

# Structure du spectre d'absorption des sels de nickel en solution

Autor(en): **Lacroix, Roger**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **8 (1955)**

Heft 3

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-739857>

## **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.

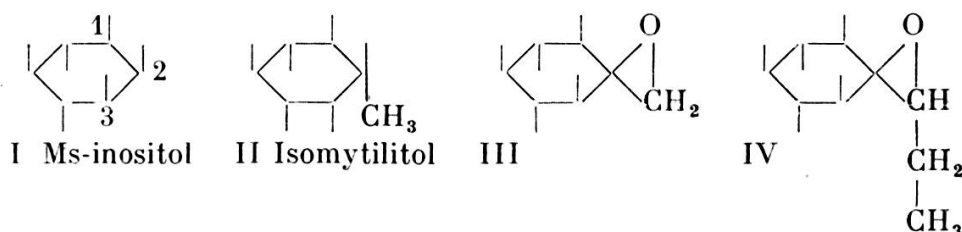
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **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.

est ainsi incorporé sous forme d'esters phosphoriques dans les phospholipides. *L'inhibition de croissance semble donc due, du moins en partie, à l'accumulation de phospholipides à isomytilitol inutilisables pour le micro-organisme.*

Cette incorporation *in vivo* d'un inhibiteur dans un composé physiologique complexe d'un poids moléculaire considérable, est à rapprocher d'observations effectuées avec l'azaguanine: antagoniste de la guanine chez divers micro-organismes, cette substance est incorporée dans les acides nucléiques <sup>1</sup>.



Dans les formules, les traits verticaux représentent les groupes OH, les atomes H fixés au carbone ont été supprimés.

Nous adressons nos vifs remerciements à la « Fritz-Hoffmann-La Roche Stiftung zur Förderung wissenschaftlicher Arbeitsgemeinschaften in der Schweiz ».

Nos remerciements vont également à M<sup>me</sup> Michel-Haenni et à M. le Docteur A. Giddey pour leur collaboration technique.

Genève,  
Laboratoire de Chimie biologique  
et organique spéciale de l'Université.  
Berne,  
Institut de Botanique de l'Université.

**Roger Lacroix.** — *Structure du spectre d'absorption des sels de nickel en solution.*

Le présent travail a pour but de proposer une explication du spectre d'absorption des solutions aqueuses de sels de nickel.

<sup>1</sup> M. R. HEINRICH et al., *J. biol. Chem.*, 197, 199 (1952).

Ce spectre, selon Houstoun [1], comporte trois bandes centrées sur les fréquences suivantes:

$$8.300 \text{ cm}^{-1} \quad 14.600 \text{ cm}^{-1} \quad 24.700 \text{ cm}^{-1}$$

La configuration de plus basse énergie de l'ion  $\text{Ni}^{++}$  est la configuration  $3d^8$ . Celle qui la suit immédiatement,  $3d^7 4s$ , correspond certainement à une énergie passablement plus élevée, c'est pourquoi nous ne prendrons en considération que les niveaux de  $3d^8$ , qui sont  $^1\text{S } ^1\text{D } ^1\text{G } ^3\text{P } ^3\text{F}$ , ce dernier étant le niveau fondamental.

Les ions  $\text{Ni}^{++}$  formant en solution aqueuse des ions complexes  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ , il nous faut considérer l'effet sur les niveaux de  $3d^8$  du champ électrique de symétrie octaédrique dû aux molécules d'eau.

En présence de ce champ, le niveau fondamental  $^3\text{F}$  est décomposé en trois sous-niveaux, que nous noterons, selon Bethe [2],  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_4$ ,  $\Gamma_5$ .

$\Gamma_2$  est un niveau simple, alors que  $\Gamma_4$  et  $\Gamma_5$  sont triplement dégénérés. Remarquons que cette analyse n'est exacte que pour autant qu'on ne fasse pas intervenir le spin.

Comme l'a montré Van Vleck [3], le niveau  $^3\text{F}\Gamma_2$  est placé le plus bas de la configuration; c'est donc de lui que vont partir les transitions d'absorption.

Les transitions entre niveaux de multiplicité différente ne présentant qu'une très faible probabilité, les raies d'intercombinaison  $^3\text{F} \rightarrow ^1\text{S } ^1\text{D } ^1\text{G}$  doivent être d'intensité négligeable et seuls vont intervenir les termes  $^3\text{F}$  et  $^3\text{P}$ .

Il est regrettable que l'écart énergétique entre  $^3\text{F}$  et  $^3\text{P}$  ne soit pas connu. Nous pourrions cependant en apprécier l'ordre de grandeur.

Si on applique la méthode de calcul décrite par Condon et Shortley [4] aux énergies des niveaux des configurations  $3d^8$  de  $\text{Ni}^{++}$ ,  $3d^8 4s$  et  $3d^8 4p$  de  $\text{Ni}^+$ , on trouve les relations suivantes avec le spectre connu de  $\text{Ni}^+$

$$\begin{aligned} 3d^8 (^3\text{P} - ^3\text{F}) &= 3d^8 4s (^2\text{P} - ^2\text{F}) \\ 3d^8 (^3\text{P} - ^3\text{F}) &= 3d^8 4s (^4\text{P} - ^4\text{F}) \\ 3d^8 (^3\text{P} - ^3\text{F}) &= 3d^8 4p \left[ \frac{1}{3} (2 ^4\text{P} + ^4\text{S}) - \frac{1}{4} (^4\text{F} + 3 ^4\text{G}) \right]. \end{aligned}$$

Ces trois relations nous donnent respectivement les valeurs 15.000, 15.600 et 14.850 cm<sup>-1</sup>. On peut donc s'attendre à un écart de l'ordre de 15.000 cm<sup>-1</sup> entre 3d<sup>8</sup> (<sup>3</sup>P) et 3d<sup>8</sup> (<sup>3</sup>F) de Ni<sup>++</sup>.

