

Structure Cristalline des trois Variétés Polymorphiques de la *N*-Picryl-*p*-iodaniline

PAR EMMANUEL GRISON

Laboratoire Central des Services Chimiques de l'État, 12 quai Henri IV, Paris 4, France

(Reçu le 20 juin 1949)

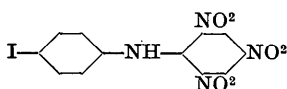
N-Picryl-*p*-iodoaniline (*J*) is polymorphous and crystallizes in three varieties, red (*J*_I), yellow (*J*_{II}) and orange (*J*_{III}), with closely neighbouring fields of stability. It can also be readily obtained in the vitreous state.

The crystal structures of *J*_I ($P2_1/c$: $a = 14.15$, $b = 5.85$, $c = 18.30$ Å., $\beta = 113^\circ$), *J*_{II} ($P2_1/a$: $a = 13.45$, $b = 5.15$, $c = 20.65$ Å., $\beta = 98\frac{1}{2}^\circ$), and *J*_{III} ($P2_1 2_1 2_1$: $a = 22.6$, $b = 12.4$, $c = 5.15$ Å.) have been determined. The arrangement of the molecules is quite different in the three cases, but the structure of the molecule itself remains almost the same. The general arrangement of the molecule is very unsymmetrical; the central amino-nitrogen atom has a valency angle of 138° , and the two benzene rings are rotated relative to one another through 65° . The *para* NO₂ group is in the plane of the ring to which it is attached and the other two NO₂ groups make angles of about 20 and 50° with this plane. The values of these angles appear to be determined solely by steric hindrance. We have established the existence of a hydrogen bond, of length 2.75 Å., between the oxygen atom of an *ortho* NO₂ group and the amino-nitrogen atom. The interatomic distances are: C-C = 1.40 Å., C-NH = 1.45 Å., C-I = 2.1 Å.; in the NO₂ group: C-N = 1.40 Å., N-O = 1.23 Å., O-O = 2.20 Å.

In two of the varieties the molecule has exactly the same structure. In the third there are slight differences (in particular the valency angle of the amino nitrogen atom is 134° instead of 138°); the molecule is somewhat more 'compressed'. These differences are nevertheless not sufficient to warrant speaking of 'isomerism', for they are only due to rotations of the radicals around the simple bonds C-NH and C-NO₂. These rotations are more or less free in the liquid state, but 'freeze' in the solid in positions slightly different, corresponding to the different packings of the molecules in the three structures.

INTRODUCTION

L'étude de la structure de la *N*-picryl-*p*-iodaniline



a été entreprise pour trois raisons principales:

(1) décrire la forme d'une molécule complexe et en indiquer les principaux caractères stéréochimiques;

(2) déterminer les interactions éventuelles qui peuvent exister, à l'intérieur de la molécule, entre groupes nitrés et groupe aminé;

(3) étant donné que ce dérivé existe sous trois formes polymorphiques, élucider la nature de ce polymorphisme: isomérisation chimique, ou simple différence de mode d'empilement.

Préparation et domaine de stabilité des trois variétés

La *N*-picryl-*p*-iodaniline, que nous désignerons dans la suite par *J*, peut cristalliser dans trois formes différentes: l'une rouge (*J*_I), l'autre jaune (*J*_{II}), la troisième orange (*J*_{III}). On peut obtenir ces trois variétés ensemble, dans la même opération de recristallisation, et ceci quel que soit le solvant (alcool, pyridine, acétone, acétate d'éthyle, ...) et quelle que soit la variété utilisée pour préparer la solution initiale.

Variété vitreuse. Cristallisation du 'verre'

En vue d'étudier les conditions d'apparition des trois variétés, nous avons entrepris l'étude de la cristallisation à partir de *J* liquide, en fondant *J* entre lame et lamelle de microscope. Nous avons constaté que si le refroidissement de la lame est assez rapide, on a une solidification vitreuse, en passant de façon continue par des états intermédiaires plus ou moins visqueux. Le solide obtenu est homogène, transparent et optiquement isotrope. Il donne d'autre part aux rayons X un diagramme de liquide: il s'agit donc bien d'un état vitreux de *J*.

A température ordinaire, ces préparations vitreuses sont relativement stables: en général la cristallisation s'amorce au bout de quelques jours, mais nous avons pu conserver, sans précaution aucune, des préparations qui n'ont commencé à cristalliser qu'au bout de 3 mois; il est vraisemblable que moyennant certaines précautions pour éviter l'apport de germes de l'extérieur, ce verre pourrait rester stable très longtemps.

La cristallisation du 'verre' donne les trois variétés tout à fait indifféremment et souvent simultanément. A température ordinaire et jusque vers 60 à 70° C., c'est la variété rouge *J*_I qui a la plus grande vitesse de cristallisation. Cette vitesse croît naturellement avec la température. Par contre, la vitesse de cristallisation de

la variété orange J_{III} , faible à température ordinaire, devient très élevée à partir de 100°C .

Vers 120°C ., la lame cristallise entièrement en quelques secondes, alors qu'à température ordinaire, il faut plusieurs jours.

Transformation des variétés les unes en les autres

(a) *Points de fusion.* Les points de fusion, mesurés au bloc Maquenne pour qu'il n'y ait pas de transformation possible, sont les suivants:

Variété orange J_{III} : 181°C .

Variété jaune J_{II} : $185\frac{1}{2}^\circ\text{C}$.

Variété rouge J_I : 191°C .

Un cristal J_{II} ou J_{III} , aussitôt après fusion, se solidifie de nouveau sous forme rouge J_I , et présente, si l'on continue à élever la température, une seconde fusion à 191°C .

