

Une Méthode Rapide pour Mesurer la Densité d'un Cristal

PAR J. A. WUNDERLICH

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

(Reçu le 14 février 1957)

A rapid method for measuring the density of a crystal between about -110° C. and $+200^{\circ}$ C. is described. The method depends on the fact that in general the coefficient of thermal expansion of a liquid is ten times greater than that of a solid. The specimen is made to just float in a pure liquid by varying the temperature, and hence the density, of the liquid. The apparatus is simple and is briefly described. A list of eighteen liquids is given, with sufficient data to allow the density/temperature variation to be plotted. The method was applied to the measurement at low temperature, of the densities of eight hydrates of NaOH, and at near room temperature, of some inorganic salts of known density. The discrepancy did not exceed 0.03 g.cm.^{-3} , and in most cases was approximately 0.01 g.cm.^{-3} .

Les cristallographes mesurent généralement la densité des corps qu'ils étudient pour confirmer le nombre d'unités asymétriques par maille élémentaire. La valeur de la densité devient nécessaire si la composition chimique n'est pas certaine, même après analyse. La densité se mesure le plus souvent par la méthode de flottation, la densité du mélange liquide étant mesurée à l'aide d'un picnomètre, ou en mesurant son indice de réfraction (Midgley, 1951). Cependant, si le corps n'est pas stable à la température ambiante, ces méthodes ne sont plus possibles.

Comme exemple, citons le cas des hydrates de soude caustique. A part le mono-hydrate qui fond au-dessus de la température ambiante, ils sont tous très instables à l'air, absorbant rapidement de l'eau et du CO_2 . De plus, au cours des études, la constitution chimique de plusieurs d'entre eux était douteuse. Il s'agissait donc de déterminer leurs densités avec

autant de précision que possible à la température à laquelle les diagrammes de diffraction avaient été pris (Hémily & Wunderlich, 1957).

La méthode utilisée dépend du fait que la densité est fonction de la température, et que le coefficient de dilatation thermique d'un liquide est environ dix fois supérieur à celui d'un solide.

Elle consiste à suspendre les cristaux dans un liquide pur, en faisant varier la température, donc la densité du liquide.

L'appareil consiste en un Dewar d'un litre, non argenté, fermé par un bouchon, percé de trois trous; deux pour les tubes d'entrée et de sortie de l'air, et un autre au centre, pour un tube à essai (15 cm. de long et 2 cm. de diamètre). Une spirale souple en fil métallique entoure le réservoir du thermomètre, ce qui permet de l'utiliser comme agitateur tout en protégeant le réservoir et le fond du tube contre les risques

Tableau 1

	T. F.* (°C.)	ρ extrapolé à la T. F. (g.cm. ⁻³)	T. E.* (°C.)	ρ mesuré à 30° C. (sauf indication) (g.cm. ⁻³)
Acétone	-95	0,916	56,1	0,7846 (25° C.)
Toluène	-95	0,974	110,8	0,8577
Chlorure d'isopropyle	-117	1,034	34,8	0,8491
Pyridine	-41,5	1,044	115,4	0,9781 (25° C.)
Chlorure de propyle normal	-122,3	1,069	46,7	0,8799
Chlorure d'éthyle	-137	1,134	12,3	0,9239 (0° C.)
Chlorobenzène	-45,2	1,177	131,7	1,0955
Chlorure d'éthylidène	-97,5	1,360	57,3	1,1601
Sulfure de carbone	-108,5	1,450	46,25	1,2483
Bromure de butyle normal	-112,3	1,516	101,6	1,2612
Bromure de propyle normal	-109,8	1,567	70,9	1,3348
Chloroforme	-63,5	1,643	61,27	1,598 (15° C.)
Bromure d'éthyle	-118,6	1,732	38,4	1,4403
Fréon (CF_2Cl_2)	-160	1,900	-28	1,486 (-30° C.)
Iodure de propyle normal	-98,7	1,974	102,4	1,7300
Iodure d'éthyle	-110,9	2,230	72,3	1,9133
Iodure de méthyle	-66,45	2,521	42,5	2,2510
Bromure de méthylène	-52,7	2,684	97,0	2,4713

* T. F.: Température de fusion; T. E.: Température d'ébullition.

de cassure. Le tube contenant les cristaux et 5 cm.³ de liquide est refroidi ou chauffé par un courant d'air à débit constant. Dans le premier cas, on peut faire bouillir de l'air liquide avec une résistance électrique contrôlée par un transformateur variable si l'on veut descendre à de basses températures, sinon, on peut refroidir de l'air comprimé dans un bain de neige carbonique/éther ou glace/sel selon la température voulue. Dans l'autre cas l'air comprimé peut être chauffé au chalumeau.

