

ÉTUDE THERMOCHIMIQUE DES SELS DE NICKEL ET DE CUIVRE DE QUELQUES AMINO-ACIDES

MAURICE A. BERNARD, NICOLE BOIS ET MICHELLE DAIREAUX

Laboratoire de Chimie Minérale B, Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide, E.R.A. 305, U.E.R. de Sciences, Université de Caen, 14032 Caen (France)

(Reçu le 20 janvier 1976)

ABSTRACT

Standard enthalpies of formation of:

nickel and copper salts of several amino acids (α -alanine, valine, norvaline, isoleucine, norleucine);

mixed complexes of copper: Cu(α -alanine) (valine), Cu(α -alanine) (isoleucine), and Cu(valine) (isoleucine) are determined by calorimetry.

The variations of enthalpy linked to the transformation of ammoniated and hydrated salts of the valine and of the isoleucine into the corresponding anhydrous compounds were determined by two different procedures: indirect calorimetry and differential calorimetric analysis.

RÉSUMÉ

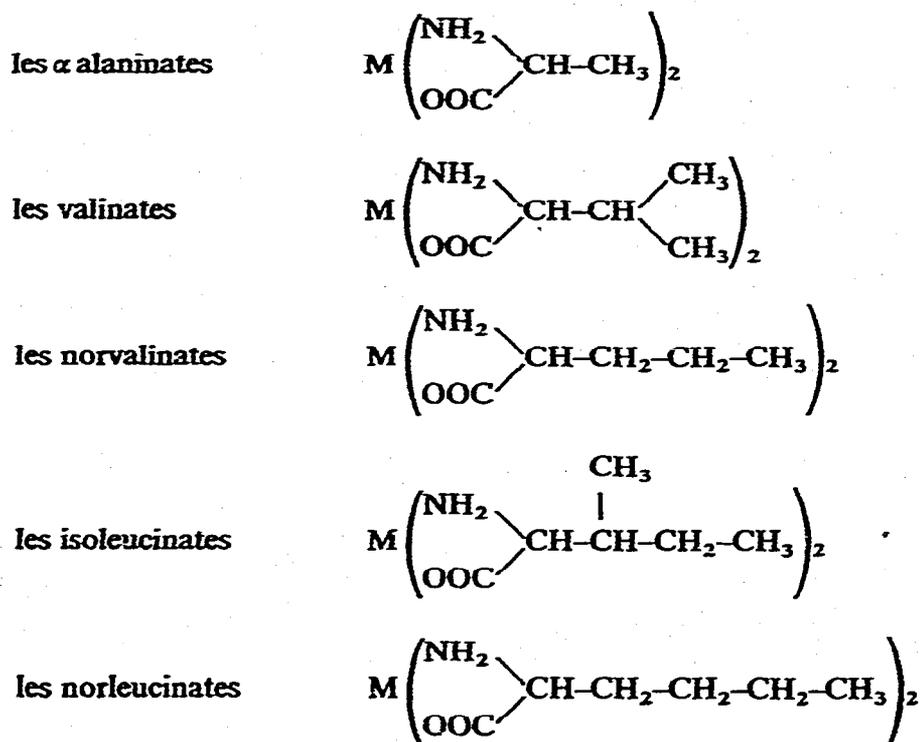
Nous avons déterminé par calorimétrie les enthalpies standards de formation: des sels de nickel et de cuivre de quelques amino-acides (α alanine, valine, norvaline, isoleucine, norleucine);

des complexes mixtes de cuivre: Cu(α alanine) (valine), Cu(α alanine) (isoleucine), et Cu(valine) (isoleucine).

Les variations d'enthalpies liées au passage des sels ammoniés et hydratés de la valine et de l'isoleucine aux sels anhydres correspondants ont été déterminées par deux méthodes différentes: calorimétrie indirecte et analyse calorimétrique différentielle à compensation de puissance.

INTRODUCTION

Ce travail se situe dans le cadre général d'une étude sur les sels métalliques des amino-acides. Plus particulièrement, il prolonge des études antérieures sur les glycinates métalliques $M(NH_2CH_2COO)_2^1$ et sur les α et β alaninates métalliques^{2,3}. Pour compléter un article antérieur sur la thermochimie des sels alcalins de quelques amino-acides⁴, nous avons orienté nos recherches vers la thermochimie des sels de nickel et de cuivre d'amino-acides suivants:



que nous désignerons dans la suite de l'article par les abréviations: $M(\text{ala})_2$, $M(\text{val})_2$, $M(\text{norv})_2$, $M(\text{isol})_2$, $M(\text{norl})_2$. $M = \text{Ni}$ et Cu .

