

I wish to thank Professor Nils Ingrid and Dr Erik Rosén for valuable discussions and Dr Michael Sharp for revision of the English text. This work has been financially supported by Cellulosaindustriens Stiftelse för Teknisk och Skoglig Forskning samt Utbildning.

## References

- ABRAHAMS, S. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 423–429.  
 ABRAHAMS, S. C. & GRISON, E. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 206–213.  
 FÖPPL, H., BUSMANN, E. & FRORATH, F.-K. (1962). *Z. anorg. allgem. Chem.* **314**, 12–20.  
 HORDVIK, A. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 1885–1891.  
 HORDVIK, A. & SLETTEN, E. (1968). *Acta Chem. Scand.* **22**, 3029–3030.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 202. Birmingham: Kynoch Press.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, 1–87, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 PAULING, N. (1949). *Proc. Natl. Acad. Sci. Wash.* **35**, 495–499.  
 ROSÉN, E. & TEGMAN, R. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 3329–3336.  
 ROSÉN, E. & TEGMAN, R. (1972). *Chem. Script.* **2**, 221–225.  
 TEGMAN, R. (1972). *Chem. Script.* **2**, 63–67.  
 WERNER, P.-E. (1970). *Ark. Kemi*, **31**, 513–516.  
 ÅSBRINK, S. & WERNER, P.-E. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 407–410.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 1469

## Polymorphisme et Structure Cristalline de la Forme Métastable à 25°C du 2-Bromonaphtalène

PAR N. B. CHANH, Y. HAGET, F. LEROY ET F. HANNOTEAU

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France

(Reçu le 5 février 1973, accepté le 2 mars 1973)

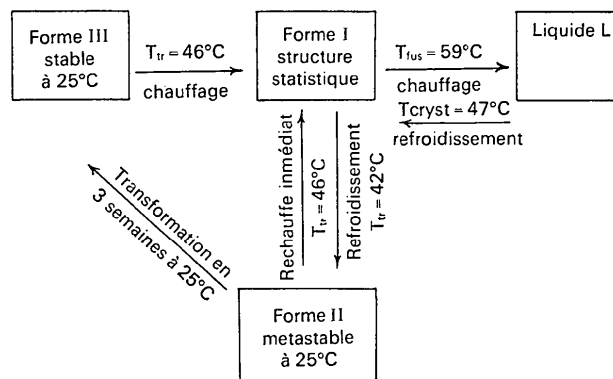
X-ray diffraction and thermal differential analysis of 2-bromonaphthalene have illustrated the transition of ordered structures (type III, low-temperature stable form and type II, low-temperature metastable form) into the disordered form (type I, high-temperature form). This polymorphism is typical of the 2R-substituted naphthalene series. The fusion and transition enthalpies have been determined. The crystalline structure of form II has been determined by the heavy-atom method ( $P2_1/c$ ,  $Z=4$ ,  $a=7,693$ ,  $b=5,926$ ,  $c=19,142$  Å,  $\beta=98^\circ 33'$ , 780 observed reflexions:  $R=0,105$ ). This structure is affected by high thermal agitation. The structure of form III has not been determined; form I has the naphthalene type structure ( $P2_1/a$ ,  $Z=2$ ).

Le 2-bromonaphtalène fait partie de la série des dérivés 2R substitués du naphtalène dont nous avons entrepris l'étude depuis quelques années. Ces dérivés sont caractérisés par un polymorphisme cristallin, de type II ordonné  $\rightarrow$  I désordonné. La forme cristalline stable à haute température (ou forme I) est une structure statistique, isotype de la structure du naphtalène (molécule centrosymétrique) (Coppens & Hearfields, 1965; Lencrérrot, 1969; Baumgarth, Chanh, Gay, Lascombe & Le Calve, 1966; Chezeau, 1971; Chanh & Haget, 1972). Les structures cristallines des formes stables à 'basse température' ne sont pas connues, à part celle du 2-naphtol (Hargreaves & Watson, 1957; Watson & Hargreaves, 1958). La nature statistique des molécules de la forme I résulte de la possibilité de retournement à  $180^\circ$  des molécules autour de (au moins) 2 des axes de symétrie du noyau naphtalénique: \* ce mouvement est rendu possible grâce à la faiblesse des interactions moléculaires malgré l'encombrement du substituant en 2.

