

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 10 (1957)
Heft: 6: Colloque Ampère

Artikel: Sur les transformations à basse température du paradichlorobenzène
Autor: Buyle-Bodin, Maurice
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738796>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 17.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Sur les transformations à basse température du paradichlorobenzène

par Maurice BUYLE-BODIN

Laboratoire d'électrostatique et physique du métal, Grenoble

On connaît depuis longtemps deux formes allotropiques du paradichlorobenzène: la forme β , triclinique, stable au-dessus de 34°C et la forme α , monoclinique, stable à température ordinaire. Des faits d'expérience sur la résonance quadrupolaire [2] ainsi que les études de ces cristaux par l'effet Raman [3] ou la radiographie X [4] nous ont incité à rechercher une transformation à basse température de la forme α .

I. A TEMPÉRATURE ORDINAIRE (15 A 20°C), CAS D'UN MONOCRISTAL.

Partons d'un monocristal de paradichlorobenzène préparé depuis plusieurs mois et maintenu à la température ambiante. L'étude de la raie de résonance quadrupolaire de Cl 35 à cette température fournit une largeur de raie de 1,3 kHz en accord avec les résultats précédents [5]. Le calcul du second moment ($\Delta\bar{\omega}^2$) de cette raie préalablement normée donne une valeur de 30.10^6 sec^{-2} (à 10%).

Après un refroidissement lent de ce cristal jusqu'à -196°C (azote liquide) et un séjour de quelques heures à cette température, il apparaît, après un retour lent à la température ambiante, une raie large et de faible intensité. Cette raie présente une largeur de 2,7 kHz et un second moment compris entre 75.10^6 et 100.10^6 sec^{-2} selon le temps de repos à température ambiante (une à deux heures au maximum).

Le cristal évolue ensuite lentement et tend à reprendre l'état d'origine. Celui-ci est restitué à 70% environ au bout d'une dizaine de jours. Sur l'enregistrement (cliché 1) on distingue la présence simultanée à la même fréquence de deux raies, large et étroite, correspondant à la forme refroidie (II) et à la forme non refroidie (I). A température ordinaire, les aires des courbes d'absorption de ces deux formes sont égales aux erreurs de mesure près: le même nombre de noyaux de chlore entre donc en résonance.

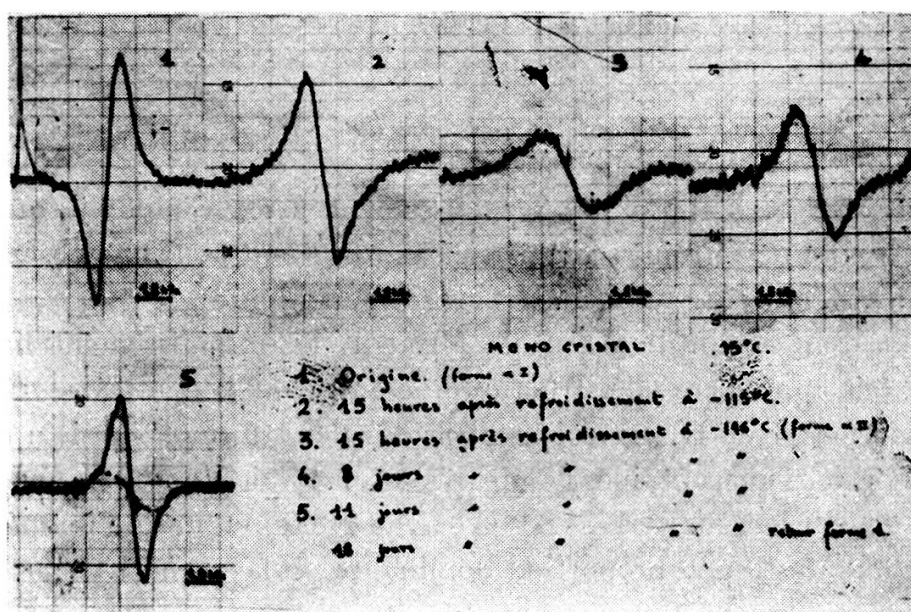


Fig. 1

Sur les formes I et II, on peut faire les remarques suivantes:

Pour la forme II le second moment mesuré est comparable au second moment calculé en tenant compte de l'influence des protons les plus proches du chlore dans la structure cristalline donnée par Hendricks [6]: $60 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-2}$ pour les molécules dans un plan (z, x), $80 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-2}$ au maximum si on considère l'influence des molécules des plans voisins.

Pour la forme I le second moment mesuré est en accord avec celui que l'on calcule en ne tenant compte que des protons situés sur la même molécule que le chlore considéré.

