

ETUDE THERMOCHIMIQUE DE CARBOXYLATES DE CUIVRE SOLVATES PAR DES AMINES AROMATIQUES

M. M. BOREL, A. BUSNOT, F. BUSNOT ET A. LECLAIRE

*Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, L.A. 251, Laboratoires de Chimie Minérale B
et de Cristallographie Minéralogie, ISMRA, Université de Caen, 14032 Caen Cedex (France)*

(Reçu le 5 juillet 1978)

ABSTRACT

The carboxylates (formate, acetate, propionate, isobutyrate) of copper(II) solvated by aromatic amines (pyridine; α , β and γ picolines) corresponding to the formula $\text{Cu}(\text{R}-\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_x(\text{Am})_y$ ($x = 0, 1$ or 2 , and $y = 1$ or 2) have been prepared. The thermal decomposition has been studied by TG and DTA methods. The standard enthalpies of formation have been determined and a relation has been proposed for the estimation of these values.

RÉSUMÉ

Nous avons préparé des composés d'addition des carboxylates (formiate, acétate, propionate, isobutyrate) de cuivre(II) avec des amines aromatiques (pyridine, α , β et γ picolines) de formule générale $\text{Cu}(\text{R}-\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_x(\text{Am})_y$ ($x = 0, 1$ ou 2 et $y = 1$ ou 2). L'étude de la stabilité thermique de ces composés a été faite par TG et ATD. Les enthalpies standards de formation ont été déterminées et une relation a été proposée pour l'estimation de ces valeurs.

INTRODUCTION

Les carboxylates de cuivre(II) associés à des ligands variés ont donné prétexte durant ces dernières années à un grand nombre de publications, en particulier depuis la mise en évidence sur l'acétate de cuivre monohydraté d'une structure binucléaire à ponts carboxyles avec une interaction entre les atomes de cuivre¹. De nombreux auteurs ont cherché notamment à dégager des critères permettant de prévoir le type structural (mono-, bi- ou polynucléaires) de ces composés.

Dans le cas particulier des composés de formule stoechiométrique $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}^{2-6}$ contenant un ligand azoté unicoordinant L, on peut noter que les études systématiques ont surtout porté sur leurs propriétés magnétiques; les études structurales n'ont été faites que sporadiquement⁷⁻¹⁰ et les études thermochimiques sont encore plus rares.

Il nous a donc semblé intéressant d'apporter quelques compléments à ces travaux, tant sur le plan structural que thermochimique. Dans cette optique, nous avons déterminé la structure, d'une part de complexes binucléaires de formule $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO})_4\text{Am}_2$ ($\text{Am} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, α et β $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$)¹¹⁻¹³, d'autre part de deux complexes du type $\text{Cu}(\text{RCOO})_2 \text{H}_2\text{O}$ ($\beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$) (avec $\text{R} = \text{H}$ et CH_3)¹⁴.

L'article qui suit est consacré à l'étude de la stabilité thermique et à la détermination de quelques fonctions thermodynamiques des carboxylates de cuivre(II) (formiate, acétate, propionate et isobutyrate) solvatés par des molécules d'amines aromatiques (pyridine; α , β et γ picolines).

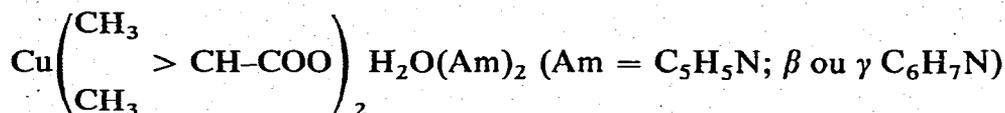
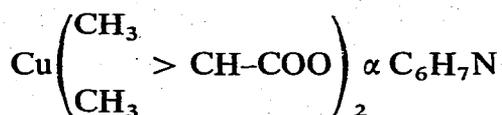
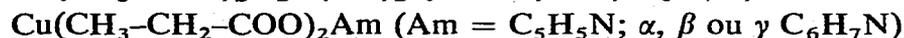
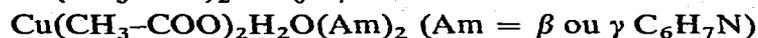
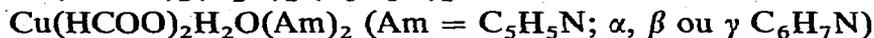
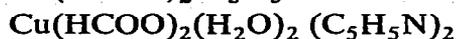
PRÉPARATIONS

Deux modes de préparation ont été utilisés pour obtenir les différents complexes.

(1) Soit par action de l'acide carboxylique sur le carbonate de cuivre(II) dissous dans l'amine en chauffant à reflux pendant environ 1 h. Après filtration à chaud, la solution, au besoin concentrée, est abandonnée à l'air. Au bout d'un temps variable, de quelques heures à quelques jours, les complexes cristallisent.

(2) Soit par dissolution à chaud (60-70°C) dans un excès d'amine du carboxylate de cuivre anhydre ou hydraté.

Ces méthodes nous ont permis de préparer les composés suivants:



Notons que dans un seul cas, celui du formiate de cuivre avec la pyridine, nous avons pu obtenir trois solvates:



dont les déterminations structurales sont en cours.

Signalons également que dans certains cas, la composition des solvates évolue avec le temps; c'est ainsi qu'au bout de plusieurs mois, l'acétate et l'isobutyrate solvatés par deux molécules de γ picoline et une molécule d'eau de couleur bleue deviennent violets par perte de la molécule d'eau.

