



**HAL**  
open science

## Déviations à la loi de Curie-Weiss dans les composés cuivriques

N. Perakis, A. Serres, T. Karantassis

► **To cite this version:**

N. Perakis, A. Serres, T. Karantassis. Déviations à la loi de Curie-Weiss dans les composés cuivriques. Journal de Physique et le Radium, 1956, 17 (2), pp.134-139. 10.1051/jphysrad:01956001702013400 . jpa-00235323

**HAL Id: jpa-00235323**

**<https://hal.science/jpa-00235323>**

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.

## DÉVIATIONS A LA LOI DE CURIE-WEISS DANS LES COMPOSÉS CUIVRIQUES

Par N. PERAKIS et M<sup>lle</sup> A. SERRES,

Laboratoire Pierre-Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.

T. KARANTASSIS,

Laboratoire de Chimie minérale, Université d'Athènes.

**Sommaire.** — Le comportement thermomagnétique des composés  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{Cu}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , tous de structure monoclinique, est essentiellement le même : la susceptibilité passe par un maximum avant de s'exprimer (au-dessus de  $1\ 000^\circ\text{K}$  dans  $\text{CuO}$ ) par une loi de Curie-Weiss de constante 0,45. Cette valeur se confond avec la constante de Curie  $C_A = 0,451$  de  $\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , caractérisée par le nombre de magnétons 1,90. Ce nombre représente la plus grande densité en porteurs de moment, libres de liaisons de Néel, pour tous ces sels pris dans le même état de dilution magnétique, exprimé par la relation de Curie  $\chi_A = C_A \theta^{-1}$  ( $\theta = T - \Theta$ ). Les déviations qui s'y manifestent au-dessous de la température  $\Theta_A = T_A - \Theta$  dériveraient du même paramagnétisme normal, que caractérise la relation  $p = g[S(S+1)]^{1/2}$ ,  $g = 2,19$ ,  $S = 1/2$ , par adjonction d'une interaction de même nature (intégrale d'échange négative).

**1. Introduction.** — La plupart des composés de l'ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $3d^9$ ,  $^2D$ , de comportement thermomagnétique connu possèdent un paramagnétisme de Curie-Weiss de constante 0,45 en moyenne. Relativement restreint le plus souvent, l'intervalle de température exploré s'étend rarement au-dessus de  $600$  et au-dessous de  $80^\circ\text{K}$ . Plutôt faible en général, les points de Curie observés deviennent négligeables dans les sels magnétiquement dilués, tel que l'amidosulfonate  $[\text{NH}_2\text{SO}_3]_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , d'équation d'état  $\chi_A T = 0,451 \pm 0,002$ , déterminée [1] entre  $86$  et  $290^\circ\text{K}$ . La droite A la représente dans le plan  $(1/\chi_A, T)$  de la figure 1, où  $\chi_A$  est la susceptibilité moléculaire corrigée du diamagnétisme du reste de la molécule. La constante de Curie  $C_A = 0,451$ , correspondant au moment  $1,90 \mu_B$ , est caractérisée par la relation  $p = g[S(S+1)]^{1/2}$  (1), la différence entre les nombres de magnétons 1,90 et 1,73 ( $g = 2$ ,  $S = 1/2$ ) indiquant un blocage incomplet de l'orbite, d'accord avec les estimations du facteur spectroscopique  $g$  : la valeur moyenne (de poudre)  $g = 2,19$  calculée au moyen de la relation (1) où  $S = 1/2$  et  $p = 1,90$ , diffère peu de la valeur 2,17 déduite d'observations de résonance paramagnétique effectuées, entre  $290$  et  $12^\circ\text{K}$ , sur le cobalticyanure  $[\text{Co}(\text{CN})_6]_4\text{Cu}_6$  à l'état de poudre [2], pour lequel  $\Theta = -1,5$  entre  $289$  et  $3^\circ\text{K}$ .

