

Remarque sur une relation entre les volumes apparents des atomes et les centres de coordination des complexes internes insolubles (notre préliminaire)

Autor(en): **Gutzeit, G.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **15 (1933)**

PDF erstellt am: **23.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-740638>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

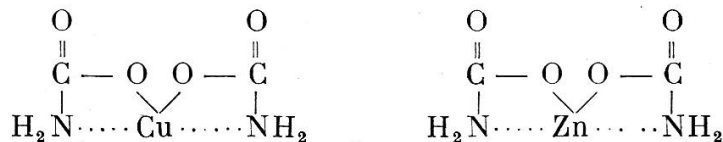
un thermostat à 25° C. La constante de la cuve étant 1/10, on obtient la conductibilité spécifique par la formule habituelle :

$$C_{sp} = [1/10 (1/R_x)] - [1/10 (1/R_{H_2O})]$$

où R_x représente la résistance de la solution à étudier, et R_{H_2O} la résistance de l'eau distillée employée pour les essais.

On constate que le formiate et l'aminoforniate d'ammonium ont une conductibilité spécifique très peu différente. Cela correspond d'ailleurs aux expériences de H. Ley sur l'acide aminoacétique. Par contre, le formiate de cuivre présente une conductibilité presque 20 fois plus grande que l'aminoforniate correspondant, ce qui permet de conclure à l'existence d'un complexe interne. En effet, les sels normaux des acides formique et amino-formique ayant une conductibilité presque identique, seule une liaison par valences secondaires (sur l'azote) permet d'expliquer la faible dissociation (et la solubilité mauvaise) du carbamate de cuivre par rapport au formiate. La même conclusion s'impose pour l'aminoforniate de zinc.

Il faut donc attribuer aux sels obtenus les formules prévues



Les deux complexes, une fois filtrés et séchés, sont parfaitement stables à la température ordinaire. Le carbamate de zinc se décompose en solution aqueuse vers 70° c. Le carbamate de cuivre n'est détruit que vers 120° c.

*Laboratoires de Chimie technique et théorique
et Laboratoire de Minéralogie de l'Université de Genève*

G. Gutzeit. — *Remarque sur une relation entre les volumes apparents des atomes et les centres de coordination des complexes internes insolubles.* (Note préliminaire.)

En considérant les rapports qui existent entre les centres de coordination des complexes internes métalliques (groupements fonctionnels) et le volume apparent du cation lié, nous avons constaté une relation simple, valable pour des

températures comprises entre 10° et 50° C., et dont l'intérêt pratique réside surtout dans une possibilité d'orienter de façon liminaire les recherches ayant pour but la préparation de nouveaux réactifs organiques.

En effet, on peut tracer sur la représentation graphique des volumes (ou des rayons) atomiques apparents¹, une courbe, plus ou moins parabolique, passant au-dessus des points caractérisant le glucinium, le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum (et le radium). Tous les métaux se trouvant au-dessus de cette ligne ne forment pas de complexes internes insolubles. Une seconde courbe, ayant son origine entre le beryllium et le carbone, passe au-dessous du scandium, sur le zirconium et le hafnium (?). Tous les éléments à caractère métallique se trouvant au-dessus de cette ligne ne se coordinent pas, à température ordinaire, sur l'azote de groupements fonctionnels dérivant de l'ammoniaque, mais seulement sur les atomes d'oxygène des groupes — C = O, — C $\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$, ou — OH.

Pour les éléments se trouvant au-dessous de cette ligne, l'affinité vis-à-vis de l'azote (d'amine) croît inversement au volume. La seconde courbe se déplace vers le haut, à mesure que s'abaisse la température, jusqu'à une limite indéterminée.

Il paraît étrange, au premier abord, que le graphique des volumes atomiques se prête mieux à l'établissement de cette relation que la courbe correspondante des cations. Toutefois, en considérant de plus près le caractère des complexes internes, on voit que cette licence est admissible, attendu qu'il y a combinaison par électro-valence simultanément à la liaison moléculaire, et que les ions sont, dès lors, électriquement saturés.

Quant à l'interprétation théorique des faits, elle est assez malaisée. Dans ce domaine, on en est réduit aux analogies remarquables et aux symboles représentatifs.

