

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

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

Objektyp: **Article**

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

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

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-740595>

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.

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

(Note préliminaire)

PAR

G. GUTZEIT

(Avec 1 figure.)

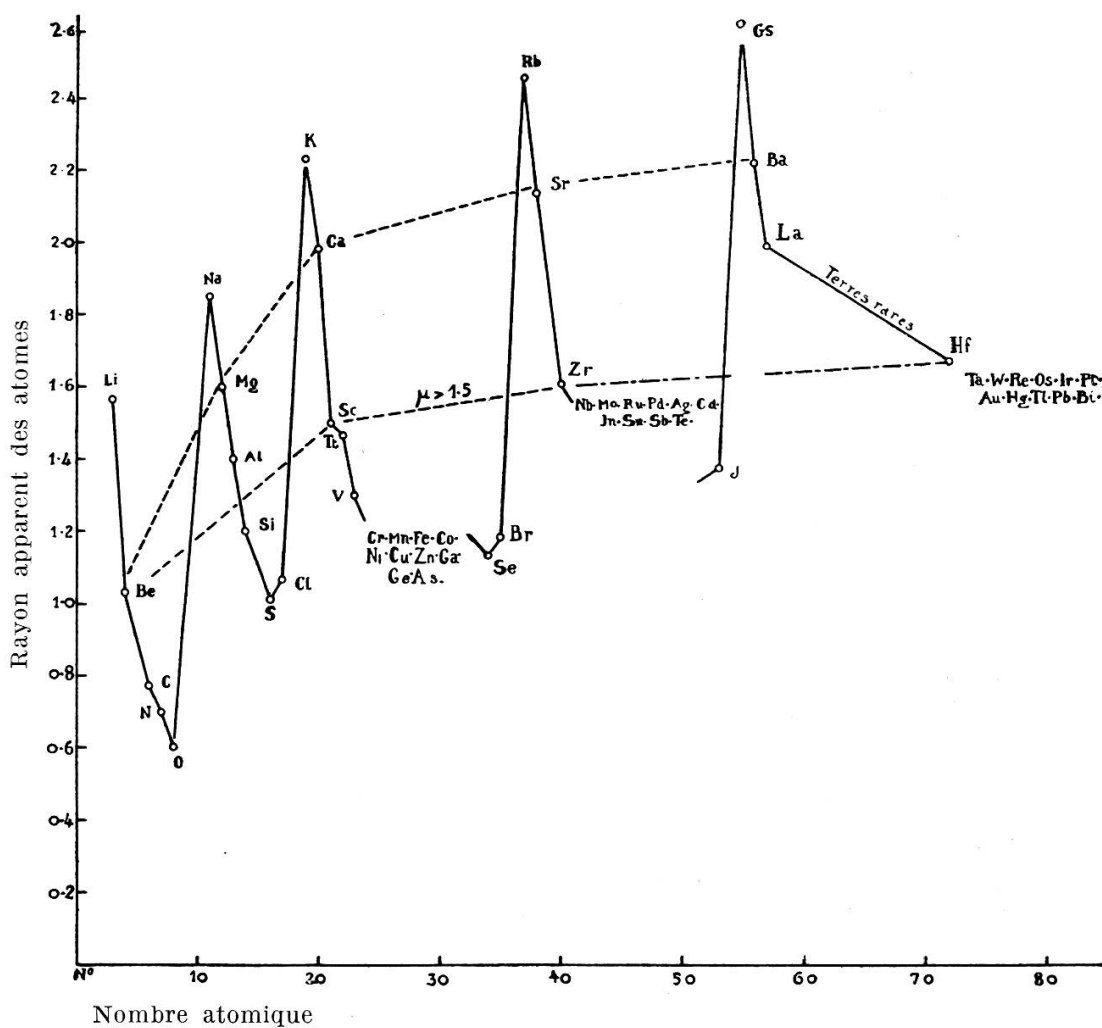
En considérant les rapports qui existent entre les centres de coordination des complexes internes métalliques (groupements fonctionnels) et le volume apparent du cation lié, nous avons constaté une relation simple, valable pour des températures comprises entre 10° et 50° C., et dont l'intérêt pratique 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 barym (et le radium). Tous les métaux se trouvant au-dessus de cette ligne ne forment pas de complexes internes insolubles².