Paramagnétisme de Curie-Weiss de constante 0,45 en moyenne, voilà essentiellement caractérisé le comportement thermomagnétique habituel des sels cuivriques solides, aux basses et moyennes températures tout au moins. A ces températures-là, les composés

$\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dont l'étude fait l'objet de cet exposé, se comportent anormalement : leur paramagnétisme passe

par un maximum avant de s'exprimer par une relation de Curie-Weiss, qui dans le cas de  $\text{CuO}$  apparaît au-dessus de  $1\ 000^\circ\text{K}$ . Toutefois, ce comportement de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  paraîtra moins anormal, sinon moins inhabituel, quand on aura dit que des écarts à la loi de Curie ont été observés [3] à très basse température dans des sels aussi magnétiquement dilués que



Les composés cuivriques considérés ici cristallisent tous dans le système monoclinique. D'une façon générale, il s'agit d'une structure en chaînes de groupements plans  $\text{Cu-4M}$ , M étant successivement Br, Cl et O. La distance  $\text{Cu-M}$  est de  $2,3 \text{ \AA}$  dans  $\text{CuBr}_2$  et  $\text{CuCl}_2$ , de  $2,0 \text{ \AA}$  dans  $\text{CuO}$  et  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Le tableau I contient les

TABLEAU I.

SUBSTANCE	DIMENSIONS DE LA CELLULE-UNITÉ :			
	a	b	c	$\beta$
$\text{CuBr}_2$	7,18 Å	3,46 Å	7,14 Å	121°15'
$\text{CuCl}_2$	6,85	3,30	6,70	121°
$\text{CuO}$	4,65	3,41	5,11	99°29'
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	13,15	8,52	13,90	117°0'

dimensions de la cellule élémentaire de chacun de ces composés, dont la structure particulière sera évoquée par la suite dans la mesure où elle peut s'intégrer utilement dans le texte.

**2. Détails techniques.** — Les composés  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuBr}_2$  et  $\text{CuO}$  ont été étudiés par nous, de la température de l'azote liquide à  $289$ ,  $645$  et  $1\ 185^\circ\text{K}$  respectivement. Entre les points fixes  $-192$ ,  $-79$  et  $-24^\circ\text{C}$ , toute une gamme de températures a été réalisée, par ordre croissant et avec la précision du degré, au moyen

d'un bain d'alcool refroidi dans l'azote liquide. Nous reviendrons ultérieurement sur ce procédé d'obtention de basses températures, déjà utilisé à plusieurs reprises et notamment dans l'étude cryomagnétique des cobalticyanures de nickel et de cuivre [2].

Les substances étaient scellées sous vide dans des ampoules de quartz dont on avait fait l'étude thermomagnétique. Les susceptibilités étaient mesurées au moyen du pendule de translation, les températures à l'aide de couples étalonnés magnétiquement. Des champs de 6 100, 5 600 et 3 700 oersteds ont été utilisés.

**3. Chlorure cuivrique :  $\text{CuCl}_2$ .** — Abordée par Honda et Ishiwaru [4] l'étude magnétique de  $\text{CuCl}_2$  a été reprise par de Haas et Gorter [5] d'une part, Klemm et Schüth [6] d'autre part. Les mesures de ces derniers auteurs, étendues jusqu'à 395°C, complètent l'étude cryomagnétique plus détaillée des premiers, ainsi que le montre la courbe B de la figure 1. Pour le diamagnétisme de l'ion  $\text{Cl}^-$  on a admis la valeur [7] — 23,4.10<sup>-6</sup>.

De 246 à 668°K — probablement jusqu'à sa température de décomposition, 750°K selon Honda et Ishiwaru — le chlorure cuivrique suit la loi de Weiss  $\chi_A (T + 57) = 0,456 \pm 0,007$ . Au-dessous de  $T_a = 246^\circ\text{K}$  sa susceptibilité croît d'abord, mais moins vite que ne le veut cette loi, jusqu'à  $T_c = 69,2^\circ\text{K}$  où elle est maximum :  $\chi_{Am} = 2 415.10^{-6}$ ; elle décroît ensuite et devient probablement constante ( $\chi_A \simeq 1 800.10^{-6}$ ) vers 14°K, ainsi qu'on peut le voir sur le graphique 4.