L'étude du paradichlorobenzène par l'effet Raman [2] montre, sur la forme II comparée à la forme I, l'apparition de nouvelles raies ainsi qu'un abaissement des fréquences inférieures à 50 cm^{-1} lié à une élévation des fréquences supérieures. Ceci ne peut s'expliquer que par l'apparition dans la forme II de liaisons intermoléculaires inexistantes dans la forme I.

En conclusion, notre étude confirme ce point de vue mais nous permet d'avancer, en outre, que la rupture des liaisons intermoléculaires a pour effet principal de libérer le mouvement du noyau aromatique sous la forme de pivotements de grande amplitude autour de l'axe Cl-Cl, seul mouvement

qui ne perturbe pas fondamentalement la résonance quadrupolaire du chlore.

II. AU COURS DU REFROIDISSEMENT D'UN MONOCRISTAL.

a) Considérons d'abord un refroidissement assez rapide, jusque vers -30°C , suivi d'un refroidissement suffisamment lent pour une observation correcte des signaux de résonance (1 degré par minute).

Partant d'un échantillon sous la forme I, le refroidissement limité à -120°C fait apparaître une structure fine qui manifeste la transformation entre les formes I et II. La coexistence des deux formes subsiste sur un intervalle d'une quarantaine de degrés et les raies de résonance sont distantes de leur largeur vers -80°C (cliché 2). Le retour à la température ambiante manifeste une proportion dominante de la forme I.

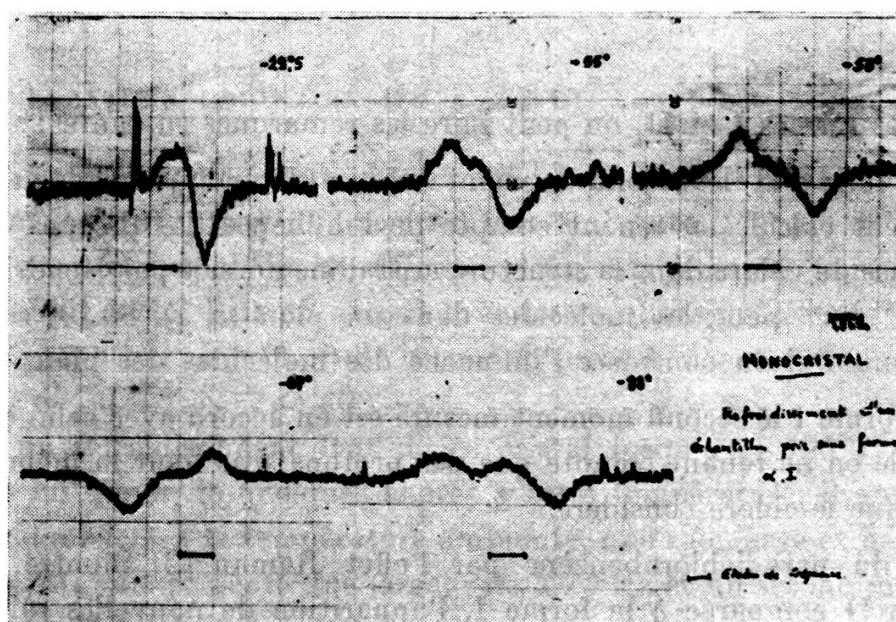


Fig. 2.

Si l'échantillon a été refroidi au-delà de -120°C , le retour à température ambiante ne laisse observer aucune transformation dans la structure ni la largeur de la raie, celle-ci se maintenant à 2,7 kHz.

Un refroidissement extrêmement lent, depuis la température ambiante jusque vers -50°C , nous a permis d'observer la disparition, à -25°C de la raie de résonance sur la fréquence voisine de 34,5 MHz, fréquence

normale pour les formes I et II ci-dessus considérées. La résonance réapparaît vers 35 MHz: il s'agit d'une nouvelle forme cristalline (γ) déjà obtenue de façon fugitive par Dean et Lindstrand [1]. La forme γ se maintient jusqu'à -196°C et, au cours du réchauffement disparaît à $+4^\circ\text{C}$ pour donner la forme α (II). La température de transformation, sous pression normale peut donc être estimée voisine de -10°C et l'étude de la variation de température de l'échantillon permet d'avancer qu'il s'agit d'une transformation de première espèce, de chaleur latente de transformation certainement très faible. A -60°C , la résonance du chlore, pour la forme γ , se produit à 420 kHz au-dessus de la résonance normale mais les variations de fréquence avec la température (2,5 kHz par degré) sont très voisines pour les deux formes. Cependant les largeurs de raie sont très différentes: 4,5 kHz pour la forme γ au lieu de 1,3 ou 2,7 kHz pour la forme α . Il est à remarquer l'écart entre les fréquences de résonance extrapolées au zéro absolu pour les deux formes: 35,26 MHz et 34,84 MHz; cet écart indiquerait une liaison C-Cl plus proche du type covalent sous la forme γ que sous la forme α . Ce type de liaison plus courte pour la forme stable à basse température serait en effet mieux adaptée à une forme cristalline plus condensée.

