0,49	196	- 0,332	- 205,3	+ 278,5	+ 1 465				
Cd pour 100 < calculé : 17,22 trouvé : 17,10									
P. M. = 618,3.									
$x = 0,09 \quad y = 0,91$ Décembre 1936 :	292	- 0,218	- 134,3		+ 1 595				
Cu pour 100 < calculé : 0,93 trouvé : 0,92	273	- 0,218	- 134,3	+ 278,0	+ 1 595				
Cd pour 100 < calculé : 16,60 trouvé : 16,68	250	- 0,219	- 135,0		+ 1 589				
P. M. = 616,3.	80	- 0,203	- 125,1		+ 1 699				
$x = 0,20 \quad y = 0,80$ Janvier 1938 :	296	- 0,076	- 46,4		+ 1 179		0,342		
Cu pour 100 < calculé : 2,07 trouvé : 2,02	195	+ 0,143	+ 87,4	+ 276,4	+ 1 865	+ 6°	0,352	8,3	1,6 <sub>7</sub>
Cd pour 100 < calculé : 14,71 trouvé : 14,61	83	+ 0,952	+ 581,9		+ 4 401		0,339		
P. M. = 611,2.									
$x = 0,22 \quad y = 0,78$ Février 1938 :	295	- 0,065	- 39,6		+ 1 075		0,317		
Cu pour 100 < calculé : 2,29 trouvé : 2,27	273	- 0,033	- 20,1	+ 276,0	+ 1 164	0	0,318	7,9	1,6
Cd pour 100 < calculé : 14,03 trouvé : 13,94	250	+ 0,008	+ 4,9		+ 1 277		0,319		
P. M. = 610,0.	195	+ 0,128	+ 78,1		+ 1 610		0,315		
	83	+ 0,916	+ 559,1		+ 3 796		0,316		
$x = 0,26 \quad y = 0,74$ Mars 1938 :	294	0,168	102,1		1 452		0,424		
Cu pour 100 < calculé : 2,72 trouvé : 2,74	250	0,291	176,9	+ 275,4	1 740	+ 2	0,432	9,2	1,8 <sub>4</sub>
Cd pour 100 < calculé : 13,41 trouvé : 13,32	196	0,516	313,7		2 266		0,440		
P. M. = 608,0.	83	1,743	1 059,7		5 135		0,416		
$x = 0,33 \quad y = 0,67$ Février 1938 :	294	0,317	191,6		1 391		0,453		
Cu pour 100 < calculé : 3,47 trouvé : 3,53	273	0,370	223,6	+ 274,3	1 486	- 32	0,453	9,45	1,91
Cd pour 100 < calculé : 12,48 trouvé : 12,32	250	0,429	259,3		1 593		0,449		
P. M. = 604,4.	194	0,675	408,0		2 037		0,460		
	82	1,710	1 033,5		3 904		0,445		