Les résultats de Gorter et de Haas ont été confirmés par Starr, Bitter et Kaufmann [8], qui n'ont observé aucune dépendance de la susceptibilité avec le champ. Nous n'en avons pas observé non plus dans les composés que nous avons étudiés, tout au moins dans l'amidosulfonate, l'acétate et l'oxyde cuivriques qui étaient magnétiquement purs.

Dans le sel hydraté  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , étudié à l'état de cristal unique [8], la susceptibilité est maximum pour  $T_c = 4,33^\circ\text{K}$ , température caractérisée par une anomalie de la chaleur spécifique [10], le paramagnétisme de Weiss  $\chi_A (T + 5) = 0,45$  se manifestant au-dessus de 14°K.  $\chi_A$  est constant au-dessous de 3,5°K avec la valeur 28 440.10<sup>-6</sup>, que ne devrait pas dépasser sensiblement la susceptibilité maximum.

**4. Bromure cuivrique :  $\text{CuBr}_2$ .** — Nous avons dû préciser le comportement thermomagnétique de ce composé, étudié antérieurement par Honda et Ishiwaru [4] et Klemm et Schuth [6].

Gris foncé virant légèrement au vert, les microcristaux de bromure cuivrique utilisés ont été préparés et analysés par nous. Le contenu de cuivre de l'échantillon était 28,76 pour 100, le contenu

théorique étant 28,45 pour 100. On a observé une légère sensibilité au champ. Traduits par la courbe C de la figure 1, les résultats de nos mesures sont consignés dans le tableau II, où  $\chi$  est la suscepti-