Comme pour les sels alcalins, nous nous sommes limités aux amino-acides de commercialisation courante (c'est pourquoi nous n'avons pas envisagé l'étude de sels d'acides dont la chaîne carbonée serait formée de quatre carbones) et nous avons essayé d'associer un amino-acide simple à ses homologues supérieurs. Par exemple, l' α alanine, la norvaline et la norleucine sont les homologues supérieurs de la glycine. C'est pourquoi, dans un but comparatif, nous regrouperons dans nos tableaux de résultats les valeurs données dans des articles antérieurs pour les glycinates et les α alaninates de nickel et de cuivre¹⁻³.

En plus des sels anhydres de nickel et de cuivre des cinq amino-acides cités ci-dessus, notre étude a porté sur quelques solvates: $\text{Ni}(\text{val})_2$ et $\text{Ni}(\text{isol})_2$ avec $2\text{H}_2\text{O}$ et 2NH_3 ; $\text{Cu}(\text{val})_2$ et $\text{Cu}(\text{isol})_2$ avec H_2O et 2NH_3 , ainsi que sur les composés mixtes: $\text{Cu}(\text{ala})(\text{val})$, $\text{Cu}(\text{ala})(\text{isol})$, $\text{Cu}(\text{val})(\text{isol})$.

Il n'existe pas, à notre connaissance de données structurales précises sur ces composés. Notons cependant que Mac Auliffe et al.⁵, s'appuyant sur une étude infra-rouge comparative des sels de la méthionine et de la norleucine, ont avancé les hypothèses suivantes: dans un complexe ML_2 d'un métal M de la première série de transition avec un amino-acide L , ce dernier fonctionnerait comme ligand tridentate par l'azote du groupement aminé NH_2 et les deux oxygènes du groupement carboxylé avec formation par pontage d'un composé polymérisé en chaîne, le métal M étant hexacoordiné⁵.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Préparation des produits**(1) Sels de nickel*

Le valinate de nickel dihydraté $\text{Ni}(\text{val})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et l'isoleucinate de nickel dihydraté $\text{Ni}(\text{isol})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sont préparés par la méthode indiquée par Nakamoto⁶. On dissout un dixième de mole d'isoleucine ou de valine dans la soude 0,5M, puis on ajoute une solution aqueuse 0,05M de chlorure de nickel.

Le valinate se présente sous forme d'une poudre bleu clair bien cristallisée et l'isoleucinate sous forme d'une poudre très fine bleu clair.

Les composés anhydres correspondants sont obtenus par chauffage des hydrates. Le valinate de nickel anhydre et l'isoleucinate de nickel anhydre se présentent sous forme de poudres vert tendre.

Le valinate et l'isoleucinate de nickel diamminés non signalés à notre connaissance dans la littérature sont obtenus en introduisant les sels anhydres dans l'ammoniac liquide et en agitant pendant 12 h. Le précipité est lavé, filtré et mis à dégazer pendant 2 à 3 jours dans un récipient muni d'une colonne à chlorure de calcium. Ces sels amminés se présentent sous forme de poudres très fines bleu violacé. Ces formes sont stables à la température ambiante. En effet, les composés mauves qui précipitent dans le réacteur s'appauvrissent rapidement en ammoniac pour ne garder que deux moles d'ammoniac.

Le norvalinate de nickel anhydre $\text{Ni}(\text{norv})_2$ et le norleucinate de nickel anhydre $\text{Ni}(\text{norl})_2$, sont préparés en adoptant le même mode opératoire que pour le valinate et l'isoleucinate.

Le norvalinate n'a pas été, à notre connaissance, cité dans la littérature. Par contre, le norleucinate est signalé par Mac Auliffe et al.⁵ comme nous l'avons mentionné dans l'introduction.

Rappelons que le glycinate de nickel dihydraté et l' α alaninate de nickel tétrahydraté étudiés précédemment sont préparés en chauffant une solution aqueuse l'acide-amino en présence d'un excès de carbonate de nickel^{6,7}.

Le glycinate et l' α alaninate de nickel diamminés sont obtenus par agitation des sels anhydres dans l'ammoniac liquide^{8,2}.

