Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 15 (1933)

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

Autor: Gutzeit, G.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-740638

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 08.08.2025

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

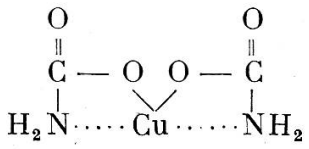
un thermostat à 25° C. La constante de la cuve étant 1/10, on obtient la conductibilité spécifique par la formule habituelle :

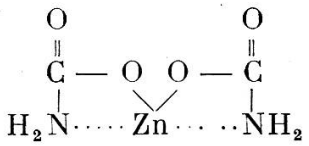
$$C\ sp = [1/10\ (1/Rx)] - [1/10\ (1/R_{H_2O})]$$

où Rx 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'aminoformiate 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'aminoformiate 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'aminoformiate 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 apparents [1], 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 $-C=O$, $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$, ou $-OH$. Pour les éléments se trouvant au-dessous de cette ligne, l'affinité vis-à-vis de l'azote (d'amine) croît inversément 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.

apparent[1]. 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 coordinées, 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:

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

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 dipoles liés.

On voit que cette affinité est directement proportionnelle au moment dipolaire, et inversément 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 $-C\begin{smallmatrix}/\!/O\\ \backslash H\end{smallmatrix}$ et $-OH$ est supérieur à celui provoqué par le groupe NH_2 (et, en outre, de signe contraire).

Groupe	$\mu . 10^{18}$
NO_2	— 3,8
— C (O) H	— 2,8
— OH	— 1,7
— C (O) OH	— 0,9
— CH_3	+ 0,4
— 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 & Cie), **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 coordiner 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 coordiner 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.