

MAGNÉTISME. — *Sur le comportement magnétique des ions du premier groupe de transition, de $3d^5$ à $3d^0$, à l'état d'amidosulfonate.* Note (*) de MM. **NICOLAS PERAKIS** et **TRIPHON KARANTASSIS**, transmise par M. Gabriel Foëx.

1. Dans une Note préliminaire (1) nous avons exposé les résultats d'une étude cryomagnétique des ions Ni^{2+} , Co^{2+} et Fe^{2+} à l'état d'amidosulfonate $[NH_2SO_3]_2M^{2+}$. Nous nous proposons de déterminer la relation « moment magnétique, configuration de l'ion » en faisant varier le nombre atomique, du calcium au zinc, la valence de l'ion et le reste de la molécule demeurant inchangés. Cette unification des structures moléculaires et des valences — identité de l'état de dilution magnétique et des liaisons chimiques — devait, à notre sens, rendre cette relation plus cohérente, les valeurs obtenues étant comparables entre elles, aux erreurs d'expérience près. Certes, l'erreur expérimentale peut varier sensiblement d'une valeur à l'autre, l'erreur chimique notamment — l'approximation avec laquelle la formule chimique théorique est réalisée dans chaque préparation — souvent négligée, difficile à estimer avec précision et en général nettement supérieure aux erreurs de mesure.

2. Ici, ces erreurs sont inférieures à 1 %, ainsi qu'en témoignent les constantes de Curie du tableau ci-après qui contient les données essentielles d'une étude cryomagnétique des amidosulfonates de zinc, cuivre, nickel, cobalt, fer et manganèse.

Tous ces sels, préparés par l'un de nous, étaient magnétiquement purs, sauf, peut-être, celui de zinc, de peu de portée dans ce travail. Le sel de cuivre — deux échantillons préparés de deux manières différentes — et le sel de manganèse — contenaient trois molécules d'eau de coordination, les autres étaient anhydres. Le diamagnétisme du reste de la molécule a été déduit de l'étude de NH_2SO_3K :

$$\chi(NH_2SO_3)_2^{--} = 2(\chi_{NH_2SO_3K} - \chi_{K^+}) = 2(54,1 + 14,9) \cdot 10^{-6} = -78,4 \cdot 10^{-6}.$$

Les sels de chrome, vanadium, titane et scandium, préparés par Johnson et Matthey, de Londres, n'étaient pas bien définis, et il ne semble pas qu'ils puissent être obtenus à l'état pur. Les analyses chimiques indiquaient un mélange de valences, avec prédominance de la valence ou covalence 3^+ dans les préparations de vanadium et de chrome; prédominance confirmée par une étude cryomagnétique du sel de chrome, traduite d'ailleurs dans le plan $1/\chi, T$ par une courbe continue.

(*) Séance du 21 mars 1955.

(1) N. PERAKIS et T. KARANTASSIS. *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1267.

Ion.	Int. temp. (°K).	$C_A = \chi_A(T - \theta)$.	θ .	p .	p_s .	p_m .
Mn ²⁺ , 3d ⁵	289 — 85	4,098 ± 0,022	0	5,75	5,92	5,9
Fe ²⁺ , 3d ⁶	291 — 84	2,729 ± 0,025	-4	4,69	4,90	5,3
Co ²⁺ , 3d ⁷	290 — 84	2,505 ± 0,023	-16	4,49	3,87	4,8
Ni ²⁺ , 3d ⁸	289 — 84	0,965 ± 0,005	0	2,79	2,83	3,2
Cu ²⁺ , 3d ⁹	288 — 85	0,4477 ± 0,0016	-1	1,89	1,73	2,0
Zn ²⁺ , 3d ¹⁰	290 — 89	0,451 ± 0,002	0	1,90		
	286	($\chi_A = -41 \cdot 10^{-6}$)	-	0,00	0,00	0,0

3. Pour tous les ions du tableau, les valeurs p , moments observés dans les amidosulfonates, sont inférieures aux valeurs p_m , moyennes des moments dans les sels étudiés jusqu'ici (²). Sauf pour l'ion Mn²⁺, ces moyennes, comparées aux moments théoriques de spin, p_s , indiqueraient une contribution orbitale non négligeable, d'accord avec ce que l'on sait du sens de variation de l'interaction spin-orbite (³). Dans les amidosulfonates la participation de l'orbite au moment ne se manifeste que chez les ions Co²⁺ et Cu²⁺, les seuls pour lesquels elle soit sûre. Pour l'ion cuivreux notamment, elle a été mise hors de doute par de nombreuses mesures concordantes de susceptibilité et de résonance magnétiques. En posant $g = p/[S(S+1)]^{1/2}$ avec $S = 1/2$ et $p = 1,90$, moment de Cu²⁺ dans l'amidosulfonate, on obtiendrait pour g la valeur 2,19, peu différente de la valeur 2,17 déduite d'observations sur la résonance magnétique du cobalticyanure [Co(CN)₆]₄Cu₆, aussi à l'état de poudre (⁴).

