

conséquent l'anisotropie $\Delta\chi$, commencent à varier en fonction de la température. Et cette variation est d'autant plus importante que L_n et $\bar{\chi}$ sont grands. Ceci confirme bien que ce nouveau facteur, dépendant de la température, correspond au diamagnétisme de Landau.

Mais les essais d'interprétation quantitative sont encore loin d'être satisfaisants. La variation du nombre d'électrons libres et de trous avec la température, du fait de l'existence d'une énergie d'activation non nulle entre la bande π et la bande de conduction, ne paraît pas suffisante pour rendre compte du phénomène, car, en particulier, les résultats ci-dessus conduiraient à des valeurs très faibles (de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} eV) de cette énergie d'activation. Une théorie beaucoup plus complexe doit donc être édifiée, qui pourrait peut-être être basée sur une adaptation de la méthode définie initialement par Landau et Stoner⁽¹⁾ au cas des noirs de carbone.

MAGNÉTISME. — *Couplage des spins dans les cobalticyanures à trois ions magnétiques.* Note de MM. **JULES WUCHER**, **TRIPHON KARANTASSIS** et **NICOLAS PERAKIS**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Comme suite à des travaux sur les cyanures⁽¹⁾ et d'autres sur le couplage des spins⁽²⁾, nous avons fait une étude cryomagnétique détaillée des cobalticyanures de cuivre et de nickel : $[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\text{Cu}_3$ et $[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\text{Ni}_3$. Les ions cuivre et nickel y sont divalents, le cobalt figurant dans l'anion étant trivalent.

Ces formules chimiques doivent être doublées. Un diagramme Debye-Scherrer pris par M. R. Wey a montré en effet que le cobalticyanure de nickel ($a = 10,0 \text{ \AA}$) et celui de cuivre ($a = 9,9 \text{ \AA}$) ont la structure des ferricyanures correspondants⁽³⁾ : quatre cations, 4Ni_I ou 4Cu_I , et les quatre ions cobaltiques forment un cube à faces centrées, la distance entre deux ions de même espèce étant 7 \AA ; entre un ion cobaltique et un cation il y a un groupement CN; les deux autres cations, 2Ni_{II} ou 2Cu_{II} , sont répartis statistiquement dans le cristal, la distance minimum entre deux ions étant : $\text{Ni}_{II} - \text{Ni}_{II} = 2,36 \text{ \AA}$, $\text{Cu}_{II} - \text{Cu}_{II} = 2,33 \text{ \AA}$.

Les deux cobalticyanures ont un paramagnétisme variable dû uniquement aux cations Ni^{++} et Cu^{++} . En fait l'anion $[\text{Co}(\text{CN})_6]^-$, étudié à partir du

