

chloroplatinate(II) in terms of packing arguments alone, and the optical phenomena follow as a consequence.

Financial assistance from the National Research Council of Canada is gratefully acknowledged.

References

ATOJI, M., RICHARDSON, J. W. & RUNDLE, R. E. (1957). *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 3017.

International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol.

III. Birmingham: Kynoch Press.

MILLER, J. R. (1961). *J. Chem. Soc.* p. 4452.

MILLER, J. R. (1965). *J. Chem. Soc.* p. 713.

NAKAMOTO, K., MARGOSHES, M. & RUNDLE, R. E. (1955). *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 6480.

PENLAND, R. B., MIZUSHIMA, S., CURRAN, C. & QUAGLIANO, J. V. (1957). *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 1575.

SVATOS, G. V., CURRAN, C. & QUAGLIANO, J. V. (1955). *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 6159.

YAMADA, S. (1951). *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 1579.

YAMADA, S. (1962). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1427.

YAMADA, S. (1965). *Nippon Kagaku Zasshi*, **86**, 753.

Acta Cryst. (1971). B27, 484

Structure Cristalline à -140 , 20 , 120 °C et Dilatation Thermique de l'Azélamide

PAR MICHEL HOSPITAL

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 351 cours de la Libération, 33 Talence, France

(Reçu le 10 avril 1970)

The crystal structure of azelamide has been determined at three temperatures: -140 , 20 and 120 °C. The intensities were measured with a two-circle semi-automated diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation. The space group is $C2/c$ with 4 molecules in the unit cell. The respective R values are: $R=0.106$ at -140 ; $R=0.077$ at 20 ; $R=0.141$ at 120 °C. The study of the molecular conformation, crystal cohesion and atomic thermal motion leads to an explanation of the mechanism of thermal expansion and Poisson contraction which is a characteristic temperature effect in only two dimensions.

Dans le cadre d'une étude qui a pour but d'expliquer les caractères de la dilatation thermique, à partir des données de structure cristallographique des cristaux organiques, nous nous sommes intéressés au cristal d'azélamide. La structure moléculaire a été déterminée pour les températures: -140 , 20 et 120 °C et la dilatation thermique a été mesurée de -140 à 100 °C.

Les cristaux utilisables pour la technique de diffraction des rayons X sont obtenus par très lente évaporation d'une solution dans un mélange d'acide formique et d'acide acétique en quantité égale. Une plaquette est clivée pour obtenir une baguette allongée suivant l'axe c (section du cristal: $0,15 \times 0,14$ mm²).

Les paramètres de la maille sont mesurés sur des clichés obtenus à la chambre de Weissenberg et calculés

par une méthode de moindres carrés après indexation des taches:

$$\begin{aligned} a &= 5,782 \pm 0,006 \text{ \AA} \\ b &= 8,641 \pm 0,009 \\ c &= 27,687 \pm 0,015 \\ \beta &= 131^\circ 45' \pm 20' \end{aligned}$$

Le groupe spatial est $C2/c$.

La densité mesurée est $1,20$; la densité calculée est $1,196$ g.cm⁻³ avec 4 molécules par maille.

Des mesures de paramètres de maille faites tous les 40 °C à partir de -140 °C ont permis d'établir les variations de ces paramètres en fonction de la température.

Nous fournissons ici les résultats sous forme de courbes (Fig. 1) pour a , b , c , β en fonction de la température

Tableau 1. Coordonnées atomiques et leurs déviations standard

	x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$
C(1)	0,0000	—	0,1098	0,0006	0,2500	—
	0,0000	—	0,1181	0,0004	0,2500	—
	0,0000	—	0,1347	0,0014	0,2500	—
C(2)	0,0236	0,0008	0,2069	0,0004	0,2071	0,0002
	0,0216	0,0006	0,2120	0,0002	0,2067	0,0001
	0,0027	0,0022	0,2269	0,0008	0,2069	0,0006

Tableau 1 (suite)

	x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$
C(3)	0,0324	0,0008	0,1085	0,0004	0,1625	0,0002
	0,0305	0,0006	0,1155	0,0002	0,1625	0,0001
	0,0277	0,0025	0,1291	0,0010	0,1628	0,0006
C(4)	0,0591	0,0008	0,2045	0,0004	0,1203	0,0002
	0,0580	0,0006	0,2091	0,0002	0,1204	0,0001
	0,0502	0,0025	0,2176	0,0010	0,1190	0,0006
C(5)	0,0488	0,0008	0,1121	0,0004	0,0730	0,0002
	0,0466	0,0005	0,1145	0,0002	0,0728	0,0001
	0,0455	0,0019	0,1193	0,0009	0,0723	0,0006
N	0,1606	0,0007	0,1799	0,0003	0,0484	0,0002
	0,1564	0,0005	0,1818	0,0002	0,0485	0,0001
	0,1485	0,0022	0,1869	0,0011	0,0496	0,0005
O	-0,0582	0,0006	-0,0204	0,0003	0,0579	0,0001
	-0,0610	0,0004	-0,0178	0,0002	0,0575	0,0001
	-0,0695	0,0014	-0,0118	0,0005	0,0559	0,0003
H(10)	-0,237	0,010	0,005	0,005	0,223	0,002
	-0,189	0,009	0,049	0,005	0,223	0,002
	-0,191	0,018	0,084	0,009	0,222	0,004
H(20)	0,223	0,010	0,280	0,005	0,238	0,002
	0,209	0,009	0,282	0,005	0,233	0,002
	0,212	0,018	0,302	0,009	0,234	0,004
H(21)	-0,170	0,010	0,287	0,005	0,181	0,002
	-0,169	0,009	0,283	0,005	0,177	0,002
	-0,133	0,018	0,274	0,009	0,186	0,004
H(30)	0,262	0,010	0,037	0,005	0,191	0,002
	0,226	0,009	0,044	0,005	0,189	0,002
	0,241	0,018	0,072	0,009	0,192	0,004
H(31)	-0,190	0,010	0,049	0,005	0,136	0,002
	-0,152	0,009	0,051	0,005	0,135	0,002
	-0,240	0,018	0,104	0,009	0,125	0,004
H(40)	0,259	0,010	0,273	0,005	0,150	0,002
	0,253	0,009	0,267	0,005	0,148	0,002
	0,248	0,018	0,242	0,009	0,147	0,004
H(41)	-0,128	0,010	0,290	0,005	0,097	0,002
	-0,099	0,009	0,285	0,005	0,098	0,002
	-0,112	0,018	0,298	0,009	0,112	0,004
H(60)	0,115	0,010	0,130	0,005	0,008	0,002
	0,150	0,009	0,139	0,005	0,020	0,002
	0,168	0,018	0,146	0,009	0,031	0,004
H(61)	0,260	0,010	0,278	0,005	0,064	0,002
	0,249	0,009	0,281	0,005	0,063	0,002
	0,335	0,018	0,306	0,009	0,059	0,004