(2) Sels de cuivre

(a) Valinate, norvalinate, isoleucinate et norleucinate de cuivre. Les sels de cuivre anhydres de la valine, de la norvaline et de la norleucine ont été préparés par Graddon et Munday⁹. Une solution aqueuse du sel de sodium de l'acide-amino est préparée à partir de quantités exactement équivalentes de l'acide-amino et de hydrogène carbonate de sodium et est additionnée à des solutions aqueuses en quantité équivalente de sulfate de cuivre. Le précipité obtenu est recristallisé dans l'eau.

Misumi et al.¹⁰ signalent la présence du valinate de cuivre monohydraté $\text{Cu}(\text{val})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, et de l'isoleucinate de cuivre monohydraté $\text{Cu}(\text{isol})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ils utilisent la méthode de Abderhalden et Schnitzler¹¹: l'hydroxyde de cuivre fraîchement

préparé, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, suspendu dans un faible volume d'eau est additionné à une solution aqueuse à 10% d'acide-amino. Le mélange est chauffé à 60°C , le précipité formé est filtré.

Rappelons que le glycinate de cuivre monohydraté et l' α alaninate de cuivre monohydraté, peuvent également être préparés par action de l'acide-amino sur l'hydroxyde de cuivre^{12,3}.

Le valinate et l'isoleucinate de cuivre diamminés sont obtenus par agitation des sels anhydres dans l'ammoniac liquide comme le glycinate et l' α alaninate de cuivre diamminés^{1,3}. Graddon et Munday^{9,13} qui ont fait une étude sur les solubilités des sels de cuivre des acides-amino concluent que pour les composés dont les chaînes carbonées sont longues, donc encombrantes (par exemple la norvaline), les molécules d'eau ne peuvent s'approcher le long des axes normaux au plan de la molécule. Ceci expliquerait le fait que les valinates et les isoleucines de cuivre et de nickel à chaîne carbonée ramifiée, donc non encombrante, sont hydratés alors que les norvalinates et les norleucines correspondants sont anhydres.

(b) *Complexes mixtes de cuivre.* Chapurina et Ablov¹⁴ ont isolé un complexe de cuivre de la glycine et de l' α alanine $\text{Cu}(\text{gly})(\text{ala}) 0,5 \text{H}_2\text{O}$. Une solution aqueuse en quantité équimoléculaire de glycine et d' α alanine est chauffée au bain-marie avec un excès d'hydroxyde de cuivre fraîchement précipité. Le filtrat est concentré et additionné d'alcool, on obtient alors un précipité de fines aiguilles bleu pâle avec un reflet violet. Nous avons généralisé ce mode opératoire et nous avons ainsi préparé un complexe de cuivre de l' α alanine et de l'isoleucine, un complexe de cuivre de l' α alanine et de la valine, et également un complexe de cuivre de la valine et de l'isoleucine.

Nous avons également préparé ces complexes (avec un meilleur rendement d'ailleurs) en généralisant la méthode de Graddon et Munday.

Dispositif expérimental

(1) Dispositif utilisé pour les mesures des enthalpies de dissolution

Ce dispositif a déjà été décrit dans cette revue⁴. Rappelons seulement que toutes nos mesures ont été effectuées au voisinage de 298 K afin d'obtenir les grandeurs de référence sans correction (grandeurs standards). L'étalonnage est effectué par dissolution dans les mêmes conditions opératoires d'une masse convenable soit de carbonate disodique pur, soit d'oxyde de zinc pour les déterminations en milieu acide.

La principale cause d'erreur est dans l'appréciation de la déviation enregistrée qui est de l'ordre de 10 à 60 mm.

Les valeurs données pour les enthalpies de dissolution correspondent à la moyenne de dix déterminations pour chaque composé. Dans ces conditions opératoires, une étude critique des résultats obtenus montre que l'intervalle d'incertitude des mesures est toujours inférieur à 3%.

(2) Dispositif utilisé pour les mesures des enthalpies de départ

Les variations d'enthalpies relatives au départ de l'ammoniac pour les sels

amminés et au départ de l'eau pour les sels hydratés, ont été déterminées grâce à un analyseur calorimétrique différentiel à compensation de puissance (D.S.C. Perkin-Elmer). Dans cet appareil, à mesure que la température s'élève selon un certain programme, la température de l'échantillon, et celle de référence, sont maintenues égales grâce à un système électronique de compensation. Plus précisément, au moment où l'échantillon absorbe ou dégage de l'énergie, son support exige pour être maintenu à la même température que celui de référence, la mise en jeu d'une certaine puissance. Cette puissance différentielle amenée à varier automatiquement et d'une façon continue suivant les exigences de l'échantillon est enregistrée en ordonnée. Étant donné que la puissance est de l'énergie par unité de temps sur un enregistreur à déroulement linéaire, la surface d'un pic représente l'énergie de la transition associée.