(b) *Transformation $J_{III} \rightleftharpoons J_I$.* Les cristaux J_{III} chauffés au-dessus de 145°C . deviennent rouges et perdent leur transparence. Cette température doit être voisine du point de transformation $J_{III} \rightleftharpoons J_I$.

Si l'on abaisse la température du même cristal, il devient de nouveau orange (J_{III}). Mais ces deux transformations successives $J_{III} \rightarrow J_I \rightarrow J_{III}$ ont désagrégé complètement la structure cristalline macroscopique et transformé le cristal unique d'où l'on est parti en une poudre de petits cristallites ne présentant aucune orientation privilégiée, ainsi qu'on peut le vérifier au moyen d'un diagramme de rayons X.

(c) *Transformation $J_{II} \rightarrow J_I$.* Les cristaux jaunes J_{II} se transforment eux aussi en la variété J_I rouge entre 170 et 175°C . Mais, au contraire de la variété J_{III} , les cristaux devenus rouges, si on les refroidit, ne retournent pas à leur forme primitive J_{II} , mais bien à la forme J_{III} : il ne reste aucun 'souvenir' de la variété primitive.

Nous n'avons jamais observé de transformation $J_{II} \rightarrow J_{III}$, ni $J_{III} \rightarrow J_{II}$.

En résumé, la variété orange J_{III} serait la variété stable à la température ordinaire; la variété rouge J_I serait stable à haute température; la variété jaune J_{II} serait une variété métastable, qu'on peut obtenir directement soit à partir de solutions, soit à partir du liquide vitreux, mais non à partir des autres variétés.

Les trois variétés correspondent à des niveaux de stabilité très voisins, ce qui explique qu'elles puissent prendre naissance simultanément à partir d'une même phase.

ÉTUDE DE LA VARIÉTÉ J_{II} (JAUNE)

Les cristaux de J_{II} sont des aiguilles plates monocliniques (l'axe binaire étant parallèle à l'axe de l'aiguille). En dehors de la face (001), les facettes latérales sont assez mal définies. Nous avons pu néanmoins mesurer au goniomètre un angle $\beta = 98^\circ 30' (\pm 15')$.

Propriétés optiques

L'axe binaire (b) est la bissectrice de l'angle obtus des axes optiques. Le plan des axes optiques est contenu dans le dièdre (αOc) obtus; il fait un angle de 32° avec le plan bOc .

Les indices n_α et n_β ont pu être mesurés par la méthode d'immersion à 0,003 près:

$$(n_\alpha)_D = 1,680 \text{ (axe de l'aiguille); } (n_\beta)_D = 1,740.$$

L'angle des axes optiques a été mesuré directement sur le cristal immergé dans un liquide d'indice 1,740 au moyen d'un goniomètre pour platine de microscope, du genre de celui décrit par Wood & Ayliffe (1935). Nous avons trouvé:

$$(2V)_D = 55\frac{1}{2}^\circ (\pm \frac{1}{2}^\circ).$$

$$\text{Le calcul donne } n_\gamma = 2,02.$$

Paramètres du réseau cristallin.

Groupe spatial de symétrie

Les paramètres de la maille élémentaire sont:

$$a = 13,45, \quad b = 5,15, \quad c = 20,65 \text{ \AA.}, \quad \beta = 98^\circ 30'.$$

Volume de la maille: 1410 \AA.^3

Masse moléculaire: 430.

Nombre de molécules contenues dans la maille: 4.

Densité calculée: $2,01 \text{ g.cm.}^{-3}$

Densité mesurée: $2,00 \text{ g.cm.}^{-3}$

Groupe de symétrie: $P2_1/a-C_{2h}^5$.

Détermination de la structure

Nous avons utilisé dans la détermination de la structure les méthodes habituelles dans le cas où la molécule comporte un atome lourd; les intensités ont été mesurées par estimation visuelle, affectées des corrections ordinaires; une sommation selon Patterson a donné immédiatement les coordonnées de l'atome d'iode; une première sommation de Fourier pour la projection xOz a été effectuée en affectant les F_{h0l} du signe de la contribution de l'atome d'iode seul; le squelette de la molécule y apparaissait assez grossièrement, mais de façon évidente. Dans deux approximations successives, on a rectifié les signes de toutes les taches pour lesquelles la contribution de l'atome d'iode $\cos 2\pi (hx_1 + ky_1)$ est inférieure à 0,300. Nous avons alors estimé avoir une projection de la molécule suffisante pour en donner les coordonnées x et z : c'est celle qui est reproduite sur la Fig. 1. La projection yOz , obtenue de la même manière (Fig. 2) ne permet pas de déterminer avec suffisamment d'exactitude les coordonnées y . Elles ont été déterminées approximativement par la comparaison des F_{hkl} calculés et observés. Il se trouve en particulier que l'atome d'iode a une coordonnée y voisine de 0 ($y_I = 0,045$); il en résulte que dans les réflexions F_{hkl} où $(h+k)$ est impair [$F_{hkl} \sim \sin 2\pi ky \sin 2\pi(hx + lz)$] le terme de contribution de l'atome d'iode est faible pour $k=1$ et reste encore peu important pour $k=2$, malgré la valeur élevée de f_I . Par conséquent, les intensités de ces réflexions seront dues en majeure partie à la

participation des atomes légers, et la concordance entre $F_{\text{calc.}}$ et $F_{\text{obs.}}$ a une valeur indicative beaucoup plus grande. La Fig. 3 donne la comparaison des $F_{\text{calc.}}$ et