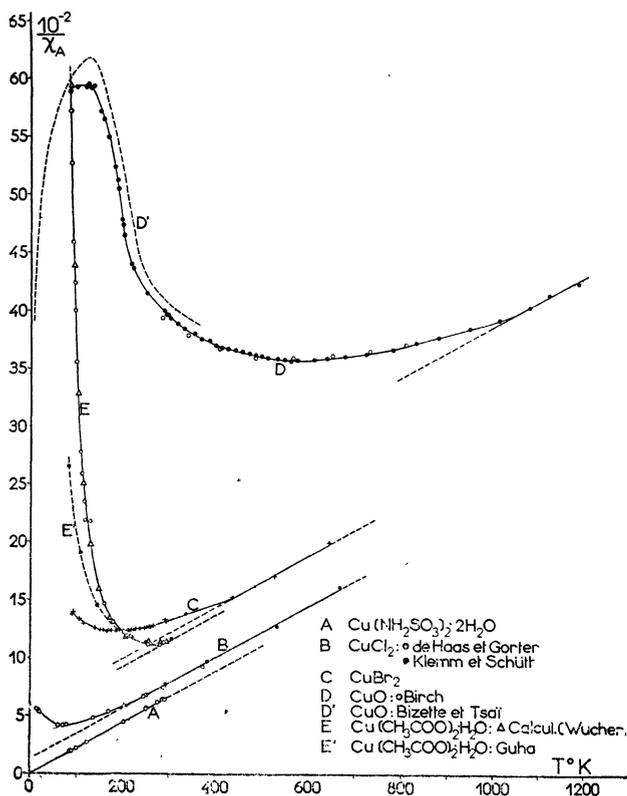
TABLEAU II

$T(^{\circ}\text{K})$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_A \cdot 10^6$	$T(^{\circ}\text{K})$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_A \cdot 10^6$
I. $\text{CuBr}_2 = 223,40$					
90	2,947	728	219	3,289	804
92	2,893	716	224	3,294	805
106	3,035	747	229	3,275	801
115	3,129	768	237	3,262	798
139	3,241	793	243,5	3,245	794
151	3,275	801	247	3,249	795
158	3,304	807	253	3,240	793
164	3,323	812	257,5	3,229	791
169	3,314	810	259	3,213	787
176	3,317	810	264,5	3,199	784
184	3,323	812	266,1	3,194	783
189	3,338	815	292,7	3,074	756
194	3,323	812	293,6	3,100	762
198	3,310	809	341,6	2,926	723
206	3,304	807	436,5	2,621	655
212	3,307	808	526,7	2,315	586
216	3,302	807	644,5	1,938	502
II. $\text{CuO} = 79,57$					
86	1,974	169,6	397	3,229	270
100	1,961	168,6	411	3,254	271,5
120	1,963	168,8	425,5	3,261	272
125	1,957	168,3	441	3,272	273
130	1,962	168,7	455	3,289	274
136	1,961	168,6	470	3,303	275
151	2,045	175	485	3,307	276
158	2,064	177	498	3,317	276,5
168	2,129	182	510	3,331	277,5
179	2,241	191	532	3,338	278
184	2,294	195	545	3,348	279
188	2,330	198	561	3,359	280
196	2,469	209	575	3,356	279,5
198	2,498	211	611	3,349	279
200	2,538	215	638	3,338	278
216	2,695	227	677	3,318	276,5
220	2,714	229	723	3,296	275
250	2,873	241	780	3,263	272
287,1	2,982	250	831	3,208	268
289,6	3,003	252	880	3,164	264,5
300,3	3,033	254	947	3,10	259
314,4	3,073	257	1 013	3,03	254
330,8	3,108	260	1 078	2,94	247
352,0	3,150	263	294,3	3,009	252
368,1	3,190	266	1 120	2,87	241
384	3,201	267	1 185	2,8	235
III. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 199,68$					
(G) 82,8	—	378	180	3,490	765
84	0,51	170	(G) 190,7	—	809
85	0,54	176	203	3,733	813
86	0,54	176	208	3,862	839
87,5	0,610	190	217	3,890	845
91	0,752	218	(G) 219,9	—	853
94	0,843	236	(G) 252,3	—	884
95	0,913	250	253,0	4,116	890
98	1,068	281	254,0	4,153	897
107	1,460	360	258,7	4,132	893
(G) 108,1	—	525	274,8	4,151	897
111	1,594	386	280,1	4,174	901
114	1,770	421	286,5	4,100	887
117	1,946	457	287,8	4,062	879
128	1,957	459	288,7	4,069	881
(G) 144,3	—	686	(G) 304,4	—	858
159	3,072	681			

bilité spécifique et  $\chi_A$  la susceptibilité moléculaire corrigée du diamagnétisme du reste de la molécule. On a admis pour le diamagnétisme de l'ion  $\text{Br}^-$  la valeur [7] —  $34,6 \cdot 10^{-6}$ .

Le comportement thermomagnétique de  $\text{CuBr}_2$  est analogue à celui de  $\text{CuCl}_2$ , son isomorphe : entre  $T_a = 436^\circ$  et  $645^\circ\text{K}$  (1), la variation de  $\chi_A$  est exprimée par la relation de Curie-Weiss  $\chi_A(T + 246) = 0,450,1/\chi_A$  étant minimum ( $\chi_{Am} = 815 \cdot 10^{-6}$ ) pour  $T_c = 189^\circ\text{K}$  — température égale à la différence des points de Curie des deux sels. Toutefois, ce minimum est sensiblement plus aplati que celui relatif à  $\text{CuCl}_2$  — situé, il est vrai, à température beaucoup plus basse.

**5. Oxyde cuivrique :  $\text{CuO}$ .** — Des études magnétiques antérieures, toutes incomplètes, dues aux physiciens japonais et allemands déjà cités et à Birch [11], nous retiendrons surtout celle de ce dernier, dont la technique était comparable à la nôtre et l'oxyde de pureté contrôlée. Ses mesures



s'accordent bien avec les nôtres dans tout l'intervalle de température qui leur est commun, ainsi qu'on peut le voir sur le graphique D de la figure 1, qui traduit la partie du tableau II correspondant à  $\text{CuO}$  ( $\chi_{0,2} = -12,6 \cdot 10^{-6}$ , Pauling).

(1) Température proche de la température de décomposition du sel, dans le vide.

Poudre vert foncé, l'échantillon d'oxyde cuivrique utilisé était le même que celui qui avait servi dans l'étude de la semi-conductivité de  $\text{Cu}_2\text{O}$  [12]. Il a été préparé et analysé à Londres par Johnson, Matthey et Cie (laboratory n° 4 403). Sensiblement stoechiométrique et totalement libre d'impuretés ferro- et para-magnétiques, il contenait 0,01 pour 100 de  $\text{SiO}_2$  et des traces de Pb, Bi, Na, Ca et Mg.