\* Les résultats obtenus par étude r.m.n. (Cazaux, 1972) ont montré que les fréquences de ces mouvements moléculaires sont peu élevées, de l'ordre  $10^2$ – $10^4$  Hz. Bien que rares, ces retournements suffisent pour faire apparaître aux rayons X une 'molécule statistique' centrée.

### Polymorphisme du 2-bromonaphtalène

Le produit étudié vient de la firme 'Fluka', type 'puriss'. Nous avons entrepris l'étude du polymorphisme de ce composé à la fois par diffraction des rayons X à la chambre de Guinier-Lenné et par microanalyse thermique différentielle. L'ensemble des résultats obtenus nous permet de proposer le schéma des transitions suivantes.



Les transformations (III  $\rightarrow$  I  $\rightarrow$  L) sont observées sur les diagrammes de diffraction de rayons X et sur les

thermogrammes d'A.T.D. Les enthalpies molaires de ces transitions ont été évaluées par A.T.D. :

$$\Delta H_{III \rightarrow I} = 900 \pm 100 \text{ cal/mole}$$

$$\Delta H_{\text{fusion (I)}} = 3000 \pm 200 \text{ cal/mole}.$$

Par contre, la transition ( $I \rightleftharpoons II$ ), réversible lorsque l'on soumet la forme II à un réchauffage immédiat, n'est observée que par diffraction R.X. : il semble qu'il s'agit là d'une transition quasi-athermale, ou du moins de très faible énergie. La forme cristalline II est une structure métastable à 25°C : à cette température, elle se transforme lentement en forme III, la transformation est complète au bout de 3 semaines.

Nous donnons à la Fig. 1 un diagramme de diffraction de R.X. obtenu à la chambre de Guinier-Lenné,

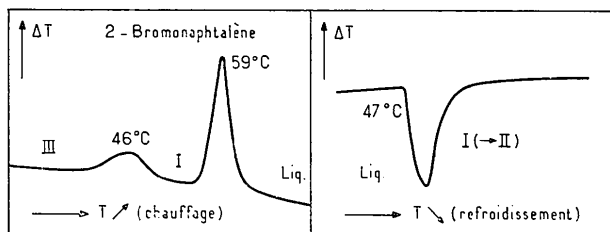


Fig. 2. Thermogrammes ATD du 2-bromonaphtalène.

représentant les transformations  $III \rightarrow I \rightarrow II$ , après avoir soumis l'échantillon à un chauffage jusqu'à 52°C suivi d'un refroidissement. Un thermogramme traduisant les transformations  $III \rightarrow I \rightarrow \text{Liquide} \rightarrow I$  est donné Fig. 2: on peut remarquer le fort retard à la cristallisation du produit fondu ( $\Delta T \approx 12^\circ\text{C}$ ), donnant ainsi directement la forme métastable II, et non la forme I, comme on s'y attendait.

Des tentatives d'obtention de monocristaux des formes III et I sont jusqu'à présent restées vaines. Par contre, il nous a été aisé d'en obtenir de la forme II. Par sublimation du 2-bromonaphtalène, sous la forme III, et dépôt des vapeurs sur un point 'froid' maintenu à 25°C, nous avons obtenu des monocristaux de la forme II, se présentant sous forme de plaquettes minces. L'obtention de ces monocristaux nous a permis d'entamer la détermination de la structure cristalline de cette forme. Compte tenu de la détérioration du cristal due à la transformation lente  $II \rightarrow III$  à 25°C, il est nécessaire d'effectuer les mesures des réflexions dans les plus brefs délais.\*

\* Le début de cette transformation se traduit sur les clichés de Weissenberg par l'apparition de faibles traînées de diffusion, de part et d'autre autour des taches de réflexion intenses du 2-bromonaphtalène, forme II.