Avec [NH₂SO₃]₂Co on a le seul écart sensible de la loi de Curie ($\theta = -16$), d'ailleurs normal et plutôt faible pour l'ion cobalteux. Ni²⁺, Fe²⁺ et Mn²⁺ se comportent comme des ions libres, encore que le déficit de moment observé pour les deux derniers, respectivement de 4 et 3 %, puisse signifier que cette liberté n'est pas totale. Des liaisons de coordination octaédriques d^2sp^3 n'eussent pas été incompatibles avec la présence d'ions trivalents, qui, nous l'avons vu plus haut, prédominent dans le complexe de chrome. Les moments des ions Fe³⁺ et Mn³⁺ coordonnés étant respectivement 1,73 et 2,83, on comprendrait que le déficit de moment soit légèrement inférieur dans le sel de manganèse, d'autant plus que ce sel est hydraté.

En unifiant les structures moléculaires et les valences, on a obtenu pour les ions 3dⁿ que l'amidosulfonate a permis de réaliser ($5 \leq n \leq 10$), avec des moments relativement proches des moments théoriques de spin, des points de Curie très comparables, nuls pour la plupart. On eût peut-être obtenu un θ

(²) G. FOËX, *Le Magnétisme (Institut Inter. de Coopération Intellectuelle, Paris, 3, 1940, p. 187; P. SELWOOD, Magnetochemistry (Interscience Publishers, New-York, 1943, p. 99).*

(³) Voir CH. KITTEL, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons, New-York, 1953, p. 148.

(⁴) N. PERAKIS, J. WUCHER et H. M. GUJSMAN, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 243.

différent pour chaque valeur de n , si l'on avait pu réaliser la relation (p, n) avec un même élément dont la valence eut changé avec n . Seul le rhénium, homologue supérieur du manganèse, semble devoir permettre cette réalisation, pour $n < 5$. Voici, d'ailleurs les constantes magnétiques des composés ReOCl_4 et ReCl_6K_2 , particulièrement stables et bien étudiés ^(*), où le rhénium est respectivement à l'état $5d^1$ ($p_s = 1,73$) et $5d^3$ ($p_s = 3,87$): $\Theta = -67$, $p = 1,69$ et $\Theta = -109$, $p = 3,85$. Les écarts de la loi de Curie sont considérables et cependant les moments mesurés sont voisins des valeurs théoriques. — Θ semble croître avec n , mais ce n'est là qu'une simple indication.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur les fluctuations de l'émission cathodique des tubes électroniques.* Note (*) de MM. **ANDRÉ BLANC-LAPIERRE**, **GEORGES GOUDET** et **PIERRE LAPOSTOLLE**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le bruit des tubes provient surtout des fluctuations sur la cathode de la vitesse électronique $U(t)$ et du courant $I(t)$. Des propriétés de $u = U - \bar{U}$ et $i = I - \bar{I}$, on peut déduire les fluctuations dans une section quelconque du faisceau et le bruit dans les circuits d'utilisation; pour une cathode plane, on peut appliquer le calcul fait par F. B. Llewellyn et L. C. Peterson ⁽¹⁾ sur la propagation dans un faisceau sans chevauchement d'électrons, d'un petit signal alternatif. En régime stationnaire, les propriétés du second ordre du bruit dépendent uniquement de la fonction de corrélation $\gamma(\tau)$ correspondant aux fluctuations de u ou à celles de i ⁽²⁾, ⁽³⁾. Nous étudions ici surtout le bruit dû aux fluctuations de vitesse. Précisons d'abord comment nous définissons U et I à l'émission.

Soient $\dots t_j, t_{j+1}, \dots$ les instants d'émission des électrons de charge q et de vitesses $\dots, U_j, U_{j+1}, \dots$

1° On peut poser que, entre t_j et t_{j+1} , $I(t)$ et $U(t)$ valent $q/(t_{j+1} - t_j)$ et U_j .

2° On peut aussi prendre une moyenne temporelle sur des intervalles plus grands Δt . Si, entre t^n et $t^{n+\Delta} = t^n + \Delta t$, limites de l'intervalle Δ_n , il y a p élec-

^(*) N. PERAKIS, *J. Phys.*, 15, 1954, p. 191; N. PERAKIS, T. KARANTASSIS et L. CAPATOS, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1369; W. SCHÜTH et W. KLEMM, *Z. anorg. allg. Chem.*, 220, 1934, p. 193.

(*) Séance du 21 mars 1955.

⁽¹⁾ *Vacuum tube networks. P. I. R. E.*, 32, 1944, p. 144-166.

⁽²⁾ A. BLANC-LAPIERRE, G. GOUDET et P. LAPOSTOLLE, *Électronique générale*, Eyrolles, Éditeur, Paris, 1953.

⁽³⁾ A. BLANC-LAPIERRE et R. FORTET, *Théorie des fonctions aléatoires*, Masson, Éditeur, Paris, 1953.