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'ANALYSES POIDS MOLÉCULAIRE : P. M.	T	Z. 10 <sup>6</sup>	Z <sub>v</sub> . 10 <sup>6</sup>	— K. 10 <sup>6</sup>	Z <sub>1</sub> . 10 <sup>6</sup>	Θ	C <sub>1</sub>	P <sub>w</sub>	P <sub>B</sub>
$x = 0,40$ $y = 0,60$ Mars 1938 :	295°K	0,594	356,9		1 556		0,502		
Cu pour 100 <calculé : 4,28 trouvé : 4,28	273 250	0,663 0,770	398,4 462,7	+ 273,2	1 658 1 817	— 28°	0,499 0,505	9,94	2,01
Cd pour 100 <calculé : 11,21 trouvé : 11,07	196 85	1,058 2,500	635,7 1 502,3		2 244 4 384		0,502 0,495		
P. M. = 600,9.									
$x = 0,43$ $y = 0,57$ Janvier 1938 :	293	0,608	364,6		1 506		0,495		
Cu pour 100 <calculé : 4,55 trouvé : 4,58	273 250	0,676 0,773	405,4 463,6	+ 272,8	1 577 1 713	— 36	0,487 0,490	9,81	1,98
Cd pour 100 <calculé : 10,68 trouvé : 10,55	195 83	1,088 2,430	652,5 1 457,3		2 152 4 024		0,497 0,479		
P. M. = 599,7.									
$x = 0,52$ $y = 0,48$ Décembre 1936 :	291	0,851	506,6		1 496		0,498		
Cu pour 100 <calculé : 5,56 trouvé : 5,49	273 250	0,892 1,022	531,0 608,4	+ 271,5	1 543 1 692	— 42	0,486 0,494	9,84	1,99
Cd pour 100 <calculé : 9,06 trouvé : 9,01	195 84	1,394 2,869	829,8 1 707,9		2 118 3 807		0,502 0,480		
P. M. = 595,3.									
$x = 0,57$ $y = 0,43$ Janvier 1938 :	295	0,920	545,5		1 432		0,471		
Cu pour 100 <calculé : 6,11 trouvé : 6,09	273 250	1,017 1,168	603,0 692,5	+ 270,7	1 533 1 690	— 34	0,470 0,479	9,65	1,95
Cd pour 100 <calculé : 8,15 trouvé : 8,02	196 82	1,522 3,381	902,4 2 004,6		2 058 3 992		0,473 0,463		
P. M. = 592,9.									
$x = 0,63$ $y = 0,37$ Janvier 1938 :	295	1,033	609,7		1 396		0,465		
Cu pour 100 <calculé : 6,79 trouvé : 6,80	273 250	1,122 1,256	662,0 741,0	+ 269,9	1 479 1 605	— 39	0,462 0,463	9,57	1,93
Cd pour 100 <calculé : 7,04 trouvé : 7,10	195 81	1,639 3,669	967,0 2 164,7		1 963 3 864		0,459 0,467		
P. M. = 590,0.									
$x = 0,65$ $y = 0,35$ Décembre 1936 :	292	1,133	667,3		1 441		0,455		
Cu pour 100 <calculé : 7,01 trouvé : 6,96	273 250	1,180 1,349	695,0 794,6	+ 269,5	1 484 1 637	— 23	0,439 0,446	9,40	1,90
Cd pour 100 <calculé : 6,68 trouvé : —	195	1,827	1 076,1		2 070		0,451		
P. M. = 589,0.									
$x = 0,74$ $y = 0,26$ Décembre 1936 :	293	1,310	765,8		1 397		0,439		
Cu pour 100 <calculé : 8,04 trouvé : 7,96	273 250	1,430 1,605	836,0 938,3	+ 268,2	1 492 1 630	— 21	0,441 0,441	9,33	1,88
Cd pour 100 <calculé : 4,99 trouvé : 4,92	195 84	2,108 4,882	1 232,3 2 854,0		2 028 4 219		0,438 0,443		
P. M. = 584,6.									