On peut noter également que si, dans la plupart des cas, la pyridine, les β et γ picolines donnent des composés formulaires identiques, $\text{Cu}(\text{RCOO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Am})_2$, en revanche avec l' α picoline, on obtient des complexes monosolvatés sans doute à cause de l'encombrement stérique du méthyl en α de l'azote; seule exception, le formiate de cuivre qui cristallise avec une molécule d'eau et deux molécules d' α picoline mais qui se décompose à la température ambiante. L'acétate de cuivre violet, stable, solvaté par quatre molécules de pyridine, en perd rapidement trois à l'air pour donner le sel monopyridiné. Nous n'avons pas pu mettre en évidence les complexes à deux et trois molécules de pyridine signalés dans la littérature^{15, 16}.

A partir des composés bleus, $\text{Cu}(\text{R}-\text{COO})_2\text{H}_2\text{O}(\text{Am})_2$, il est possible dans tous les cas d'obtenir les complexes $\text{Cu}(\text{RCOO})_2 \text{Am}$. Cependant, l'obtention est plus difficile pour les formiates où les dérivés bleus doivent rester plusieurs jours sur acide sulfurique concentré et sous pression réduite pour donner les dérivés monoaminés correspondants.

Il est également possible d'obtenir $\text{Cu}(\text{R}-\text{COO})_2 \text{Am}$ à partir de $\text{Cu}(\text{RCOO})_2 \text{H}_2\text{O} (\text{Am})_2$ par dissolution de ce dernier dans l'alcool, la solution bleue obtenue devient rapidement verte et laisse cristalliser des composés monosolvatés. Pour recristalliser les complexes $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{H}_2\text{O}(\text{Am})_2$, il est donc nécessaire d'ajouter un léger excès d'amine.

STABILITE THERMIQUE

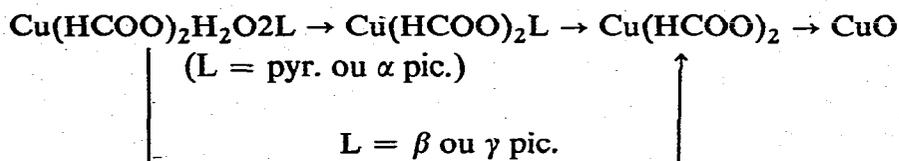
Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'air dans des thermobalances Netzsch ou Adamel Chevenard, à température linéairement ascendante avec une vitesse de chauffage de 5 K min^{-1} , les échantillons étant compris entre 0,15 et 0,25 g. Les analyses thermiques différentielles ont été réalisées dans un micro-analyseur "du Bureau de Liaison" et dans un analyseur enthalpique différentiel (DSC Perkin Elmer).

Formiates de cuivre

Les formiates de cuivre solvatés par deux molécules d'amines et deux molécules d'eau, montrent un début de décomposition entre 300 et 335 K qui se poursuit de façon rapide et régulière jusqu'à 400 K environ, terme de la décomposition. Pour les solvates avec la pyridine et l' α picoline, on note un point d'inflexion au voisinage de 370 K qui correspond à la perte d'une molécule d'amine et de la molécule d'eau. En effectuant l'analyse thermogravimétrique avec une vitesse de chauffage plus lente, 1 K min^{-1} par exemple, on obtient un palier qui correspond au sel monosolvaté. En revanche pour les complexes avec la β et la γ picoline, quelle que soit la vitesse de chauffage, la courbe TG ne présente aucun accident.

Ces décompositions sont confirmées par l'analyse thermique différentielle. En effet pour les solvates avec la pyridine et l' α picoline, on observe deux pics endothermiques, le premier avec un épaulement vers 340–350 K correspond au départ de la molécule d'eau et d'une molécule d'amine, le second vers 370–380 K traduit le départ de la seconde molécule d'amine. Pour les deux solvates avec la β et γ picoline, on obtient entre 330 et 380 K un enchaînement de pics endothermiques, mal définis et peu reproductibles correspondant au départ de toutes les molécules de coordinat. Enfin, dans tous les cas, un pic fortement exothermique vers 400 K traduit la décomposition du formiate.

On peut résumer ces décompositions par le schéma suivant



A titre d'exemple, nous donnons dans la Fig. 1 les deux types de courbes obtenues.

