

4,802 mg Subst. gaben 7,816 mg CO₂ und 2,254 mg H₂O
 C₇H₁₀O₆ (190,151) Ber. C 44,19 H 5,30% Gef. C 44,42 H 5,25%

Das hellblaue Kupfersalz ist in Wasser und in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Die durch Decarboxylierung von VIII erhaltene Säure²⁾ wurde zur Analyse bei 100° und 0,05 mm sublimiert, zweimal aus Essigester-Petroläther 3:1 umkristallisiert und erneut zweimal sublimiert; Smp. 152°; die Mischprobe mit Adipinsäure (151—152°) schmolz ebenso.

3,450 mg Subst. gaben 6,208 mg CO₂ und 2,132 mg H₂O
 C₆H₁₀O₄ (146,141) Ber. C 49,31 H 6,90% Gef. C 49,10 H 6,92%

Hydrierung des Succinyl-dimalonesters bei Raumtemperatur unter erhöhtem Druck.

4 g Succinyl-dimalonester (I) vom Smp. 64—66° in 100 cm³ Eisessig mit 200 mg PtO₂ während 5 Stunden bei 17—18° unter 80 Atm. hydriert, gaben nach Abfiltrieren des Katalysators und weitgehender Entfernung des Eisessigs im Vakuum bei maximal 48° Badtemperatur 5,5 g öligen Rückstand, der in der oben beschriebenen Weise 0,80 g Substanz „A“, 0,67 g ölige Neutralanteile und 1,39 g ölige saure Anteile lieferte.

Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die katalytische Hydrierung des Succinyl-dimalonesters wird beschrieben; sie verläuft nicht einheitlich und erweist sich nicht als geeigneter Weg, um zur Tetrahydrofuran-2,5-diessigsäure zu gelangen.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

194. Calcul des énergies de liaisons

par C. Portner.

(3 V 49).

L'énergie de liaison, comme l'ont montré entre autres *Clark*²⁾, *Sutherland*³⁾ et *Skinner*⁴⁾, est fonction de la distance interatomique.

La formule de *Clark*, où l'énergie de liaison est inversement proportionnelle au cube de la distance interatomique, dérive de l'expression de *Morse*. Cette formule a été vérifiée pour les liaisons de quelques hydrures. Les différentes liaisons ont été rassemblées en 3 groupes, chaque groupe étant formé des hydrures des éléments d'une même période du tableau de *Mendéléïeff*.

¹⁾ *P. Ruggli* und *A. Maeder*, *Helv.* **26**, 1490 (1943).

²⁾ *Clark*, *Phil. Mag.* **19**, [1] 476 (1935).

³⁾ *Sutherland*, *J. chem. Phys.* **8**, 161 (1940).

⁴⁾ *Skinner*, *Trans. Faraday Soc.* **41**, 645 (1945).

Nous proposons de considérer une autre expression de l'énergie de liaison ayant la forme d'une énergie de *Coulomb*, où l'énergie est inversement proportionnelle à la distance interatomique et dépend du nombre atomique. Cette relation est vérifiée d'une façon plus générale que la formule de *Clark* (pour les hydrures, pour les combinaisons halogénées des éléments des colonnes de l'azote, de l'oxygène et du carbone, et pour celles du carbone et du silicium avec l'oxygène et le soufre; en résumé pour toutes les énergies de liaisons données par *Sidgwick*, *Pauling* et *Skinner*). Elle permet aussi de prévoir la valeur d'énergies de liaisons qui n'ont pas encore été déterminées.

Nous comparons entre elles les valeurs des énergies de liaisons entre un élément déterminé et les divers éléments d'une même colonne du tableau périodique, par exemple entre le carbone et les halogènes, l'hydrogène et les éléments de la colonne de l'oxygène, etc., d'une manière générale, entre un élément A et les éléments B_x d'une colonne qui est située plus à gauche dans le tableau périodique ou dans la même colonne que A. L'énergie de liaison est alors donnée par

$$E_{A-B_x} = \frac{C}{d(1,500 + \log Z)}$$

où C est une constante caractéristique de chaque groupe de liaisons, Z le nombre atomique de l'atome B_x, d la somme des rayons covalents de A et de B_x¹).

Soit, par exemple, le groupe formé par les hydrures des halogènes.

L'énergie de liaison de ClH est de 106,7 kcal/mole. La somme des rayons covalents est égale à 1,34 Å, d'où l'on tire la constante du groupe C = 390. Les énergies de liaisons des autres termes du groupe sont alors

Liaison	E _{calculée}	E _{observée} ²⁾
H—F	151,7 kcal/mole	147,5 kcal/mole
H—Br	85,5	87,3
H—I	70,4	71,4

Comme on le voit, la correspondance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est satisfaisante.

Le tableau suivant donne les valeurs de la constante C calculée à partir de toutes les énergies de liaisons tirées de *Pauling*³⁾ et de quelques valeurs complémentaires tirées de *Sidgwick*⁴⁾ et de *Skinner*⁵⁾.

¹⁾ *Sidgwick*, "The covalent link in chemistry", p. 83, Cornell University Press, New York 1933.

²⁾ *Pauling*, "The nature of the chemical bond", p. 53, Cornell University Press, New York 1939.

