

PROPRIETĂȚI MAGNETICE ALE SUBSTANȚELOR $\text{FeS}_{1+\epsilon}$

DE

I. MAXIM

Asupra diferitelor proprietăți fizice ale acestui grup de substanțe există o literatură foarte bogată [1]. În ceea ce privește proprietățile lor magnetice, rezultatele sunt destul de divergente. Sigur se pot afirma următoarele:

Pentru ϵ variabil dar cuprins între $0,041 < \epsilon < 0,145$ ($51 - 53\%$ S), substanța se cristalizează în sistemul hexagonal compact de tipul $B - 8$ Ni-As. Această fază este stabilă pînă la temperatura de topire în jurul a 1100°C . Proprietățile magnetice ale acestor substanțe sunt bine definite în intervalul $0,09 < \epsilon < 0,145$. În acest interval ele sunt feromagnetice la temperatură ordinară pînă la cca 300° ; deasupra acestei temperaturi ele sunt paramagnetic, fără să urmeze legea lui Curie-Weiss, iar peste 575° au paramagnetism după această lege. Sunt cu atît mai mult feromagnetic, cu cît excesul ϵ de S este mai mare.

Au fost studiate de noi din punct de vedere magnetic compozitiile: $\text{FeS}_{1,118}$, $\text{FeS}_{1,130}$, și $\text{FeS}_{1,142}$ de la temperatura aerului lichid pînă la punctul lor de topire. Studiul urmărește lămurirea diferitelor stări magnetice, determinarea punctelor de transformare magnetică și interpretarea stărilor magnetice. Pe urmă vom încerca confruntarea rezultatelor noastre cu cele deja existente și supunerea lor unei analize critice.

Compozițiile de mai sus s-au preparat sintetic prin topirea în vid a fierului și sulfului în formă de praf.

Structura cristalină a substanțelor

Atomii de Fe ocupă o rețea hexagonală, iar atomii de S una hexagonală, identică cu prima, cele două rețele fiind îmbinate între ele astfel că atomii de S ocupă locurile goale în mijlocul atomilor de Fe și invers. La compozitia FeS , cele două rețele sunt complete (fig. 1). Excesul ϵ de S se aşează în aşa fel încît rețeaua sulfului rămîne completă, iar în rețeaua fierului apar noduri neocupate (7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19). Numărul nodurilor neocupate este proporțional cu ϵ .

Rezultatul măsurătorilor

Intensitatea de magnetizare sau susceptibilitatea în funcție de temperatură se pot reprezenta prin curba din fig. 2. Se pot distinge trei regiuni importante: regiunea AB feromagnetică, cu punctul Curie θ_f ; regiunea BC paramagnetică, dar fără să urmeze legea lui Curie-Weiss; regiunea CD paramagnetică, care urmează riguros legea lui Curie-Weiss $\chi = \frac{C}{T - \theta}$. Temperatura θ_a este punctul de joncțiune între ramurile BC și CD . Am reprezentat în