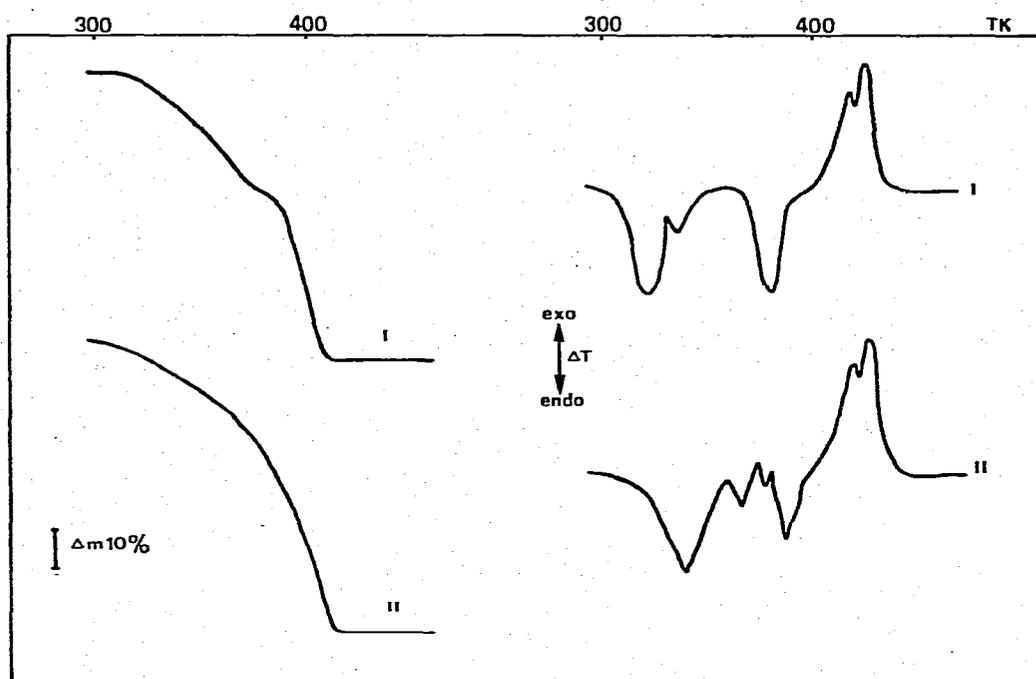
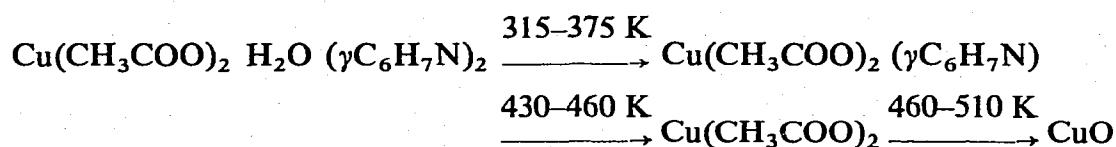
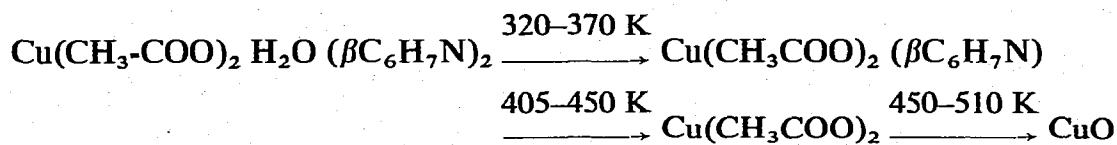
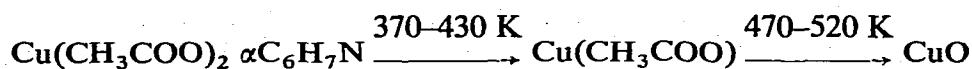
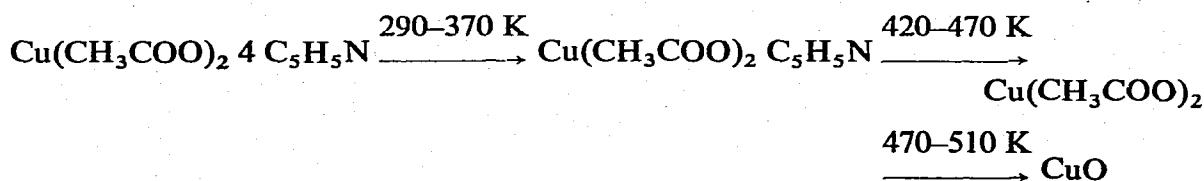


Fig. 1. Courbes de TG et d'ATD à l'air. I, $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$; II, $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (\beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$.

Acétates de cuivre

Les décompositions peuvent être résumées par les Figs. 2 et 3 et les schémas suivants:



Ces décompositions sont confirmées par les courbes d'ATD, le départ des molécules de coordinat se traduisant par des pics endothermiques et la décomposition de l'acétate par un pic fortement exothermique.

Propionates de cuivre

Les solvates du propionate de cuivre formulaires identiques $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO})_2 \cdot \text{Am}$, présentent des décompositions très voisines: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO})_2$

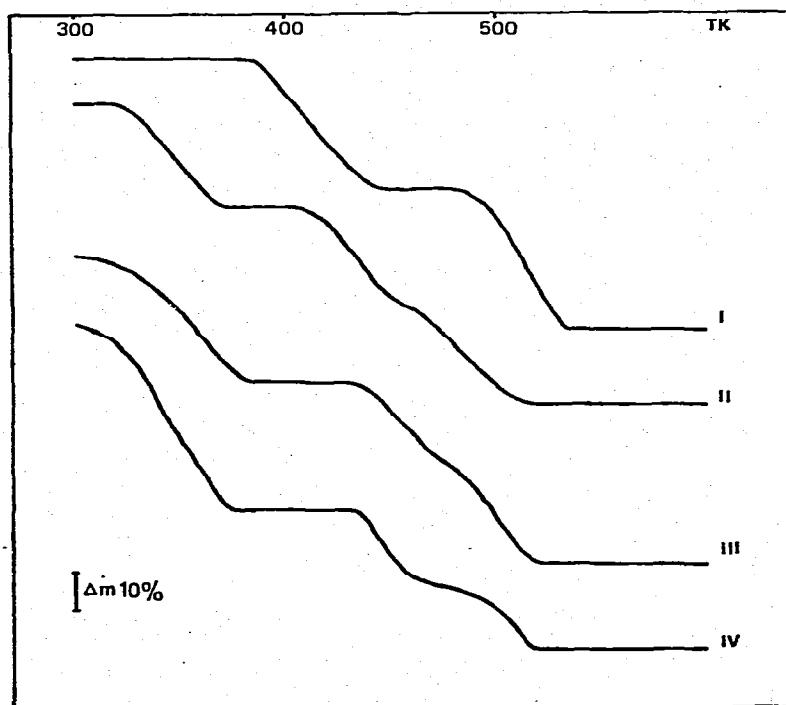


Fig. 2. Courbes TG à l'air. I, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \alpha\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$; II, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (\beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$; III, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (\gamma\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$; IV, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$.