Il existe de nombreux travaux traitant des relations entre la coordinence maximum d'un élément et son volume atomique

¹ En prenant, par exemple, comme ordonnée les volumes ou les rayons apparents exprimés en unités angstroem., et comme abscisse le nombre atomique.

apparent¹. Dans l'un de ceux-ci, (A. MAGNUS, *Z. anorg. Ch.*, 124, 289, 1922), tient compte à la fois de données stériques et électrostatiques. Il admet que les combinaisons moléculaires sont dues à la nature dipolaire des molécules coordonnées, lesquelles ont tendance à diminuer leur moment dipolaire par liaison avec l'atôme central. Dans ce cas, l'énergie de formation peut être calculée approximativement par la formule:

$$E = pn_1 e^2/r. d/r (n - \frac{1}{2} n_1 s_p d/r)$$

où p représente le nombre de molécules coordonnées, n la valence de l'atome central, $n_1 e$ la charge de la molécule dipolaire, $n.e$ la charge de l'atome central, d la longueur de la molécule dipolaire, r la distance de son centre au noyau de l'atome central, et sp la constante de répulsion stérique des p dipôles liés.

On voit que cette affinité est directement proportionnelle au moment dipolaire, et inversement proportionnelle aux rayons atomiques, toutes conditions égales d'ailleurs.

Or, en examinant par exemple la liste, établie par J. WILLIAMS (*Phys. Z.* 29, 683, 1928), des moments dipolaires que produit la substitution de certains groupements organiques dans le noyau du benzène, on constate que le moment dipolaire dû aux groupes $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ et $-\text{OH}$ est supérieur à celui provoqué par le groupe NH_2 (et, en outre, de signe contraire).

Groupe	$\mu \cdot 10^{18}$
NO_2	— 3,8
$-\text{C}(\text{O})\text{H}$	— 2,8
$-\text{OH}$	— 1,7
$-\text{C}(\text{O})\text{OH}$	— 0,9
$-\text{CH}_3$	+ 0,4
$-\text{NH}_2$	+ 1,5

¹ En règle générale, un ion (central) formera d'autant plus facilement un complexe stable que son électroaffinité sera plus faible, sa valence plus élevée et son volume plus petit (voir P. PASCAL *Traité de Chimie minérale*, Paris (Masson & C^{ie}), 1933, tome X; ABEGG, *Z. Anorg. Chem.*, 39, 333, 1904; KOSSEL, *Ann. Phys.*, 49, 229, 1916; EPHRAÏM, *Chem. Valenz- und Bindungslehre*, Leipzig, 1928, p. 274, etc.).

On fait une constatation identique lorsqu'on considère l'influence des groupements fonctionnels sur le moment dipolaire, dans la série grasse.

Il semble donc que notre courbe représente grossièrement une limite entre les atomes métalliques capables de coordonner des molécules dont le moment dipolaire est inférieur en valeur à $1,5 \cdot 10^{18}$, et ceux pour lesquels un moment dipolaire plus grand est nécessaire.

Toutefois, on peut encore faire intervenir dans le raisonnement la question du signe. Il paraît tout d'abord contradictoire qu'un groupement dipolaire positif se lie à un cation particulièrement positif. Mais il ne faut pas oublier qu'il y a simultanément saturation par électrovalence, et que, dès lors, il y a sur l'atome central un excès relatif de charges négatives.

Notons encore que la faculté de coordonner les molécules organiques dérivant de l'ammoniac (amines et amines substituées) correspond au caractère paramagnétique des atomes. On sait, d'autre part, que cette dernière propriété appartient aux atomes incapables de former les couches intermédiaires complètes de leurs électrons de valence.

Il est évident que la relation simple rapportée (entre le volume atomique du cation et les centres de coordination de la molécule organique) n'est directement applicable qu'aux cas de monosubstitution. Il faut, dans le cas d'une polysubstitution ou d'une substitution effectuée dans une molécule déjà polaire (naphtaline, anthraquinone, etc.), ne considérer que la résultante, donc construire le parallélogramme des moments de la façon habituelle. Dès lors, on peut, en choisissant les substituants et leur position, prévoir d'avance les possibilités de combinaisons complexes internes, du moins dans certaines limites. Quant à diriger la spécificité dans un sens ou dans un autre, le problème est moins simple, et fait intervenir la notion de valences orientées et la structure du cation.

*Laboratoires de Chimie Analytique
et de Minéralogie de l'Université de Genève.*