Tableau 2. Paramètres d'agitation thermique ($\times 10^4$)

La déviation standard de chaque paramètre est indiquée entre parenthèses.

Les trois valeurs fournies par atome dans chaque colonne correspondent successivement aux trois températures - 140, 20 et 120 °C

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	532 (37)	53 (7)	19 (2)	0	158 (7)	0
	904 (28)	96 (4)	33 (1)	0	278 (5)	0
	1470 (105)	140 (12)	50 (6)	0	480 (20)	0
C(2)	450 (26)	55 (5)	19 (1)	-12 (8)	134 (5)	-2 (1)
	667 (16)	88 (3)	25 (0)	-10 (5)	109 (2)	-2 (1)
	1560 (95)	121 (10)	46 (5)	94 (23)	508 (18)	27 (6)
C(3)	491 (26)	55 (5)	19 (1)	16 (8)	148 (5)	2 (2)
	804 (18)	91 (3)	29 (1)	8 (6)	244 (3)	0 (1)
	1730 (102)	142 (12)	37 (5)	160 (29)	520 (18)	60 (6)
C(4)	417 (25)	56 (5)	21 (1)	-24 (8)	136 (5)	-2 (2)
	655 (16)	94 (3)	24 (1)	-22 (6)	172 (3)	-6 (2)
	1650 (110)	151 (15)	34 (7)	-60 (30)	504 (21)	-48 (6)
C(5)	294 (22)	67 (5)	16 (1)	-18 (8)	94 (4)	-8 (2)
	493 (13)	102 (3)	19 (1)	-24 (5)	128 (2)	-2 (1)
	1106 (71)	153 (12)	29 (5)	-121 (22)	310 (13)	-30 (6)
N	465 (22)	76 (5)	21 (1)	-100 (7)	178 (4)	-1 (2)
	728 (14)	128 (3)	26 (1)	-136 (5)	210 (2)	-22 (1)
	1625 (79)	171 (13)	52 (7)	-272 (25)	410 (18)	-36 (6)
O	530 (20)	66 (3)	23 (1)	-74 (6)	186 (4)	-18 (1)
	914 (14)	109 (2)	32 (1)	-170 (4)	266 (2)	-32 (1)
	1725 (60)	130 (7)	48 (3)	-290 (16)	484 (11)	-52 (3)

et des valeurs de paramétrage correspondant à la formule suivante :

$$A = A_0 + A_1t + A_2t^2 + A_3t^3.$$

	A_0	A_1	A_2	A_3
a	5,730	$0,1341 \cdot 10^{-2}$	$0,1759 \cdot 10^{-4}$	$0,9983 \cdot 10^{-7}$
b	8,680	$-0,1323 \cdot 10^{-2}$	$-0,9003 \cdot 10^{-5}$	$-0,2604 \cdot 10^{-7}$
c	27,719	$-0,1003 \cdot 10^{-2}$	$-0,2566 \cdot 10^{-5}$	$-0,2169 \cdot 10^{-7}$
β	$131^{\circ}78$	$-0,972 \cdot 10^{-2}$	$-0,175 \cdot 10^{-4}$	$0,434 \cdot 10^{-7}$

La mesure des intensités des taches de diffraction a été faite à l'aide d'un diffractomètre à monocristal en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre. Pour la basse et haute température le dispositif utilisé a été conçu et réalisé au laboratoire (Hospital, 1968). Nous avons apporté un soin particulier à la réalisation du système de régulation. En effet, si pour des méthodes de mesures pho-

tographiques, un écart momentané de la température est compensé par le grand nombre d'impressions successives nécessaires pour l'obtention d'un cliché, il n'en est plus de même pour une méthode de mesure directe des intensités où la tache de diffraction n'est mesurée qu'une seule fois; il faut donc dans ce cas une très grande stabilité de la température pendant la durée des mesures.

Nous avons utilisé une régulation à action proportionnelle. Cet appareillage nous a permis de maintenir le cristal à -140 ou à 120°C avec une précision moyenne de $0,2^{\circ}\text{C}$ pendant toute la durée des mesures (trois semaines environ).