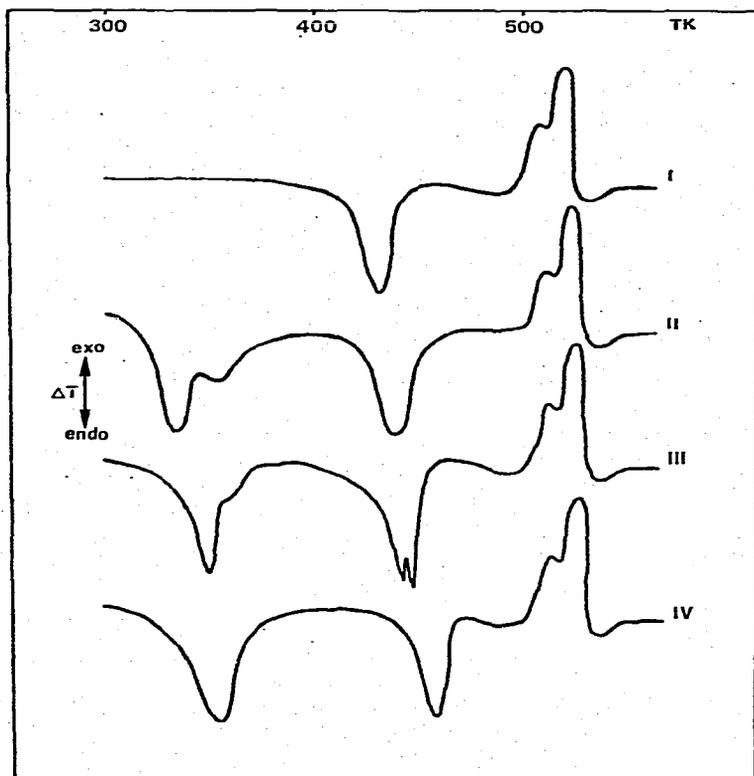
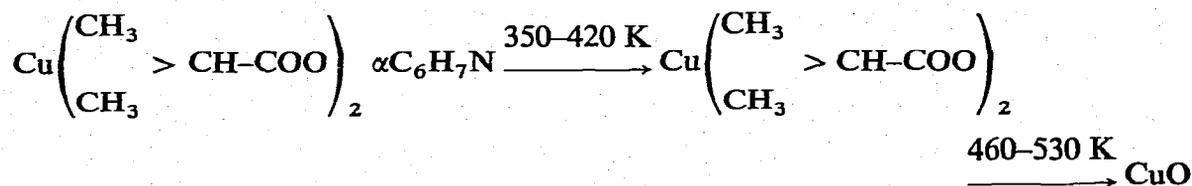
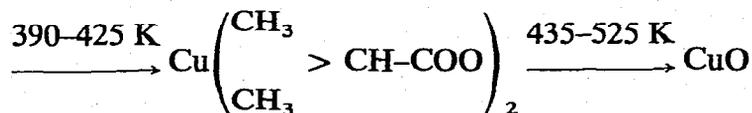
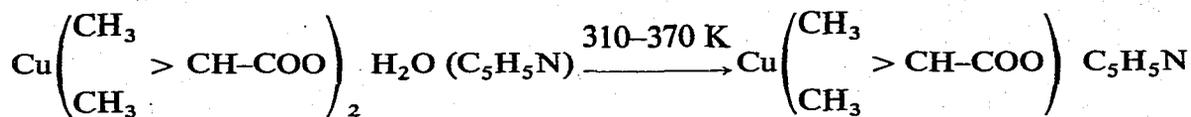


Fig. 3. Courbes d'ATD à l'air. I, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \alpha\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$; II, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (\beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$; III, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (\gamma\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$; IV, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$.

$\text{Am} \rightarrow \text{Cu}(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO})_2 \rightarrow \text{CuO}$. On enregistre sur les courbes ATD, deux pics, l'un endothermique pour le départ de l'amine, le second fortement exothermique pour la décomposition du propionate.

Isobutyrate de cuivre

On peut résumer les décompositions par les schémas suivants:



Ce cycle permet le calcul des enthalpies standards de formation des complexes. Nous avons en effet

$$\Delta H_4 = \Delta H_2 - \Delta H_1 - 2 \Delta H_3$$

Soit encore

$$\Delta H_4 = \Delta H_f^\circ_{\text{Cu}(\text{HCOO})_2}(\text{s}) + 2 \Delta H_f^\circ_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}}(\text{liq}) + \Delta H_f^\circ_{\text{H}_2\text{O}}(\text{liq}) - \Delta H_f^\circ_{\text{Cu}(\text{HCOO})_2\text{H}_2\text{O}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2}(\text{s})$$

Nous avons mesuré les enthalpies de dissolution ΔH_1 , ΔH_2 et ΔH_3 , donc ΔH_4 est connue, de même que les enthalpies standards de formation des amines, de l'eau et des carboxylates anhydres (à l'exception de celle de l'isobutyrate que nous avons déterminée) (Tableaux 1 et 2), il est donc possible d'en déduire l'enthalpie standard de formation du complexe solide.

