

ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME BINAIRE HYDROXY.2 NAPHTALENE–CHLORO.2 NAPHTALENE PAR DIFFERENTES ANALYSES THERMIQUES

N. B. Chanh, Y. Haget, A. Maiga et A. Meresse

LABORATOIRE DE CRISTALLOGRAPHIE ET DE PHYSIQUE CRISTALLINE UA.144
ASSOCIE AU C. N. R. S. – UNIVERSITE DE BORDEAUX I, 351, COURS DE LA
LIBERATION – 33405 – TALENCE-CEDEX, FRANCE

(Reçu le 15 juin 1984)

The phase diagram of the 2-chloronaphthalene–2-hydroxynaphthalene binary system has been established in three thermal investigations (calorimetric, crystallographic and optical methods). This diagram is fairly complicated. The main feature is the presence of three invariants: a eutectoid at $T_e = 309$ K, a peritectic at $T_p = 333$ K and a metatectic at $T_m = 364$ K.

Ce travail se place dans le cadre général d'une étude de l'incidence du polymorphisme sur la syncristallisation organique. A ce titre, le système hydroxy.2 naphthalène*–chloro.2 naphthalène pour lequel, à notre connaissance, rien n'a été publié à ce jour, est particulièrement intéressant puisque les composés mis en jeu présentent tous deux une transition de phase dans la gamme de température étudiée ($T \geq 293$ K).

Partie expérimentale

Matériaux

De provenance Fluka, qualité purum, les produits commerciaux avaient un taux de pureté initial de 97%. Ils ont été purifiés par sublimation et fusion de zone. Après traitement, les résultats des tests de pureté étaient les suivants:

- hydroxy.2 naphthalène: pas d'impureté visible en chromatographie en phase vapeur (CPV); moins de 0.5% de naphthalène décelable par spectrométrie de masse.
- chloro.2 naphthalène: pas d'impureté par RMN; 0.2% de naphtol.1 en CPV.

Méthodes

Cristallisations: Les constituants pesés en proportions convenables sont dissous dans l'oxyde de diéthyle RP. On procède alors à une évaporation à température

* également appelé naphtol.2.

contrôlée T sous léger courant d'azote. Cette méthode permet d'obtenir directement la ou les phases stables à la température T . Pour les expérimentations de longue durée et/ou à haute température, les produits ainsi préparés sont protégés soit en les scellant dans des capsules d'aluminium (pour les analyses AED) soit dans des tubes de Lindemann très fins (pour les analyses par Guinier-Lenné) de façon à palier à d'éventuelles modifications de concentration liées au taux de sublimation variable d'un composé à l'autre.

Observations sous microscope à platine chauffante: elles sont effectuées en lumière polarisée.

Analyses aux rayons X: nous avons procédé à deux types d'analyses diffractométriques sur poudres, les unes à température régulée avec emploi d'étalon interne, les autres à la chambre de Guinier-Lenné avec programmation de température. Les détails expérimentaux ont été décrits par ailleurs [1, 2].

Analyses enthalpiques différentielles: elles ont été conduites à l'aide d'un appareil Du Pont de Nemours modèle DSC 910. Les expérimentations portent sur 1 à 2 mg de produit. Nous avons opéré avec des bases de temps de 0.5 ou 1 min \cdot cm⁻¹, des sensibilités comprises entre 0.2 et 5 mV \cdot cm⁻¹ et des vitesses de 2 ou de 5 Kmin⁻¹, la plus lente étant toujours adoptée pour déterminer les températures de transition.