Les structures ont été déterminées par l'étude de la fonction de Patterson. Les affinements tridimensionnels ont été réalisés à l'aide du programme de Busing, Martin & Levy (1962) pour IBM 7044. La valeur des coefficients de reliabilité est :

Tableau 4. Distances interatomiques et leurs déviations standard

	-140°C	20°C	120°C
C(1)-C(2)	1,540 (0,005)	1,518 (0,003)	1,49 (0,02)
C(2)-C(3)	1,536 (0,006)	1,509 (0,003)	1,48 (0,02)
C(3)-C(4)	1,529 (0,005)	1,510 (0,003)	1,49 (0,02)
C(4)-C(5)	1,510 (0,005)	1,513 (0,003)	1,51 (0,02)
C(5)-N	1,339 (0,005)	1,325 (0,003)	1,28 (0,02)
C(5)-O	1,235 (0,004)	1,234 (0,003)	1,22 (0,01)
C(1)-H(10)	1,12 (0,05)	1,04 (0,04)	1,0 (0,1)
C(2)-H(20)	1,05 (0,05)	1,00 (0,04)	1,1 (0,1)
C(2)-H(21)	1,06 (0,05)	1,03 (0,04)	0,8 (0,1)
C(3)-H(30)	1,13 (0,05)	1,04 (0,04)	1,1 (0,1)
C(3)-H(31)	1,06 (0,05)	0,96 (0,04)	1,2 (0,1)
C(4)-H(40)	1,02 (0,05)	0,98 (0,04)	1,0 (0,1)
C(4)-H(41)	1,07 (0,05)	0,95 (0,04)	1,1 (0,1)
N-H(60)	1,06 (0,05)	0,95 (0,04)	1,4 (0,1)
N-H(61)	0,95 (0,05)	0,83 (0,04)	0,7 (0,1)

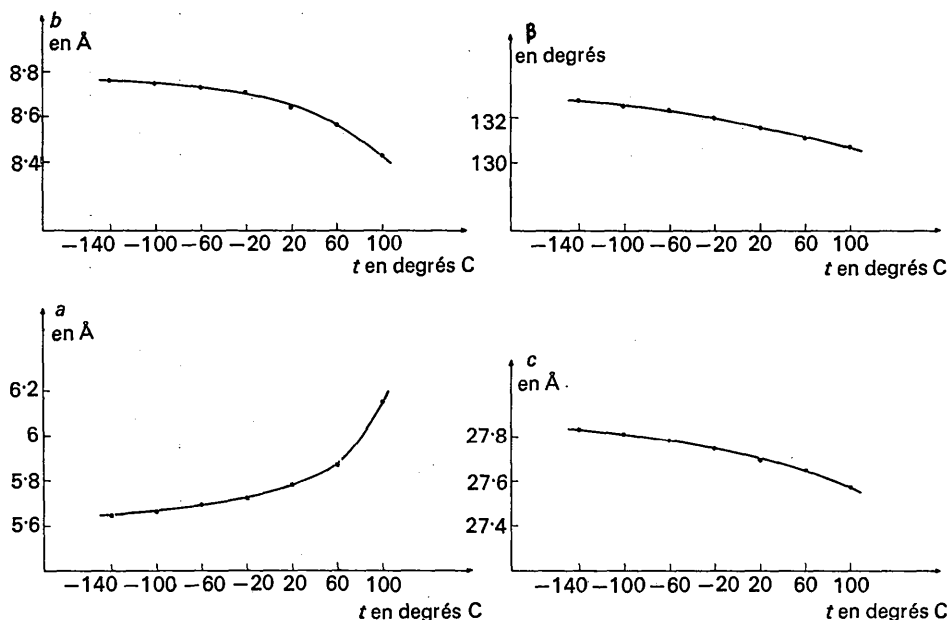


Fig. 1. Variations des paramètres cristallins en fonction de la température.

à -140°C $R=0,106$ pour 765* taches de diffraction mesurées
 à 20 $R=0,077$ 970 taches de diffraction mesurées

à 120 $R=0,141$ 504† taches de diffraction mesurées

* L'extrémité du dewar dirigeant le jet d'air sur le cristal masque les derniers plans réciproques au compteur du diffractomètre. Ceci explique le nombre plus faible de plans réflecteurs accessibles.

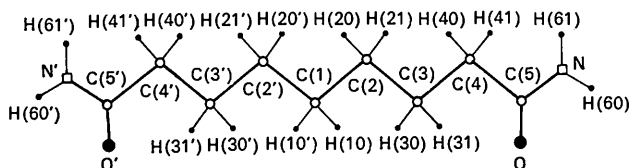


Fig. 2. Molécule d'azelamide.

Les coordonnées atomiques et les paramètres d'agitation thermique sont donnés aux Tableaux 1 et 2 respectivement et la numérotation des atomes est montrée sur la Fig. 2.

La liste des facteurs de structures observés et calculés est donnée dans le Tableau 3.

Nous constatons sur le Tableau 4 que les liaisons covalentes C-C semblent se contracter lorsque la température s'élève. Pour la liaison C(1)-C(2) par exemple, la valeur passe de 1,540 à 1,49 Å ce qui semble une valeur étonnamment faible. Par contre, l'angle covalent

† A 120°C les derniers plans réciproques que l'on peut atteindre ne présentent que peu de taches d'intensité mesurable.

