

La structure de l'oxamide

Autor(en): **Misch, Lore / Wyk, A.J.A. van der**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **20 (1938)**

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-742973>

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.

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.
Université de Genève.*

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

L'oxamide $(\text{CONH}_2)_2$ 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_α 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° .

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 quadratique¹ a pu être établie et la maille élémentaire a été déterminée:

$$\sin^2 \delta = h^2 \cdot 0,02705 + k^2 \cdot 0,06545 + l^2 \cdot 0,02230 - kl \cdot 0,03059 \\ + hl \cdot 0,00392 - hk \cdot 0,03515$$

$$\begin{array}{ll} a = 5,18 \text{ \AA} & \alpha = 66^\circ 5' \\ b = 3,63 & \beta = 84^\circ \\ c = 5,65 & \gamma = 64^\circ \end{array}$$

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 réflexion fut ainsi trouvée 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.

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

¹ Calculés pour $\lambda = 1,539 \text{ \AA}$.

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 $(\overline{141})$ presque perpendiculaire au plan ac fut trouvée en premier lieu comme direction cristallographique.

Dans le plan ac la forte attraction entre NH_2 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 $\frac{1}{4}$, 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_2 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.*