L'étalonnage est réalisé à partir de la chaleur de fusion de l'indium: $\Delta H(\text{fusion}) = 3,26 \text{ kJ mol}^{-1}$ à 429 K.

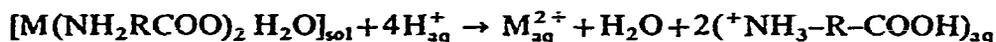
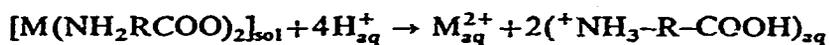
Une étude critique des résultats nous permet d'évaluer la précision des mesures au D.S.C. à environ 3%.

RÉSULTATS

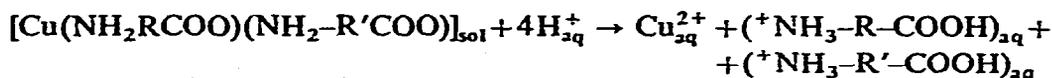
Détermination des enthalpies standards de formation des sels de nickel et de cuivre des amino-acides considérés

Nous avons déterminé ces enthalpies de formation par dissolution de ces sels dans l'acide nitrique 2 N à 298 K.

Nous pouvons écrire les bilans réactionnels que nous avons vérifiés par mesure du pH. Ces bilans pour les sels amminés, hydratés et anhydres sont respectivement les suivants:



Pour les complexes mixtes de cuivre, le bilan réactionnel est le suivant:



La variation d'enthalpie mesurée, ramenée à une mole de produit, soit ΔH_1 , permet à l'aide des tables thermochimiques¹⁵ et des valeurs des enthalpies standards de formation des espèces présentes en solution déterminées dans un article antérieur⁴, de calculer l'enthalpie standard de formation des sels des amino-acides étudiés.

Dans le Tableau 1 nous rappelons les valeurs des enthalpies standards de formation des ions ($^+\text{NH}_3\text{-R-COOH}$).

Dans les Tableaux 2 et 3, nous regroupons les enthalpies standards de formation des sels de nickel (Tableau 2) et de cuivre (Tableau 3) de la valine, de la norvaline, de l'isoleucine et de la norleucine, ainsi que les enthalpies standards de formation des

TABLEAU 1

DÉTERMINATION DES ENTHALPIES DE FORMATION DES IONS
($^+NH_3-R-COOH$)_{aq}

R	$\Delta H_{f,298}^\circ$ ($^+NH_3-R-COOH$) _{aq} (kJ mol ⁻¹)
-CH ₂ -	-517,4 (NBS)
-CH-CH ₃	-555,1±0,9
	-610,3±1,6
-CH-(CH ₂) ₂ -CH ₃	-600,7±0,9
	-632,0±1,9
-CH-CH-CH ₂ -CH ₃	-636,5±1,4

TABLEAU 2

DÉTERMINATION DES ENTHALPIES STANDARDS DE
FORMATION DES SELS DE NICKEL DES AMINO-ACIDES :
Ni(NH₂-R-COO)₂ · xH₂O, yNH₃

R	x	y	ΔH_f (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_{f,298}^\circ$ Ni(NH ₂ -R-COO) ₂ · xH ₂ O, yNH ₃ (kJ mol ⁻¹)
-CH ₂ -	0	0	-132,1	-966,8±2,9
	0	2	-183,9	-1180,4±3,5
	2	0	-110,3	-1559,6±4,7
-CH-CH ₃	0	0	-109,1	-1065,9±3,2
	0	2	-155,1	-1285,4±3,8
	4	0	-74,0	-2243,4±6,7
	0	0	-76,5	-1208,0±3,6
	0	2	-137,0	-1412,8±4,3
	2	0	-51,5	-1804,1±5,4
-CH-(CH ₂) ₂ -CH ₃	0	0	-27,2	-1238,0±3,7
	0	0	-55,2	-1272,8±3,8
	0	2	-113,8	-1479,6±4,4
	2	0	-40,2	-1858,8±5,6
	0	0	-24,7	-1312,5±3,9

