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

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

**Band:** 20 (1938)

**Artikel:** La structure de l'oxamide

Autor: Misch, Lore / Wyk, A.J.A. van der

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-742973

## 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: 27.11.2025** 

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

Constatons aussi que l'accouplement (ou les accouplements) d'une année précédente, permet des pontes normales au cours de l'année suivante (103), ce qui montre le rôle des spermatozoïdes étrangers et leur survie dans le tractus génital pendant plus d'un an.

Laboratoire de zoologie. Universite de Genève.

## Lore Misch et A. J. A. van der Wyk. — La structure de l'oxamide.

L'oxamide (CONH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> possède des propriétés physiques remarquables à plusieurs points de vue. Malgré sa constitution polaire, elle est fort peu soluble dans l'eau; son point de fusion est très élevé (419°) ainsi que sa densité (1,667). L'étude de l'oxamide cristallisée à l'aide des rayons X présente donc un intérêt certain, et nous tenons à remercier M. le professeur K. H. Meyer d'avoir bien voulu nous suggérer ce travail.

D'habitude l'oxamide se trouve sous forme de poudre cristalline assez fine. Par divers moyens nous avons essayé d'accroître les dimensions des cristaux; les meilleurs résultats furent obtenus en faisant bouillir pendant plusieurs semaines une suspension de la substance dans de l'eau ou de la formamide. Il ne fut cependant pas possible de dépasser les dimensions de 0,3-0,5 mm; on obtient surtout des macles très compliquées et des arborescences. L'habitus des cristaux est très variable; en général ils ne possèdent qu'une seule face bien plane.

Un de ces cristaux fut orienté avec sa face plane parallèle au faisceau des rayons  $K_{\alpha}$  du Cu et tourné autour d'un axe environ perpendiculaire à cette face. Le diagramme obtenu montre qu'une direction cristallographique se trouve à peu près mais pas exactement normale à la face. La période d'identité relativement grande (env. 12 Å), ainsi que la pauvreté de l'équateur, faisait supposer que l'axe de rotation n'est pas un axe cristallographique principal.

En procédant par tâtonnements on a trouvé deux axes principaux dans la face plane du cristal; ces deux axes (a et c) forment un angle de  $84^{\circ}$ .

Des diagrammes d'oscillation autour de ces deux axes ainsi que des diagrammes de Laue avec le cristal dans toutes sortes de positions n'ont pas permis de déceler un élément de symétrie. Le réseau de l'oxamide est donc irréductiblement triclinique.

A l'aide de diagrammes goniométriques et en utilisant la méthode du cristal tournant, une forme quadratique<sup>1</sup> a pu être établie et la maille élémentaire a été déterminée:

$$\sin^2 \delta = h^2 \cdot 0.02705 + k^2 \cdot 0.06545 + l^2 \cdot 0.02230 - kl \cdot 0.03059 + kl \cdot 0.00392 - kk \cdot 0.03515$$

$$a = 5.18 \text{ Å}$$
  $\alpha = 66^{\circ} 5'$   
 $b = 3.63$   $\beta = 84^{\circ}$   
 $c = 5.65$   $\gamma = 64^{\circ}$ 

D'après la densité, elle contient exactement une molécule. L'absence ou la présence d'un centre de symétrie ne peut être démontrée.

La forme de la maille élémentaire, très aplatie et de faibles dimensions, suggère que les atomes de la molécule se trouvent tous approximativement dans un plan parallèle à *ac*. La très grande intensité de (010) corrobore cette conclusion.

Afin de déterminer la position approximative des atomes, nous avons mesuré l'intensité absolue de la réflexion (010). Pour cela nous avons préparé des mélanges de poudre de NaCl, dont le pouvoir réflecteur est connu, et d'oxamide. En variant la teneur en NaCl le noircissement produit par (200) de NaCl fut égalisé à celui de (010) de l'oxamide. L'intensité (réduite au carré de l'amplitude de structure) de cette dernière réflection fut ainsi trouvé égale à 820. Cette valeur et aussi la comparaison de (010) avec (020) et (030) montrent que la molécule ne peut pas être entièrement plate. Le tableau suivant met en évidence le désaccord entre les valeurs mesurées et celles calculées dans cette dernière hypothèse.

(h k l)	$ S ^2$ obs.	$ S ^2$ calc.
(010)	820	940
(020)	160	300
(030)	23	140

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Calcules pour  $\lambda = 1,539$  Å.

Cette conclusion a été confirmée par l'application de la méthode de Patterson. Les fonctions bi-dimensionnelles des projections sur les trois plans ab, bc et ac furent calculées au moyen de 25, 27, respectivement 29 réflexions mesurées. La structure paraît ainsi comme un alignement de molécules légèrement ondulées dans le plan ac, suivant la direction c. Chaque atome N ou O est entouré de quatre de ces atomes à des distances d'environ  $\pm (\frac{1}{2}a\ 0)$  et  $\pm (0\ \frac{1}{2}c)$  et de quatre autres à  $\pm (\frac{1}{2}a \frac{1}{2}c)$ , respectivement  $\pm (\frac{1}{2}a \frac{1}{2}c)$ . La juxtaposition de ces plans moléculaires se fait de telle façon que chaque atome est décalé de presque  $(\frac{1}{4}a \frac{1}{4}c)$  par rapport à la couche inférieure, de sorte que les molécules de la quatrième couche se trouvent presque verticalement au-dessus de celles de la première. Cette direction (141) presque perpendiculaire au plan ac fut trouvée en premier lieu comme direction cristallographique.

Dans le plan ac la forte attraction entre NH<sub>2</sub> et O provoque une croissance rapide de macles multiples par la formation d'une grille quasi quadratique. La cohésion, dans ce plan, doit être extrêmement grande et rend bien compte du point de fusion particulièrement élevé ainsi que de la faible solubilité.

Par le décalage de ½, l'un des atomes de chaque molécule s'emboîte entre les deux atomes de carbone de la molécule voisine inférieure. La cohésion dans la direction normale à ac dépend ainsi de la répulsion des atomes de carbone. Cette répulsion, jointe à l'attraction mutuelle de NH<sub>2</sub> et O dans le plan ac, devrait exercer une sorte de traction sur la liaison C-C; cela expliquerait, ce que la synthèse de Patterson semble confirmer, que la distance C-C est plus grande que d'habitude: nous l'estimons à 1,65 Å au lieu de 1,53 Å.

Laboratoires de Chimie organique et inorganique. Université de Genève.