

Sur les amino-formiates de cuivre et de zinc, complexes internes relativement stables, comportant quatre chaînons

Autor(en): **Gutzeit, G. / Duckert, R.**

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-740637>

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.

de décomposition permet d'apprécier pour le futur l'intérêt d'un travail systématique et plus approfondi.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. E. AUBERT DE LA RÛE et L. DE CHETELAT, *Notes sur la Géologie et la Métallogénie des Guedmouia*. Bull. de la Soc. Sc. Nat. Maroc, juillet 1925, t. V, n° 4, 5).
2. L. MORET, *Recherches géologiques dans l'Atlas de Marrakech* (1931).
3. A. HEIM, *Observations tectoniques dans le Haut-Atlas*. C. R. Soc. Géol. de France, n° 10, p. 128, 1932.
4. L. DUPARC, *Sur les phénomènes de contact du granit d'Azégour et sur les gisements de Molybdénite*. Bull. suisse de Minér. et Pétrogr., t. X, 1930.
5. L. DUPARC, *Les gisements de Molybdénite d'Azégour (Maroc)*. Mémoire Congr. internat. Mines, Liège, juin 1930.
6. L. DUPARC, *Sur les roches éruptives et métamorphiques d'Azégour*. Actes Soc. helv. Sc. nat., 1932, p. 348.
7. R. GROSCLAUDE, *Etude du gisement de Molybdénite d'Azégour*. Thèse, Université de Genève, 1933.
8. DUPARC et AMSTUTZ, *Sur la classification des gîtes métallifères*. Bull. suisse Minér. et Pétrogr., t. XII, 1933.

G. Gutzeit et R. Duckert. — *Sur les amino-formiates de cuivre et de zinc, complexes internes relativement stables, comportant quatre chaînons.*

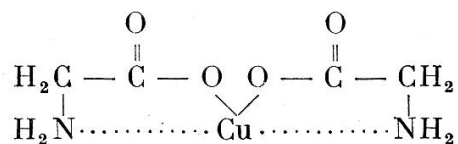
Les complexes internes métallo-organiques, étant donnée leur structure cyclique, exigent généralement, pour que leur formation soit possible, la présence d'au moins cinq chaînons dans l'anneau. Ce fait expérimental a été expliqué par la vieille théorie des tensions (1885) de Bayer. (Voir cf. A. WERNER et H. LEY Ber. 40-1909; H. LEY Ber. 47-1915 et F. FEIGL, *Qual. Anal. mit Hilfe v. Tüpfelreaktionen*, Akad. Verlagsges. Leipzig 1931, p. 32-33). Ainsi, Feigl note (*l. c.*): « Für die Stabilität derselben gilt, wir für rein organische cyclische Verbindungen, die Bayersche Spannungstheorie... Stabile Verbindungen werden nur dann zu erwarten sein, wenn die Einordnung eines Metalatoms in einen Ring mit 5 oder 6 Gliedern erfolgen kann.»

Dans sa thèse, M^{me} Jenny Kruh (Zürich 1910 Lab. Prof. A. Werner, édit. à Vienne, 1911) énonce les conditions néces-

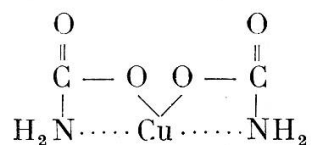
saires pour la formation de complexes internes, dont nous citons la dernière (p. 22): « Die Entfernung beider Gruppen muss derart sein, dass ein Fünf- oder Sechsring entsteht. »

Sans tenir compte du fait que la théorie de Bayer, avec sa conception des valences rigides, est depuis longtemps dépassée par nos connaissances actuelles sur la nature de l'affinité, notons que si l'atome de carbone, avec sa forme tétraédrique, justifie dans une certaine mesure l'angle supposé de $109^{\circ} 22'$ entre ses valences, il n'en est plus de même pour les atomes d'oxygène, de soufre, d'azote, ou de métaux lourds qui peuvent entrer dans le cycle d'un complexe interne. Il ne paraît pas impossible, *à priori*, de créer des combinaisons moléculaires organo-métalliques complexes, comportant moins de cinq chaînons. Dans le but de préparer un complexe interne de structure très simple, et de vérifier cette supposition, nous avons tenté d'obtenir l'aminoforniate de cuivre (carbamate de cuivre), et le sel correspondant de zinc.