Tableau 5. Angles de liaison et leurs déviations standard

C(2')-C(1)-C(2)	113° 10' (20')	115° 20' (15')	118° (1° 30')
C(1)-C(2)-C(3)	112 30 (20)	114 10 (15)	115 (1 30)
C(2)-C(3)-C(4)	112 30 (20)	114 (15)	117 (1 30)
C(3)-C(4)-C(5)	114° (20)	114 30 (15)	117 (1 30)
C(4)-C(5)-N	117 (20)	116 40 (15)	116 (1 30)
C(4)-C(5)-O	121 (20)	121 30 (15)	119 (1 30)
N-C(5)-O	122 (20)	122 (15)	125 (1 30)
C(2')-C(1)-H(10)	95 (4)	108 (3)	99 (6)
C(2')-C(1)-H(10')	120 (4)	110 (3)	106 (6)
C(2)-C(1)-H(10)	115 (3)	111 (2)	106 (5)
C(2)-C(1)-H(10')	103 (3)	107 (2)	99 (5)
H(10)-C(1)-H(10')	106 (4)	110 (3)	130 (8)
C(1)-C(2)-H(20)	108 (3)	110 (2)	111 (5)
C(1)-C(2)-H(21)	108 (3)	109 (2)	97 (5)
C(3)-C(2)-H(20)	113 (3)	111 (2)	107 (5)
C(3)-C(2)-H(21)	113 (3)	107 (2)	109 (5)
H(20)-C(2)-H(21)	101 (4)	107 (3)	117 (8)
C(2)-C(3)-H(30)	113 (3)	111 (2)	107 (5)
C(2)-C(3)-H(31)	100 (3)	109 (2)	92 (5)
C(4)-C(3)-H(30)	100 (3)	109 (2)	96 (5)
C(4)-C(3)-H(31)	114 (3)	107 (2)	100 (5)
H(30)-C(3)-H(31)	117 (4)	108 (3)	145 (8)
C(3)-C(4)-H(40)	109 (3)	109 (2)	101 (5)
C(3)-C(4)-H(41)	106 (3)	110 (2)	84 (5)
C(5)-C(4)-H(40)	113 (3)	108 (2)	96 (5)
C(5)-C(4)-H(41)	114 (3)	109 (2)	131 (5)
H(40)-C(4)-H(41)	100 (4)	106 (3)	123 (8)

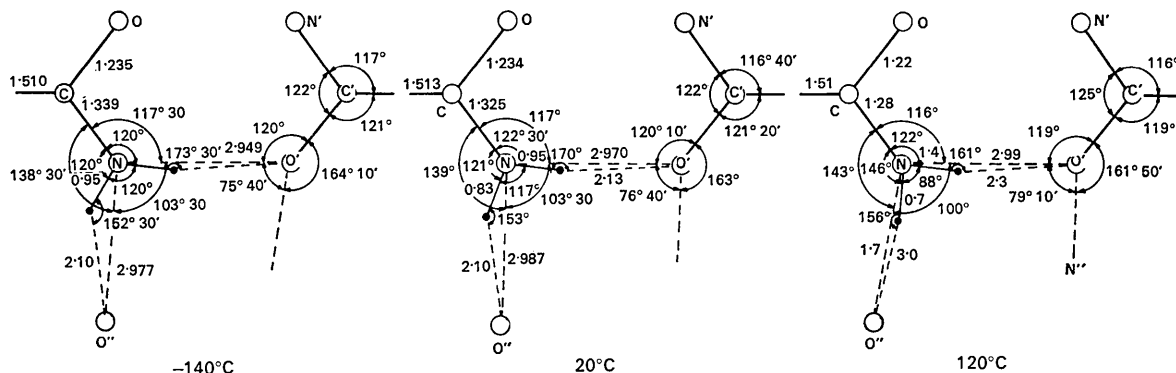


Fig. 3. Conformation du groupement amide.

C-C-C (Tableau 5) augmente et s'éloigne de plus en plus de la valeur de l'angle tétraédrique: ces deux variations se compensent de telle sorte que la longueur de la molécule diminue très légèrement lorsque la température s'élève.

	-140°C	20°C	120°C
C(5)-C(5')	10,22 Å	10,17 Å	10,15 Å

Les équations des plans moyens définis par les 9 atomes de carbone sont les suivantes:

$$0,7005x + 0,7136z' - 0,3440 = 0 \quad (-140^\circ\text{C})$$

$$0,7142x + 0,6999z' - 0,3454 = 0 \quad (20^\circ\text{C})$$

$$0,7261x + 0,6875z' - 0,3698 = 0 \quad (120^\circ\text{C})$$

L'ensemble de la chaîne carbonée n'est pas rigoureusement plan (Tableau 6). Il faut noter que les écarts des atomes au plan moyen de la chaîne ne varient pas de façon significative avec la température. Par contre, le groupement amide tourne légèrement sur l'axe C(4)-C(5).

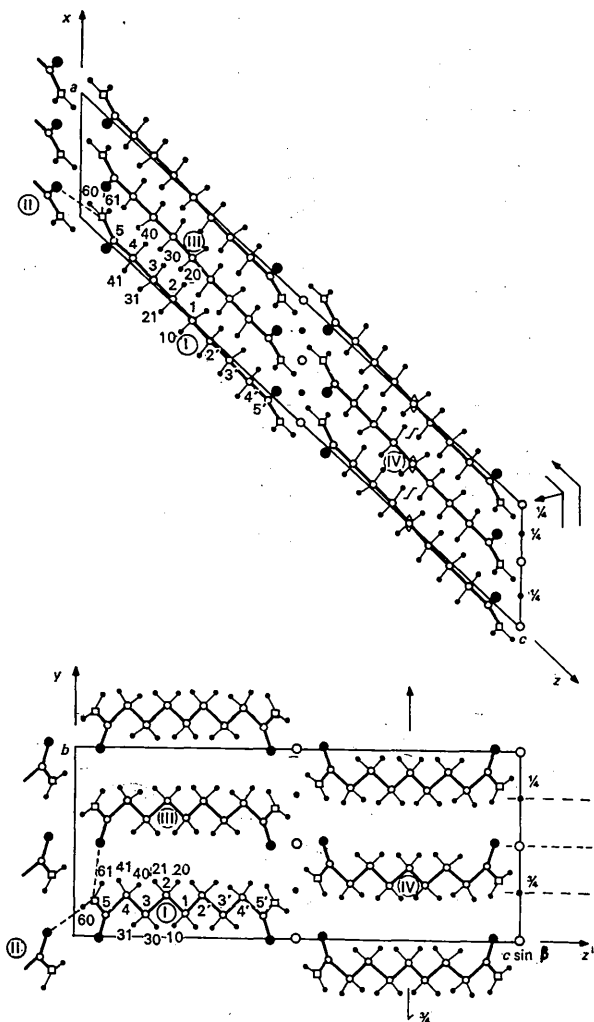


Fig. 4. Projection de la structure suivant Oy et Ox .