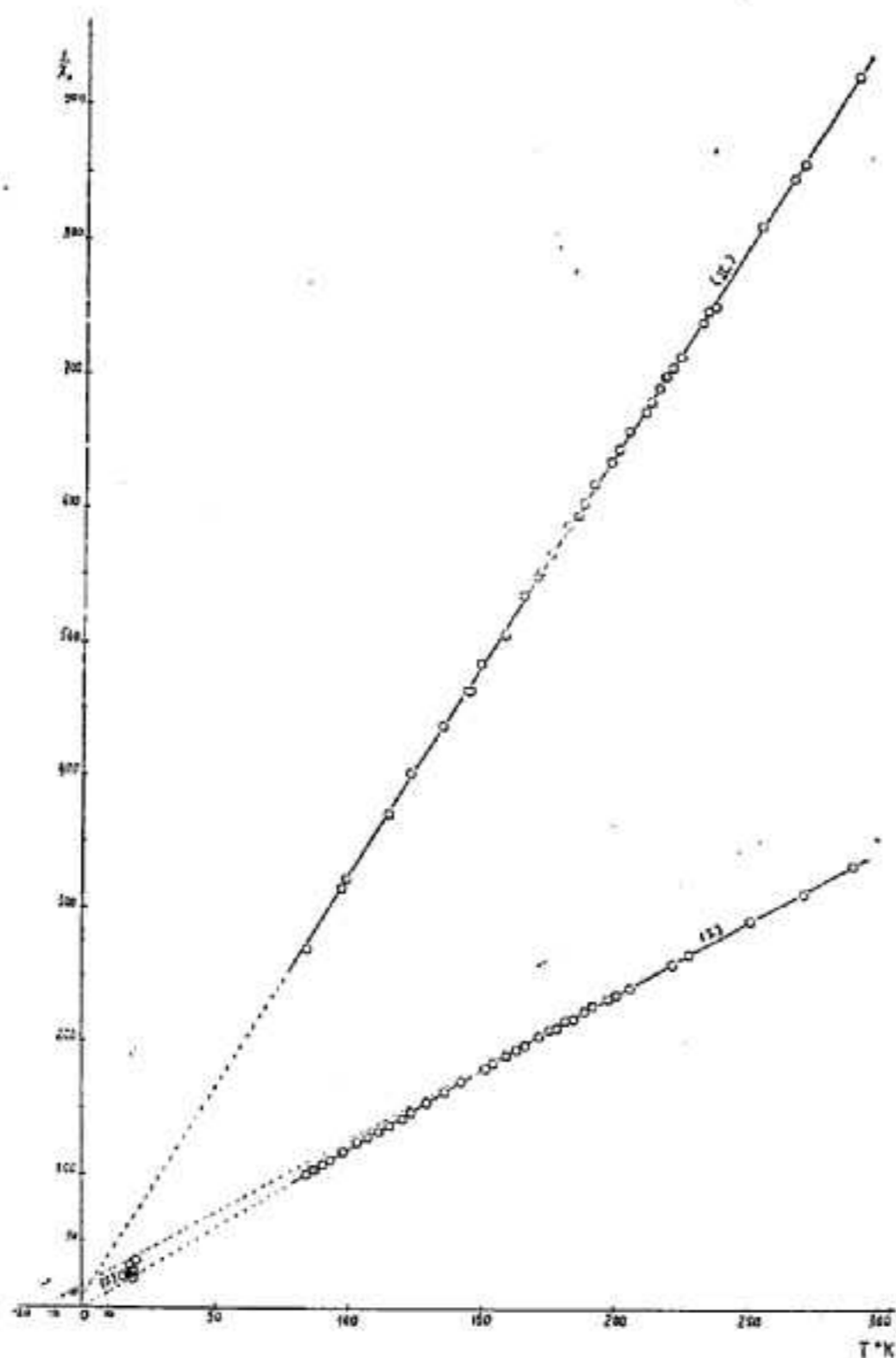
(1) L. LANDAU, *Z. Phys.*, **64**, 1930, p. 629; STONER, *Proc. Roy. Soc. London*, **A 152**, 1935, p. 672-692.

(2) N. PERAKIS et T. KARANTASSIS, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1759; T. KARANTASSIS, G. VASSILIADIS et N. PERAKIS, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1720.

(3) G. FOËX, B. TSAI et J. WUCHER, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1432; G. FOËX, T. KARANTASSIS et N. PERAKIS, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 982.

(4) A. K. VAN BEVER, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **57**, 1938, p. 1259.

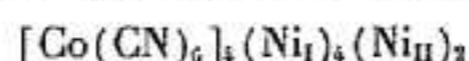
cobalticyanure de potassium, est diamagnétique $\chi = -87 \cdot 10^{-6}$, d'accord avec les théories en cours qui attribuent à l'ion cobaltique, $3d^8$, coordonné un moment nul. Toutefois, les liaisons de covalence ne doivent pas affecter les ions Ni^{++} et Cu^{++} , pas plus qu'elles n'affectent l'ion Nd^{+++} dans $[Co(CN_6)]Nd^{(4)}$. Il en est de même des ions Cu^{++} , Co^{++} et Mn^{++} dans les ferrocyanures à *un* et *deux* ions magnétiques, qui contiennent aussi des liaisons de coordination octaédriques (⁴).