(hkl). Les signes de ces réflexions ont été déterminés en calculant F_{hkl} à partir des coordonnées de tous les atomes, lorsque le facteur trigonométrique de l'atome

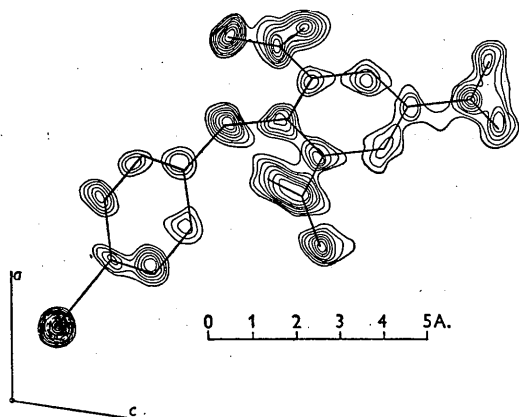


Fig. 1. Projection de Fourier ($h0l$) de J_{II} .

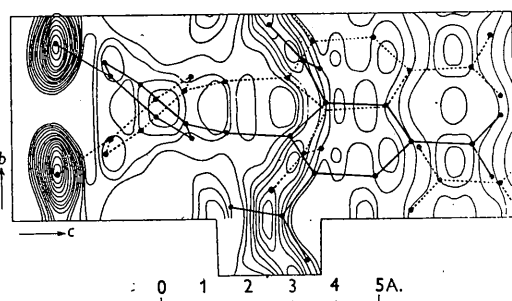


Fig. 2. Projection de Fourier ($0kl$) de J_{II} .

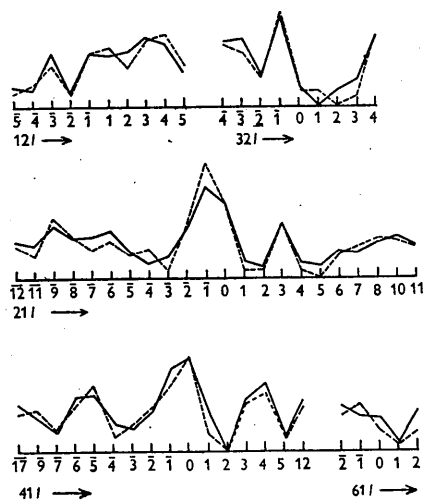


Fig. 3. Facteurs de structure calculés (en pointillés) et observés (en traits pleins) pour J_{II} .

$F_{\text{obs.}}$ pour 62 réflexions où ($h+k$) est impair. On voit que, bien que le calcul n'ait pas été fait à partir des coordonnées atomiques définitives, la concordance est satisfaisante.

Les coordonnées y ont été précisées au moyen des sections de Fourier, faisant intervenir 719 réflexions

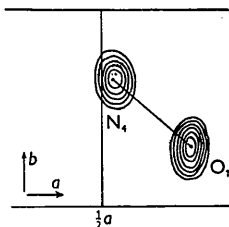


Fig. 4. Section $x=0,67$ contenant les atomes N_4 et O_1 .

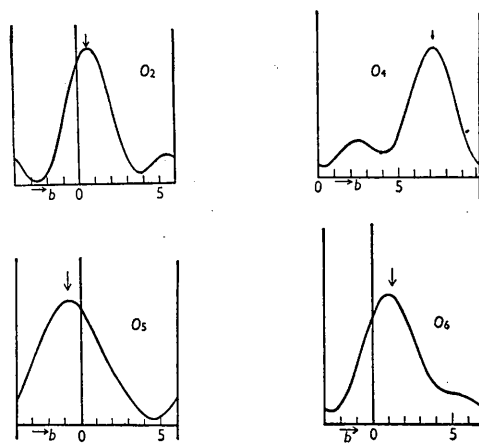


Fig. 5. Lignes de densité électronique passant par les atomes d'oxygène.

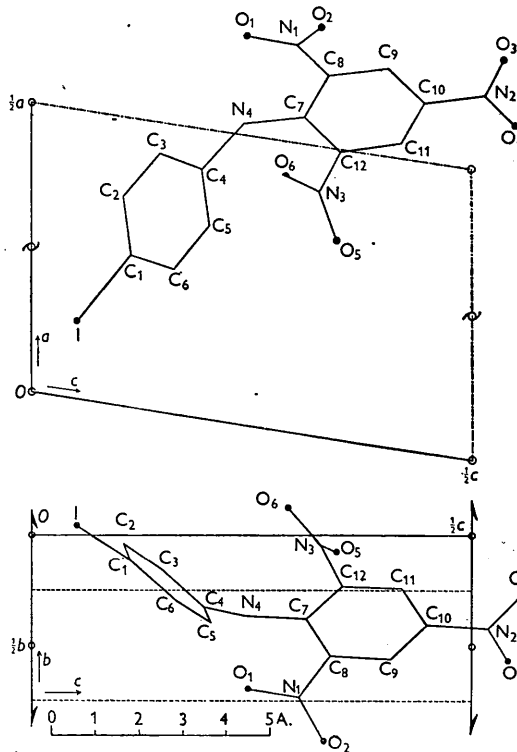


Fig. 6. Projections orthogonales du schéma de la molécule J_{II} .

d'iode était inférieur à 0,3, ou en affectant F_{hkl} du signe de ce facteur, s'il est supérieur à 0,3. Cette façon de procéder comporte évidemment un certain arbitraire, mais les F_{hkl} affectés d'un signe erroné sont sûrement en petit nombre et n'influent pas beaucoup sur la position du maximum. Il y a là néanmoins une limite à la précision des déterminations.