TABLEAU 3

DÉTERMINATION DES ENTHALPIES STANDARDS DE
FORMATION DES SELS DE CUIVRE DES AMINO-ACIDES :
 $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{-R-COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}, y\text{NH}_3$

R	x	y	ΔH_f (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{f298}° $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{-R-COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}, y\text{NH}_3$ (kJ mol ⁻¹)
-CH ₂ -	0	0		-937,5 (NBS)
	0	2	-110,8	-1125,3 ± 3,4
	1	0		-1235,2 (NBS)
-CH-CH ₃ /	0	0	-21,4	-1016,6 ± 3,4
	0	2	-99,1	-1203,4 ± 3,6
	1	0	-17,1	-1307,1 ± 3,9
-CH-CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ /	0	0	-58,1	-1098,1 ± 3,3
	0	2	-125,7	-1295,8 ± 3,8
	1	0	-46,4	-1395,3 ± 4,2
-CH-(CH ₂) ₂ -CH ₃ /	0	0	-9,2	-1127,8 ± 3,4
-CH-CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH}_3 \end{matrix}$ /	0	0	-36,8	-1162,9 ± 3,5
	0	2	-117,0	-1347,9 ± 4,1
	1	0	-25,6	-1459,7 ± 4,4
-CH-(CH ₂) ₃ -CH ₃ /	0	0	-5,0	-1203,8 ± 3,6

TABLEAU 4

DÉTERMINATION DES ENTHALPIES STANDARDS DE
FORMATION DES COMPLEXES MIXTES DE CUIVRE :
 $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{-R-COO})(\text{NH}_2\text{-R'-COO}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$

R	R'	x	ΔH_f (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{f298}° $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{-R-COO})(\text{NH}_2\text{-R'-COO}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (kJ mol ⁻¹)
-CH ₂ -	-CH-CH ₃ /	0,5	-19,2	-1124,4 ± 3,4
-CH-CH ₃ /	-CH-CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ /	0	-34,7	-1066,2 ± 3,2
-CH-CH ₃ /	-CH-CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH}_3 \end{matrix}$ /	0	-28,1	-1094,6 ± 6,1
-CH-CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ /	-CH-CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH}_3 \end{matrix}$ /	0	-26,2	-1150,8 ± 3,4

glycinates et des α alaninates de nickel et de cuivre données dans des travaux antérieurs.

Dans le Tableau 4, nous donnons les enthalpies standards de formation des complexes mixtes de cuivre étudiés.

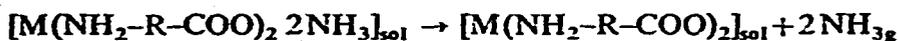
Nous précisons dans les Tableaux 2-4 les intervalles d'incertitudes. Ces derniers tiennent compte des marges d'erreurs relatives d'une part aux enthalpies standards de formation des ions (Tableau 1) et d'autre part, aux enthalpies de dissolution des sels étudiés (estimées à 2%).

Détermination des variations d'enthalpies relatives au départ de l'ammoniac et de l'eau

Nous avons déterminé les variations d'enthalpies relatives au départ de l'ammoniac pour les sels amminés et au départ de l'eau pour les sels hydratés.

(I) Par calorimétrie indirecte

Les enthalpies standards de formation des sels de nickel et de cuivre amminés des amino-acides étudiés ayant été déterminées expérimentalement de même que celles des sels anhydres correspondants, nous pouvons calculer pour chacun de ces composés la variation d'enthalpie relative au départ de l'ammoniac. Nous pouvons de même déterminer la variation d'enthalpie correspondant au départ de l'eau pour les composés hydratés.



Les valeurs obtenues sont données dans les colonnes 1 des Tableaux 5 et 6. Afin de nous assurer de la cohérence des résultats, nous avons déterminé les variations d'enthalpies par une méthode directe.