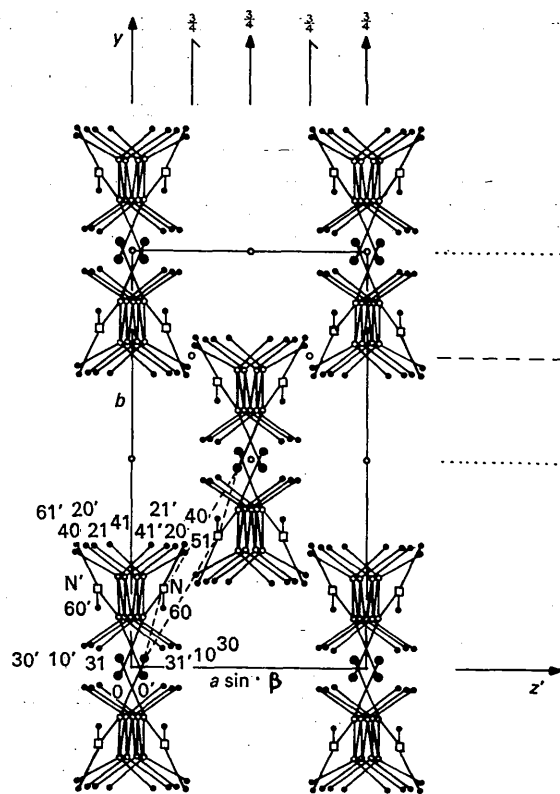


Fig. 5. Projection de la structure suivant Oz .

Tableau 6. *Ecart des atomes au plan moyen de la chaîne*

	-140°C	20°C	120°C
C(1)	0,000 Å	0,000 Å	0,000 Å
C(2)	0,038	0,028	0,038
C(3)	0,007	0,004	0,004
C(4)	0,054	0,059	0,057
C(5)	-0,051	-0,052	-0,054
N	0,354	0,365	0,381
O	-0,493	-0,517	-0,599

Nous fournissons les résultats concernant le groupement amide et les liaisons hydrogène sous forme de schéma (Fig. 3).

Le caractère sp^2 de la configuration des 3 atomes C(5), N, O, n'est pas modifié par une variation de température: la somme des 3 angles entourant chacun de ces atomes est toujours très voisine ou égale à 360° .

Suivant le travail de Hahn (1957), qui tient compte aussi bien des longueurs que des angles de liaison, on peut chiffrer le caractère de double liaison de C=O à 70 % pour les températures de -140 et 20°C et à 60 % pour la température de 120°C . Une élévation de la température favorise donc la résonance.

L'angle α du plan des atomes C, N, O et du plan moyen de la chaîne fourni par le Tableau 7 présente une augmentation sensible à mesure que la température s'accroît.

Tableau 7. Variation de l'angle α avec la température

α	-140°C	20°C	120°C
	22°	23°30'	27°30'

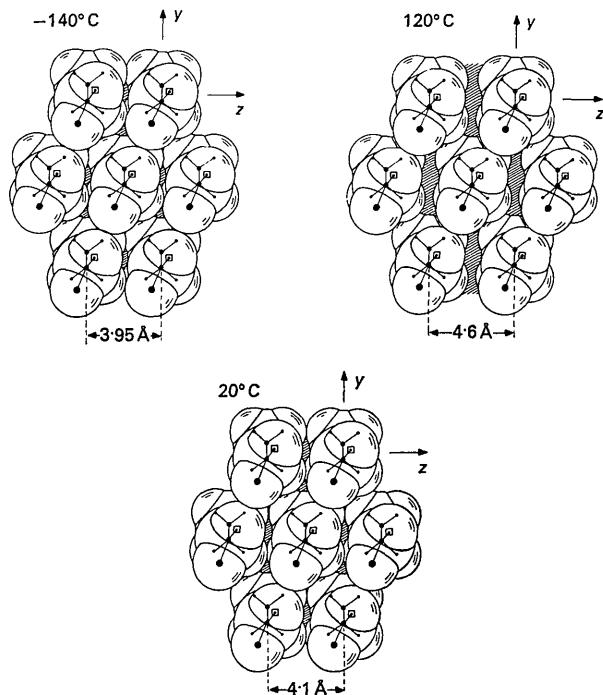


Fig. 6. Assemblage moléculaire de l'azélamide (projection des têtes moléculaires sur le plan yz). x, y, z sont les axes moléculaires définis de la façon suivante: Ox est la direction $C(5) \cdots C(5')$; Oz est la perpendiculaire en O au plan moyen; Oy est la perpendiculaire en O à Ox et Oz .

Les distances $NH \cdots O'$ et $NH \cdots O''$ augmentent légèrement (0,03 Å environ) dans l'intervalle de température considéré.

Assemblage moléculaire et cohésion cristalline

Les molécules sont liées entre elles par des ponts hydrogène qui assurent les uns, les enchaînements des molécules mises bout à bout (Fig. 4), les autres, les liaisons obliques entre les enchaînements (Fig. 5). Les distances intermoléculaires sont données dans le Tableau 8.