Pour déterminer l'enthalpie standard de formation de l'isobutyrate de cuivre anhydre, nous avons mesuré son enthalpie de dissolution en milieu acide

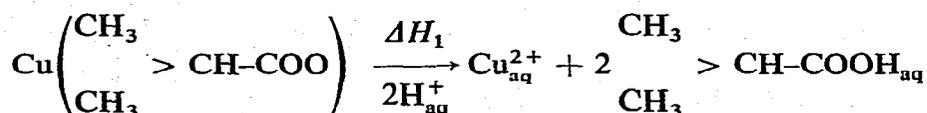


TABLEAU 1

LES ENTHALPIES DE DISSOLUTION, ΔH_1 , ET LES ENTHALPIES STANDARDS DE FORMATION, ΔH_f° , DES AMINES

	ΔH_3	ΔH_f°	
		Liquide	Gaz
H ₂ O		-285,9 (17)	-241,9 (17)
C ₅ H ₅ N	-36,7	100 (18)	140,76(19)
α C ₆ H ₇ N	-43,3	59,02(19)	102,04(19)
β C ₆ H ₇ N	-39,8	68,31(19)	113,68(19)
γ C ₆ H ₇ N	-41,0	56,80(19)	102,25(19)

TABLEAU 2

LES ENTHALPIES DE DISSOLUTION, ΔH_1 , ET LES ENTHALPIES STANDARDS DE FORMATION, ΔH_f° , DES CARBOXYLATES ANHYDRES

	ΔH_1	ΔH_f° (solide)
Cu(HCOO) ₂	- 5,2	- 781,4(17)
Cu(CH ₃ COO) ₂	-14	- 893,6(17)
Cu(CH ₃ -CH ₂ -COO) ₂	-17	- 936,7(20)
Cu $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ > \text{CH-COO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2$	-15,5	-1026

TABLEAU 3

LES VALEURS DES ENTHALPIES DE FORMATION ET DE DISSOCIATION DES SOLVATES

Valeurs en kJ mole⁻¹

	ΔH_2	ΔH_4	ΔH_f^0	ΔH_5 ou $\Delta H_5'$	ΔH_6
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 (\text{H}_2\text{O})_2 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$	+12,4	91	-1244,2	260,5	
$\text{Cu}(\text{COO})_2 \text{H}_2\text{O} (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$	- 8,5	70,1	- 937,4	195,6	
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	-16	25,9	- 707	66,7	
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \alpha\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	-22,6	25,9	- 748	68	
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \text{H}_2\text{O} (\beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$	0	84,8	-1015	219,6	150,6
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	-21,4	23,6	- 737	69	
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \text{H}_2\text{O} (\gamma\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$	-30,4	56,8	-1010	191,7	113,9
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \gamma\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	-13,8	32,4	- 757	77,8	
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	-64	97,2	- 591	260,3	
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	-20,1	30,7	- 824	71,5	
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \alpha\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	-26,4	30,9	- 865	73,9	
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{H}_2\text{O} (\beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$	-28,5	65,1	-1108	199,9	127,1
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	-26,4	27,4	- 853	72,8	
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{H}_2\text{O} (\gamma\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$	-31,6	64,4	-1130	199,3	121,8
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \gamma\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	-23	32,0	- 869	77,5	
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO})_2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	-42,2	11,6	- 847	50,7	
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO})_2 \alpha\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	-32,2	27,9	- 906	70,9	
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO})_2 \beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	-24	32,7	- 901	77,5	
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO})_2 \gamma\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	-41,2	16,8	- 897	62,3	
$\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ > \text{CH-COO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \text{H}_2\text{O} (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$	0	89,1	-1201	214,8	163,8
$\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ > \text{CH-COO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	-15,3	37	- 963	77,8	
$\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ > \text{CH-COO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \alpha\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	-33,4	25,4	- 993	68,4	
$\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ > \text{CH-COO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \text{H}_2\text{O} (\beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$	-30,5	64,6	-1240	199,3	112,0
$\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ > \text{CH-COO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	-13,4	41,9	-1000	87,3	
$\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ > \text{CH-COO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \text{H}_2\text{O} (\gamma\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$	-45,3	52,2	-1251	187,1	101,8
$\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ > \text{CH-COO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 (\gamma\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$	-28,1	69,4	- 982	160,3	
$\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ > \text{CH-COO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \gamma\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	-16,7	39,8	-1009	85,3	