Le potentiel du champ octaédrique peut être développé en séries de fonctions de Laplace. Seul le premier terme peut contribuer à modifier l'énergie d'électrons *d*. Il est de la forme:

$$V = a r^4 [\sqrt{14} Y_4^0 + \sqrt{5} (Y_4^4 + Y_4^{-4})]$$

Pour calculer les éléments de matrice de *V*, nous avons exprimé les fonctions propres appartenant à <sup>3</sup>F et à <sup>3</sup>P par des fonctions de Slater selon la méthode décrite par Ilse et Hartmann [5]. Nous avons traité le problème de la configuration 3d<sup>8</sup> comme le cas de 3d<sup>2</sup> en changeant le signe de *V*, ce qui revient à considérer la couche complète 3d<sup>10</sup> plus deux électrons positifs.

Les éléments de matrice (*m* | *V* | *m'*) relatifs aux fonctions ψ (2, *m*) pour un électron *d* sont les suivants:

$$\begin{aligned} (\pm 2 | V | \pm 2) &= C & (\pm 1 | V | \pm 1) &= -4C \\ (0 | V | 0) &= 6C & (\pm 2 | V | \mp 2) &= 5C \end{aligned}$$

où *C* est un facteur proportionnel à l'intensité du champ.

On obtient alors pour les états de <sup>3</sup>P et <sup>3</sup>F de 3d<sup>8</sup> l'équation séculaire

Δ - x	Δ - x	Δ - x	√10	- √6	4	- √6	√10	= 0
- √6	4	√10	3 - x	- 7 - x	1 - x	√15	5	
√10	- √6	√15	5	6 - x	1 - x	- 7 - x	√15	
			5	√15	- 7 - x	3 - x		

où l'on a posé CΔ = (<sup>3</sup>P - <sup>3</sup>F) ≅ 15.000 cm<sup>-1</sup> et Cx = W, différence d'énergie du niveau considéré avec <sup>3</sup>F.

L'équation séculaire a pour solutions:

$$x = -2 (\Gamma_5), \quad -12 (\Gamma_2), \quad \frac{\Delta}{2} + 3 \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2} - 3\right)^2 + 16} (\Gamma_4).$$

Si on pose

$$\varepsilon = \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2} - 3\right)^2 + 16} - \left(\frac{\Delta}{2} - 3\right)$$

on peut représenter la situation par la figure suivante:

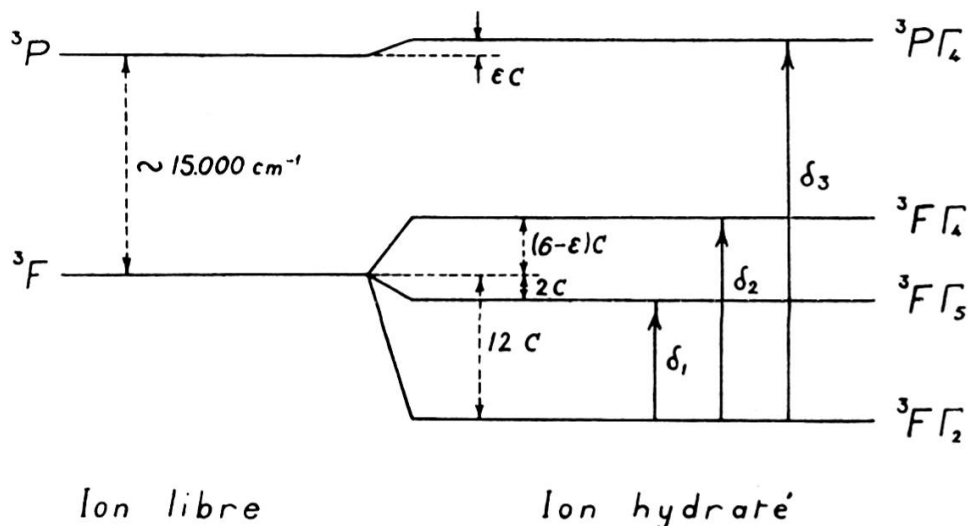


Fig. 1.

Si nous comparons avec l'expérience, en donnant au paramètre C la valeur  $830 \text{ cm}^{-1}$  qui assure le meilleur accord, on obtient les résultats suivants:

	Observé	Calculé
$\delta_1$	8.300	8.300
$\delta_2$	14.600	14.000
$\delta_3$	24.700	$\sim 25.500$

L'accord est excellent et nous avons ainsi une réelle certitude sur l'identification des niveaux donnant lieu au spectre d'absorption.

*Université de Genève.  
Institut de Physique.*

1. HOUSTOUN, *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, 31, 538 (1911).
2. BETHE, H., *Ann. Phys.*, 3, 133 (1929).
3. VAN VLECK, J. H., *Phys. Rev.*, 41, 208 (1932).
4. CONDON, E. U. et G. H. SHORTLEY, *Theory of atomic spectra*, chap. 7 et 13, Cambridge University Press (1951).
5. ILSE, F. E. et H. HARTMANN, *Z. Naturforschung*, 6a, 751 (1951).