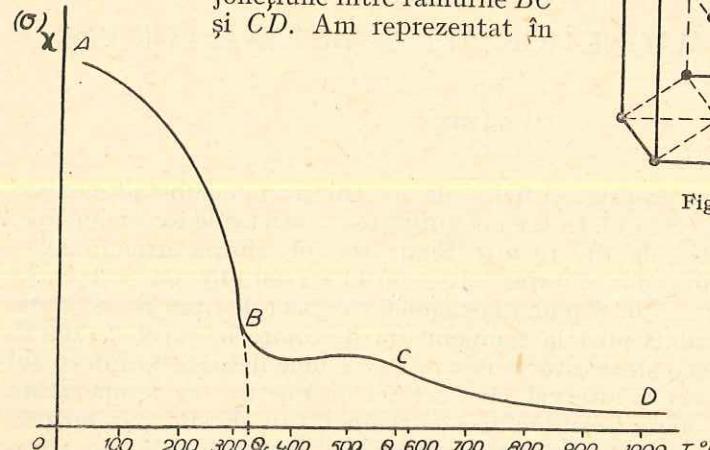


Fig. 2

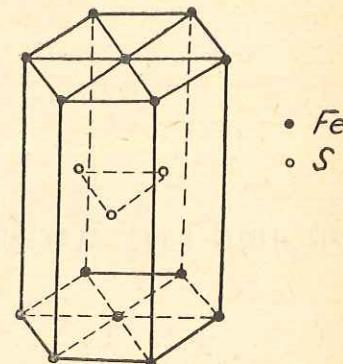


Fig. 1

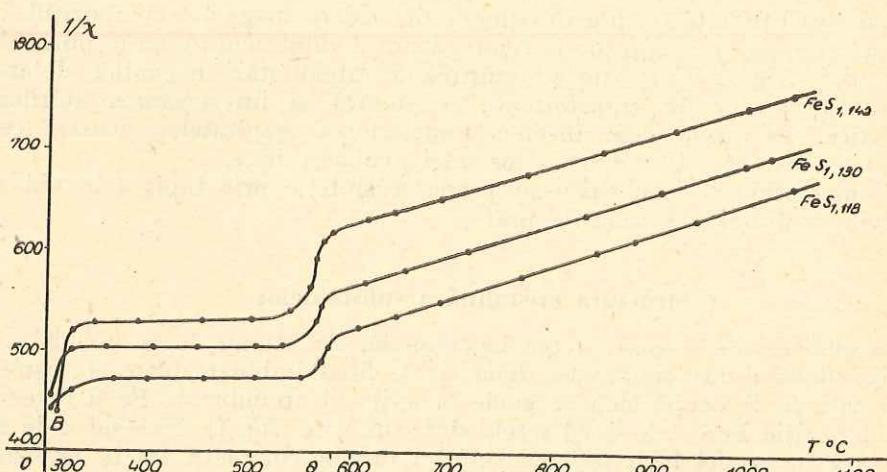


Fig. 3

fig. 3 pe $1/\chi$ în funcție de T în regiunile paramagneticice; aici apare clar dreapta $1/\chi = \frac{T-\theta}{C}$ și punctul de joncțiune θ_a .

Rezultatele referitoare la regiunea feromagnetică sunt cuprinse în tabloul 1.

Tabloul 1

ϵ	θ_f °C	σ_{∞}	μ	$\frac{\mu}{\epsilon}$	μ_1	μ_0
0,118	308	23,9	1,95	16,5		
0,130	314	27,0	2,21	17,0	16,7	
0,142	322	28,9	2,37	16,7		11

În tabloul 1 σ_{∞} este saturarea absolută a unui gram de substanță, iar μ saturarea unei molecule-gram de substanță, deci a unui atom-gram de Fe exprimat în magnetoni Weiss. Este remarcabilă valoarea deosebit de mică a lui μ față de momentul fierului pur $\mu_0=11$. Urmează că la producerea momentului magnetic μ al substanței nu participă toți atomii de Fe. Al doilea fapt remarcabil e că μ este proporțional cu ϵ , raportul $\frac{\mu}{\epsilon}$ este sensibil constant, având valoarea medie $\mu_1=16,7$. Rezultă de aici că pentru $\epsilon=0$ avem și $\mu=0$, adică compozitia FeS_2 n-are moment magnetic. Putem trage astfel concluzia că momentele magnetice ale atomilor de Fe sunt compensate prin orientarea lor alternativ antiparalelă. Prin adăugarea excesului de S rămîn atomii de Fe necompensați, care pot produce feromagnetism. Astfel se poate înțelege valoarea mică a lui μ și proporționalitatea acestuia cu ϵ .

Dacă este justă această explicație, atunci μ_1 ar trebui să fie chiar momentul fierului pur, adică să avem $\mu_1=\mu_0$. În adevăr, dacă modul producerii lacunelor în rețea fierului cu creșterea lui ϵ rămîne același, atunci pentru $\epsilon=1$, adică la compozitia FeS_2 , ar trebui ca toți atomii de Fe să fie necompensați și să contribuie la producerea momentului magnetic. Se vede însă că $\mu_1 > \mu_0$, doar ordinul de mărime e același.

