

la température que lorsque son énergie interne est suffisante, donc par paliers. Pour chaque épaisseur, le phénomène est reproductible, mais bien que les températures de ces « seuils » rappellent ceux de Féry, il est impossible, pour l'or, de parler de « points de transformation ». Le platine de Féry est du platine noir. Par chauffage, il se transforme (cristallisation et désadsorption) progressivement en platine blanc. Les dégazages ont lieu pendant les paliers isothermes, fait qui peut expliquer l'importance des chutes de résistivité beaucoup plus grandes dans les seuils du platine que dans ceux de l'or où l'influence des gaz est pratiquement nulle.

MAGNÉTISME. — *De l'influence des champs cristallins sur les propriétés magnétiques du cobalticyanure de néodyme anhydre et des nickelocyanures de beryllium et de néodyme hydratés.* Note de MM. NICOLAS PERAKIS et TRIPHON KARANTASSIS, présentée par M. Gaston Dupouy.

1. Les cyanures constituent dans la théorie de Van Vleck ce cas exceptionnel où le champ cristallin devient assez fort pour modifier essentiellement le comportement du porteur de moment, en détruisant le couplage // de Russell-Saunders. Ainsi, par exemple, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ est diamagnétique ($S = 0$) alors que le moment théorique de spin de l'ion libre Fe^{++} est $4,90 \mu_B$ ($S = 2$). Toutefois les cyanures considérés par Van Vleck contiennent en général un seul ion magnétique figurant dans l'anion du sel.

2. Les cyanures dont une étude thermomagnétique est résumée dans le tableau qui suit ont été préparés et analysés par l'un de nous (1). Ils sont très stables à la température ordinaire. Pour les mesures magnétiques, nous avons utilisé la méthode d'attraction dans un champ non uniforme avec SO_4Ni , $\text{SO}_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comme substance étalon $\chi \cdot 10^6 = 10,8$ à 20°C . L'intervalle de température exploré s'étend en général de la température ambiante à celle de l'azote liquide.

T température (ou intervalle de température) en degrés absolus, χ_M coefficient d'aimantation moléculaire du sel, χ_R diamagnétisme du reste de la molécule, θ point de Curie, C_A constante de Curie atomique, p_m moment mesuré et p_s moment théorique exprimés en magnétons de Bohr.

La correction du diamagnétisme du reste de la molécule, χ_R , a été tirée, pour les sels (3) et (6) respectivement des sels (1) et (2), pour le sel (4) du sel (2) et des amidosulfonates $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{K}$ et $(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{Be}$, dont les coefficients d'aimantation moléculaires sont respectivement $-54,1 \cdot 10^{-6}$ et $-141 \cdot 10^{-6}$. Ces deux amidosulfonates ont été aussi préparés et étudiés par nous. L'amidosulfonate de beryllium et les nickelocyanures de thallium et de beryllium ne sont pas magnétiquement purs : les coefficients d'aimantation relatifs à ces sels sont des valeurs extrapolées jusqu'à H_∞ .

(1) T. KARANTASSIS et P. SAKELLARIDES, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1640; T. KARANTASSIS, G. VASSILIADIS et N. PERAKIS, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1720.

Substance.	T.	$\chi_m \cdot 10^6$.	$-\chi_m \cdot 10^6$.	θ .	C_A .	P_m .	P_r .
(1) $\text{Co}(\text{CN})_6\text{K}_3 = 332,3$, cristaux jaune clair.....	297-197	-132	-	-	-	-	-
(2) $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 259,0$, cristaux jaune or.....	288-285	-104	-	-	-	-	-
(3) $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Ti}_2 = 571,5$, cristaux tricliniques orangés :							
forme en aiguilles.....	290	-135	-	-	-	-	-
forme tabulaire.....	288-285	-140	-	-	-	-	-
(4) $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{Be} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 207,8$, poudre bleu pâle.....	-	-					
%. Trouvé. Calculé.	288,0	2 432	149	- 1	0,749 ($\pm 0,003$)	2,46	2,83
Be..... 5,07 5,20	274	2 568					
Ni..... 34,01 34,17	250	2 846					
OH_2 16,07 16,05	206	3 471					
(5) $\text{Co}(\text{CN})_6\text{Nd} = 359,8$, cristaux fins rose foncé.....	291,2 274 251 199 80	4 354 4 534 4 926 5 887 11 276	84	-57	1,542 ($\pm 0,013$)	3,53	3,68
%. Trouvé. Calculé.	274	12 105					
Nd..... 37,11 37,15	251	12 546					
Ni..... 22,13 22,30	207	13 581					
OH_2 20,63 20,87	85	16 065					
(6) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]_3\text{Nd}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 902,9$, poudre violet pâle.....	286,2	12 105	264	-45	2,048 ($\pm 0,008$)	4,05	3,68
%. Trouvé. Calculé.	274	12 546					
Nd..... 37,11 37,15	251	13 581					
Ni..... 22,13 22,30	207	16 065					
OH_2 20,63 20,87	85	31 140					