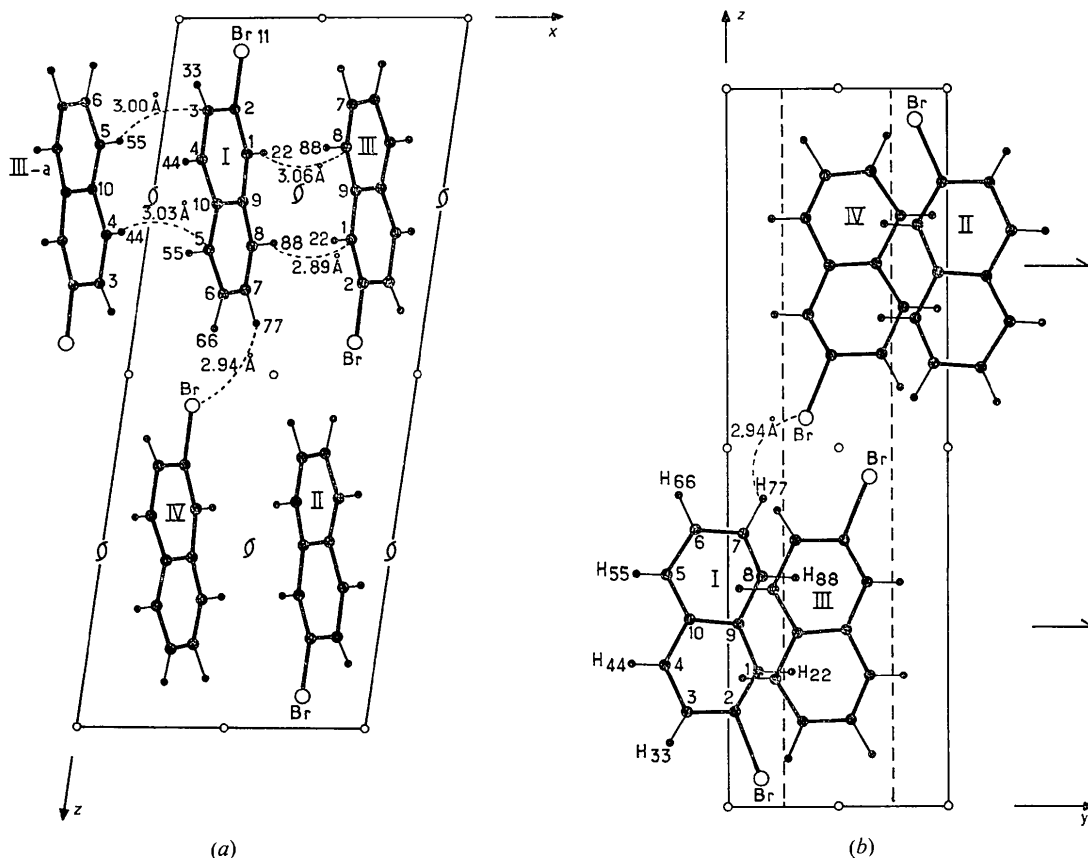


Fig. 3. (a) Projection suivant l'axe *b*. (b) Projection suivant l'axe *a*.