¹ En prenant par exemple comme ordonnée les rayons apparants exprimés en unités angstroem, et comme abscisse lenombre atomique.

² Selon V. DUBSKY (voir J. V. DUBSKY et M. SPRITZMANN, *J. pr. Ch.* (2) 96, p. 113 (1917)) l'acide iminodiacétique possède un atome d'hydrogène coordiné au groupe HN, et se comporte comme un acide monobasique vis-à-vis des alcalis. On voit que l'hydrogène peut se coordiner comme un métal.

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'ammoniac, 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.



Relation entre le volume atomique du cation coordonné et les centres de coordination des complexes internes.

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 apparent ¹. Rappelons que A. Werner, et après lui de nombreux auteurs, ont défendu la thèse qu'il n'y avait pas de différence essentielle entre les valences dites ordinaires, et les valences secondaires. Malgré que cette conception paraisse aujourd'hui inadmissible, et que l'on soit obligé de faire une discrimination entre l'électro-valence et la valence moléculaire (de coordination)², il n'en reste pas moins justifiable d'admettre une relation directe entre le volume atomique et le nombre de coordination. D'autre part, la sphère d'action électrostatique d'un atome étant fonction de son volume apparent, il est logique d'admettre un rapport entre cette grandeur et l'affinité relative de l'atôme considéré. Les études de G. F. Hüttig ³ montrent une interprétation plausible (bien que lacunaire) entre le nombre de coordination maximum et le volume atomique. Thomson, et après lui Kossel, dans leurs calculs, considèrent seulement l'aspect

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 Chim. Minér.* Paris 1933, tome X. — ABEGG, *Z. anorg. Ch.* 39, p. 333, 1904. — KOSSEL, *Ann. Phys.* 49, p. 229, 1916. — EPHRAÏM, *Chem. Valenz- und Bindungslehre*, Leipzig 1928, p. 274 et suivantes, particulièrement p. 281-p. 286).

² Voir EPHRAÏM, *Valenz- und Bindungslehre*, p. 259 et suivantes, Leipzig 1928.

³ *Z. anorg. Ch.* 142, p. 135 (1922).

électrostatique du problème¹. Le travail de A. Magnus² est plus complet, car il tient compte à la fois de données stériques et électrostatiques.

Cet auteur introduit la notion de la constante de répulsion stérique (Abschirmungskonstante), qui fait droit au facteur spatial. Dans l'action réciproque exercée par les atomes d'une molécule les uns sur les autres, il faut tenir compte non seulement de l'attraction, mais encore de la répulsion (comme, d'ailleurs, l'ont déjà montré Thomson et Kossel) due à la présence simultanée dans la molécule de plusieurs particules de même signe.

Considérons un ion complexe simple, avec un atome central positif, tel que $[\text{AgI}_2]^+$. Il apparaît qu'un des atomes d'iode est attiré par l'atome d'argent, mais repoussé par le second atome d'iode. La force d'attraction de l'atome d'argent vis-à-vis de chaque atome d'iode égale e^2/r^2 où e représente la charge électrique élémentaire, et r la distance des centres des deux atomes (somme des rayons des sphères d'action). Le second atome d'iode, qui est supposé lié à l'atome d'argent symétriquement au premier, exerce sur celui-ci une répulsion de $e^2/4r^2 = 0,25 e^2/r^2$, étant donné que la distance des centres des deux ions d'iode égale $2r$. C'est ce facteur (0,25) que Magnus appelle « Abschirmungskonstante », et qu'il désigne par s_p (s_2 dans le cas particulier)³.

Dans le ion $[\text{AgI}_3]^+$, l'action répulsive agissant sur chaque atome coordonné est due à deux atomes d'iode⁴. Un calcul analogue au premier montre que, si l'on considère les atomes d'iode comme se trouvant dans un même plan, et symétriquement distribués, « en contact » avec l'atome d'argent, la cons-

¹ Voir KOSSEL, *Ann. der Physik* (4) 49, p. 330 (1916).

² *Z. anorg. Ch.* 124, p. 289 (1922) et *Phys. Z.* 23, p. 241 (1922).

³ MAGNUS néglige l'effet « d'écran » de l'atome d'argent, et les déformations que subissent les atomes par le fait même de leur liaison.