Legătura aceasta antiparalelă este analoagă cu legătura paralelă a momentelor magnetice la substanțele feromagneticice. Există deci o temperatură, ca și punctul Curie în cazul materialelor feromagneticice, la care legătura antiparalelă se rupe și deasupra căruia substanța respectivă devine paramagnetică urmând legea lui Curie-Weiss. Această temperatură, la substanțele noastre, este θ_a , începutul regiunii CD . Vedem că ea are aceeași valoare pentru toate compozitiile, ceea ce era de așteptat dacă explicația noastră este justă.

Rezultatele referitoare la regiunile paramagneticice sunt cuprinse în tabloul 2.

Tabloul 2

ϵ	C	$\theta^0 K$	$\theta_a^0 C$
0,118	3,07	- 715,5	578
0,130	3,25	- 958,6	575
0,142	3,43	- 1271,5	572

Regiunea CD se poate reprezenta prin relația

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

Observăm că θ , punctul Curie paramagnetic, are valori negative foarte mari. Această temperatură la feromagnetice are valori pozitive mari, e aproape identică cu punctul lor Curie feromagnetic. Teoretic se susține că punctul Curie paramagnetic este o măsură a intensității cîmpului molecular, care asigură legătura (paralelă sau antiparalelă) a momentelor magnetice. Un punct Curie paramagnetic pozitiv și ridicat indică existența unui cîmp molecular pozitiv și intens, care determină orientarea paralelă a momentelor magnetice; acesta e cazul la feromagnetice. Un punct Curie paramagnetic negativ și ridicat în valoare absolută denotă un cîmp molecular negativ și intens, în urma căruia momentele se orientează alternativ antiparalel. Valoarea foarte mare și negativă a temperaturii θ la substanțele noastre este încă o dovedă a orientării antiparalele a momentelor lor magnetice.

Potrivit teoriei lui Néel [20, 21], sub temperatura θ_a substanța are paramagnetism constant. Legătura antiparalelă nu e perfect rigidă; sub influența cîmpului magnetic momentele se înclină ușor în direcția cîmpului, dînd un moment resultant în această direcție. Forma de curbă a regiunii BC la substanțele noastre se explică în felul următor: prin creșterea temperaturii în apropierea lui θ_a , momentele magnetice se apropie din ce în ce mai mult de direcția cîmpului, și astfel susceptibilitatea crește. La temperatura θ_a momentele devin libere și produc un paramagnetism descrescător.

Discuția rezultatelor

Se știe că $FeS_{1+\epsilon}$ este feromagnetic la temperatură ordinată și că este cu atât mai intens feromagnetic, cu cât excesul ϵ este mai mare. Dar nu s-au făcut măsurători sistematice de saturație absolută a diferitelor compozitii, în consecință nu s-a putut constata proporționalitatea între saturăția absolută și ϵ . Urmează că lipsesc toate concluziile ce se pot trage din această proporționalitate. Weiss și Forrer [4] au măsurat saturăția absolută a unor pirhotine naturale de compozitii nedeterminate, rezultatul lor fiind aproximativ acela ca și în cazul substanțelor noastre sintetice. Variația saturăției de la un eșantion la altul nu s-a pus în legătură cu excesul ϵ .

Temperatura θ_f e aceeași ca și în cazul nostru.

Weiss și Kunz [3] au găsit că deasupra lui θ_f pirhotina are paramagnetism constant, dar susceptibilitatea nu a fost măsurată decît pînă la $404^\circ C$.

Michel [6] studiază această substanță pînă la temperatura de $600-700^\circ$, dar nu măsoară susceptibilități ci caută puncte de transformare, cu un aparat de deviație analog cu dispozitivul întrebuită de noi pentru determinarea punctelor Curie. Curvele obținute de el sunt la fel cu ale noastre, cu θ_f la cca 320° și cu un punct de transformare magnetică la 575° .