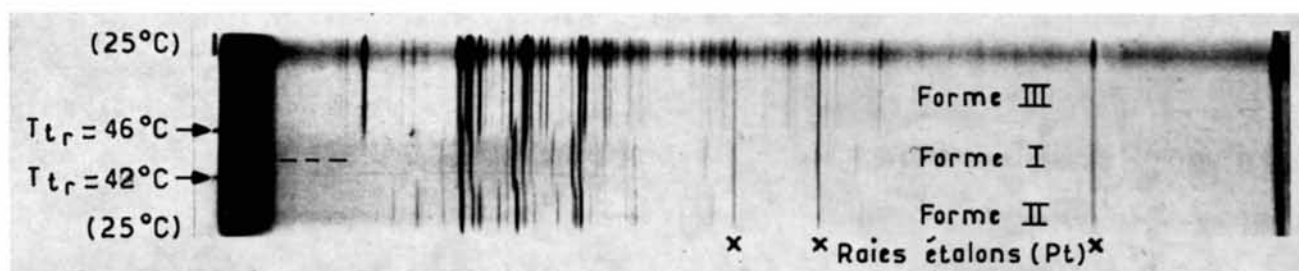


Fig. 1. Polymorphisme du 2-bromonaphtalène observé à la chambre de Guinier-Lenné. La chauffage a été arrêté à 52°C (---).

### Structure cristalline de la forme métastable II du 2-bromonaphtalène

Les paramètres cristallins ainsi que le groupe spatial ont été déterminés à partir des clichés de Bragg et de Weissenberg. Ils ont été par la suite affinés par une méthode de moindres carrés :

Système monoclinique -  $P2_1/c$

$$a = 7,693 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$b = 5,926 \pm 0,005$$

$$c = 19,142 \pm 0,007$$

$$\beta = 98^\circ 33' \pm 10'$$

$$Z = 4$$

$$D_m = 1,58; D_c = 1,58_1 \text{ g cm}^{-3}.$$

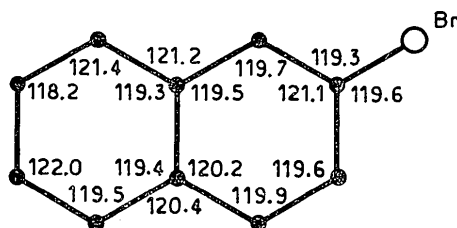
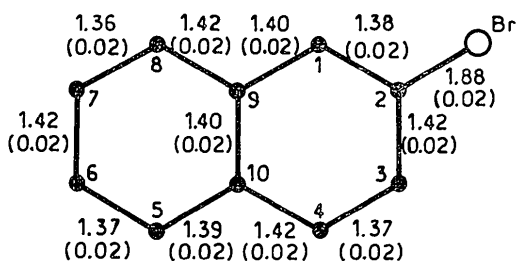


Fig. 4. Distances et angles interatomiques.

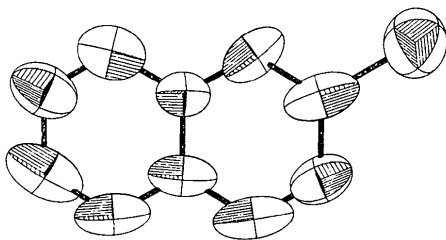


Fig. 5. Ellipsoïdes d'agitation thermique.

Les mesures de l'intensité des réflexions ont été effectuées sur diffractomètre automatique Siemens. Le nombre de réflexions est relativement faible (780) toutes les taches observées sont à l'intérieur du domaine  $\theta \leq 40^\circ$ .

D'ores et déjà, tout se passe donc comme si l'agitation thermique des atomes était très intense.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Un affinement sur les coefficients d'agitation thermique isotrope aboutit à des valeurs  $B_{iso}$  élevées pour l'atome de brome ( $11,4 \text{ \AA}^2$ ) et les atomes de carbone en bout du noyau C(2), C(3), C(6), C(7) ( $6 \text{ à } 7 \text{ \AA}^2$ ). Par contre, les atomes de carbone du centre du noyau C(9) et C(10) sont moins agités ( $4,8 \text{ \AA}^2$ ). L'affinement en coefficients d'agitation thermique anisotrope conduit à un facteur résiduel final de  $R=0,10_5$ . Aucune correction d'absorption n'a été faite, mais cette faible résolution tient surtout à la forte anisotropie de l'agitation thermique.