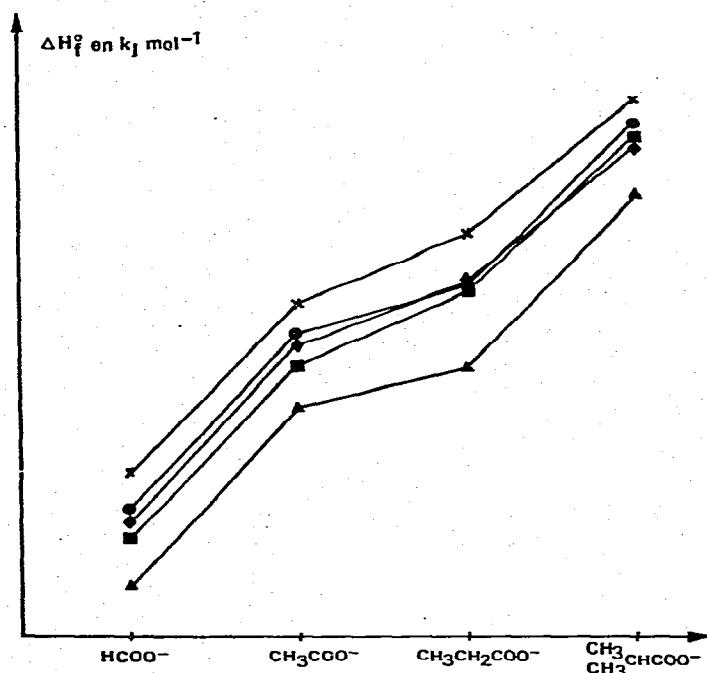


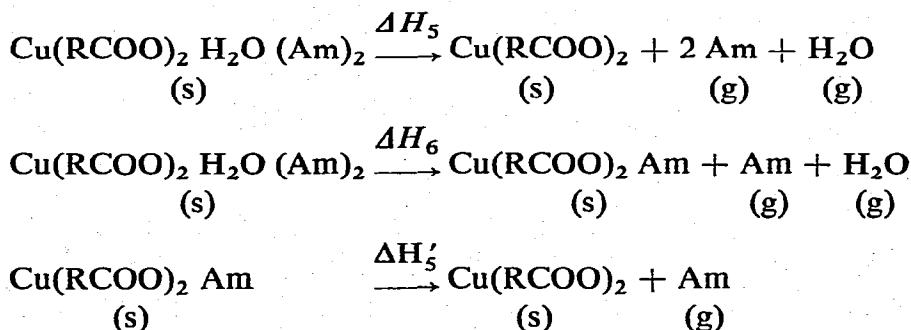
Fig. 4. Enthalpies standards de formation en fonction de la longueur de la chaîne du carboxylate. \times , $M(RCOO)_2$; \blacktriangle , $M(RCOO)_2C_5H_5N$; \blacklozenge , $M(RCOO)_2\alpha C_6H_7N$; \blacksquare , $M(RCOO)_2\beta C_6H_7N$; \bullet , $M(RCOO)_2\gamma C_6H_7N$.

$\Delta H_1 = -15,5 \text{ kJ mole}^{-1}$, $\Delta H_{f_{Cu^{2+}}}^{o} = 64,8 \text{ kJ mole}^{-1}$, nous avons dû estimer l'enthalpie de formation de l'acide isobutyrique en solution aqueuse. La littérature en effet ne mentionne, à notre connaissance que l'enthalpie à l'état liquide. L'écart entre ces deux états est peu important pour l'acide formique: il est de $0,7 \text{ kJ mole}^{-1}$ et de $1,5 \text{ kJ mole}^{-1}$ pour l'acide acétique. Il paraît donc raisonnable de prendre pour valeur de $\Delta H_{f_{(CH_3)_2CHCOOH_{aq}}}^{o} = -554 \text{ kJ mole}^{-1}$, la valeur à l'état liquide étant de $-552,9 \text{ kJ mole}^{-1}$. On obtient alors pour l'isobutyrate anhydre: $\Delta H_f^o = -1026 \text{ kJ mole}^{-1}$. Les valeurs des enthalpies de dissolution des solvates sont la moyenne de six à dix déterminations. Une étude critique des résultats obtenus nous a montré que l'intervalle d'incertitude de nos mesures était de l'ordre de 5%. L'ensemble des résultats figure dans le Tableau 3.

Les points obtenus en portant sur un graphe (Fig. 4) les valeurs des enthalpies standards de formation de quelques composés homologues (de solvation identique) en fonction de la longueur de la chaîne carbonée ne sont pas rigoureusement alignés en raison du comportement toujours particulier des formiates et de la ramification des isobutyrate.

ENTHALPIES DE DISSOCIATION

Les réactions de dissociation possibles pour ces solvates sont les suivantes



Ces variations d'enthalpies sont obtenues par le calcul à partir des enthalpies de formation des solvates déterminées précédemment (Tableau 3), valeurs ΔH_5 et $\Delta H_5'$. Les valeurs ΔH_6 sont calculées à partir de ΔH_5 et $\Delta H_5'$.

Pour vérifier la cohérence de ces valeurs, il est possible de les déterminer directement à l'aide d'un analyseur calorimétrique différentiel (DSC 1B Perkin Elmer). Cette mesure a été réalisée seulement pour quelques solvates, lorsque les pics correspondants au départ des molécules de coordinat sont bien définis. Les valeurs sont toujours inférieures à celles obtenues par la précédente méthode, mais dans ce cas, on obtient l'enthalpie de décomposition à la température de décomposition différente de la température standard de 298 K qui correspond aux déterminations des mesures calorimétriques. Nous avons rassemblé quelques valeurs dans le Tableau 4.

TABLEAU 4

QUELQUES VALEURS D'ENTHALPIES DE DISSOCIATION

	ΔH_5		$\Delta H_5'$	
	À partir des ΔH_f^0	Méthode directe	À partir des ΔH_f^0	Méthode directe
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \alpha\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$			73,9	67
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (\beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N})$	199,9	196,6	72,8	71,2
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot \beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$			77,5	75,7

Rappelons qu'il est toujours difficile de justifier la plus ou moins grande stabilité thermique d'un solvate par les valeurs des enthalpies de dissociation (ΔH_5 ou $\Delta H_5'$), puisque ces dernières font intervenir à la fois les énergies de liaison des ligands et les énergies réticulaires des composés solides initial et final.

Les températures de début de décomposition semblent être souvent un critère plus sûr de stabilité.

ESTIMATION DES ENTHALPIES STANDARD DE FORMATION

Les données concernant ces composés étant très rares et pour vérifier la cohérence des mesures, nous avons cherché une méthode d'estimation susceptible d'être utilisée. Dans le cas des hydrates d'halogénures métalliques, Karapet'yant²¹ a proposé une relation particulièrement intéressante pour déterminer l'enthalpie standard de formation des hydrates, connaissant l'enthalpie de formation du sel anhydre.

$$\Delta H_{f_{MX_2nH_2O}}^{\circ} = \Delta H_{f_{MX_2}}^{\circ} - bn \quad (c)$$

où n représente le nombre de molécule d'eau de l'hydrate et b une constante voisine de 297 kJ mole⁻¹.

Cette relation a été reprise par Le Van²² pour le calcul des enthalpies d'un nombre très varié de composés hydratés.