S <sup>2</sup> O <sup>8</sup> [Cu <sup>+</sup> Cd <sup>+</sup> 4 C <sup>5</sup> H <sup>5</sup> N] DATE ET RÉSULTATS D'ANALYSES POIDS MOLÉCULAIRE : P. M.	T	Z. 10 <sup>6</sup>	Z <sub>v</sub> . 10 <sup>6</sup>	— K. 10 <sup>6</sup>	Z <sub>1</sub> . 10 <sup>6</sup>	θ	C <sub>1</sub>	P <sub>W</sub>	P <sub>B</sub>
$x = 0,77$ $y = 0,23$ Décembre 1936 :	293°K	1,411	823,2		1 426		0,458		
Cu pour 100 $\left\{ \begin{array}{l} \text{calculé : 8,33} \\ \text{trouvé : 8,34} \end{array} \right.$	291	1,429	833,7		1 440		0,459		
Cd pour 100 $\left\{ \begin{array}{l} \text{calculé : 4,53} \\ \text{trouvé : 4,10} \end{array} \right.$	273	1,505	878,0	+ 267,8	1 498	— 28°	0,451	9,49	1,92
P. M. = 583,4.	250	1,673	976,0		1 626		0,451		
	194	2,261	1 319,1		2 074		0,461		
$x = 0,79$ $y = 0,21$ Décembre 1936 :	293	1,424	828,9		1 388		0,436		
Cu pour 100 $\left\{ \begin{array}{l} \text{calculé : 8,63} \\ \text{trouvé : 8,44} \end{array} \right.$	292	1,453	845,8		1 409		0,441		
Cd pour 100 $\left\{ \begin{array}{l} \text{calculé : 4,05} \\ \text{trouvé : 3,97} \end{array} \right.$	273	1,560	908,1	+ 267,5	1 488	— 21	0,437	9,32	1,88
P. M. = 582,1.	250	1,766	1 028,0		1 640		0,443		
	195	2,283	1 328,9		2 021		0,436		
$x = 0,85$ $y = 0,15$ Décembre 1936 :	293	1,538	890,8		1 362		0,422		
Cu pour 100 $\left\{ \begin{array}{l} \text{calculé : 9,33} \\ \text{trouvé : 9,31} \end{array} \right.$	293	1,545	894,9		1 366		0,423		
Cd pour 100 $\left\{ \begin{array}{l} \text{calculé : 2,91} \\ \text{trouvé : —} \end{array} \right.$	273	1,688	977,7	+ 266,6	1 464	— 17	0,425	9,13	1,84
P. M. = 579,2.	250	1,873	1 084,8		1 590		0,424		
	195	2,455	1 421,9		1 987		0,421		
$x = 0,92$ $y = 0,08$ Février 1938 :	296	1,859	1 070,4		1 452		0,444		
Cu pour 100 $\left\{ \begin{array}{l} \text{calculé : 10,16} \\ \text{trouvé : 10,18} \end{array} \right.$	273	2,016	1 160,8		1 550		0,439		
Cd pour 100 $\left\{ \begin{array}{l} \text{calculé : 1,36} \\ \text{trouvé : 1,27} \end{array} \right.$	196	2,966	1 707,8	+ 265,5	2 145	— 10	0,442	9,35	1,89
P. M. = 575,8.	85	7,066	4 068,6		4 711		0,447		
$x = 1$ $y = 0$ Février 1936 :	293	2,077	1 187,8		1 452		0,483		
Cu pour 100 $\left\{ \begin{array}{l} \text{calculé : 11,12} \\ \text{trouvé : 10,92} \end{array} \right.$	273	2,231	1 275,9		1 540		0,482		
P. M. = 571,9.	250	2,485	1 421,2	+ 264,3	1 685	— 40	0,488	9,78	1,97
	194	3,221	1 842,1		2 106		0,493		
	84	6,233	3 564,6		3 829		0,475		

pendant l'affirmer, les courbes que nous avons assimilées à des droites étant trop courtes et insuffisamment jalonnées de points, et les extrapolations considérables. C'est sous ces réserves qu'elles ont figuré dans la publication plus haut citée.

6. — Les variations respectives du point de Curie, du moment et du coefficient d'aimantation de l'ion Ag<sup>II</sup> en fonction de la concentration sont représentées par les courbes I, II et III de la figure 2.

La courbe III correspond à la température 293° K.

La courbe des moments montre qu'à mesure que le complexe S<sup>2</sup>O<sup>8</sup>[Ag<sup>+</sup>Cd<sup>+</sup> 4 C<sup>5</sup>H<sup>5</sup>N] s'enrichit en cadmium, le moment de l'ion Ag<sup>II</sup> croît : égal à 9,1 magnéttons pour  $x = 1$ , il est voisin de 10 pour  $x = 0,2$ .

Cette courbe rappelle la courbe correspondante de l'ion Cu<sup>II</sup> à ceci près qu'elle ne présente pas de

minimum. Or, le moment minimum 9,1 trouvé pour Cu<sup>II</sup> est le moment même de l'ion Ag<sup>II</sup> à l'état libre ( $x = 1$ ).

Le moment de l'ion Ag<sup>II</sup>, croissant d'une manière continue à mesure que le complexe s'enrichit en cadmium divalent, pourrait, comme celui de l'ion Cu<sup>II</sup>, passer par un maximum avant que le paramagnétisme de l'ion Ag<sup>II</sup> devienne constant, vers  $x \geq 0,04$ .