Les projections de la structure suivant l'axe  $b$  et l'axe  $a$  sont données sur la Fig. 3. Les positions atomiques ainsi que les coefficients  $B_i$  et  $\beta_{ij}$  sont groupés au Tableau 1. Les distances atomiques et les angles de liaison sont donnés à la Fig. 4. La liste des  $F_{obs}$  et  $F_{calc}$  est donnée au Tableau 2.

### Commentaires sur la structure de la forme métastable du 2-bromonaphtalène

L'instabilité de cette structure se traduit par la forte anisotropie et l'amplitude de l'agitation thermique moléculaire; la Fig. 5 représente les ellipsoïdes d'agitation thermique de chaque atome. Une analyse des ellipsoïdes fait apparaître la plus forte agitation des atomes surtout dans le plan de la molécule exception faite pour les atomes de brome et de carbone C(6) et C(7) pour lesquels on observe en plus, une importante agitation en dehors de ce plan.

Les distances atomiques les plus courtes entre molécules sont données sur la Fig. 3(a). Les molécules forment dans la structure des alignements en chaîne suivant l'axe  $c$ . La distance Br(IV)-H(77,I) est égale à  $2,94 \text{ \AA}$ , nettement inférieure à la somme des rayons de van der Waals du brome et de l'hydrogène ( $3,12 \text{ \AA}$ ) on pourrait penser qu'il y a possibilité d'interaction de type  $H \cdots Br-C$ , bien que l'angle de ces 3 atomes

Tableau 1. Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique  $B_{iso}$  et  $\beta_{ij}$  (avec écart type  $\sigma$ )

$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
0,0167 (24)	0,0426 (57)	0,0071 (6)	0,0180 (64)	-0,0057 (20)	-0,0214 (36)
0,0108 (23)	0,0382 (54)	0,0108 (9)	0,0025 (60)	0,0028 (23)	-0,0072 (44)
0,0184 (27)	0,0511 (72)	0,0064 (6)	-0,0048 (73)	-0,0004 (21)	-0,0063 (39)
0,0131 (24)	0,0278 (53)	0,0113 (10)	0,0154 (56)	-0,0095 (26)	0,0036 (38)
0,0189 (25)	0,0245 (45)	0,0086 (8)	0,0177 (61)	0,0091 (23)	-0,0012 (32)
0,0335 (40)	0,0378 (57)	0,0094 (9)	0,0450 (86)	0,0163 (32)	0,0077 (42)
0,0330 (41)	0,0524 (76)	0,0085 (9)	0,0141 (90)	0,0118 (33)	0,0098 (45)
0,0138 (22)	0,0505 (52)	0,0074 (6)	0,0295 (65)	0,0097 (20)	0,0066 (37)
0,0172 (23)	0,0333 (44)	0,0052 (5)	0,0061 (56)	0,0068 (17)	-0,0001 (28)
0,0170 (23)	0,0284 (45)	0,0076 (6)	0,0235 (55)	0,0070 (21)	-0,0002 (33)
0,0450 (6)	0,0997 (15)	0,0072 (1)	-0,0154 (16)	0,0026 (4)	0,0001 (7)



de retournements moléculaires y est supprimée, mais qu'il subsiste encore une forte agitation anisotrope. L'analyse structurale de la forme III et des traînées de diffusion de la forme II en voie de transformation II  $\rightarrow$  III nous fourniront des informations sur le mécanisme de cette transition.

#### Références

BAUMGARTH, F., CHANH, N. B., GAY, R., LASCOMBE, J. & LE CALVE, N. (1966). *J. Chim. Phys.* **66**, 862–870.

CAZAUX, C. (1972). Thèse Ing. Doct. Bordeaux.

CHANH, N. B. & HAGET, Y. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3400–3406.

CHEZEAU, N. (1971). Thèse, Bordeaux.

COPPENS, P. & HEARFIELDS, I. (1965). *Israel J. Chem.* **3**, 25–26.