La complexité de notre système a fait que la plupart des diagrammes AED se sont présentés sous forme de signaux eux-mêmes complexes. Ceci nous a conduit à adopter la systématique suivante: dans le cas de pic unique, la température caractéristique du phénomène est prise à T_0 , température "onset" déterminée au point de rencontre de la ligne de base et de la tangente au point de plus grande pente de la première partie du pic expérimental (Fig. 1.1). L'analyse de la fusion des corps purs nous a permis d'apprécier les facteurs de forme de notre appareillage au travers de l'écart ΔT entre la température T_S du sommet du pic et T_0 d'une part et de l'écart ΔT_{fin} entre la température T_{fin} du pic et T_0 d'autre part*. Dans le cas de pics doubles ou avec épaulement tels que ceux correspondant à la traversée d'un solidus-liquidus, nous avons adopté les conventions suivantes: le premier phénomène est caractérisé par la température onset du premier accident et le deuxième phénomène, soit par la température du sommet du deuxième accident diminuée du facteur de forme ΔT , soit par la température de fin de phénomène diminuée du facteur de forme ΔT_{fin} selon les cas d'espèce (c'est ainsi que dans le cas de la Fig. 1.2a, on prendra $T_1 = T_{O_1}$ et $T_2 = T_{S_2} - \Delta T$ ** et dans le cas de la Fig. 1.2.b, on prendra $T_1 = T_{O_1}$ et $T_2 = T_{fin} - \Delta T_{fin}$). Ceci nous a permis d'apprécier la largeur des duseaux même dans le cas où ceux-ci sont très étroits. La méthode a été généralisée à l'analyse de signaux plus complexes tel celui présenté à la Fig. 1.3 où le premier phénomène est pris à T_{O_1} , le second à $T_{S_2} - \Delta T$

* ($\Delta T = 0.75$ K, $\Delta T_{fin} = 1.50$ K).

** Nous avons constaté que, dans un tel cas, $T_{S_2} - \Delta T \cong T_{fin} - \Delta T_{fin}$

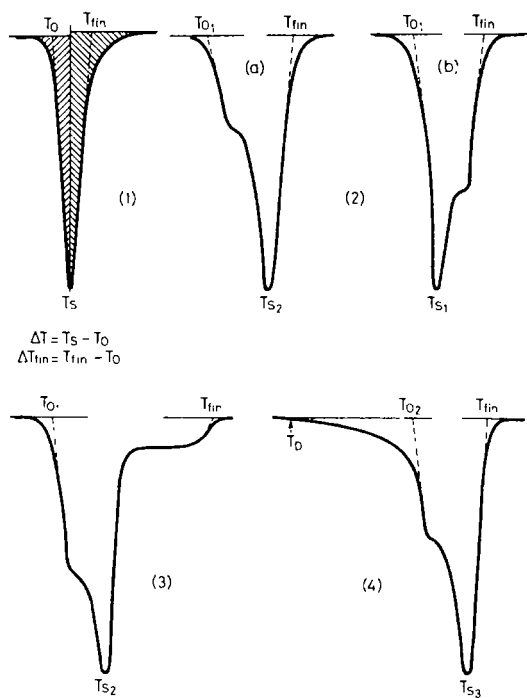


Fig. 1 Méthodologie: quelques exemples de types de signaux AED

et le troisième à $T_{fin} - \Delta T_{fin}$. Une mention spéciale doit être faite pour les signaux correspondant à la traversée d'une courbe de démixtion laquelle se manifeste, non pas par un pic franc, mais par une déviation progressive par rapport à la ligne de base; le phénomène s'accroît au fur et à mesure que la température s'élève de telle sorte que le pic de fusion commençante apparaît précédé d'un signal "trainant" souvent sur plus de 10 ou 20 degrés. L'interprétation de ce phénomène est aisée: le passage de 2 phases solides à une phase solide unique procède par diffusion à l'état solide; il est donc lent à s'effectuer et il est naturellement thermiquement activé; il doit être caractérisé par la température de son début de manifestation (T_D à la Fig. 1.4) et encore faudra-t-il avoir présent à l'esprit qu'il peut s'agir d'une température déjà un peu surestimée, le début du phénomène, très discret, pouvant être perçu avec retard. Notons enfin que pour les signaux étalés correspondant aux phénomènes de deuxième ordre, nous avons pris, de façon classique, pour température de transformation T_{tr} celle correspondant au maximum de déplacement de la ligne de base.

L'évaluation des incertitudes a été effectuée par méthode statistique: réalisation de plusieurs expériences (5 à 6 en général, parfois plus pour les concentrations à problème) et utilisation de la formule de Student.