Ce maximum serait difficile à déterminer avec précision pour les raisons invoquées plus haut. Dans la publication déjà citée (2), nous l'avions supposé de l'ordre de 14 magnéttons, moment correspondant à l'argent trivalent. A la suite de l'étude plus complète du système, Cu<sup>II</sup> — Cd<sup>II</sup>, il faudrait plutôt admettre que l'ion Ag<sup>II</sup>, associé à l'ion Cd<sup>II</sup>, ne changerait pas de valence, mais seulement de moment, du moins entre  $x = 1$  et  $x = 0,2$ .

Comme on le verra plus loin, cette interprétation



abaissement ou élévation de moment, suivant que le moment initial serait le moment 10 ou le moment 9.

A l'état de persulfate tétrapyridiné, l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ayant le moment le plus élevé (9,8) et l'ion  $\text{Ag}^{\text{II}}$  le plus petit (9,1), on comprendrait que ces deux ions, associés en proportions variables à l'ion  $\text{Cd}^{\text{II}}$ , pussent tendre, le premier vers le moment le plus petit (et revenir éventuellement au plus grand), le second vers le moment le plus grand.

En l'absence de toute réaction chimique, les ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  et  $\text{Ag}^{\text{II}}$  dissous dans le cadmium, n'eussent pas changé de moment — sauf peut-être aux très fortes concentrations en ions  $\text{Cd}^{\text{II}}$ , où le paramagnétisme des ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  et  $\text{Ag}^{\text{II}}$  tend à devenir constant — si ces ions n'avaient chacun qu'un seul moment fixe. Associés l'un à l'autre, en l'absence de toute réaction chimique, leurs moments se fussent composés additivement.

La relation (moment-concentration) du système  $\text{Ag}^{\text{II}} - \text{Cu}^{\text{II}}$ , représentée par la courbe II de la figure 3, n'est pas linéaire. Elle devient cependant pratiquement additive, dès que l'on regarde les moments des ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  et  $\text{Ag}^{\text{II}}$ , non comme fixes, mais comme variables. En effet, la courbe des moments que l'on construirait, pour le système  $\text{Ag}^{\text{II}} - \text{Cu}^{\text{II}}$  (courbe II', jalonnée de points pleins, fig. 3) à l'aide de la règle des mélanges à partir des courbes correspondantes des systèmes  $\text{Ag}^{\text{II}} - \text{Cd}^{\text{II}}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Cd}^{\text{II}}$ , se confond, dans un large intervalle de concentration, avec la courbe obtenue directement de l'étude du système  $\text{Ag}^{\text{II}} - \text{Cu}^{\text{II}}$  (courbe II, fig. 3).

Associés l'un à l'autre, les ions paramagnétiques  $\text{Ag}^{\text{II}}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}$  conservent en général le moment que chacun d'eux a, dans le même état de dilution, vis-à-vis de l'ion diamagnétique  $\text{Cd}^{\text{II}}$ .

L'additivité est très limitée dans les points de Curie et les coefficients d'aimantation : courbes I et I', III et III'.

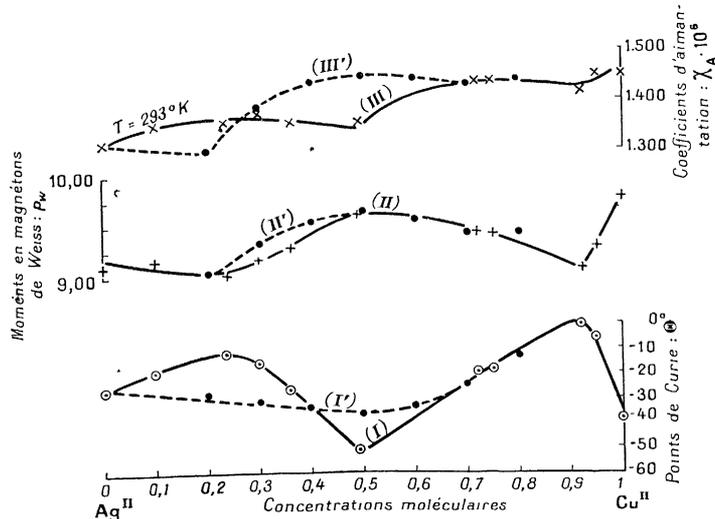


Fig. 3.