Des sections ont ainsi été calculées dans les plans $x=0,670$ (Fig. 4), $x=0,432$, et $z=0,222$, et le long de dix parallèles à Oy . La Fig. 5 représente quatre d'entre elles, relatives aux atomes d'oxygène.

Le schéma de la molécule est représenté sur la Fig. 6. Il a été fait de façon à placer, autant que possible, chaque atome au maximum de la densité électronique, mais en nous astreignant néanmoins à respecter les données les mieux établies de la stéréochimie (anneau benzénique plan et hexagonal).

Les coordonnées des 23 atomes de la molécule sont reproduites dans le Tableau 1.

Tableau 1. Coordonnées atomiques de J_{II}

	x	y	z
I	0.135	0.045	0.051
N_1	0.665	0.26	0.304
N_2	0.630	0.58	0.517
N_3	0.420	0.96	0.328
N_4	0.518	0.63	0.242
O_1	0.667	0.31	0.246
O_2	0.703	0.07	0.331
O_3	0.699	0.44	0.539
O_4	0.587	0.71	0.551
O_5	0.340	0.92	0.349
O_6	0.440	0.12	0.289
C_1	0.262	0.89	0.113
C_2	0.359	0.96	0.105
C_3	0.444	0.85	0.148
C_4	0.429	0.67	0.195
C_5	0.333	0.60	0.203
C_6	0.249	0.71	0.162
C_7	0.545	0.62	0.312
C_8	0.623	0.46	0.340
C_9	0.650	0.44	0.407
C_{10}	0.600	0.59	0.448
C_{11}	0.524	0.76	0.420
C_{12}	0.494	0.77	0.352

Description de la structure

En raison de la présence de l'atome d'iode les projections de densité électronique que nous avons obtenues ne sont pas suffisamment précises pour qu'on puisse y mesurer directement chaque liaison individuelle: elles nous permettent néanmoins de déterminer des longueurs moyennes de liaison, qui sont correctes à 0,05 Å. près:

Anneau benzénique	C-C = 1,40 Å.
Groupe NO ²	C-N = 1,40
	N-O = 1,23
	O-O = 2,20
Distance	C-I = 2,1
	C-NH = 1,45

Ces valeurs concordent bien avec celles qui sont données le plus couramment dans la littérature (C-I

(Huse & Powell, 1940; Carlisle, 1945), C-NH (Corey, 1938; Levy & Corey, 1941)). Pour la distance C-N du groupe C-NO², on trouve suivant les auteurs des valeurs allant de 1,31 Å. (Huse, 1940) à 1,56 Å. (van Niekerk, 1943). La valeur 1,40 Å. cadre bien avec nos résultats, et c'est d'ailleurs celle qu'a trouvée Llewellyn (1947) dans la structure du *p*-dinitrobenzène.

La molécule est représentée sur la Fig. 6 par ses deux projections orthogonales. On voit que sa configuration est tout à fait conforme à ce que pouvait nous faire prévoir a priori la stéréochimie.

L'atome d'iode se trouve dans le plan de l'anneau benzénique auquel il est attaché. La liaison C₄-N₄ n'est pas dans le plan de l'anneau benzénique; remarquons d'ailleurs que si elle s'y trouvait, l'atome C₄ serait à une distance de l'atome d'oxygène O₆ inférieure à la distance de van der Waals. Nous avons trouvé au contraire, que la liaison N₄-C₇ se trouve dans le plan du deuxième anneau benzénique (au moins à 2 ou 3° près).

Les groupes C-NO² sont plans. Le groupe situé en *para* est dans le même plan que l'anneau benzénique auquel il est attaché. Les deux groupes situés en *ortho* au contraire sont tournés par rapport à ce plan. Le groupe N₁O₁O₂, que nous appellerons 'extérieur', fait un angle de 28° environ seulement avec le plan de l'anneau benzénique. Le groupe N₃O₅O₆, groupe 'intérieur', fait un angle de 55° environ. (Ces angles sont exacts à 3 ou 4° près.) En outre les liaisons C₈N₁ et C₁₂N₃ ne sont pas dans le plan de l'anneau benzénique, et les angles ∠C₇C₈N₁ et ∠C₇C₁₂N₃ sont égaux à 127°.

Les distances O₁-N₄ et O₆-N₄ (distance des atomes d'oxygène les plus proches du groupe aminé NH) sont respectivement 2,75 et 2,95 Å. La première est nettement inférieure à la distance de van der Waals, ce qui indiquerait la présence d'une liaison hydrogène entre ces atomes. Au contraire la deuxième liaison O₆-N₄, encore qu'assez courte, se rapproche de la normale: il en est sans doute ainsi pour des raisons d'encombrement, car le groupe 'intérieur' est proche du premier anneau benzénique, dont il doit rester à la distance de van der Waals. La distance O₆-C₄ est de 3,0 Å. et descendrait bien au-dessous de cette valeur si O₆-N₄ était plus courte.

Ce sont également des raisons d'encombrement qui déterminent la position des groupes NO² en *ortho* telle que nous l'avons décrite.

Les plans des anneaux benzéniques font entre eux un angle de 65°; on voit que le groupe NO² 'intérieur' est presque parallèle au plan du premier anneau benzénique.

L'angle de valence de l'azote aminé N₄ est de 138°. Cette valeur est grande par rapport à la valeur de 109° dans NH³, mais elle s'explique facilement par l'encombrement important des substituants.

Dans le réseau cristallin, les molécules sont en 'contact de van der Waals' en nombreux points.