Nous avons constaté que pour les complexes étudiés dans cet article, on vérifiait avec une bonne approximation la relation suivante

$$\Delta H_{f_{M(RCOO)_2nL(c)}}^{\circ} = \Delta H_{f_{M(RCOO)_2(c)}}^{\circ} - bn$$

b étant une constante caractéristique du ligand L et n le nombre de molécules L

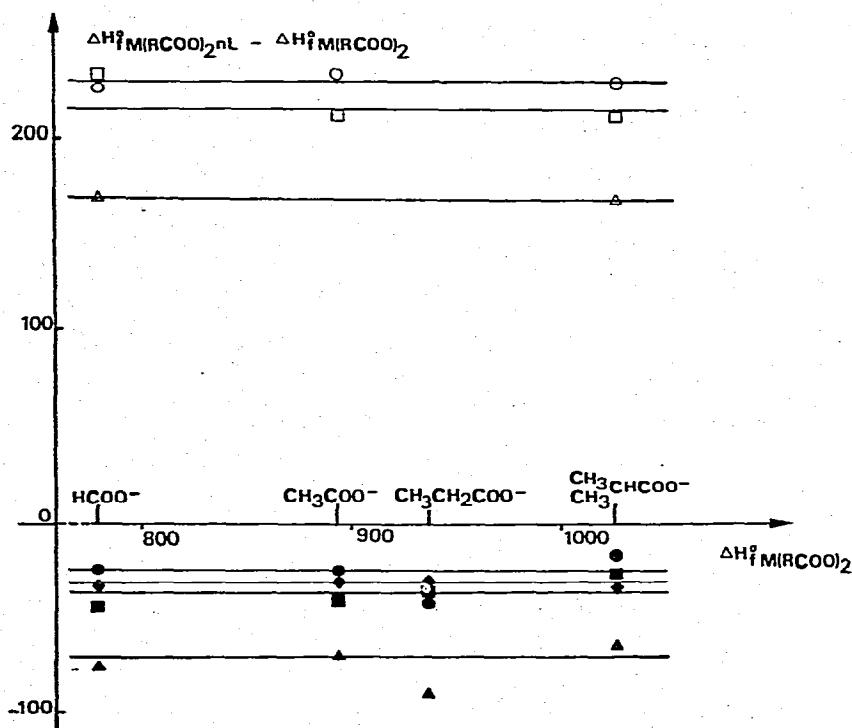


Fig. 5. $\Delta H_{f_{M(RCOO)_2nL(c)}}^{\circ} - \Delta H_{f_{M(RCOO)_2}}^{\circ}$ en fonction de $\Delta H_{f_{M(RCOO)_2}}^{\circ}$.

▲, $M(RCOO)_2C_5H_5N$; ◆, $M(RCOO)_2\alpha C_6H_7N$; ■, $M(RCOO)_2\beta C_6H_7N$; ●, $M(RCOO)_2\gamma C_6H_7N$;
 △, $M(RCOO)_2H_2O(C_5H_5N)_2$; □, $M(RCOO)_2H_2O(\beta C_6H_7N)_2$; ○, $M(RCOO)_2H_2O(\gamma C_6H_7N)_2$.

LA VALEUR DE LA CONSTANCE b POUR LES SOLVATES AVEC UNE MOLECULE D'AMINE

b en kJ	
C_5H_5N	-70
αC_6H_7N	-31
βC_6H_7N	-36
γC_6H_7N	-24

TABLEAU 6

LES VALEUR DES ENTHALPIES STANDARDS DE FORMATION EXPERIMENTALES ET CALCULÉES PAR LA RELATION DE KARAPET'YANT²¹ POUR LES COMPOSES MONOSOLVATES

	ΔH_f°		Ecart entre les valeurs expérimentales et calculées	
	Expérimental	Calculé	En kJ	En %
$Cu(HCOO)_2 C_5H_5N$	- 707	- 711	- 4	0,6
$Cu(CH_3COO)_2 C_5H_5N$	- 824	- 824	0	0
$Cu(CH_3-CH_2-COO)_2 C_5H_5N$	- 847	- 857	-10	1,2
$Cu\left(\begin{array}{c} CH_3 \\ > CH-COO \\ CH_3 \end{array}\right)_2 C_5H_5N$	- 963	- 956	+ 7	0,7
$Cu(HCOO)_2 \alpha C_6H_7N$	- 748	- 750	- 2	0,3
$Cu(CH_3COO)_2 \alpha C_6H_7N$	- 865	- 863	+ 2	0,2
$Cu(CH_3-CH_2COO)_2 \alpha C_6H_7N$	- 906	- 906	0	0
$Cu\left(\begin{array}{c} CH_3 \\ > CH-COO \\ CH_3 \end{array}\right)_2 \alpha C_6H_7N$	- 993	- 995	- 2	0,2
$Cu(HCOO)_2 \beta C_6H_7N$	- 737	- 745	- 8	1,1
$Cu(CH_3COO)_2 \beta C_6H_7N$	- 853	- 858	- 5	0,6
$Cu(CH_3-CH_2-COO)_2 \beta C_6H_7N$	- 901	- 901	0	0
$Cu\left(\begin{array}{c} CH_3 \\ > CH-COO \\ CH_3 \end{array}\right)_2 \beta C_6H_7N$	-1000	- 990	+10	1
$Cu(HCOO)_2 \gamma C_6H_7N$	- 757	- 757	0	0
$Cu(CH_3COO)_2 \gamma C_6H_7N$	- 869	- 870	- 1	0,1
$Cu(CH_3-CH_2-COO)_2 \gamma C_6H_7N$	- 897	- 913	-16	1,8
$Cu\left(\begin{array}{c} CH_3 \\ > CH-COO \\ CH_3 \end{array}\right)_2 \gamma C_6H_7N$	-1009	-1002	+ 7	0,7
$Cu\left(\begin{array}{c} CH_3 \\ > CH-COO \\ CH_3 \end{array}\right)_2 2\gamma C_6H_7N$	- 982	- 978	- 4	0,4
$Zn(CH_3COO)_2 C_5H_5N$	-1005	-1009	- 4	0,4(23)
$Zn(CH_3COO)_2 2C_5H_5N$	- 928	- 939	-11	1,2(23)
$Zn(CH_3COO)_2 2 \beta C_6H_7N$	- 980	-1007	-27	2,8(23)
$Zn(CH_3COO)_2 \gamma C_6H_7N$	-1049	-1055	- 6	0,6(23)
$Zn(CH_3COO)_2 2 \gamma C_6H_7N$	-1012	-1031	-19	1,9(23)
$Cd(CH_3COO)_2 C_5H_5N$	- 930	- 947	-17	1,8(24)
$Cd(CH_3COO)_2 \alpha C_6H_7N$	- 970	- 986	-16	1,7(24)
$Cd(CH_3COO)_2 2 \beta C_6H_7N$	- 921	- 945	-24	2,6(24)
$Cd(CH_3COO)_2 2 \gamma C_6H_7N$	- 940	- 969	-29	3,1(24)
$Zn(NH_2-CH_2-COO)_2 \gamma C_6H_7N$	-1050	-1051	- 1	0,1(25)
$Zn(NH_2-CH_2-COO)_2 2\beta C_6H_7N$	-1042	-1003	+39	3,8(25)