Au-dessus de  $250^\circ\text{K}$  la susceptibilité varie très peu avec la température, si peu que sa valeur maximum,  $\chi_{Am} = 280 \cdot 10^{-6}$ , est très sensiblement la même entre  $540$  et  $580^\circ\text{K}$ ; d'où le minimum très aplati présenté par la courbe D autour de  $T_c = 560^\circ\text{K}$ . Au-dessous de  $230^\circ\text{K}$   $\chi_A$  décroît vite, atteignant vers  $136^\circ\text{K}$  la valeur  $169 \cdot 10^{-6}$ , invariable, à 0,6 pour 100 près, jusqu'à  $86^\circ\text{K}$ , limite inférieure de l'intervalle de températures exploré. Dans leur étude cryomagnétique de  $\text{CuO}$ , représentée par la courbe D' (fig. 1), Bizette et Tsai [13] ont observé une remontée de la susceptibilité au-dessous de  $130^\circ\text{K}$ , qu'ils attribuent en partie à un écart de la stoechiométrie de leur produit.

La valeur  $169 \cdot 10^{-6}$  se confond avec la limite inférieure de la susceptibilité de la structure antiferromagnétique révélée dans  $\text{CuO}$  au-dessous de  $230^\circ\text{K}$  par l'étude du spectre de diffraction des neutrons (2). Brock-House [14], auteur de cette étude, attribue à cette température — dans le voisinage de laquelle une faible anomalie de la chaleur spécifique a été observée [15] — les propriétés d'un point de Néel, avec mise en jeu de liaisons antiferromagnétiques entre plans d'atomes Cu, des plans  $\bar{2}02$ , agissant par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène. Cette structure rappelle celle de l'acétate cuivrique monohydraté, étudié dans le paragraphe suivant. Elle suggère la présence dans le cristal d'oxyde cuivrique de paires d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ , formant l'« ion » métallique d'associations complexes  $(\text{CuO})_2$ , complètement dissociées vers  $T_a = 1\,050^\circ\text{K}$  où, d'après nos mesures, apparaît le paramagnétisme de Curie-Weiss  $\chi_A(T + 745) = 0,45$ .

## 6. Acétate cuivrique monohydraté :



On doit à Guha [16] la première étude cryomagnétique de ce complexe. Ses résultats, marqués G, et les nôtres sont reproduits par la dernière partie du tableau II, représentée par les courbes E et E' de la figure 1. On a admis pour le diamagnétisme du reste de la molécule la valeur calculée —  $68 \cdot 10^{-6}$ . Avec l'acétate on ne pouvait guère dépasser la température ambiante, où il est très stable.

(2) La raie observée dans ce spectre est d'origine magnétique et correspond à une cellule élémentaire deux fois plus grande que la cellule normale.

Maximum vers  $T_c = 280^\circ\text{K}$  ( $\chi_{Am} = 900 \cdot 10^{-6}$ ), le paramagnétisme de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  varie peu entre  $304$  et  $235^\circ\text{K}$ . Dans cette région nos mesures concordent avec celles de Guha. Ensuite, ainsi que dans  $\text{CuO}$ ,  $\chi_A$  décroît très vite avec la température, plus vite que ne l'indiquent les résultats de Guha, comme si dans le monocristal étudié par cet auteur il y avait une impureté à paramagnétisme normal, due peut-être à un début de décomposition. A  $84^\circ\text{K}$  la susceptibilité spécifique mesurée ne dépasse guère  $0,5 \cdot 10^{-6}$  ( $\chi_A = 170 \cdot 10^{-6}$ ), de sorte qu'il n'est pas facile de se rendre compte de l'évolution ultérieure de  $\chi_A$ . Cependant, le net ralentissement observé (3) dans la décroissance de la susceptibilité vers  $88^\circ\text{K}$  semble annoncer un faible paramagnétisme constant, qu'on pourrait situer entre  $60$  et  $20^\circ\text{K}$  d'après le spectre de résonance paramagnétique de l'acétate, étudié notamment par Bleaney et Bowers [18]. Toutefois, le spectre n'étant plus visible à  $20^\circ\text{K}$ , une remontée de la susceptibilité est exclue.