Tableau 8. Distances intermoléculaires

	-140°C	20°C	120°C
I \cdots I-a			
N \cdots H(21)	3,13 Å	3,18 Å	3,60 Å
N \cdots H(31)	2,92	3,19	3,00
N \cdots H(41)	3,38	3,60	3,84
H(30) \cdots H(10')	2,31	2,84	3,07
H(40) \cdots H(10')	2,85	3,08	2,98
H(40) \cdots H(21)	2,70	2,85	3,27
H(61) \cdots H(21)	2,59	2,67	2,87
H(20) \cdots H(20')	2,71	2,82	3,09
H(20) \cdots H(30')	3,00	3,17	3,23
H(20) \cdots H(40')	2,43	2,62	2,83
H(30) \cdots H(30')	2,45	2,68	2,70
H(30) \cdots H(10')	2,32	2,83	3,07
I-a \cdots IV			
N' \cdots N'	3,66	3,68	3,82
H(60') \cdots H(60')	2,79	2,82	3,03
H(60') \cdots H(61')	2,65	2,80	2,49
H(61') \cdots H(61')	3,52	3,52	2,84
I \cdots III			
H(61) \cdots H(31')	2,99	2,87	3,29
H(60) \cdots O'	3,34	3,20	3,13

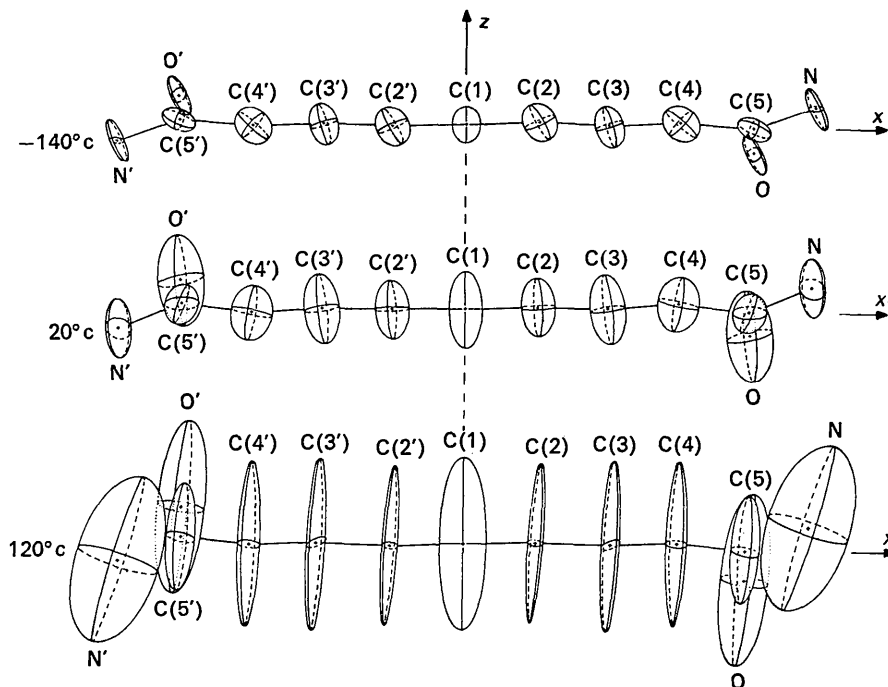


Fig. 7. Projection des ellipsoïdes sur le plan xz .

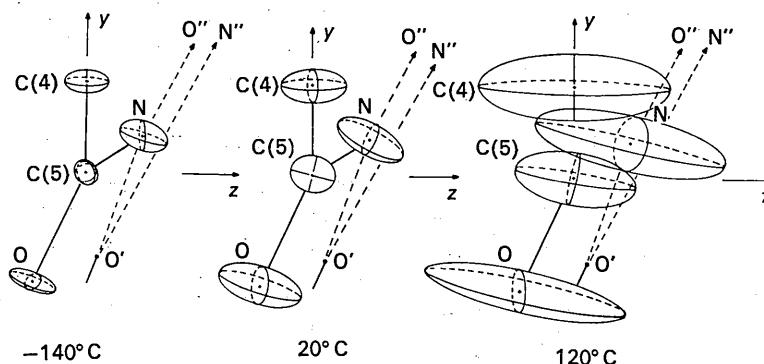


Fig. 8. Projection des éllipsoïdes sur le plan yz.

Tableau 8 (suite)

I	III			
H(41) ··· H(31')		2,95	3,06	3,31
H(40) ··· H(31')		2,49	2,58	3,09
H(20) ··· H(10')		2,43	2,41	2,50
H(20) ··· H(10)		3,29	3,12	3,35
H(20) ··· H(30)		2,95	2,96	2,92
H(21) ··· H(10')		2,96	3,10	3,42
H(40) ··· H(10')		2,86	3,03	3,39
H(21') ··· H(30)		2,27	2,40	2,64
H(20') ··· H(30)		2,97	3,14	3,26
H(21') ··· H(31)		3,22	3,18	3,98
H(41') ··· O		2,49	2,70	2,71
H(21') ··· O		3,03	3,00	3,28
H(41') ··· C(5)		3,17	3,30	3,14

Cet arrangement moléculaire n'est pas modifié par une variation de température dans l'intervalle de -140 à 120 °C. Les molécules restent toujours parallèles entre elles et les enchaînements sont assurés par les mêmes liaisons hydrogène.

L'écartement des plans moyens des chaînes parallèles (Fig. 6) s'accompagne de la rotation des plans amidiques (Tableau 7).

On remarquera que les molécules d'un même enchaînement ne sont pas coplanaires. La distance entre les plans moyens de deux molécules placées bout à bout est de $0,67$ Å à -140 °C et augmente jusqu'à $0,74$ Å à 120 °C.

Agitation thermique

Nous pouvons affirmer que la molécule d'azélamide ne vibre pas comme un corps rigide (Cruickshank, 1956); en effet, la valeur des déviations standards sur les tenseurs T_{ij} et ω_{ij} de translation et de rotation calculés pour cette molécule est beaucoup trop importante (50%). De plus, ces mêmes tenseurs perdent toute signification physique à 120 °C.

Les ellipsoïdes définis par les 6 paramètres β_{ij} d'agitation thermique sont alors étudiés indépendamment. Tracés par rapport au système d'axes de la molécule défini précédemment, ils permettent de faire les constatations suivantes:

– l'amplitude de la composante z des vibrations de la chaîne de carbone a toujours la plus forte valeur.