TABLEAU 5

DÉTERMINATION DES VARIATION D'ENTHALPIES RELATIVES AU DÉPART DE L'AMMONIAC ET DE L'EAU POUR LES SELS DE NICKEL ÉTUDIÉS

Composés	Variations d'enthalpies ramenées à une mole de solvate en kJ par mole de composé solvate	
	Par calorimétrie	Au D.S.C.
Ni(gly) ₂ · 2NH ₃	60,6	62,3 ± 1,9
Ni(ala) ₂ · 2NH ₃	63,5	61,5 ± 1,8
Ni(val) ₂ · 2NH ₃	56,4	58,1 ± 1,7
Ni(isol) ₂ · 2NH ₃	57,3	55,5 ± 1,6
Ni(gly) ₂ · 2H ₂ O	54,8	55,6 ± 1,7
Ni(ala) ₂ · 4H ₂ O	52,7	50,6 ± 1,5
Ni(val) ₂ · 2H ₂ O	56,4	58,9 ± 1,8
Ni(isol) ₂ · 2H ₂ O	51,4	53,1 ± 1,6

TABLEAU 6

DÉTERMINATION DES VARIATIONS D'ENTHALPIES RELATIVES AU DÉPART DE L'AMMONIAC ET DE L'EAU POUR LES SELS DE CUIVRE ÉTUDIÉS

Composés	Variations d'enthalpies ramenées à une mole de solvate en kJ par mole de composé solvaté	
	Par calorimétrie	Au D.S.C.
Cu(gly) ₂ 2NH ₃	58,3	56,8 ± 1,7
Cu(ala) ₂ 2NH ₃	47,2	48,1 ± 1,4
Cu(val) ₂ 2NH ₃	52,7	52,2 ± 1,6
Cu(isol) ₂ 2NH ₃	46,4	47,8 ± 1,4
Cu(gly) ₂ H ₂ O	56,0 (NBS)	
Cu(ala) ₂ H ₂ O	48,5	46,4 ± 1,4
Cu(val) ₂ H ₂ O	55,6	58,1 ± 1,7
Cu(isol) ₂ H ₂ O	55,2	57,3 ± 1,7

(2) Par analyse calorimétrique différentielle

Nous avons rassemblé les résultats dans les colonnes 2 des Tableaux 5 et 6. Les valeurs trouvées par chacune de ces méthodes sont en bon accord compte tenu du fait que ces composés sont hygroscopiques et que les composés aminés en raison même de leur mode de préparation, peuvent contenir un léger excès ou un léger défaut d'ammoniac. Nous donnons à titre d'exemples les enregistrements obtenus au D.S.C. pour les isoleucinate et valinate de nickel dihydratés (Fig. 1) d'une part, et pour les isoleucinate et valinate de nickel diamminés (Fig. 2) d'autre part.

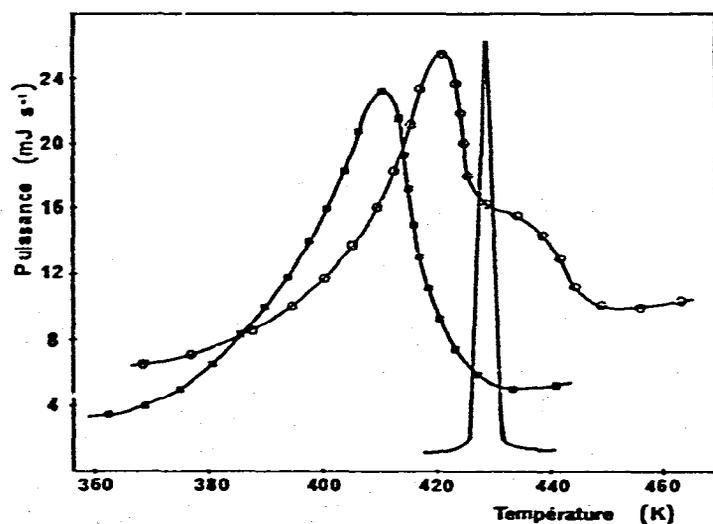


Fig. 1. Enregistrements obtenus au D.S.C. —■—■—, Ni(val)₂ 2H₂O; —○—○—, Ni(isol)₂ 2H₂O; ———, indium.