La variation thermique de sa susceptibilité laissait prévoir pour l'acétate un spectre de résonance plutôt différent de celui des composés ordinaires de l'ion cuivrique. En fait, Bleaney et Bowers l'ont trouvé semblable au spectre des sels de l'ion  $\text{Ni}^{2+}$ , équivalent à  $\text{Cu}^{3+}$ , de spin  $S = 1$ . Et pour expliquer la décroissance avec la température de la susceptibilité et de l'intensité du spectre, ils ont admis la formation de spins à deux électrons par couplage d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ , avec mise en jeu d'actions d'échange, voire de super-échange agissant par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène. Par suite de l'interaction des spins à deux électrons il y aurait formation de deux états, d'un singlet, avec les spins antiparallèles, et d'un triplet, avec les spins parallèles. Le premier serait non magnétique, le second paramagnétique, avec  $S = 1$ , les ions cuivre passant à températures décroissantes de celui-ci à celui-là et le paramagnétisme du sel diminuant jusqu'à une valeur constante très faible, peut-être nulle. Ce processus suppose que le singlet est situé au-dessous du triplet, séparé par un intervalle de l'ordre de  $450\text{ k}$ , d'accord avec la décroissance de l'intensité du spectre de résonance avec la température, quantitativement étudiée par Bleaney et Bowers.

La théorie que ces auteurs ont édifiée sur ces données s'accorde bien avec les mesures de susceptibilité, avec les nôtres surtout effectuées sur un produit soigneusement purifié par nous. Il en est de même d'une théorie analogue due à Wucher — qui s'applique aussi au cas de trois ions magnétiques [19] : les valeurs calculées au moyen de la formule :

$$\frac{1}{\chi_A} = \frac{(3e\tau + 1)T}{1,8e\tau}, \quad \text{où } \tau = \frac{J}{kT} \quad \text{avec } J = 412\text{ k},$$

(3) Il nous avait échappé dans une étude préliminaire moins détaillée [17].

se placent bien sur la courbe E de la figure 1.

Étudiée par Niekerck et Schoening [20], la structure de l'acétate cuivrique hydraté est telle que Bleaney et Bowers l'ont prévue. Elle pourrait être imaginée suivant le schéma de la figure 2 : quatre atomes d'oxygène, dans le même plan, à  $1,97\text{ \AA}$  d'un atome de cuivre ; normalement à ce plan, au-dessus et au-dessous, respectivement à  $2,20$  et  $2,64\text{ \AA}$ , une molécule d'eau et un atome de

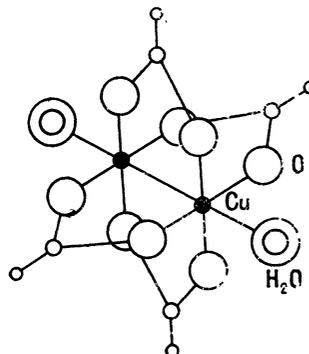


FIG. 2.

cuivre. La distance  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$  et le signe négatif de l'intégrale d'échange dans la théorie de Bleaney et Bowers témoignent de la nature antiferromagnétique des liaisons entre ions cuivre dans l'acétate.

Ces liaisons devraient se dissiper à température relativement basse dans un sel aussi magnétiquement dilué que l'acétate cuivrique hydraté. Sur la courbe  $(1/\chi_{Am}, \Theta)$  de la figure 3, qui relie l'inverse

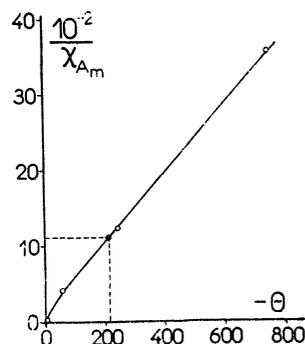


FIG. 3.

de la susceptibilité maximum au point de Curie dans  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$  et  $\text{CuO}$ , le point relatif à  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aurait pour abscisse  $-\Theta = 215^\circ$  Si, comme c'est probable, le moment de l'ion cuivrique libre de liaisons antiferromagnétiques était exprimé dans l'acétate par le nombre  $1,90\text{ } \mu_B$ , le paramagnétisme de Curie-Weiss  $\chi_A(T + 215) = 0,451$  s'y manifesterait, d'après le tableau III, un peu au-dessus de  $305^\circ\text{K}$

( $T_a \approx 310^\circ\text{K}$ ), température proche de la température de décomposition du sel.