Les plus courtes distances mesurées entre une molécule et ses proches voisines (en se déplaçant selon les

translations a ou c) sont portées sur la Fig. 7 qui représente la projection sur xOz d'une maille élémentaire entière. Si nous considérons d'autre part les contacts entre une molécule et les voisines qui se déduisent d'elle par une translation $\pm b$, nous constatons que ce sont les atomes O_6 et N_4 de chaque molécule respectivement qui sont les plus proches voisins: la distance intermoléculaire O_6-N_4 est égale à la distance intramoléculaire O_6-N_4 (2,95 Å.).

Les atomes d'iode sont 2 à 2 en contact, de part et d'autre de chaque centre de symétrie, à 3,95 Å.

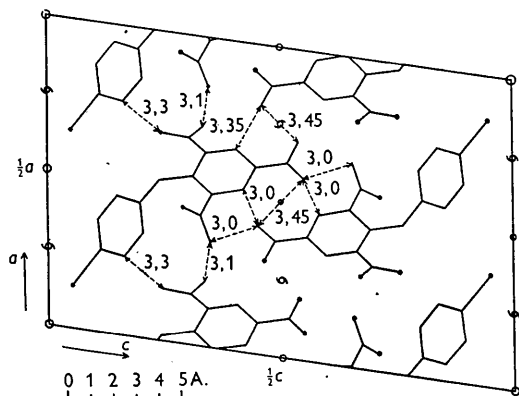


Fig. 7. Projection ac de la structure J_{II} .

ÉTUDE DE LA VARIÉTÉ J_I (ROUGE)

Description

Les cristaux de J_I sont monocliniques et isomorphes des cristaux des dérivés analogues où l'atome d'iode est remplacé par un atome de chlore, de brome, ou par un groupe méthyle.

L'étude de dérivé méthylé (la 'picryltoluidine') a été faite par Wood, Ayliffe & Cullinane (1935). Nous avons vérifié par des mesures optiques, goniométriques et par les diagrammes de rayons X que les dérivés chloré, bromé et iodé (J_I) sont isomorphes entre eux et isomorphes de la picryltoluidine. Dans le cas de J_I , en raison de la petite taille des cristaux, nous n'avons pu faire des mesures goniométriques très précises. Nous avons pu néanmoins mesurer $\beta = 113^\circ (\pm \frac{1}{2}^\circ)$.

Propriétés optiques

La mesure des indices et celle de l'angle des axes optiques a été faite selon la méthode employée par Wood & Ayliffe (1936) pour la picryltoluidine. Nos résultats, tant quant à l'orientation de l'ellipsoïde des indices que quant à la grandeur des indices, sont d'ailleurs très voisins des leurs, comme on peut s'y attendre pour des corps isomorphes.

Le plan des axes optiques est perpendiculaire à l'axe binaire; le signe est positif; n_γ , bissectrice aiguë des axes, fait un angle de $48^\circ (\pm 2^\circ)$ avec l'axe c , et se trouve dans l'angle obtus des axes a et c :

Les indices sont (à 0,005 près):

$$n_\alpha = 1,620, \quad n_\beta = 1,750 \text{ (axe de l'aiguille).}$$

L'angle $2V$ a été mesuré directement:

$$(2V)_D = 81^\circ.$$

Le calcul donne: $n_\gamma = 1,99$.

Paramètres du réseau cristallin.

Groupe spatial de symétrie

Les paramètres de la maille élémentaire sont:

$$a = 14,15, \quad b = 5,85, \quad c = 18,30 \text{ Å.}, \quad \beta = 113^\circ.$$

Volume de la maille = 1395 Å.³

Nombre de molécules contenues dans la maille: 4.

Densité calculée: 2,05 g.cm.⁻³

Densité mesurée: 2,01 g.cm.⁻³

Groupe de symétrie: $P2_1/c-C_{2h}^5$.

Détermination de la structure

On a suivi le même processus que dans le cas de J_{II} . Les coordonnées x et z des atomes sont données par la projection xOz (Fig. 8); les coordonnées y ont été obtenues en faisant appel à la comparaison des F_{calc} et des F_{obs} ; la projection zOy , très encombrée, n'est ici d'aucun secours. Quatre sections de Fourier ont été calculées le long de droites parallèles à Oy et passant respectivement par les atomes N_2 , N_4 , C_{12} et I ; mais ces sections ont été calculées en affectant les F_{hkl} du signe de la contribution de l'atome d'iode seul; bien qu'incorrecte en principe, cette manière de procéder apporté pratiquement une vérification sommaire de l'hypothèse. Il a semblé inutile de se livrer à un travail aussi important que dans le cas de J_{II} , puisqu'il ne s'agissait ici que de trouver, dans une structure différente, une molécule de forme presque identique.