La susceptibilité du cobalticyanure de nickel a été mesurée, à Leyde, à douze différentes températures entre 15,2 et 20,5° K et de 84 à 288,4° K, à Strasbourg. Sa variation est traduite dans le plan $(1/\chi_A, T)$ de la figure par la courbe (I), composée des trois tronçons de droite $\chi T = 0,671 (\pm 0,027)$,

(⁴) M. A. ROLLIER et E. ARREGHINI, *Gazz. chim. ital.*, 69, 1939, p. 499; J. RICHARDSON et N. ELLIOTT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 3182.

$\chi T = 0,837 (\pm 0,003)$ et $\chi(T + 15) = 0,908 (\pm 0,003)$ correspondant respectivement aux intervalles de température ($15 - 20^\circ \text{K}$), ($84 - 170^\circ \text{K}$) et ($170 - 288^\circ \text{K}$). Du premier intervalle au second la constante de Curie de



passse de $0,671 \simeq 4/6$ à $0,837 \simeq 5/6$ pour tendre aux températures plus élevées ($> 288^\circ \text{K}$) vers la valeur 1, constante de Curie d'un spin à deux électrons, dans laquelle chacun des six ions Ni^{++} entre pour $1/6$.

On pourrait expliquer le comportement magnétique du complexe dans tout l'intervalle de température exploré en attribuant son paramagnétisme, à la température de l'hydrogène liquide, aux seuls ions Ni_I , tous les ions Ni_{II} étant associés en paires que la distance minimum $\text{Ni}_{II} - \text{Ni}_{II} = 2,36 \text{ \AA}$ permet de supposer à couplage magnétique antiparallèle. A la température de l'azote liquide, la constante de Curie ayant augmenté de $1/6$, la moitié des ions Ni_{II} serait à l'état libre et la dissociation thermique des paires achevée. L'autre moitié des paires serait découplée magnétiquement à partir de 170°K (coude) suivant l'expression

$$\chi = \frac{0,375}{12T} \frac{40e^{-3\tau} + 8e^{-\tau}}{5e^{-3\tau} + 3e^{-\tau} + 1}, \quad \text{où } \tau = \frac{I}{kT},$$

I étant l'interaction magnétique. Pour $I = 600k$, l'écart avec l'expérience est inférieur à 1 %.

Le comportement magnétique de $[\text{Co}(\text{CN})_6]_4(\text{Cu}_I)_4(\text{Cu}_{II})_2$, entre 84 et 289°K , est traduit dans le plan de la figure (courbe II) par la relation $\chi_\lambda(T + 2) = 0,315 (\pm 0,003) \simeq 5/6 C_\lambda$, $C_\lambda = 0,375$ étant la constante de Curie d'un spin à un électron. Ici, le découplage magnétique des paires aurait lieu à des températures que la substance ne peut supporter, suivant l'expression

$$\chi = \frac{0,375}{12T} \frac{8e^{-\tau}}{3e^{-\tau} + 1}, \quad \text{avec } I \sim 1000k.$$

La résonance paramagnétique de ces deux complexes est en cours d'étude.

OPTIQUE. — *Loi de Beer appliquée aux spectres d'absorption dans l'infrarouge.*

Note (*) de M. JEAN-CHARLES PARIAUD, présentée par M. Paul Pascal.

Si l'on reprend l'expression de Lambert donnant l'intensité de la lumière recueillie lorsque le faisceau incident traverse une cellule remplie d'un composé donné, on obtient un nombre qui dépend de l'intensité initiale, du coefficient d'absorption du milieu traversé et enfin de l'épaisseur de la cellule :

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad \text{ou} \quad \text{Log} \frac{I_0}{I} = \alpha l \quad \text{ou} \quad \log_{10} \frac{I_0}{I} = Kl.$$

(*) Séance du 12 avril 1954.