TABLEAU III

$T(^{\circ}\text{K})$	$\chi_A(T + 215) = 0,451$
286	0,444
288	0,442
289	0,444
(G) 304	0,445

**7. Discussion.** — Le comportement thermo-magnétique des sels que nous venons d'étudier est très sensiblement le même — le tableau IV en contient les caractéristiques essentielles : à partir d'une valeur probablement constante, le paramagnétisme du sel croît avec la température, passe par un maximum, pour s'exprimer finalement par une loi de Weiss de constante 0,45. Cette valeur se confond avec la constante de Curie  $C_A = 0,451$  de  $\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , caractérisée par le nombre de magnétons 1,90. Ce nombre représente la plus grande densité magnétique pour tous les sels, libres de liaisons de Néel, atteinte à la température  $T_a$ . Au-dessus de cette température le nombre de porteurs de moment est le même dans tous les sels, pris dans l'état de dilution magnétique, le

même pour tous, exprimé par la droite de Curie  $\chi_A = C_A \theta^{-1}$  ( $\theta = T - \Theta$ ) de la figure 4. Le nombre de porteurs diminuera immédiatement au-dessous de  $T_a$ , par suite de l'apparition dans le sel de paires d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  couplés antiparallèlement, à condition que  $\Theta$  conserve sa valeur. Dans cette hypothèse, la courbe traduirait au-dessous de  $\theta_a = T_a - \Theta$  la double variation de la susceptibilité et de la densité en porteurs du sel, la première croissant quand la température décroît, la seconde diminuant avec elle. On comprend alors que dans les composés à faible  $\Theta$  le maximum de susceptibilité soit déplacé vers les basses températures, où une valeur élevée de  $\chi_A$  est compatible avec un nombre relativement faible de porteurs, la forme du maximum et la densité magnétique qui y correspond dépendant de la valeur du rapport  $T_a/T_c$ . Cette densité sera d'autant plus grande et la décroissance de  $\chi_A$  au-dessous de  $T_c$  d'autant plus rapide que ce rapport sera plus près de l'unité (4). C'est le cas de l'acétate cuivrique, dont la susceptibilité décroît très rapidement au-dessous de  $\theta_c = T_c - \Theta$  et dont la densité magnétique à cette température représente plus de 98 pour 100 de la densité maximum, ainsi qu'on peut le voir sur le tableau IV et la graphique de la figure 4.

TABLEAU IV

	$\Theta$	$T_c(^{\circ}\text{K})$	$T_a(^{\circ}\text{K})$	$T_a/T_c$	$\chi_{Am} \cdot 10^6$	$\chi_{Am} \cdot \theta_c / C_A$
$\text{Cu}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0				(5)	
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	4,33	$\sim 14$	$\sim 3,5$	$\sim 28\ 500$	0,59
$\text{CuCl}_2$	57	69,2	246	3,5	2 415	0,676
$\text{CuBr}_2$	246	189	436	2,3	815	0,785
$\text{CuO}$	745	560	$\sim 1\ 050$	1,9	280	0,809
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	215	280	$\sim 310$	1,1	900	0,987

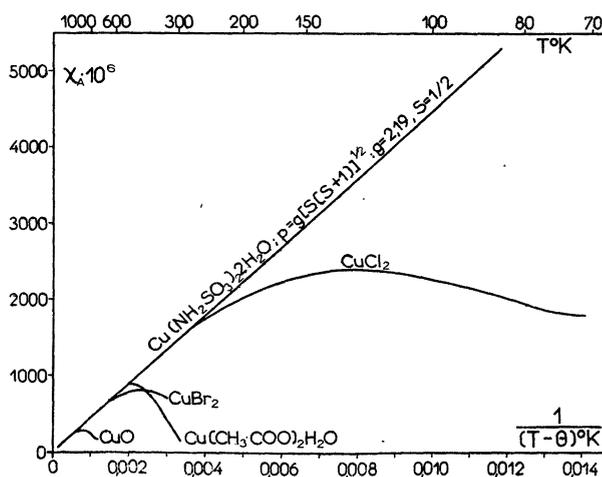


FIG. 4.