Rappels sur le polymorphisme des corps purs

Hydroxy.2 naphthalène

Il y a eu longtemps une certaine controverse en ce qui concerne le polymorphisme de ce dérivé. En 1942, Kofler [3] montra par observations microscopiques qu'il peut se présenter sous 2 formes cristallines: une forme basse température stable à l'ambiante et une forme haute température, formes que nous noterons respectivement III et I en adoptant la nomenclature de Meresse [1] laquelle fait référence aux caractéristiques cristallographiques des formes et non à leur nombre.

Les différents auteurs [1, 3, 7] s'accordent pour dire que lorsqu'on refroidit le produit fondu, c'est la forme haute température qui cristallise et qu'ensuite, en refroidissant, on obtient la forme basse température. Le désaccord est apparu quant à l'existence ou non d'un domaine de stabilité pour la forme haute température. Plusieurs auteurs pensaient qu'il s'agissait d'un cas limite entre dimorphisme énantiomorphe et monotrope, le point de transformation étant, selon eux, confondu avec le point de fusion.

Les travaux effectués au Laboratoire ont permis de préciser le comportement de ce composé: transition et fusion ne sont pas confondues mais le domaine de stabilité de la forme haute température, il est vrai, est très faible: 392.6 K–393.2 K (T_F). Il a été montré que la transition III \rightarrow I est du premier ordre et qu'elle met en jeu une chaleur latente $\Delta H = 5260 \pm 350 \text{ mole}^{-1}$. Quant à la chaleur de fusion de la forme I elle est de $16020 \pm 950 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$.

C'est Hargreaves et Watson [8] qui, les premiers en 1957, ont montré que la forme basse température est monoclinique, de groupe Ia avec 8 molécules par maille. Dans ce qui suit nous avons adopté les paramètres affinés par Meresse [1]. Ces paramètres figurent au tableau 1 au côté de ceux de la forme I laquelle est également monoclinique mais $P2_1/a$ avec 2 molécules par maille. Alors que la structure de la forme III est ordonnée [9] celle de la forme I est désordonnée [5] et le radical OH apparaît comme équiréparti sur les 4 positions en β du noyau naphthalénique de l'entité moléculaire statistique ce qui explique l'isomorphisme de cette forme avec celle du naphthalène*.

Chloro.2 naphthalène

Il a été montré [1, 10, 11] que le chloro.2 naphthalène peut exister sous deux formes: une forme II basse température, monoclinique ($P2_1/n$, $Z = 4$) et une forme I haute température, également monoclinique ($P2_1/a$, $Z = 2$). Nous donnons au tableau 1 les paramètres proposés par Meresse [1] pour les différentes formes, paramètres que nous avons fait nôtres dans ce travail. Les structures des deux formes ont été résolues. Dans l'un et l'autre cas, il s'agit de structures désordonnées. Par suite du

* Rappel des données concernant le naphthalène selon Meresse [1] à 293 K: $a = 8.262(3)$; $b = 5.984(3)$; $c = 8.117(5) \text{ \AA}$, $\beta = 116.02(3)^\circ$, $P2_1/a$, $Z = 2$.

Table 1 Paramètres cristallins des différentes formes du chloro.2 naphthalène et du naphthol.2

<i>T</i>	Forme	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , °	Groupe	<i>Z</i>
Chloro.2 naphthalène							
293 K	II	7.662(2)	5.944(2)	21.300(18)	120.32(3)	P2 ₁ / <i>n</i>	4
315 K	I	7.733(3)	5.963(5)	10.666 (9)	120.00(6)	P2 ₁ / <i>a</i>	2
Naphthol.2							
293 K	III	8.145(3)	5.931(3)	36.20 (2)	120.01(4)	I _a	8
383 K	I	8.36	5.90	9.30	119	P2 ₁ / <i>a</i>	2

désordre, le chlore apparaît réparti sur les 4 positions en β du noyau naphthalénique de l'entité moléculaire statistique. Dans la forme I la répartition est telle que cette entité apparaît centrosymétrique, cette forme est donc isomorphe du naphthalène et de la forme I du naphthol.2. Le passage de la forme I à la forme II correspond à une surstructure avec doublement selon l'axe *c* (et perte de la centrosymétrie moléculaire).