3. Dans les cobalticyanures de potassium et de néodyme, le cobalt est diamagnétique : $\chi_m = -18 \cdot 10^{-6}$, tandis que l'ion libre Co^{+++} est paramagnétique : $p_r = 4,90$. Il en est de même du nickel : $\chi = -15 \cdot 10^{-6}$, dans tous les nickelocyanures étudiés ici, sauf dans $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Be} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dans celui-ci le nickel se comporte comme un ion libre Ni^{++} , encore que son moment réduit (2,46) soit l'indice de fortes actions cristallines : assez fortes pour détruire le couplage orbite-spin et même affecter le couplage L , sans toutefois annuler le nombre quantique S , comme dans les autres nickelocyanures et dans les cobalticyanures, ainsi que dans $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$. C'est à $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ qu'il faudrait plutôt comparer $\text{Ni}^{II}(\text{CN})_4\text{Be}^{II} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dont l'analyse chimique figurant dans le tableau ci-dessus confirme la constitution moléculaire. Le sel de fer a bien le paramagnétisme réduit du sel de nickel, avec un déficit de moment relativement beaucoup plus grand : $S \sim 1$ au lieu de $S = 5/2$, prévu par la règle de Hund, s'il n'en a pas la symétrie.

Le moment 3,53 observé pour l'ion Nd^{+++} dans le cobalticyanure anhydre, est de 4 % inférieur au moment théorique 3,68 de Van Vleck et Miss Frank.

Un déficit de cet ordre a été observé dans les sels simples NdF_3 (3,41), $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ (3,47) et Nd_2O_3 (3,42 et 3,32) par différents auteurs ⁽²⁾; les actions cristallines qu'il peut évoquer ne sont donc pas particulières à la structure anormale des cyanures.

La valeur élevée du moment de l'ion Nd^{+++} dans le nickelocyanure à 7 molécules d'eau, surpassant de 9 % environ le nombre théorique, ne résulte pas d'erreurs expérimentales : les poids moléculaires calculé et trouvé pour ce complexe magnétiquement pur se confondent, en effet, à 3 ‰ près, ainsi que l'indique l'analyse chimique consignée dans le tableau. A moins de l'attribuer à une libération très faible et peu vraisemblable du nickel coordonné, on peut penser qu'il s'agit d'une propriété normale de l'ion Nd dans un sel contenant de nombreuses molécules d'eau de coordination. Les valeurs suivantes du moment ont été signalées : 3,83 dans $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ⁽³⁾; 3,82 dans $\text{Nd}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$ dissous ⁽⁴⁾.

En résumé, dans les cyanures étudiés dans ce travail, si le nickel et le cobalt entrent dans le cas exceptionnel de la théorie des champs cristallins de Van Vleck, le comportement de l'ion libre Nd^{+++} peut être considéré comme aussi normal que dans les sels simples.

EFFET RAMAN. — *Anomalies dans le spectre de diffusion des cristaux piezoélectriques. I. Mise en évidence des ondes élastiques longitudinales et transversales dans les cristaux cubiques.* Note de M^{me} **LUCIENNE COUTURE-MATHIEU**, MM. **HENRI POULET** et **JEAN-PAUL MATHIEU**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans les cristaux cubiques, les vibrations propres triplement dégénérées se décomposent en une vibration longitudinale simple et une vibration transversale double, selon les directions relatives du moment dipolaire de la vibration et de la direction de propagation de l'onde. La théorie de l'effet Raman de ces vibrations donne l'explication de la polarisation anormale de certaines raies du chlorate et du bromate de sodium.

On trouve dans le spectre de Raman du chlorate de sodium, une raie surnuméraire ($1\ 026\ \text{cm}^{-1}$), d'intensité relativement forte, qui possède des caractères de polarisation ne permettant pas de la classer dans les types A, E ou F des vibrations des cristaux cubiques. Les interprétations que l'on pourrait proposer : harmonique, fréquence de combinaison, résonance de Fermi, pouvoir rotatoire, etc., ont fait l'objet d'une étude critique ⁽¹⁾ d'où il ressort que

⁽²⁾ *Le Magnétisme (Institut International de Coopération Intellectuelle, III, 1940, p. 161.*

⁽³⁾ P. W. SELWOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 3161 et 4869.

⁽⁴⁾ G. DUPOUY, *Comptes rendus*, 202, 1938, p. 646.

⁽¹⁾ L. COUTURE et J.-P. MATHIEU, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 521; J.-P. MATHIEU, *J. Chim. Phys.*, 46, 1949, p. 58.