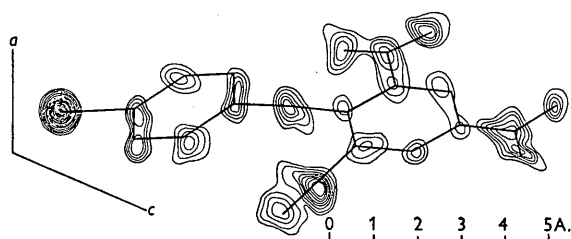
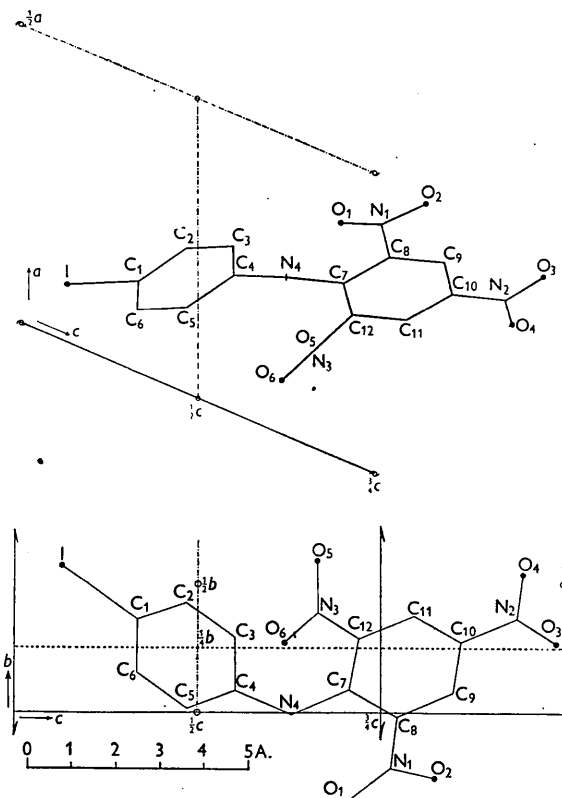
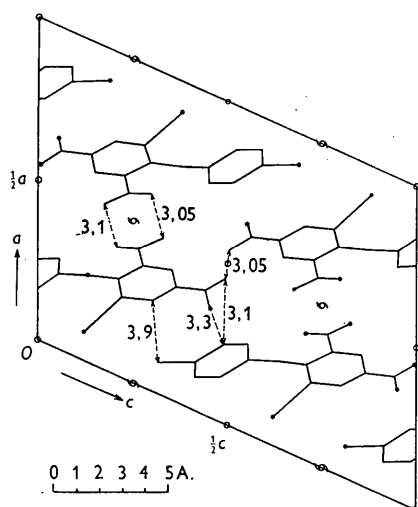
Le schéma de la molécule est représenté, par ses deux projections, Fig. 9.

Description de la structure

Les distances interatomiques, les angles de valence et la forme générale de la molécule sont les mêmes que dans la structure J_{II} à de légères variations près, mais qui sont malgré tout d'un ordre de grandeur supérieur à celui des erreurs expérimentales.

C'est ainsi que la distance $I-N_2$ (longueur de la molécule) qui est de 11,1 et 11,0 Å. dans J_{II} et J_{III} respectivement, est de 10,5 Å. dans J_I : la molécule est donc sensiblement plus 'ramassée', ce qui est d'ailleurs mis en évidence par le fait que le volume de la maille de J_I est plus faible que ceux de J_{II} et de J_{III} .

Les caractéristiques principales sont néanmoins les mêmes: l'angle de valence de N_4 est 134° (il est de 138° dans J_{II}), les distances O_1-N_4 et O_6-N_4 sont 2,70 et 2,95 Å., comme pour J_{II} . La distance O_6-C_4 est légèrement plus courte (2,95 Å.). Les plans des anneaux benzéniques font encore entre eux un angle de 65° . La disposition des groupes NO_2 en *ortho* est la même que dans J_{II} . Mais le groupe 'intérieur' ne fait qu'un

Fig. 8. Projection de Fourier ($h0l$) de J_I .Fig. 9. Projections orthogonales du schéma de la molécule J_I .Fig. 10. Projection ac de la structure J_I .

angle de 45° (et non de 55°) avec le plan de l'anneau benzénique auquel il est rattaché.

L'empilement des molécules se fait toujours selon le même mode: les atomes d'iode sont en 'contact' le long de l'axe binaire hélicoïdal ($I-I=4,05$ Å.). Les autres 'contacts' de van der Waals sont notés sur la Fig. 10. Dans leur succession parallèlement à l'axe b , les molécules sont au contact par les atomes O_5 et N_4 (dans J_{II} , ce sont O_6 et N_4 qui sont en contact).

ÉTUDE DE LA VARIÉTÉ J_{III} (ORANGE)

Description

La variété J_{III} se présente sous forme de fines aiguilles plates, du système orthorhombique. Dans les petits cristaux, le face (100) (l'axe c étant parallèle à l'axe de l'aiguille) est la seule qui soit bien définie. Dans les cristaux dont la largeur dépasse $0,2$ à $0,3$ mm., elle est striée, et l'on passe de (100) à $(\bar{1}00)$ par une multitude de facettes ($hk0$). L'aiguille est limitée à son sommet par les deux faces (012) et (0 $\bar{1}$ 2), qui forment entre elles un angle de $100^\circ 0' (\pm 5')$.

Propriétés optiques

Le plan des axes optiques se trouve dans le plan (010), l'axe a étant la bissectrice aiguë des axes optiques. Le signe est positif.

n_γ est donc dirigé selon a , n_β selon b , n_α selon c . Les indices n_α et n_β ont pu être mesurés par la méthode d'immersion. Dans une solution d'iodure de méthylène saturée de J_{III} et en éclairant le microscope polarisant au moyen d'un monochromateur, on remarque que n_β est supérieur à l'indice du liquide au vert, et lui est inférieur dans le rouge. Pour $\lambda=0,56\mu$, le cristal examiné disparaît complètement.

Nous avons mesuré de même n_α , dans le jaune

$$n_\alpha = 1,699, \quad n_\beta = 1,743.$$

L'angle des axes optiques a été mesuré directement:

$$(2V)_D = 38^\circ 50' (\pm \frac{1}{2}^\circ).$$

Le calcul donne pour n_γ :

$$n_\gamma = 2,3.$$

Paramètres du réseau cristallin.