La transition intervient à 313 K, fin d'une anomalie de chaleur spécifique s'étendant sur un large domaine de température (253–313 K); elle conserve l'état monocristallin et correspond à une transition du deuxième ordre.

Le chloro.2 naphthalène fond à 330.3 ± 0.4 K avec une enthalpie $\Delta H = 14250 \pm 450$ J · mole⁻¹.

Résultats

L'étude a porté sur des échantillons préparés par cristallisation à la température régulée de 293 K, les compositions variant en général de 10 en 10%. Mais, dans les zones pertinentes, les intervalles ont été plus serrés (5 en 5 ou 2 en 2%) pour mieux affiner la détermination du diagramme.

Etude à 293 K

A cette température, l'étude a été menée par la technique radiocristallographique. En suivant l'évolution des angles θ de Bragg en fonction de la concentration, nous avons pu déceler l'apparition ou l'extinction de familles de raies; ceci nous permet de conclure (Fig. 2) à l'existence de trois domaines distincts:

— du côté riche en naphthol.2, un domaine étroit monophasé, noté $[\gamma]^*$ où la phase est une solution solide isotype de la forme III du naphthol. La solution solide limite S_A est à environ 3% en chloro.2 naphthalène.

* Dans un souci d'harmonisation concernant les résultats relatifs à la série des dérivés β substitués du naphthalène, nous avons adopté, ici encore, le symbolisme proposé par Meresse [1] pour décrire ce diagramme et avons noté $[\alpha]$ les phases de type P2₁/*a*, $Z = 2$, $[\beta]$ celles de type P2₁/*n*, $Z = 4$ et $[\gamma]$ celles de type I_a, $Z = 8$.

Table 2 Paramètres cristallins des phases limites S_A et S_B à 293 K

Forme III du naphtol.2	Solutions solides limites		Forme II du chloro.2 naphthalène
	S_A	S_B	
$a = 8.145(3) \text{ \AA}$	$a = 8.143(5) \text{ \AA}$	$a = 7.675(1) \text{ \AA}$	$a = 7.662(2) \text{ \AA}$
$b = 5.931(3) \text{ \AA}$	$b = 5.919(5) \text{ \AA}$	$b = 5.949(2) \text{ \AA}$	$b = 5.944(2) \text{ \AA}$
$c = 36.30 (2) \text{ \AA}$	$c = 36.32 (3) \text{ \AA}$	$c = 21.22 (1) \text{ \AA}$	$c = 21.30 (1) \text{ \AA}$
$\beta = 120.01 (4)^\circ$	$\beta = 119.93 (6)^\circ$	$\beta = 120.24 (2)^\circ$	$\beta = 120.32 (3)^\circ$

– du côté riche en dérivé chloré, un domaine monophasé, légèrement plus important que le précédent, noté $[\beta]$. La solution solide est isotype de la forme II du chloro.2 naphthalène; sa limite S_B est à environ 93% de dérivé chloré.

– un domaine diphasé très large séparant les deux premiers, où coexistent les solutions solides limites S_A et S_B .

Structuralement, les phases limites sont très proches des corps purs correspondants (voir tableau 2).

Etude en fonction de la température

La conjugaison des différentes méthodes isothermiques et isopléthiques a permis de déterminer le diagramme d'équilibre dans sa totalité pour tout le domaine de température correspondant à $T \geq 293$ K. Il est présenté à la figure 2. Nous allons dégager les caractéristiques essentielles de ce diagramme.