Ce graphique met bien en évidence l'origine commune et la similitude des déviations observées : elles dérivent toutes du même paramagnétisme

normal caractérisé par le nombre de magnétons  $p = g[S(S + 1)]^{1/2}$  ( $g = 2,19$ ,  $S = 1/2$ ), par adjonction d'une interaction de même nature (intégrale d'échange négative) et d'ordre de grandeur  $k\theta_a$ . Un  $\Theta$  nul étant exclu, des déviations devraient se manifester également dans  $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , qui concrétise ici ce paramagnétisme normal. Préparé par nous, ce complexe était magnétiquement pur, son contenu de cuivre étant, à moins de 1 pour 100 près, le contenu théorique.

Nous remercions le P<sup>r</sup> G. Foëx, Directeur de l'Institut de Physique, dont les suggestions et les commentaires ont grandement facilité cette rédaction.

Manuscrit reçu le 12 octobre 1955.

(4) Le rapport  $\Theta/T_c$ , considéré habituellement, est égal à 0,8 pour l'acétate et le chlorure, à 1,3 pour le bromure et l'oxyde.

(5) On comprend que la valeur de  $\chi_{Am}$  calculée à partir de la relation  $\chi_A(T_c + 5) = 0,45$  soit trop forte, ainsi que Van den Handel, Gijsman et Poullis le font remarquer [9].

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] PERAKIS (N.) et KARANTASSIS (T.), *C.R. Acad. Sc.*, 1955, **240**, 1407.
- [2] PERAKIS (N.), WUCHER (J.) et GIJSMAN (H. M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 243 ; WUCHER (J.), KARANTASSIS (T.) et PERAKIS (N.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 1647.
- [3] GORTER (C. J.), *Paramagnetic relaxation*. Elsevier Publishing Company, New York, 1947, **113**, 114.
- [4] HONDA (K.) et ISHIWARA (T.), *Science Reports of Tokyo*, 1915, **4**, 215.
- [5] DE HAAS (W. J.) et GORTER (C. J.), *Comm. Leiden*, 1931, **215a**, 4.
- [6] KLEMM (W.) et SCHÜTH (W.), *Z. f. anorg. Chem.*, 1931, **203**, 104.
- [7] SELWOOD (P.), *Magnetochemistry*, Intersc. Publishers, New-York, 1943, 36.
- [8] STARR (C.), BITTER (F.) et KAUFMANN (A. R.), *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 977.
- [9] VAN DEN HANDEL (J.), GIJSMAN (H. M.) et POULIS (N. J.), *Physica*, 1952, **18**, 862.
- 10] FRIEDBERG (S. A.), *Physica*, 1952, **18**, 714.
- [11] BIRCH (F.), *J. Physique Rad.*, 1928, **9**, 137.
- [12] PERAKIS (N.) et SERRÉS (M<sup>lle</sup> A.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 387.
- [13] BIZETTE (H.) et TSAI (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 182.
- [14] BROCK-HOUSE (B. N.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 781.
- [15] HU (J. H.) et JOHNSTON (H.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2471 ; ASSAYAG (G.) et BIZETTE (H.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 238.
- [16] CUHA (B. C.), *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **206**, 353.
- [17] FOËX (G.), KARANTASSIS (T.) et PERAKIS (N.), *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **237**, 982.
- [18] BLEANEY (B.) et BOWERS (K. D.), *Proc. Roy. Soc.*, 1952, **214**, 451 ; LANCASTER (F. W.) et GORDY (W.), *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1181 ; ABE (H.) et SHIMADA (J.), *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 316.
- [19] WUCHER (J.), et GIJSMAN (H. M.), *Physica*, 1954, **20**, 361 ; FOËX (G.), TSAI (B.) et WUCHER (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 1432.
- [20] NIEKERCK (J. N.) et SCHOENING (F. R. D.), *Acta Cryst.*, 1953, **6**, 227.
- 
-