Par analogie avec l'acétate de cuivre (cuproglycine) étudié d'abord par H. Ley¹, qui en a établi la structure d'une façon indiscutable.



nous avons supposé qu'il serait possible de préparer l'aminoforniate correspondant



A cet effet, nous avons effectué la synthèse du carbonate d'ammonium (aminoforniate d'ammonium) $\text{H}_2\text{N} - \text{COO} - \text{NH}_4$ (cf. BASAROW, J., pr. (II) 1-283, 1870 et MENTE, A., 248-235, 1888). Ce sel est très soluble dans l'eau, et cette solution est stable jusqu'à environ 60° c. Il se décompose lentement, à température ordinaire, en donnant du carbonate d'ammonium

¹ H. LEY, Z. el., 10, 954 (1904); Ber., 47, 2950 (1919).

et de l'ammoniac. Par contre, dans un milieu même très faiblement acide, il y a dégagement d'anhydride carbonique. Tel est le cas, par exemple, en présence de sulfate de cuivre (acidité d'hydrolyse).

Nous avons choisi l'acétate de cuivre pour effectuer la réaction, et préparer le complexe interne. Dans ce but, la solution aqueuse de carbamate d'ammonium est refroidie à -5° c. environ, ainsi que la solution d'acétate de cuivre correspondante. On verse cette dernière par petites fractions dans l'aminoforniate d'ammonium et on obtient un précipité bleu clair, insoluble dans l'excès de réactif, mais très peu stable dans son milieu de formation, que l'on filtre aussitôt à la trompe, dans un entonnoir refroidi par la glace. On lave à l'alcool, puis à l'eau glacée, enfin à l'alcool absolu et à l'éther. Le sel obtenu se présente comme une poudre d'un bleu franc, très peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, l'éther et le benzène, décomposé par les acides même faibles, attaqué légèrement par l'ammoniac concentré¹, à peine par le cyanure de potassium 2 N.

Un autre mode de préparation a été utilisé, en faisant réagir le formiate de cuivre sur le carbamate d'ammonium.

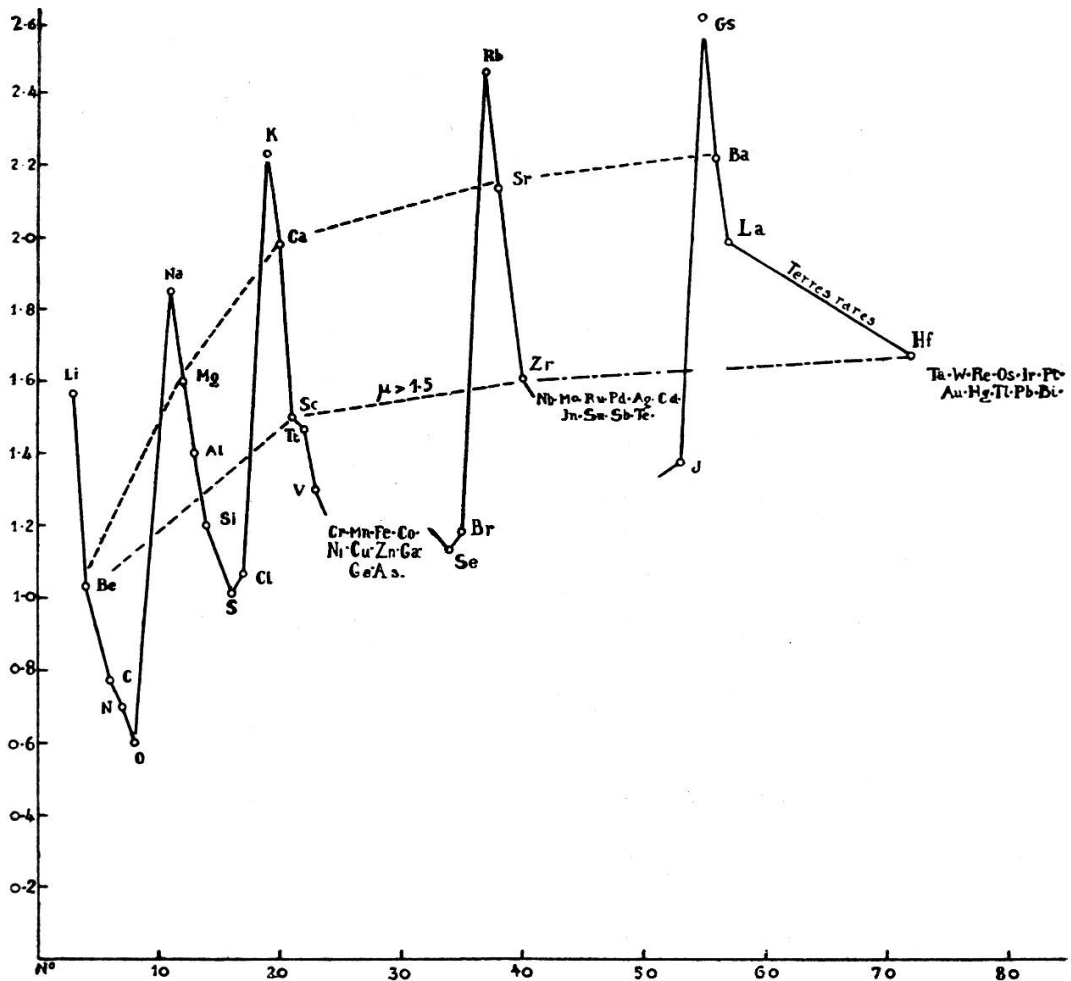
Un essai de référence, effectué avec du carbonate d'ammonium, donne un précipité de sel basique bleu pâle, immédiatement soluble en bleu azur dans l'excès de réactif, par formation du complexe cuprotétramine.