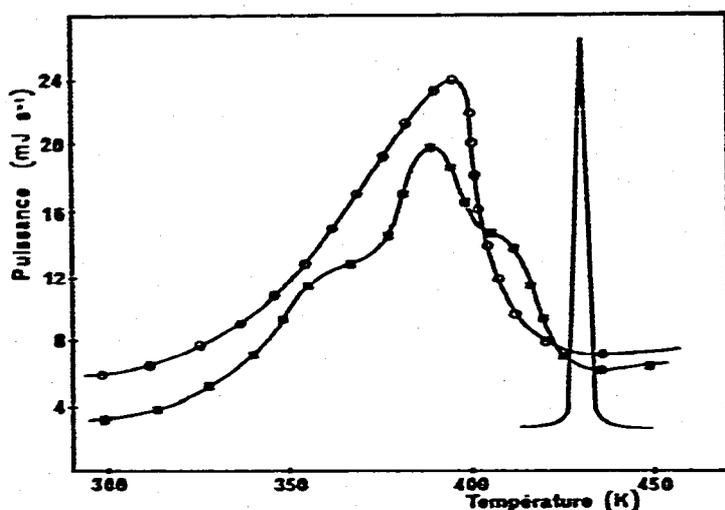


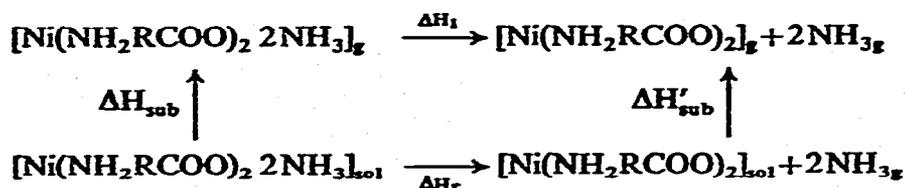
Fig. 2. Enregistrements obtenus au D.S.C. —■—■—, Ni(val)₂ · 2NH₃; —○—○—, Ni(sol)₂ · 2NH₃; ———, indium.

Les variations d'enthalpies relatives au départ de l'ammoniac et de l'eau obtenues pour les divers composés étudiés sont trop voisines pour vraiment permettre de classer les solvates par ordre de stabilité croissante.

Il convient de rappeler que ces variations d'enthalpies ΔH_r ne correspondent pas aux enthalpies de liaison ΔH_1 des molécules d'eau ou d'ammoniac avec le sel de nickel ou de cuivre de l'acide-amino. Par exemple, si l'on désigne par ΔH_{sub} l'enthalpie de sublimation du sel de nickel diamminé de l'acide-amino considéré à l'état solide et par $\Delta H'_{\text{sub}}$ l'enthalpie de sublimation du sel de nickel anhydre correspondant, on a la relation:

$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_{\text{sub}} - \Delta H'_{\text{sub}}$$

déduite du cycle thermochimique suivant:



DISCUSSION

Les enthalpies de formation des sels de cuivre anhydres et des sels de nickel anhydres sont sensiblement fonctions affines du nombre d'atomes de carbone de ces acides-amino (Fig. 3 et 4). Plus précisément pour les acides-amino à chaîne carbonée non ramifiée (glycine, α alanine, norvaline, norleucine), on a:

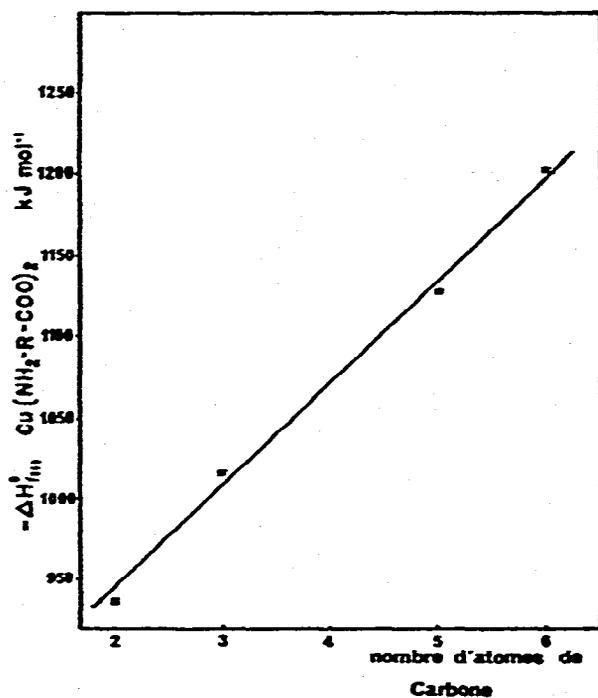


Fig. 3. Enthalpies standards de formation des sels de cuivre $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{-R-COO})_2$ en fonction du nombre d'atomes de carbone des amino-acides à chaîne non ramifiée.