Incidence du polymorphisme du chloro.2 naphthalène

Les alliages riches en dérivé chloré présentent le même type de polymorphisme que le corps pur: ils sont affectés d'une transition du deuxième ordre dont l'effet prémonitoire débute bien avant la température ambiante. Comme le montrent les analyses enthalpiques différentielles*, la température T_{tr} du passage forme II ($P2_1/n$, $Z=4$) à forme I ($P2_1/c$, $Z=2$) s'abaisse légèrement avec l'enrichissement en naphtol.2 (voir tableau 3). Ce phénomène délimite donc 2 zones de miscibilité l'une notée $[\beta]$ relative aux cristaux mixtes de structure de type II, l'autre notée $[\alpha']$ où la structure est de type I. On notera que la transition étant du deuxième ordre, le fuseau habituel de transition est réduit ici à une simple ligne (représentée en traits-points sur la figure 2).

La rencontre de la ligne de transition II—I avec le domaine de démixtion biphasé (solution solide limite de type naphtol.2 + solution solide limite de type chloro.2 naphthalène) se traduit par un invariant eutectoïde K'' , L'' , M'' (où L'' et M'' sont confondus) à $T_e = 309$ K et s'étendant de 3 à 89% en dérivé chloré (tableau 3). Ce palier délimite ainsi 2 domaines dans la zone de démixtion: le domaine inférieur

* On trouvera un exemple de la mise en évidence de cette transition en AED à la figure 3.5 et en Guinier—Lenné à la Figure 4.3.

où coexistent des phases limites de type naphthol.2 forme III et chloro.2 naphthalène forme II, le domaine supérieur où l'on trouve des phases limites de type naphthol.2 forme III et chloro.2 naphthalène forme I.

Table 3 Incidence du polymorphisme du chloro.2 naphthalène
(La composition est donnée en pourcentage molaire
en dérivé chloré)

Composition		T , K	
Domaine biphasé	10%	310.0 ± 2.0	T_e^*
	20%	308.0 ± 1.6	
	30%	309.0 ± 1.5	
	40%	308.2 ± 1.3	
	50%	308.2 ± 0.9	
	60%	308.9 ± 1.0	
	65%	310.2 ± 1.0	
	70%	308.8 ± 0.8	
	75%	308.2 ± 0.9	
	80%	309.0 ± 0.3	
85%	309.0 ± 0.3		
Domaine monophasé	90%	310.2 ± 0.3	T_{tr}
	92%	311.0 ± 0.5	
	94%	311.0 ± 0.3	
	96%	311.6 ± 0.5	
	98%	312.7 ± 0.4	
	100%	313.0 ± 0.5	

* La précision sur T_e est naturellement meilleure du côté riche en dérivé chloré où la teneur relative en solution solide de type (β) est plus forte.;

Le phénomène de périclitexie

Le phénomène de démixtion existant entre les phases de type $[\gamma]$ et celle de type $[\alpha']$ et le fait que le point de fusion du dérivé chloré soit nettement plus bas que celui du naphthol se conjuguent pour expliquer la périclitexie observée dans ce diagramme. Les caractéristiques de l'invariant périclitexique K' , L' , M' sont les suivantes:

$$T_p = 333 \text{ K}$$

K' est à $\cong 10\%$ en dérivé chloré

L' est à $\cong 72\%$ en dérivé chloré

M' est à $\cong 94\%$ en dérivé chloré

Les alliages dont la teneur est comprise entre 2 et 10% de dérivé chloré voient leur solidus passer de 364 K à 333 K. Pour les compositions comprises entre K' et L' , le