Nous avons préparé, d'autre part, l'aminoforniate de zinc, d'une façon analogue, en faisant réagir le formiate de zinc sur du carbamate d'ammonium. Malgré la basse température, il y a un début de décomposition, due à l'acidité d'hydrolyse relativement élevée de l'anion formique. Aussi faut-il filtrer immédiatement, en garnissant l'entonnoir de glace pilée. Comme le vont montrer les mesures de conductibilité, il s'agit ici d'un complexe interne, tandis que le composé correspondant de l'acide aminoacétique est un sel simple (F. FEIGL, *l. c.*, p. 33).

¹ Voir le travail de H. LEY sur l'Acétylacétonate de cuivre (B., 47, 2950, 1915).

Substance	Eau distillée	Formiate d'ammonium	Aminoformiate d'ammonium	Formiate de cuivre	Aminoformiate de cuivre	Formiate de zinc	Aminoformiate de zinc
Formule	H ₂ O	HCOONH ₄	H ₂ N - COONH ₄	HCOOCu + 2H ₂ O	H ₂ NCOOCu	HCOOZn + 2H ₂ O	H ₂ NCOOZn
Equivalent (pesée)	—	0,0252	0,0342	0,0379	0,0367	0,0383	0,03706
Poids moléculaire.	18	63	78	189,5	183,5	191,3	185,3
Température. . .	25°	25°	25°	25°	25°	25°	25°
Conductibilité mesurée.	1	7,61 . 10 ⁻⁶	26,03 . 10 ⁻⁵	15,45 . 10 ⁻⁵	16,7 . 10 ⁻⁶	14,88 . 10 ⁻⁵	15,38 . 10 ⁻⁶
	2	7,52 . 10 ⁻⁶	25,76 . 10 ⁻⁵	15,21 . 10 ⁻⁵	16,09 . 10 ⁻⁶	18,24 . 10 ⁻⁵	14,6 . 10 ⁻⁶
	3	7,70 . 10 ⁻⁶	25,64 . 10 ⁻⁵	23,97 . 10 ⁻⁵	15,32 . 10 ⁻⁵	17,92 . 10 ⁻⁵	16,11 . 10 ⁻⁶
Conductibilité moyenne trouvée	7,61 . 10 ⁻⁶	25,81 . 10 ⁻⁵	24,41 . 10 ⁻⁵	15,36 . 10 ⁻⁵	16,113 . 10 ⁻⁶	18,213 . 10 ⁻⁵	15,363 . 10 ⁻⁶
Conductibilité spécifique	7,61 . 10 ⁻⁶	25,049 . 10 ⁻⁵	23,349 . 10 ⁻⁵	14,599 . 10 ⁻⁵	8,503 . 10 ⁻⁶	17,452 . 10 ⁻⁵	7,753 . 10 ⁻⁶

Afin de déterminer le caractère des aminoformiates obtenus, nous avons effectué des mesures de conductibilité électrique, dont on trouvera les résultats consignés dans le tableau ci-dessous. (Il nous est agréable de remercier ici M. le D^r B. Susz, chef de travaux au laboratoire de chimie théorique, dont les aimables conseils nous ont été une aide précieuse pour effectuer ces mesures physiques.)



Le tableau donne la moyenne de trois mesures différentes pour chaque substance. Les solutions essayées avaient une concentration N/1000 (soit 1/5000 mol.-gr pour les sels des cations bivalents et 1/2500 mol.-gr pour les sels des cations monovalents, dans 200 cc d'eau distillée). La température était constante, toutes les mesures ayant été effectuées dans

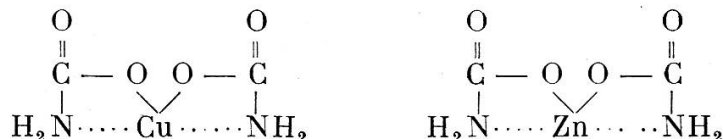
un thermostat à 25° C. La constante de la cuve étant 1/10, on obtient la conductibilité spécifique par la formule habituelle :

$$C_{sp} = [1/10 (1/R_x)] - [1/10 (1/R_{H_2O})]$$

où R_x 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'aminoforniate 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'aminoforniate 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'aminoforniate 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