Groupe spatial de symétrie

Les paramètres de la maille élémentaire sont:

$$a = 22,6, \quad b = 12,4, \quad c = 5,15 \text{ Å.}$$

Volume de la maille: 1440 Å.^3

Densité mesurée: $1,98 \text{ g.cm.}^{-3}$

Densité calculée: $1,97 \text{ g.cm.}^{-3}$

Nombre de molécules contenues dans la maille: 4.

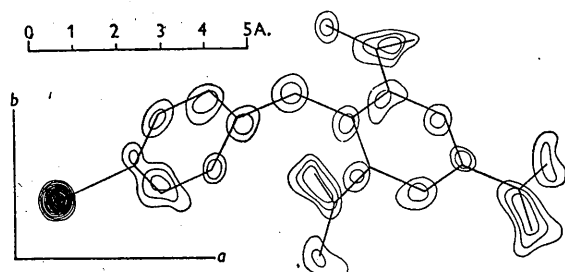
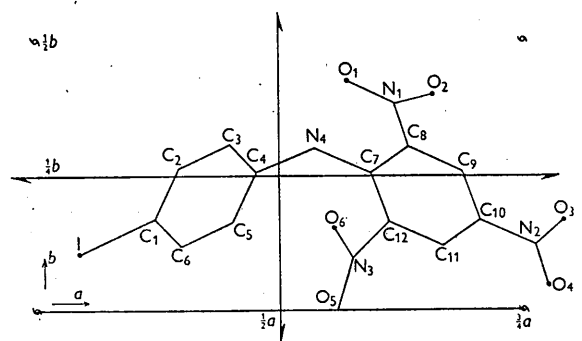
Groupe de symétrie: $P2_12_12_1-D_2^4$.

Détermination de la structure

Les mêmes procédés ont été appliqués dans ce cas que dans les précédents. La Fig. 11 représente la projection xOy ; la Fig. 13 donne la comparaison des $F_{\text{obs.}}$ et $F_{\text{calc.}}$.

Description de la structure (Fig. 12 et 14)

Le paramètre le plus court de cette structure étant identique à celui de J_{II} (5,15 Å.), on peut s'attendre *a priori* à ce que les projections de la molécule parallèlement à cette translation soient identiques. C'est en effet presque le cas, encore qu'il y ait entre les pro-

Fig. 11. Projection de Fourier ($hk0$) de J_{III} .Fig. 12. Projections orthogonales de schéma de la molécule J_{III} .

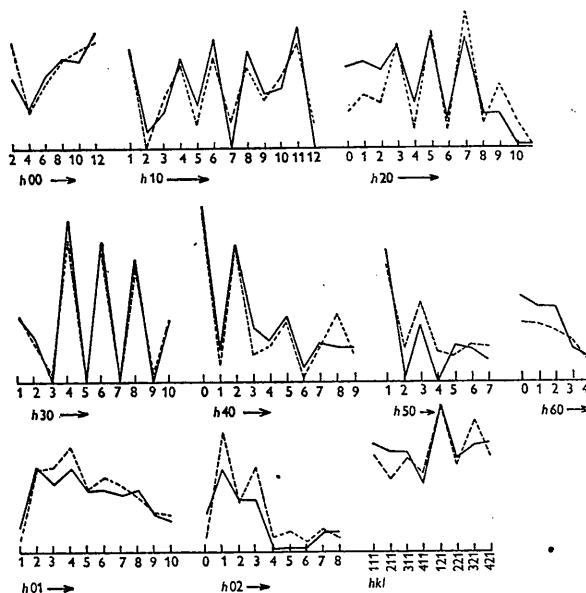
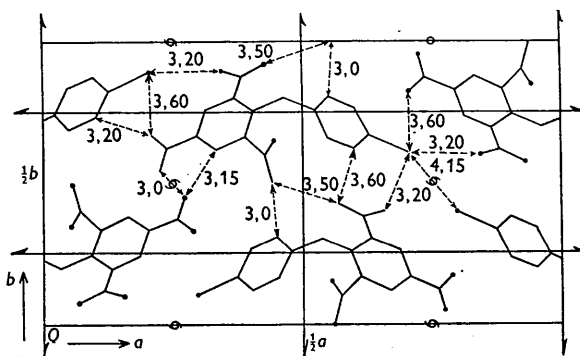
jections une différence assez sensible, due à ce que les molécules n'ont pas tout à fait la même orientation par rapport à cet axe.

La différence fondamentale entre le mode d'assemblage J_{III} et les deux autres modes J_I et J_{II} provient de l'absence de centre de symétrie: alors que la maille de J_I et J_{II} contient deux molécules d'une espèce (disons droite) et deux d'une autre (gauche), la maille J_{III} contient quatre molécules du même type. Quant à la molécule elle-même ses dimensions et sa forme sont exactement les mêmes dans ce cas que dans l'assemblage J_{II} .

Les atomes d'iode sont en 'contact de van der Waals' (4,15 Å.) le long des axes binaires hélicoïdaux parallèles

à c . Les molécules présentent des 'contacts' moins nombreux que dans la structure J_{II} . Les plus courtes distances sont portées sur la Fig. 14.

Cette structure est donc un peu moins dense que la structure J_{II} . Le volume de la maille est d'ailleurs sensiblement supérieur.

Fig. 13. Facteurs de structure calculés (en pointillé) et observés (en traits pleins) pour J_{III} .Fig. 14. Projection ab de la structure J_{III} .