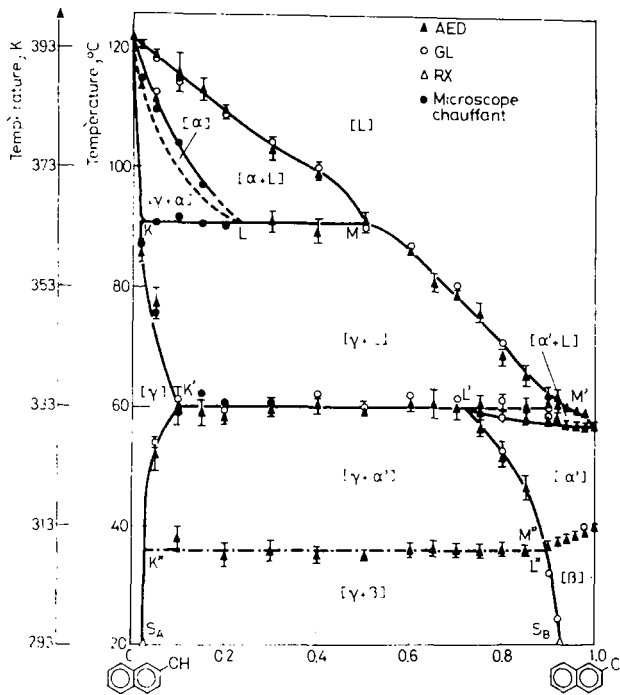


Fig. 2 Système hydroxy.2 naphthalène—chloro.2 naphthalène

passage $[\gamma + \alpha'] \rightarrow [\gamma + L]$ intervient à 333 K. Tous les alliages dont la teneur est supérieure à 72% de chloro.2 naphthalène ont leur solidus compris entre 330.3 K et 333 K; si la teneur est comprise entre 72 et 94%, on assiste à 333 K au passage $[\alpha' + L] \rightarrow [\gamma + L]$. Quant au liquidus, il intervient entre 364 K et 330.3 K pour toutes les compositions supérieures ou égales à 50% de dérivé chloré. L'ensemble des résultats expérimentaux est donné au tableau 4 tels qu'ils résultent des analyses enthalpiques différentielles, analyses dont on trouvera quelques exemples à la figure 3. Nous donnons, par ailleurs, à la figure 4.1.2 les clichés Guinier—Lenné relatifs aux compositions 70% et 80%. Le premier montre la succession des domaines suivants: $[\gamma + \beta]$ jusqu'à 309 K, $[\gamma + \alpha']$ jusqu'à 333 K, $[\gamma + L]$ jusqu'à 353 K puis le liquide seul au-dessus de cette température. Quant au second, il est particulièrement riche en informations; on y voit se succéder la traversée de l'eutectoïde (passage de $[\gamma + \beta]$ à $[\gamma + \alpha']$ à 309 K), la traversée de la courbe de démixtion (passage de $[\gamma + \alpha']$ à $[\alpha']$ seul à 326 K), puis le phénomène de péritexie de façon très nette puisque après avoir assisté au début de fusion $[\alpha' + L]$ à 331 K, on voit réapparaître à 333 K les raies de la phase $[\gamma]$ en équilibre avec du liquide et, enfin, à 343 K la fusion finissante.

Incidence du polymorphisme du naphthol.2

Les alliages de type $[\gamma]$ dont la teneur en dérivé chloré n'excède pas 1 à 2% sont affectés, comme le naphthol.2 pur, d'une transition du premier ordre; le passage de la