³⁾ *Pauling*, loc. cit. p. 53 et 123.

⁴⁾ *Sidgwick*, loc. cit. p. 119.

⁵⁾ *Skinner*, Trans. Faraday Soc. **41**, 645 (1945).

Tableau.

Groupe	Liaison	Energie de liaison	Constante	Groupe	Liaison	Energie de liaison	Constante
1	¹⁾ H—F	147,5	380	9	¹⁾ Cl—F	86,4	350
	H—Cl	106,7	390		Cl—Cl	57,8	327
	H—Br	87,3	399		Cl—Br	52,7	337
	H—J	71,4	396		Cl—J	51,0	383
1'	³⁾ H—F	148,8	383	10	³⁾ P—Cl	75,5	379
	H—Cl	102,9	376		P—Br	61,7	376
	H—Br	87,6	400		P—J	42,4	304
	H—J	71,2	395	11	²⁾ N—F	75,3	257
2	¹⁾ H—O	110,2	310		N—Cl	59	271
	H—S	87,5	338	11'	¹⁾ N—F	68,8	235
	H—Se	73	339		N—Cl	38,4	176
3	⁴⁾ H—N	83,7	214	11''	³⁾ N—F	78,1	266
	H—P	63,0	209		N—Cl	46,2	212
	H—As	47,3	232	12	³⁾ As—Cl	70	424
4	¹⁾ H—C	87,3	(228)		As—Br	57,7	418
	H—Si	75,1	(307)		As—J	42,7	358
5	¹⁾ C—F	107	(381)	12'	¹⁾ As—Cl	60,3	366
	C—Cl	66,5	316		As—Br	48,0	348
	C—Br	54	312	13	¹⁾ O—F	58,6	198
	C—J	45,5	311		O—Cl	49,3	225
6	¹⁾ C—O	70	248	14	¹⁾ Se—F	80,3	363
	C—S	54,5	270		Se—Cl	56,6	330
7	¹⁾ Si—F	143	(650)	15	¹⁾ C=O	149	454
	Si—Cl	85,8	502		C=S	103	447
	Si—Br	69,3	486				
	Si—J	51,1	416				
8	¹⁾ Si—O	89,3	402				
	Si—S	60,9	368				

On constate que l'écart de C par rapport à sa valeur moyenne ne dépasse jamais 11%, sauf dans le cas des liaisons H—C, H—Si, C—F et Si—F. Suivant *Sidgwick*⁵⁾, les écarts sur l'énergie de liaison seraient généralement de 2–5% et dépasseraient rarement 10%. L'écart sur

¹⁾ *Pauling*, loc. cit., p. 53 et 123.

²⁾ *Sidgwick*, loc. cit., p. 119.

³⁾ *Skinner*, *Trans. Faraday Soc.* **41**, 645 (1945).

⁴⁾ *Sidgwick*, "The covalent link in chemistry", p. 83.

⁵⁾ *Sidgwick*, loc. cit., p. 102.

la constante C est donc légèrement supérieur à celui des valeurs expérimentales de l'énergie de liaison.

L'écart pourrait être aussi partiellement dû au fait que la distance interatomique n'est pas toujours égale à la somme des rayons covalents. Lorsque la distance interatomique est connue, son introduction dans la formule donne pour C des valeurs plus constantes que celles qui sont obtenues en choisissant pour d la somme des rayons covalents.

Le tableau suivant en donne un exemple.

Liaison	$d = r_A + r_B$	C	$d_{\text{observée}}^1)$	C
H—Cl	1,34 Å	390	1,27 Å	370
H—Br	1,50 Å	399	1,41 Å	375
H—J	1,72 Å	396	1,61 Å	371
	Erreur	1,3%	Erreur	0,7%

Notre formule paraît ainsi suffisamment vérifiée pour que nous puissions prévoir des valeurs de l'énergie de liaison qui n'ont pas encore été déterminées expérimentalement. Le tableau ci-dessous donne ces valeurs pour 7 liaisons.

Liaison	Liaison du groupe dont l'énergie est connue	C	d_{A-B}	Z_B	$E_{\text{kcal/mole}}$
H—Sb	H—N H—P H—As ²⁾	218 ± 14	1,82	51	37
Si—Se—	Si—O— Si—S— ²⁾	385 5	2,33	34	55
Si—Te—	Si—O— Si—S— ²⁾	385 5	2,61	52	46
P—F	P—Br P—Cl P—J ³⁾	304 49	1,55	9	93
As—F	As—Cl As—Br As—J ³⁾	400 42	1,93	9	85
N—J	N—Cl N—F ³⁾	239 27	2,06	53	36
N—Br	N—Cl N—F ³⁾	239 27	1,84	35	43

RÉSUMÉ.

Nous avons établi une formule permettant de coordonner les énergies de liaisons et de calculer celles qui n'ont pas encore été déterminées expérimentalement, à partir de la distance interatomique et d'une constante déduite des énergies connues.

Laboratoire de chimie physique de l'Université de Neuchâtel.

¹⁾ *Sidgwick*, loc. cit., p. 144.

²⁾ *Pauling*, loc. cit. p. 53 et 123.

³⁾ *Skinner*, Trans. Faraday Soc. **41**, 645 (1945).