III. CAS D'UNE POUDRE.

La transformation lente entre les formes I et II, observée vers 15°C sur un monocristal de 6×12 mm. semblait en désaccord avec les expériences faites par Dupont [7] sur la résonance nucléaire magnétique des protons dans le paradichlorobenzène. En effet, pour un échantillon polycristallin, la largeur de la raie de résonance varie rapidement vers -80°C passant, en température croissante, de 12 oe à 0,3 oe et on n'observe pas de retard à la transformation à température ambiante.

Les expériences précédentes de résonance quadrupolaire ont alors été recommencées sur une poudre (grains de diamètre maximum 2 mm). Dans ce cas, en prenant un échantillon refroidi plusieurs heures dans l'azote liquide et ramené brutalement à température ordinaire, on observe un retour rapide de la forme II vers la forme I, en une heure environ. L'étude de cette poudre à température régulièrement variable, entre -100°C et 15°C , manifeste alors le passage entre les deux formes au voisinage de -80°C par un très léger décalage dans la courbe fréquence-température (cliché 3).

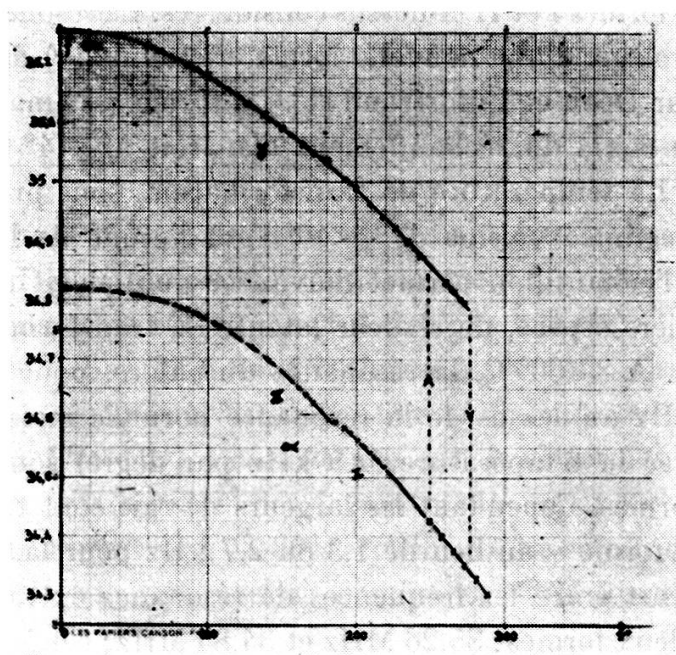


Fig. 3.

La durée de passage entre les formes I et II dépend beaucoup plus des dimensions des cristaux que de la température à laquelle elle se produit. Le temps d'échange entre les deux formes n'est donc que le temps d'établissement de l'ordre dans l'ensemble du réseau cristallin: il s'agirait d'un temps de recristallisation de la forme I après la déformation consécutive au passage sous la forme II. Les formes I et II se distinguent certainement par une maille différente ainsi que le fait apparaître les rayons X [4], et le cas présent constitue un exemple de « paramorphisme » [8].

BIBLIOGRAPHIE

1. DEAN, C. et LINDSTRAND, *J. Chem. Phys.*, 24 (1956), p. 1114.
2. BUYLE-BODIN, M. et D. DAUTREPPE, *C. R. Ac. Sc.*, 233 (1951), p. 1101.
3. A. K. RAY, *Ind. J. Phys.*, 25 (1951), p. 45.
4. KRISHNA MURTI, G. S. R. et S. N. SEN, *Ind. J. Phys.*, 30 (1956), p. 242.
5. WANG, T. C., *Phys. Rev.*, 99 (1955), p. 566.
6. HENDRICKS, *Zeits-f. Kristall*, 84 (1953), p. 85.
7. DUPONT, A., *Diplôme Etudes supérieures*, Grenoble (1957).
8. TIMMERMANS, J. et L. DEFFET, *Mém. Sc. Phys. Fasc. XLII* (1939).