fixées sur le solvate. Si nous portons sur un graphe (Fig. 5) les valeurs de $\Delta H^\circ_{f_{M(RCOO)_2 \cdot nL(c)}} - \Delta H^\circ_{f_{MR(COO)_2(c)}}$ en fonction de $\Delta H^\circ_{f_{M(RCOO)_2(c)}}$, on obtient effectivement des points sensiblement alignés sur des droites parallèles à l'axe des abscisses, droites coupant l'axe des ordonnées en des points correspondant au produit bn .

Nous avons rassemblé dans le Tableau 5 la valeur de la constante b pour les solvates avec une molécule d'amine.

Le Tableau 6 regroupe l'ensemble des valeurs des enthalpies standards de formation expérimentales et calculées par la relation de Karapet'yant²¹, pour les composés monosolvatés.

Comme on peut le constater, la vérification est très satisfaisante, l'écart n'étant jamais supérieur à 1,8% pour les solvates avec 1 molécule d'amine. Mais nous sommes ici dans un cas très favorable car comme nous l'avons établi pour certains d'entre eux¹¹⁻¹³, ces complexes possèdent la même structure binucléaire avec ponts carboxyles.

Nous avons recherché dans la littérature quelques valeurs d'enthalpie de formation de carboxylates. L'accord est également satisfaisant même avec des métaux autres que de transition comme le cadmium. Cette méthode d'estimation présente un intérêt certain pour les composés ayant des enthalpies de formation élevées; en effet, même si ces valeurs sont estimées à 40, voire à 50 kJ mole⁻¹ près, cela ne conduit qu'à de faibles erreurs relatives et cette imprécision est souvent du même ordre que celles liées aux erreurs expérimentales.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. N. Van Niekerk et F. R. L. Shoening, *Acta Crystallogr.*, 6 (1953) 227.
- 2 R. W. Jotham, S. F. A. Kettle et J. A. Marks, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 428.
- 3 R. J. Doedens, *Prog. Inorg. Chem.*, 21 (1976) 209.
- 4 M. Kato, H. B. Jonassen et J. C. Fanning, *Chem. Rev.*, 64 (1964) 99.
- 5 E. Kokot et R. L. Martin, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1306.
- 6 J. Catterick et P. Thornton, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 20 (1977) 291.
- 7 G. A. Barclay et C. H. L. Kennard, *J. Chem. Soc.*, (1961) 5244.
- 8 F. Hanic, D. Stemplova et K. Hanicova, *Acta Crystallogr.*, 17 (1964) 633.
- 9 D. B. W. Yawney, J.-A. Moreland et R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1164.
- 10 T. N. Tarkhova et A. V. Ablov, *Kristallografiya*, 13 (1968) 611.
- 11 M. M. Borel, A. Busnot et A. Leclaire, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38 (1976) 1559.
- 12 M. M. Borel, A. Busnot et A. Leclaire, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38 (1976) 235.
- 13 M. M. Borel et A. Leclaire, *Acta Crystallogr.*, 32 (1976) 3333.
- 14 M. M. Borel, F. Busnot et A. Leclaire, *Rev. Chim. Miner.*, 13 (1976) 614; 14 (1977) 286.
- 15 K. Anzenhofer et L. N. A. S. Rouwelaar, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 86 (1967) 801.
- 16 G. Narain, *Can. J. Chem.*, 44 (1966) 895.
- 17 D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine et I. Jaffe, *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ.*, 500 (1968).
- 18 W. H. Hubrard, R. F. Frow et G. Waddington, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 1326.
- 19 J. D. Cox, A. R. Challoner et A. R. Meetham, *J. Chem. Soc.*, (1954), 265.
- 20 M. Le Van et G. Perinet, *Bull. Soc. Chim.*, (1969) 2681.
- 21 Karapet'yant, *Zh. Fiz. Khim.*, 28 (1954) 1136.
- 22 Le Van My, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 272 (1971) 125.
- 23 M. A. Bernard et F. Busnot, *Bull. Soc. Chim.*, (1972) 3045.
- 24 M. A. Bernard, A. Busnot et F. Busnot, *Bull. Soc. Chim.*, (1972) 2569.
- 25 M. A. Bernard et N. Bois, *Bull. Soc. Chim.*, (1975) 117.