Celle-ci s'accroît considérablement avec une élévation de température.

– cette composante suivant z pour l'atome de carbone du groupement amide est dans chaque cas la plus faible de la chaîne.

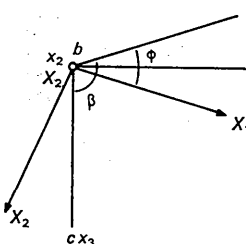
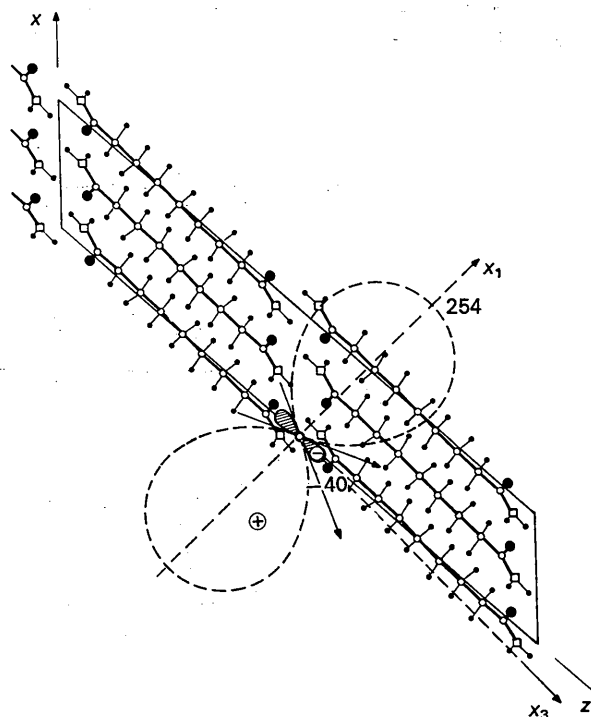


Fig. 9. Choix des axes de la quadrique.

Fig. 10. Intersection de la surface de dilatation de -140 à 0 °C avec le plan xOz .

L'agitation thermique anisotrope des atomes N et O est nettement plus forte que celle de l'atome de carbone auquel ils sont liés.

Figs. 7 et 8 montrent les projections des ellipsoïdes de vibration sur les plans xy et yz respectivement;

La direction de forte anisotropie de ces deux atomes fait environ 20° avec l'axe z . Cette valeur étant également celle de l'angle dièdre entre le plan moyen de la chaîne et le plan du groupement amide, on peut envisager pour ce radical amide une vibration autour du dernier chaînon C(4)-C(5) qui l'attache au restant de la molécule. Ceci paraît d'autant plus vraisemblable que des changements de température ne modifient pas ce mode de vibration.

Dilatation thermique

Sur les axes principaux la dilatation thermique est définie de la façon suivante:

$$\alpha(t) = \frac{1}{a(t_0)} \cdot \frac{a(t) - a(t_0)}{t - t_0};$$

t_0 est la température de référence,

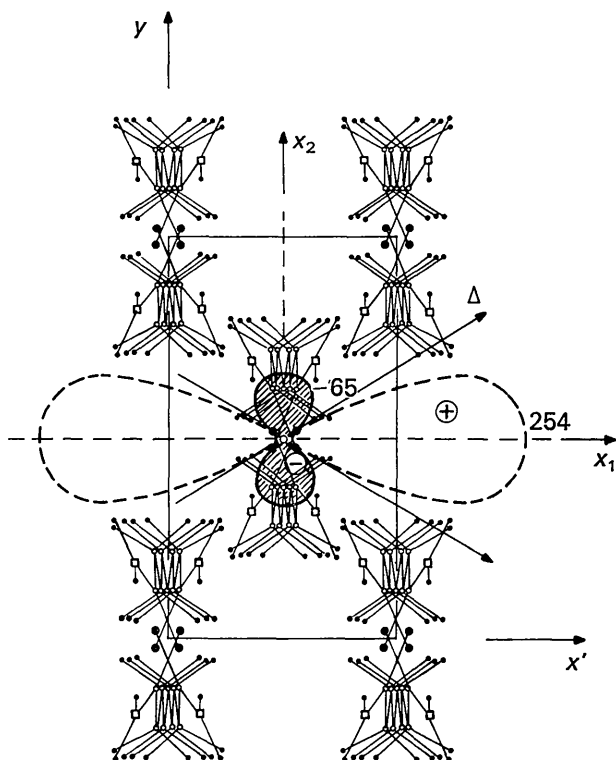


Fig. 11. Intersection de la surface de dilatation de -140 à 0°C avec le plan xOz .

Tableau 9. Variations des coefficients de dilatation thermique avec la température

	t	α	$A \cdot 10^6$	$B \cdot 10^8$	$C \cdot 10^{10}$
Azélamide C(9)	de -140	a	208	560	490
	à	b	-142	-199	-92
	100°C	c	-35	-16	-24

$a(t_0)$ et $a(t)$ sont les paramètres cristallins calculés à la température t et t_0 .

Les coefficients de dilatation ont été calculés de -140 à 100°C tous les 10°C en supposant la dilatation linéaire dans cet intervalle.

Nous avons paramétré les courbes $\alpha = f(t)$ sous une forme parabolique ce qui nous a donné les résultats du Tableau 8. On constate que les déformations thermiques sont anisotropes: il y a forte dilatation dans la direction de \mathbf{a} et contraction dans la direction de \mathbf{b} et de \mathbf{c} .

Le coefficient de dilatation thermique est défini par un tenseur de second ordre symétrique $|\alpha_{ij}|$. Pour un cristal monoclinique comme l'azelamide et en vertu du principe de Curie, l'un des axes de la quadrique définie par le tenseur $|\alpha_{ij}|$ est confondu avec l'axe binaire de la structure.