III' de la figure 3. On sait que ces deux quantités changent facilement, souvent sans raison apparente et sans qu'il en résulte un changement de moment. Ici, elles évoluent de manière à assurer la conservation des moments.

On peut admettre, avec Barbieri, que dans les

complexes étudiés, l'association ( $\text{Ag}^{\text{II}} - \text{Cu}^{\text{II}}$ ) est un mélange isomorphe.

**8. Conclusions.** — Les conclusions formulées ici se rapportent à l'ensemble des publications que nous avons faites sur la magnéto-chimie des ions  $\text{Ag}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  et  $\text{Cd}^{\text{II}}$  et des associations ( $\text{Ag}^{\text{II}} - \text{Cd}^{\text{II}}$ ), ( $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Cd}^{\text{II}}$ ) et ( $\text{Ag}^{\text{II}} - \text{Cu}^{\text{II}}$ ).

Ions simples et associations étaient tous à l'état de persulfate tétrapyridiné :



L'ion  $\text{Ag}^{\text{II}}$  a été étudié aussi à l'état de quinoléate<sup>(1)</sup>:  $\text{Ag}^{\text{II}} (\text{C}^7\text{H}^8\text{NO}^4)^2\text{H}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ .

a) A l'état de quinoléate ou de persulfate tétrapyridiné, l'argent divalent a un moment de 9,1 magnétons et un point de Curie de  $-26^\circ$ .

b) Le cuivre divalent a, avec un point de Curie de  $-40^\circ$ , un moment de 9,8 magnétons.

Ce moment s'accorde bien avec la valeur moyenne des moments trouvés par Birch et Honda-Ishiwara<sup>(1)</sup> avec le chlorure et le sulfate de cuivre hydratés et anhydres.

c) Le cadmium divalent est diamagnétique :  $\chi_{\text{Cd}^{\text{II}}} = -15.0.10^{-6}$ .

Ce résultat confirme celui de Hollens et Spencer<sup>(1)</sup>, obtenu avec l'oxyquinoléate de cadmium.

d) Les ions  $\text{Ag}^{\text{II}}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}$  se comportent vis-à-vis de l'ion  $\text{Cd}^{\text{II}}$  de manière analogue, sauf aux très faibles dilutions :

Le moment de l'ion  $\text{Ag}^{\text{II}}$  croît de 9,1 à 10 magnétons environ, lorsque la concentration en ions  $\text{Cd}^{\text{II}}$  passe de 0 à 0,8 mol.

Le moment de l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  croît aussi de 9,1 à 9,9 magnétons, mais à partir d'une concentration en ions  $\text{Cd}^{\text{II}}$  voisine de 0,1 mol.

Entre la concentration zéro et cette dernière, aux très faibles dilutions, le moment de l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  est tombé de 9,8 à 9,1 magnétons.

Les points de Curie et les coefficients d'aimantation varient en général dans le même sens que les moments. Fortement étendus de cadmium, les ions  $\text{Ag}^{\text{II}}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ont un paramagnétisme constant très grand.

e) Associés l'un à l'autre en toutes proportions, les ions  $\text{Ag}^{\text{II}}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}$  conservent en général le moment que chacun d'eux a, dans le même état de dilution, vis-à-vis de l'ion  $\text{Cd}^{\text{II}}$ .

Cette additivité est très limitée dans les points de Curie et les coefficients d'aimantation.

f) Les moments 9,8 et 9,1, respectivement moments des ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  et  $\text{Ag}^{\text{II}}$  à l'état libre, varient lorsque ces ions sont associés en proportions variables, soit entre eux, soit à l'ion diamagnétique  $\text{Cd}^{\text{II}}$ .

Tout se passe alors comme si chacun de ces deux ions avait deux moments, en chiffres ronds les moments 9 et 10, et passait de l'un à l'autre par dilution.

C'est aux fortes dilutions que l'ion  $\text{Ag}^{\text{II}}$  prend le moment 10 et aux très faibles dilutions que l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  prend le moment 9.

Ces deux états de dilution sont caractérisés par des points de Curie très faibles.