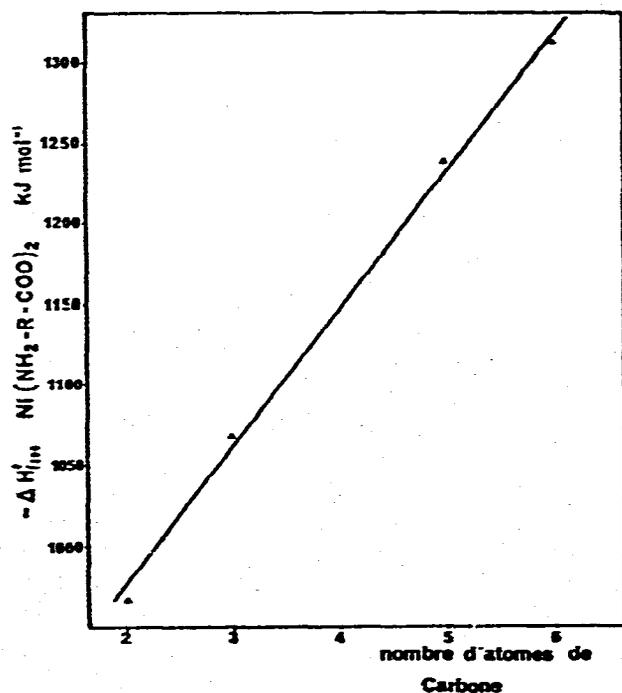


Fig. 4. Enthalpies standards de formation des sels de nickel $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{-R-COO})_2$ en fonction du nombre d'atomes de carbone des amino-acides à chaîne non ramifiée.

$$\Delta H_{f298}^{\circ} \text{Cu}(\text{NH}_2\text{-R-COO})_2 = -64n - 818$$

$$\Delta H_{f298}^{\circ} \text{Ni}(\text{NH}_2\text{-R-COO})_2 = -84,5n - 808$$

à moins de 1% près.

Nous avons fait des remarques similaires à propos des enthalpies de formation des sels de lithium, sodium et potassium des amino-acides. Grâce à cette remarque, nous pouvons estimer les enthalpies standards de formation des sels de nickel et de cuivre d'autres amino-acides (par exemple des amino-acides dont la chaîne carbonée est formée de quatre atomes de carbone).

$$\Delta H_{f298}^{\circ} \text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{COO} \end{array} \text{CH-CH}_2\text{-CH}_3 \right)_2 = -1146 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f298}^{\circ} \text{Cu} \left(\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{COO} \end{array} \text{CH-CH}_2\text{-CH}_3 \right)_2 = -1072 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Notons que la variation d'enthalpie de formation lorsqu'on passe d'un composé à son homologue supérieur pour un même métal correspond à la somme de trois incréments: l'énergie d'allongement des chaînes carbonées des deux ligands (soit environ 40 kJ mol^{-1}), la variation d'énergie de stabilisation du champ de ligand, et la différence des enthalpies de sublimation des deux composés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 N. Bois, *Thèse Doctorat ès-Sciences Physiques*, Caen, 1972.
- 2 M. A. Bernard, N. Bois et M. Daireaux, *Bull. Soc. Chim.*, 1-2 (1974) 31.
- 3 M. A. Bernard, N. Bois et M. Daireaux, *Bull. Soc. Chim.*, 9-10 (1974) 1835.
- 4 M. A. Bernard, N. Bois et M. Daireaux, *Thermochim. Acta*, 12 (1975) 253.
- 5 C. A. Mac Auliffe, J. V. Quagliano et L. M. Vallarino, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1996.
- 6 K. Nakamoto, Y. Morimoto et A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4528.
- 7 A. J. Stosick, *J. Am. Soc.*, 67 (1945) 365.
- 8 M. A. Bernard et N. Decker, *Bull. Soc. Chim.*, 4 (1972) 1288.
- 9 D. P. Graddon et L. Munday, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 23 (1961) 231.
- 10 S. Misumi, T. Isobe et S. Kimoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 45 (1972) 2695.
- 11 E. Abderhalden et E. Schnitzler, *Z. Physiol. Chem.*, 163 (1927) 94.
- 12 A. V. Ablov, I. A. Diyakon, V. Y. Ivanova, N. N. Proskina et L. F. Chapurina, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 10 (1965) 339.
- 13 D. P. Graddon et L. Munday, *Chem. Ind.*, (1959) 122.
- 14 L. F. Chapurina et A. V. Ablov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 14 (1969) 796.
- 15 D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine et I. Jaffe, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, Nat. Bur. Stand. U.S., Cir. 500, 1952, 1961 et 1968.