CONCLUSION

La molécule de J garde donc, à peu de chose près, la même forme dans les trois structures. Cette conclusion se trouve d'ailleurs en accord avec le fait qu'il n'existe en solution qu'une seule espèce de molécule de J : les solutions des trois variétés dans le même solvant sont identiques. L'allure générale de la molécule est très dissymétrique, et les valeurs des angles principaux (angle de valence de l'azote aminé, angle des plans des deux anneaux benzéniques, angles des groupes NO_2 avec l'anneau auquel ils sont rattachés) semblent n'être déterminées que par la concurrence entre les forces de répulsion que nous rangeons sous le nom d' 'encombrement stérique', les faibles forces d'attrac-

tion présentes dans notre molécule: liaison hydrogène, peut-être attraction entre le groupe NO^2 et les carbones aromatiques de l'anneau voisin (cf. Briegleb & Kambeitz, 1936; Abrahams & Robertson, 1948), et les forces de nature électronique qui tendent à rapprocher le plus possible les angles des liaisons (angles de valence) de leur valeur 'théorique'.

Il existe, nous l'avons montré, une liaison hydrogène certaine (longueur 2,75 Å.) entre un seul oxygène des groupes NO^2 *ortho* et l'azote aminé. Cette liaison doit jouer un rôle important dans le comportement chimique de la molécule, et doit rendre compte de l'absence de basicité des picrylanilines. Elle expliquerait même, dans le cas de l'hexanitrodiphénylamine, le caractère acide de ce corps: la fonction amine a disparu, complètement masquée par les groupes NO^2 *ortho*, et la liaison hydrogène a pour effet de donner une fonction acide à un oxygène d'un groupe NO^2 , facilement accessible aux réactifs.

Enfin, puisque nous avons montré que la forme de la molécule était la même dans les trois structures, le polymorphisme est dû au fait que les mêmes molécules peuvent s'assembler en un réseau cristallin de trois manières différentes, correspondant toutes trois à un équilibre stable. La formation simultanée des trois variétés à partir de la même phase (vitreuse ou dissoute) et à la même température montre en outre que les différences d'énergie des trois réseaux doivent être très faibles.

Dans les variétés J_{II} et J_{III} , stables à la température ordinaire, la molécule a exactement la même forme.

Dans la variété J_I , stable à haute température, on relève de légères différences: la molécule est plus 'ramassée', l'angle de valence de l'azote aminé, plus faible. On ne peut néanmoins parler d'isomérisie par rapport aux autres variétés, car les différences entre les deux formes de molécules ne sont dues qu'à des rotations autour de liaisons simples (liaisons C-NH et C- NO^2), rotations qui sont plus ou moins libres (à l'empêchement

stérique près) à l'état liquide et qui 'se figent' à l'état cristallin dans des positions légèrement différentes, correspondant à des empilements différents des molécules. La légère contraction de l'angle de valence de l'azote aminé que nous avons constatée entre J_{II} et J_I peut vraisemblablement s'expliquer elle aussi par la rotation des radicaux qui, en modifiant les distances intramoléculaires, peut faire varier la valeur de certains angles de valence.

En ce qui concerne enfin le phénomène de la solidification vitreuse, nous avons constaté qu'on le rencontre non seulement dans notre dérivé mais dans toute une série de dérivés nitrés de la diphénylamine: il semble donc que ce soit simplement la forme assez compliquée de toutes ces molécules et le grand nombre de faibles interactions qui peuvent être mises en jeu (liaisons NO^2 -anneau benzénique par exemple) qui soit responsable d'une surfusion aussi prononcée: très enchevêtrées à l'état liquide, elles éprouvent quelques difficultés à prendre l'état cristallin ordonné.

BIBLIOGRAPHIE

- ABRAHAM'S, S. C. & ROBERTSON, J. M. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 252.
 BRIEGLEB, G. & KAMBEITZ, J. (1936). *Z. phys. Chem. B*, **32**, 305.
 CARLISLE, C. H. & CROWFOOT, D. (1945). *Proc. Roy. Soc. A*, **184**, 64.
 COREY, R. C. (1938). *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 1598.
 HUSE, G. & POWELL, H. M. (1940). *J. Chem. Soc.* p. 1398.
 LEVY, H. A. & COREY, R. C. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 2095.
 LEWELLYN, F. J. (1947). *J. Chem. Soc.* p. 884.
 VAN NIEKERK, J. N. (1943). *Proc. Roy. Soc. A*, **181**, 314.
 WOOD, R. G. & AYLIFFE, S. H. (1935). *J. Sci. Instrum.* **12**, 194.
 WOOD, R. G. & AYLIFFE, S. H. (1936). *Phil. Mag.* **21**, 231.
 WOOD, R. G., AYLIFFE, S. H. & CULLINANE, N. M. (1935). *Phil. Mag.* **19**, 405.

Short Communications

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 500 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible; and proofs will not generally be submitted to authors. Publication will be quicker if the contributions are without illustrations.

Acta Cryst. (1949). **2**, 417

Structure of BaTiO_3 at low temperatures. By R. G. RHODES, *Crystallographic Laboratory, Cavendish Laboratory, Cambridge, England*

(Received 20 July 1949)

Of the many papers concerned with the structure and properties of BaTiO_3 , very few refer to the changes which take place when this material is cooled below room temperature (Megaw, 1947; Harwood, 1949; Kay, Wellard & Vousden, 1949). In an attempt to elucidate the nature of these changes, single-domain crystals of BaTiO_3 have been investigated in the range from room temperature down to -150°C . The crystals used were plate-like, with

the uniaxial tetragonal axis perpendicular to the large face at room temperature.

The axial parameters were measured by X-ray diffraction methods with the results shown in Fig. 1. Large thermal hysteresis effects occurred at the two low-temperature transitions, i.e. near 0°C . and near -90°C . Although the actual transition temperatures varied to some extent from one crystal to another, depending on