Michel, ca de altfel și alții înaintea lui, consideră că temperatura θ_f nu este un punct Curie feromagnetic veritabil, ci că dispariția feromagnetismului este o urmare a unei transformări cristaline; de asemenea afiră că 575° temperatura de dispariție a feromagnetismului datorit unei impurități pe care o conține $FeS_{1+\epsilon}$.

Afirmăția relativă la θ_f , autorul citat o sprijină pe următoarele fapte: la această temperatură există o anomalie dilatometrică, una termică, o anomalie magnetică iar substanța răcătă rapid de la temperaturi înalte la temperatură ordinată, și păstrează sub formă metastabilă proprietatea paramagnetică stabilă la temperaturi înalte.

La aceste afirmații se pot aduce următoarele obiecții:

1. Cercetările cristalografice au stabilit în mod sigur că la temperatura θ_f nu are loc nici o transformare cristalină.
2. Anomaliiile înșiruite de Michel sunt caracteristice dispariției feromagnetismului.

3. Păstrarea paramagnetismului la temperatură ordinată se interpretează ușor din punctul nostru de vedere. După lucrarea de față feromagnetismul lui $FeS_{1+\epsilon}$ se datorează atomilor de Fe necompensați și dispusi în siruri liniare. Această dispuere liniară se poate considera ca o suprastructură a rețelei hexagonale. E fapt cunoscut că aceste suprastructuri sunt stable pînă la o anumită temperatură, peste care dispar: cristalul trece de la starea ordonată la starea dezordonată. Prin răcire bruscă starea dezordonată se poate păstra și la temperatură ordinată în formă metastabilă. În cazul nostru dispariția suprastructurii înseamnă dispariția feromagnetismului, iar prin răcire bruscă substanța rămîne paramagnetică metastabilă. În acest sens, se poate deci că dispariția feromagnetismului să fie o consecință a unei transformări cristaline.

Relativ la punctul θ_a , Michel spune — ceea ce de altfel e lucru cunoscut — că sulfurile de fer se oxidează ușor. Se poate forma ușor prin oxidare magnetită, care e feromagnetică și are punctul Curie exact la 575° . Michel consideră temperatura de 575° , constată de el, drept temperatură de dispariție a feromagnetismului magnetitei în sulfură.

Lămurirea acestei chestiuni e importantă, căci altfel ar însemna că punctul de anomalie $\theta_a=575^\circ$, determinat de noi, s-ar datora la toate substanțele noastre feromagnetismului magnetitei.

Noi credem că lucrurile stau altfel. Sulfurile preparate cu grijă nu conțin urme de magnetită, cum afirmă de altfel Michel și alții. De altă parte e știut că $FeS_{1+\epsilon}$ are paramagnetism constant deasupra lui 320° (nu a fost cunoscut pînă la ce temperatură). Dacă totuși FeS conține urme de

magnetită, atunci sub 575° paramagnetismului constant i se suprapune un ferromagnetism de intensitate comparabilă, iar deasupra lui 575° i se suprapune un paramagnetism variabil. Ori, măsurătorile de susceptibilități — ceea ce Michel nu a făcut — arată că substanța e paramagnetică între θ_f și 575° , fără urme de ferromagnetism, iar deasupra lui 575° dreapta riguroasă a lui Curie-Weiss dovedește prezența unui paramagnetism variabil pur. Dacă ar fi și un paramagnetism constant suprapus, atunci în loc de dreaptă am avea o curbă cu concavitatea în jos. Rezultă că paramagnetismul constant dispare la 575° iar ferromagnetismul la θ_f .