Pour avoir une précision de 0,01 g.cm.⁻³ sur la densité du liquide il suffit de supposer que la densité varie linéairement avec la température.

Il suffit que la température de l'expérience soit à $\pm 30^\circ$ C. environ de celle à laquelle ont été mesurés les paramètres de la maille, pour obtenir une précision de 0,01 g.cm.⁻³.

Des mesures faites sur des corps de densité connue ont donné des résultats à $\pm 0,01$ g.cm.⁻³. La précision sur les densités des hydrates de soude (mesures faites entre -60 et -100° C.) était aussi de $\pm 0,01$ g.cm.⁻³, sauf dans le cas de NaOH.H₂O, où la différence était de 0,03 g.cm.⁻³.

Les halogénures aliphatiques et aromatiques, ainsi

que le sulfure de carbone permettent de mesurer des densités variant de 0,8–2,5 g.cm.⁻³ à des températures descendant jusqu'à -110° C. environ. Pour ces liquides le coefficient d'expansion thermique est égal à $1,5 \times 10^{-3}$ cm.³/°C. environ. Le 'Fréon' (CF₂Cl₂) fait exception ne gelant qu'à -160° C., et variant en densité de 1,48 à 1,90 g.cm.⁻³.

Cette méthode n'est pas limitée aux mesures à basse température mais peut servir également à la température ambiante et jusqu'à $+200^\circ$ C. environ.

Dans le Tableau I il est présenté une liste de liquides (nullement complète), qui se prêtent bien à cette méthode. Les valeurs dans la troisième colonne ont été extrapolées d'après les valeurs de densité mesurées à plusieurs températures (Timmermans, 1950). Les valeurs dans les autres colonnes ont été tirées du même ouvrage.

Bibliographie

- HÉMILY, P. W. & WUNDERLICH, J. A. (1957). *Acta Cryst.* Sous presse.
 MIDGLEY, H. G. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 565.
 TIMMERMANS, J. (1950). *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*. Amsterdam: Elsevier.

Short Communications

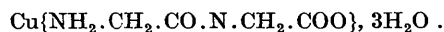
Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 500 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible; and proofs will not generally be submitted to authors.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

Acta Cryst. (1957). **10**, 434

Crystal data of Cu-glycylglycine. By Y. HERMODSSON and B. STRANDBERG, *Institute of Chemistry, University of Uppsala, Uppsala, Sweden*

(Received 28 December 1956)

Metal complexes of dipeptides have aroused interest because of differences in the activation of the enzymatic hydrolysis of dipeptides caused by different metal ions. An attempt to explain the role of metal ions in these hydrolytic reactions reveals that the metal ion forms a bridge in the enzyme-substrate complex. In the case of glycylglycine, Smith (1948) assumes that in the cobaltous complex Co²⁺ links to hydrogen atoms of the two amino groups and possibly also to the hydrogen of the carboxylic group. To clarify this coordination problem, infrared studies on metal complexes of amino acids and dipeptides have been carried out by Rosenberg (1956, 1957) at the Institute of Biochemistry, Uppsala University, and X-ray investigations of complexes with glycylglycine have been started at the Institute of Chemistry, Uppsala. We have chosen to begin with Cu-glycylglycine,



The crystals used were obtained from a sample prepared and analyzed by Rosenberg (1957). The prismatic

crystals were deep blue in colour. The dimensions of the crystal used in the X-ray investigation were $0.10 \times 0.06 \times 0.05$ mm.

The cell dimensions were first approximately settled from measurements on rotation and zero-level Weissenberg photographs. The cell is monoclinic. An accurate determination from powder photographs would be very complicated and a single-crystal method first described by Weiss, Cochran & Cole (1948), called by them the θ -method, was used. Systematic errors in our measurements were eliminated by a certain kind of extrapolation worked out by Löfgren (1957). According to the last named publication, the rotation (b) axis is obtained directly with good accuracy from higher levels with equi-inclination setting without remounting the crystal.

The camera used was an ordinary Weissenberg camera with which it was possible to obtain inclination angles up to 40° . The collimator had a diameter of 0.15 mm. The reflexions chosen had $\theta > 75^\circ$ (in the case of b^* : $\theta = 69^\circ$). The crystal orientation at maximum reflexion was determined by interpolation of estimated intensities