⁴ En appliquant le même raisonnement au ion $[\text{J} \dots \text{J}_2]^+$, par exemple, on voit que le facteur de répulsion stérique change notablement, car on a ici liaison d'une molécule d'iode (dipolaire) sur un composé hétéropolaire (KI). Magnus fait l'erreur de considérer comme équivalents les électrovalences et les valences de coordination.

tante de répulsion stérique $s_3 = 0,58$, et la force répulsive exercée par deux atomes d'iode sur un troisième $0,58 e^2/r^2$.

En présence de plus de trois atomes négatifs, coordonnés sur un atome central positif, il est possible d'admettre, à côté d'un arrangement dans un plan, une disposition spatiale symétrique, ce qui fait varier la distance entre les centres des atomes, donc la constante s_p .

Dans le tableau ci-dessous, on trouvera consignées les constantes s_p pour toutes les dispositions symétriques de p atomes monovalents coordonnés (p croissant de 1 à 8):

p	Arrangements symétriques	s_p
2	Opposés sur un même plan.	0,25
3	Triangle équilatéral	0,58
4	Tétraèdre	0,92
4	Carré.	0,96
5	Pentagone régulier.	1,38
6	Octaèdre	1,66
6	Hexagone régulier	1,83
7	Heptagone régulier	2,30
8	Cube	2,47
8	Octogone régulier	2,80

On voit que, dans les arrangements plans, la constante s_p est toujours supérieure à celle obtenue dans une combinaison spatiale. Aussi les atomes tendent-ils vers cette dernière.

Considérons maintenant le cas d'un atome central polyvalent dans un complexe, et posons que cette valence égale n . La force d'attraction de cet atome vis-à-vis des ions coordonnés égalera dans ce cas ne^2/r^2 , tandis que la répulsion stérique sera comme devant $s_p e^2/r^2$. L'affinité restant pour l'atome central sera donc $(n - s_p) e^2/r^2$. En approchant chaque particule coordonnée depuis l'infini jusqu'à la distance r , on obtient un travail qui représente, pour un ion, $(n - s_p) e^2/r$, et pour p ions coordonnés, $p (n - s_p) e^2/r$. Cette valeur est l'énergie de formation du complexe.

En effectuant les calculs, on voit que, lorsque n reste constant et que p croît, cette énergie de formation passe par un maximum. Celui-ci donne la combinaison la plus stable.

Il a été admis que la distance des centres atomiques égale la somme des rayons des atomes. Cette supposition n'est plausible que si les atomes coordonnés « touchent » l'atome central. Mais, dans ce cas, il y a une valeur limite déterminée d'une part par le nombre des particules coordonnées, d'autre part par leur volume, et enfin par le volume de l'atome central. Il paraît évident, *a priori* que, moins ce dernier sera grand, moins de molécules pourront être « en contact direct » avec lui¹. Si, ayant atteint le nombre maximum de recouvrement, on veut augmenter celui des particules coordonnées, le « contact direct » devient impossible. Dès lors, la distance relative des centres atomiques croît, et dépasse la somme des rayons. On peut calculer les valeurs limites dans le rapport des rayons entre les atomes coordonnés et l'atome central, valeurs pour lesquelles le « contact direct » est encore possible.

p	Arrangements symétriques	s_p	Lim. r_1/r_2
3	Triangle équilatéral	0,58	6,46
4	Tétraèdre	0,92	4,44
5	Pentagone régulier	1,38	1,43
6	Octaèdre	1,66	2,17
7	Heptagone régulier	2,30	0,77
8	Cube	2,47	1,36

Quand il s'agit de combinaisons moléculaires, il faut faire intervenir la nature dipolaire des molécules coordonnées, lesquelles ont tendance à diminuer leur moment par liaison avec l'atome central. Dans ce cas, l'énergie de formation devient²:

$$E = pn_1 \cdot e^2/r \cdot d/r \cdot (n - 1/2 \cdot n_1 s_p \cdot d/r)$$

¹ Voir R. STRAUBEL, *Z. anorg. Ch.* 142, p. 133 (1925).