La forme du tenseur sera alors:

$$|\alpha_{ij}| = \begin{vmatrix} \alpha_{11} & 0 & \alpha_{31} \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ \alpha_{31} & 0 & \alpha_{33} \end{vmatrix}$$

Dans cette représentation, l'axe Ox_2 de la quadrique est confondu avec l'axe b , Ox_3 avec c et Ox_1 avec a^* .

La forme canonique est définie par les trois valeurs $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ sur les axes principaux OX_1, OX_2, OX_3 .

L'angle φ est suffisant pour connaître exactement ce système d'axes par rapport aux axes cristallographiques. Nous avons adopté la nomenclature préconisée par Lonsdale (1969) pour définir l'angle φ dans un système monoclinique.

$\varphi > 0$ si X_1 se trouve dans l'angle β

$\varphi < 0$ si X_1 se trouve dans l'angle $\pi - \beta$

Nous avons choisi deux domaines de température pour effectuer les calculs des coefficients principaux: de -140 à 0°C et de 0 à 100°C .

La quadrique représentative du tenseur de dilatation thermique de l'azelamide est un hyperboloïde à deux nappes (α_2 et α_3 négatifs).

Il est préférable de représenter la surface de dilatation thermique constituée par l'ensemble des extrémités des rayons vecteurs α pour toutes les directions de l'espace.

Dans le Tableau 10 et sur les Figs. 10 et 11, on peut faire les observations suivantes:

– la direction de dilatation positive maximum est très voisine de la direction perpendiculaire au plan moyen de la chaîne, ce qui correspond à la direction où les forces de cohésion sont les plus faibles (liaisons de van der Waals) et où l'amplitude de l'agitation thermique est la plus forte;

– la direction de dilatation négative la plus faible correspond à la direction d'allongement de la chaîne. C'est la direction où les forces de cohésion sont les plus fortes (liaisons hydrogène).

Tableau 10. Coefficients principaux de dilatation de l'azélamide

T_1 à T_2	$\alpha_1 \cdot 10^6$	$\alpha_2 \cdot 10^6$	$\alpha_3 \cdot 10^6$	φ
–140 à 0°C	254	–65	–40	47°
0 à 100°C	950	–285	–110	55°

De l'ensemble de ces observations, il ressort que le mécanisme de la dilatation thermique de l'azélamide pourrait être le suivant:

– sous l'action d'une élévation de la température, l'agitation thermique de la molécule augmente, ce qui provoque un affaiblissement des forces de dispersion. On constate alors que la distance séparant deux molécules voisines augmente et ceci se traduit pour le cristal par une dilatation α_1 forte et positive;

– par suite de l'écartement des molécules parallèles provoqué par les chocs moléculaires, l'angle du groupe-

ment amidique avec le plan de la chaîne augmente par l'effet des liaisons $\text{NH} \cdots \text{O}$ faiblement élastiques. Le résultat de cette rotation est qu'il se produit un réarrangement moléculaire qui, à l'échelon du cristal se traduit par une contraction α_2 du type contraction de Poisson dans la direction de l'axe binaire;

– pour la dilatation α_3 faible et négative, l'explication n'est pas tout à fait aussi simple. Elle résulte à la fois du raccourcissement apparent de la chaîne carbonée elle-même et du déplacement des molécules mises bout à bout: en effet, en s'écartant du plan moyen commun, ces molécules sont ramenées l'une vers l'autre par la faible élasticité des liaisons hydrogène.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS, A Fortran Crystallographic Least-Squares Program*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305, Oak Ridge, Tennessee.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 754.
- HAHN, T. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 438.
- HOSPITAL, M. (1968). Thèse, Bordeaux.
- LONSDALE, K. (1969). Communication privée.

Acta Cryst. (1971). B27, 494

The Crystal Chemistry of Zirconium Sulphates. VIII. The Structure of $\text{Na}_2[\text{Zr}(\text{SO}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

BY I. J. BEAR AND W. G. MUMME

Division of Mineral Chemistry, C.S.I.R.O., Melbourne, Australia

(Received 23 April 1970)

The structure of $\text{Na}_2[\text{Zr}(\text{SO}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ has been determined by single-crystal X-ray analysis and refined by least-squares. The crystals, which are orthorhombic with space group $P2_12_12_1$, have the unit-cell dimensions $a=22.16$, $b=7.73$, $c=7.08$ Å. The structure consists of spirals of composition $[\text{Zr}(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ extending in the [001] direction which are held together by the sodium atoms and a single lattice water molecule. Two of the sulphate groups form bridges between the zirconium atoms while two more sulphate groups are each doubly bonded to each zirconium atom. All sulphate groups have two terminal oxygen atoms. There are two water molecules coordinated to each zirconium atom. The hydrogen atoms of these water molecules bridge to oxygen atoms of sulphate groups and probably give rigidity to the spiral structure.

Introduction

Structural relationships between the hepta-, α - and β -pentahydrates, tetra-, γ - and α -monohydrates of $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ and of $\alpha\text{-Zr}(\text{SO}_4)_2$ have previously been summarized, and the transformations among them discussed (Bear & Mumme, 1970). A striking feature of all of these structures was that they contained the same general arrangement of zirconium and sulphur atoms in their three-dimensional arrays. This arrangement persisted even though the hepta-, and α - and β -pentahydrates contained isolated dimeric units, the tetra-, and γ - and

α -monohydrates were hydrogen-bonded layer type structures and $\alpha\text{-Zr}(\text{SO}_4)_2$ contained a three-dimensional network.

Large ions such as the alkali or alkaline earths if introduced into such structures could be expected to occupy holes similar, for example, to those occupied by lattice water molecules in $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and α - and $\beta\text{-Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, with the general features of the hydrate structures being retained. In addition, new but related ways of polymerization of zirconium by SO_4 groups should result from the introduction of extra sulphate groups. Some preliminary crystallographic