HARGREAVES, A. & WATSON, H. C. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 368–370.

LENCREROT, P. (1969). Thèse, Bordeaux.

WATSON, H. C. & HARGREAVES, A. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 556–562.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 1473

## The Positions of Protons around $\text{Mn}^{2+}$ in $\text{La}_2(\text{Mg},\text{Mn})_3(\text{NO}_3)_{12}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$

BY R. DE BEER, W. DE BOER, C. A. VAN'T HOF AND D. VAN ORMONDT

*Laboratorium voor Technische Natuurkunde, Technische Hogeschool, Delft, The Netherlands*

(Received 16 March 1973; accepted 19 March 1973)

The coordinates of protons in the complex  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  in  $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$  doped with a small amount of  $\text{Mn}^{2+}$  have been measured by means of electron nuclear double resonance (ENDOR) at  $T=20\text{K}$ . The accuracy of the method is significantly higher than that of an X-ray diffraction analysis applied to the same type of salt hydrate.

### Introduction

The determination of hydrogen atom positions in inorganic crystals by means of X-ray diffraction is not very precise since the scattering power for X-rays of the hydrogen atom is low with respect to that of heavy atoms (Baur, 1972). This is demonstrated clearly in the case of  $\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (Zalkin, Forrester & Templeton, 1963). Despite the high accuracy of the structure analysis the standard deviation of the hydrogen coordinates was about  $0.2\text{ \AA}$ . Also, the average intramolecular OH distance was found to be only  $r_{\text{OH}}=0.72\text{ \AA}$  and the average intramolecular HH distance only  $r_{\text{HH}}=1.18\text{ \AA}$ , while these values usually are a few tenths of an  $\text{ \AA}$  higher in most crystalline hydrates (Reeves, 1969).

A method to improve hydrogen positions obtained by X-ray diffraction has been given by El Saffar (1966). In this method the lengths and the directions of the HH vectors with respect to the crystal axes are determined with proton magnetic resonance. Each of these vectors is then to be assigned to the proper water-oxygen atom in the crystal. This is done by establishing a probable hydrogen-bonding scheme and comparing the resulting HH vectors with those found by means of the magnetic-resonance measurements. The arrangement which gives the best agreement is selected. The shape of the water molecules is fixed by assuming an OH distance of  $0.987\text{ \AA}$ . Finally the plane in which a water molecule is lying is determined by minimizing the sum of the squares of the distances of the two protons to their respective acceptor atoms.

A crystal of the isomorphous diamagnetic salt  $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$  has been investigated by proton magnetic resonance (Serra, Lajzerowicz-Bonneteau, Cohen-Addad & Ducros, 1966). For one of the four groups of water molecules [*W*] according to the nomenclature of Zalkin *et al.* (1963)] present in the lattice  $r_{\text{HH}}$  was found to be  $1.58 \pm 0.02\text{ \AA}$ , while the corresponding distances in the three remaining groups were near this value. No El Saffar type of analysis was applied however.

In the present study an alternative magnetic-resonance method was used to determine nuclear coordinates, namely that of electron nuclear double resonance (ENDOR) (Baker, Davies & Reddy, 1972; van Ormondt, de Beer, Brouha & de Groot, 1969). It is applicable to diamagnetic substances that can be doped with a small amount of substitutional paramagnetic impurity ions. The substance we investigated was  $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , doped with manganous ions at the magnesium sites. In this salt each manganous ion is surrounded by six water molecules. The internal magnetic field caused by the magnetic moment of a manganous ion strongly affects the energy levels of nearby protons. From the observed shifts of the proton resonance lines one can determine the MnH vector, using a formula for the dipolar interaction similar to that applied in the method of El Saffar. As the position of the manganous ion in the crystal is known, that of the proton follows immediately. In this way the coordinates of the protons in the two non-equivalent complexes  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  which occur in the double nitrate salt, could be determined. The protons of the