Universitatea „V. Babeș” — Cluj

BIBLIOGRAFIE

1. R. Abegg, Fr. Auerbach, I. Kappel, *Hdb. der anorg. Chem.*, Bd. IV, Abt. III/2; *Eisen und seine Verbindungen*, p. 641 (Hirzel, Leipzig, 1933).
2. P. Weiss, *J. de Phys.*, vol. IV, 1905, p. 469 și 829.
3. P. Weiss, J. Kunz, *J. de Phys.*, vol. IV, 1905, p. 860.
4. P. Weiss, R. Forrer, *Ann. de Phys.*, vol. XII, 1929, p. 271.
5. A. Michel, C. Chaudron, *C. R. de l'Acad. des Sc. Paris*, vol. CXCIII, 1934, p. 1913.
6. A. Michel *Ann. de Chim.*, vol. VIII, 1937, p. 317 (Teză).
7. H. Haraldsen, *Z. f. anorg. allg. Chem.*, vol. CCXXXI, 1937, p. 78.
8. — *Ibid.*, vol. CCXLVI, 1941, p. 169.
9. — *Ibid.*, vol. CCXLVI, 1941, p. 195.
10. G. Hägg, Sucksdorff, *Z. f. phys. Chem.*, vol. XXII, 1933, p. 444.
11. G. Hägg, *Nature*, vol. CXXXI, 1938, p. 167.
12. S. Tengnér, *Naturwiss.*, vol. XXVI, 1938, p. 429.
13. — *Z. f. anorg. allg. Chem.*, vol. CCXXXIX, 1938, p. 126.
14. J. Oftedal, *Ibid.*, vol. CXXXII, 1928, p. 208.
15. Ewald-Hermann, *Strukturbericht*.
16. G. Hägg, *Z. f. Phys. Chem.*, vol. XXII, 1933, p. 453.
17. M. Hansen, *Der Aufbau der Zweistofflegierungen*, Ed. J. Springer, Berlin, 1936.
18. I. Oftedal, *Z. f. Phys. Chem.*, vol. CXXVIII, 1927, p. 135.
19. Ewald-Hermann, *Strukturbericht Erg.*, Bd. 1931, p. 597.
20. L. Néel, *Ann. de Phys.*, seria 10, vol. XVII, 1932, p. 5.
21. — *Ibid.*, seria 11, vol. V, 1936, p. 232.

Магнитные свойства веществ FeS_{1+ε}

(Краткое содержание)

Вещества, имеющие форму FeS_{1+ε}, в которых ε может варьировать между 0 и 1 в определенных границах, являются устойчивыми растворами между FeS и S. Они находятся, в промежутке между температурой жидкого воздуха и точкой их плавления, в трех магнетических состояниях, и именно: приблизительно, до 320° Ц они являются железомагнит-

ными, затем до 575° Ц они-парамагнитны, но не следует закону Кюри-Вейсс'a; в конце, до точки их плавления (около 1100° Ц), они тоже парамагнетичны, но в данном случае, они уже подчиняются закону Кюри-Вейсс'a. Измерения показывают, что их момент насыщения пропорционален ε и, что парамагнитные точки Кюри, в области переменного парамагнетизма, имеют очень большие и отрицательные значения. Из этих результатов и из кристаллической структуры вещества явствует, что магнитические моменты атомов Fe ориентируются антипараллельно, значит вещества являются антиферромагнитными. Результаты истолковываются на основании теории Л. Нееля.

Sur les propriétés magnétiques des substances FeS_{1+ε}

(Résumé)

Les substances de la forme FeS_{1+ε}, dans lesquelles ε peut varier entre 0 et 1 dans certaines limites, sont des solutions solides entre FeS et S. Elles se présentent dans l'intervalle de la température de l'air liquide jusqu'à leur température de fusion dans trois états magnétiques : jusque vers 320°C elles sont ferromagnétiques, ensuite jusque à 575°C elles sont paramagnétiques mais sans obéir à la loi de Curie—Weiss, enfin jusque à leur point de fusion elles sont paramagnétiques, mais cette fois en se soumettant à la loi de Curie—Weiss. Les mesures montrent que leurs moments à saturation sont proportionnels à ε et que leurs points de Curie paramagnétiques de la région de paramagnétisme variable ont des valeurs fortement négatives. De ces résultats et de la structure cristalline des substances on déduit que les moments magnétiques des atomes de Fe ont une orientation antiparallèle, c'est-à-dire que les substances sont antiferromagnétiques. On interprète ensuite les résultats par la théorie de l'antiferromagnétisme de L. Néel.