² Le calcul, bien entendu, ne peut donner qu'une valeur approximative, vu les simplifications apportées dans le raisonnement par A. MAGNUS (*l. c.*), qui émonde tous les facteurs perturbants (déformation des atomes et molécules, effet d'écran, différence entre valence électronique et coordinence, etc.).

où p représente le nombre de molécules coordonnés, 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 s_p la constante de répulsion stérique des p dipôles liés.

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

Or, en examinant par exemple la liste établie par J. Williams¹ 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 $-\text{C} \begin{array}{l} \text{// O} \\ \backslash \text{H} \end{array}$ et $-\text{OH}$ est supérieur à celui provoqué par le groupe NH_2 (et, en outre, de signe contraire).

Groupe	$\mu \cdot 10^{18}$
$-\text{NO}_2$	$- 3,8$
$-\text{C}(\text{O})\text{H}$	$- 2,8$
$-\text{OH}$	$- 1,7$
$-\text{C}(\text{O})\text{OH}$	$- 0,9$
$-\text{CH}_3$	$+ 0,4$
$-\text{NH}_2 +$	$+ 1,5$

En étudiant le tableau des moments dipolaires donné par P. Debye² pour des molécules organiques, on arrive à une conclusion semblable, comme le vont montrer les quelques exemples suivants³:

¹ *Phys. Z.* 29, p. 683 (1928).

² P. DEBYE, *Polare Molekeln*, S. Hirzel, Leipzig 1929.

³ Bien entendu, le moment dipolaire d'une molécule organique dépend encore d'autres facteurs que les seuls substituants. Mais c'est le seul moyen que nous ayons à notre disposition pour agir sur ce caractère.

Substances	Formules	$\mu \cdot 10^{18}$ e. s. E.
Ethane	C_2H_6	0
Triéthylamine	$(C_2H_5)_3N$	0,76
Diéthylamine.	$(C_2H_5)_2NH$	0,94
Ethylamine	$C_2H_5NH_2$	1,31
Alcool éthylique	C_2H_5OH	1,63-1,72
Diéthylcétone	$C_2H_5-CO-C_2H_5$	2,72
Acétone	CH_3COCH_3	2,71-2,97
N-propylamine	$C_3H_7NH_2$	1,39
Alcool propylique.	C_3H_7OH	1,66
Benzène	C_6H_6	0
Aniline	$C_6H_5NH_2$	1,5
Phénol.	C_6H_5OH	1,7
Benzaldéhyde.	$C_6H_5C(O)H$	2,75

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 ¹.

Toutefois, on peut encore faire intervenir dans le raisonnement la question du signe. Il paraît tout d'abord contradictoire d'admettre 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.

On sait, d'autre part, que le volume atomique apparent, en tant que fonction périodique, correspond à d'autres propriétés, telles que la couleur, le diamagnétisme, la réfraction moléculaire, la constante diélectrique, etc. ² Notons que la faculté de

¹ Remarquons encore que les amines substituées ont un moment dipolaire plus faible que les amines, ce qui correspond à la plus facile solubilité dans l'eau des complexes internes formés par les premières (voir F. FEIGL, *Qual. Anal. m. Hilfe v. Tüpfelreaktionen*, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1931), p. 94, 2^{me} alinéa).

² Voir les travaux de: R. LANG, *Wied. Ann. der Physik* (2) 56, p. 534 (1895); R. LADENBURG, *Z. Electrochem.* 26, p. 267 (1920); SEBALDT *Z. Physik. Ch.* 81, p. 749 (1913), etc...

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.

Enfin, on peut rapprocher nos observations de constatations plus anciennes s'appuyant sur des « propriétés particulières » des ions, dues à leur structure. Il est connu, par exemple, que les sulfates des éléments des 4 premiers groupes du système périodique ne forment jamais de complexes d'addition avec l'ammoniac, tandis que les sulfates des éléments possédant plus de 4 électrons périphériques donnent de telles combinaisons. En outre, la stabilité des ammoniacates des sels halogénés varie suivant qu'il s'agit d'un groupe principal ou secondaire du système périodique (effet de contraction)¹.

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 leurs positions, 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 même du cation.

Mai-juin 1933.

*Laboratoire de Chimie analytique et Laboratoire
de Minéralogie de l'Université de Genève.*

¹ Voir W. BILZ et H. G. GRIMM, Z. anorg. ch. 145 63 1925.