

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 8 (1955)
Heft: 3

Artikel: Structure du spectre d'absorption des sels de nickel en solution
Autor: Lacroix, Roger
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739857>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

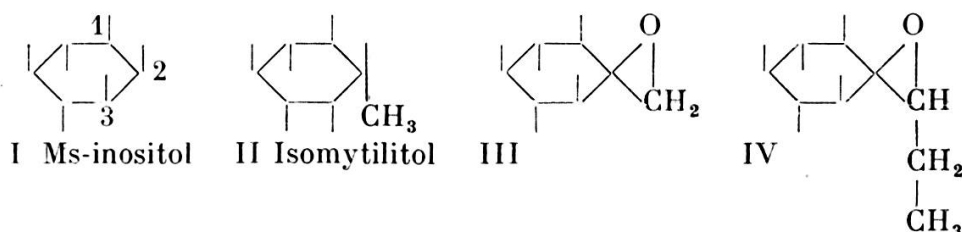
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 22.01.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

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 ¹.



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^{me} 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.

¹ 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 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 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 ^3F est décomposé en trois sous-niveaux, que nous noterons, selon Bethe [2], Γ_2 , Γ_4 , Γ_5 .

Γ_2 est un niveau simple, alors que Γ_4 et Γ_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 ^3F et ^3P .

Il est regrettable que l'écart énergétique entre ^3F et ^3P 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 Ni^{++} , $3d^8 4s$ et $3d^8 4p$ de Ni^+ , on trouve les relations suivantes avec le spectre connu de 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⁻¹. On peut donc s'attendre à un écart de l'ordre de 15.000 cm⁻¹ entre 3d⁸ (³P) et 3d⁸ (³F) de Ni⁺⁺.

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 ³F et à ³P par des fonctions de Slater selon la méthode décrite par Ilse et Hartmann [5]. Nous avons traité le problème de la configuration 3d⁸ comme le cas de 3d² en changeant le signe de V, ce qui revient à considérer la couche complète 3d¹⁰ plus deux électrons positifs.

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

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

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

On obtient alors pour les états de ³P et ³F de 3d⁸ l'équation séculaire

| | | | | | | | | | | | | |
|--------------|--------------|--------------|-------------|---------|-------------|---------|---------|---------|----------|---------|-------------|-----|
| $\Delta - x$ | $\Delta - x$ | $\Delta - x$ | $\sqrt{10}$ | $3 - x$ | $-7 - x$ | $1 - x$ | $6 - x$ | $1 - x$ | $-7 - x$ | $3 - x$ | $\sqrt{15}$ | = 0 |
| $-\sqrt{6}$ | 4 | $-\sqrt{6}$ | $\sqrt{15}$ | 5 | $\sqrt{15}$ | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | $\sqrt{15}$ | |
| $\sqrt{10}$ | 4 | $-\sqrt{6}$ | $\sqrt{15}$ | 5 | $\sqrt{15}$ | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | $\sqrt{15}$ | |
| $\Delta - x$ | $\Delta - x$ | $\Delta - x$ | $\sqrt{10}$ | $3 - x$ | $-7 - x$ | $1 - x$ | $6 - x$ | $1 - x$ | $-7 - x$ | $3 - x$ | $\sqrt{15}$ | |

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

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:

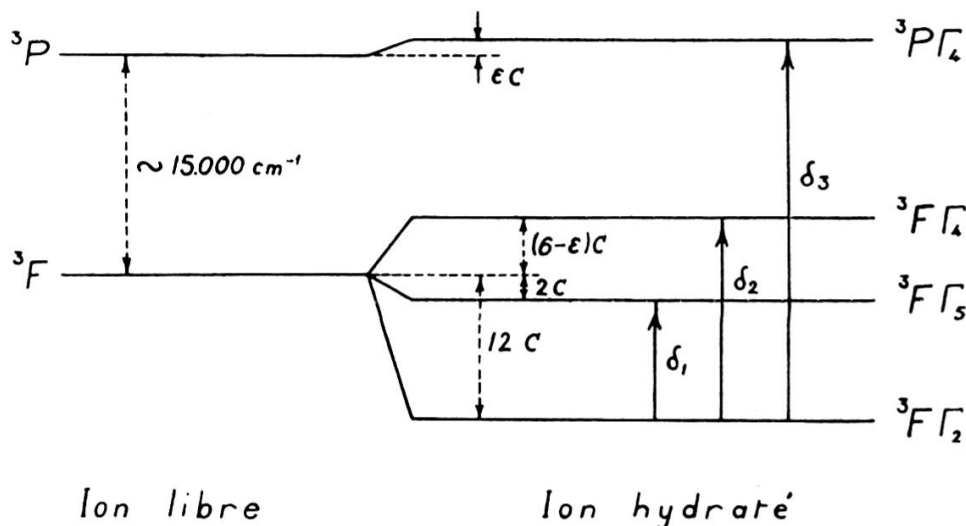


Fig. 1.

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

| | Observé | Calculé |
|------------|---------|---------------|
| δ_1 | 8.300 | 8.300 |
| δ_2 | 14.600 | 14.000 |
| δ_3 | 24.700 | ~ 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).