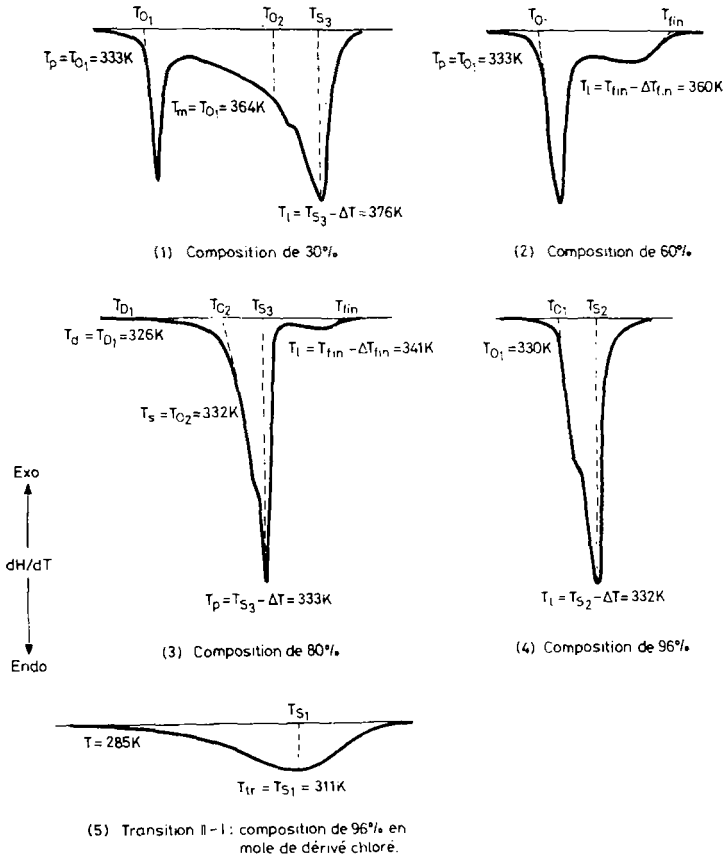


Fig. 3 Quelques exemples d'analyses en AED. (1) 30%, (2) 60%, (3) 80%, (4) et (5) 96% en mole de dérivé chloré. Légende: d = démixture, e = eutectoïde, l = liquidus, m = métatectique, p = péritectique, s = solidus, tr = transition II-I

forme III (Ia, $Z = 8$) à la forme I ($P2_1/a$, $Z = 2$) notée $[\alpha]$ s'effectue au travers d'un fuseau biphasé $[\gamma + \alpha]$ relativement large.

La rencontre de ce fuseau avec le domaine $[\gamma + \text{Liquide}]$ précédemment décrit explique la présence dans le diagramme d'un invariant métatectique K, L, M dont les caractéristiques sont les suivantes:

$$T_m = 364 \text{ K}$$

K est à $\cong 2\%$ en dérivé chloré

L est à $\cong 24\%$ en dérivé chloré

M est à $\cong 50\%$ en dérivé chloré

Pour cette zone du diagramme, ce sont les analyses au microscope chauffant qui se sont révélées tout à fait décisives; en effet lorsqu'on observe par exemple un échan-

Table 4 Températures caractéristiques (en K) dans le domaine compris entre 330 K et 360 K (la composition est donnée en pourcentage molaire en dérivé chloré)

Composition	Solidus (T_s)	Péritectique (T_p)	Liquidus (T_l)
2%	359.1 ± 2.0		
5%	350.6 ± 2.6		
10%		333.0 ± 3.2	
15%		331.4 ± 2.0	
20%		331.9 ± 1.8	
30%		333.0 ± 1.2	
40%		333.7 ± 1.2	
50%		332.3 ± 0.9	
60%		333.5 ± 0.8	359.7 ± 0.9
65%		333.1 ± 2.2	353.8 ± 0.8
70%		332.9 ± 1.3	352.1 ± 0.2
75%	322.1 ± 1.2	333.7 ± 1.3	348.1 ± 1.4
80%	331.7 ± 0.4	333.7 ± 0.9	340.7 ± 1.6
85%	331.7 ± 0.4	333.0 ± 0.9	338.0 ± 1.6
90%	331.3 ± 0.3	333.0 ± 0.9	334.5 ± 1.4
92%	331.3 ± 0.3	333.0 ± 0.5	334.3 ± 0.4
94%	330.3 ± 0.3		333.5 ± 0.4
96%	330.3 ± 0.3		332.7 ± 0.3
98%	330.1 ± 0.3		331.9 ± 0.2
100%	330.3 ± 0.4		330.3 ± 0.4

Table 5 Températures caractéristiques (en K) du diagramme pour $T > 360$ K. Les valeurs marquées d'une astérisque sont celles déterminées au microscope chauffant, les autres l'ont été par AED

Composition	Métatectique (T_m)	Solidus (T_s)	Liquidus (T_l)
2%	—	387.3 ± 0.5	393.3 ± 0.6
	—	388 ± 3 *	—
5%	—	384.6 ± 0.6	391.4 ± 0.9
	364 ± 5 *	383 ± 4 *	—
10%	—	—	388.9 ± 3.0
	365 ± 5 *	377 ± 4 *	389 ± 3 *
15%	—	—	385.8 ± 2.0
	364 ± 5 *	370 ± 4 *	—
20%	—	—	382.2 ± 0.9
	363 ± 5 *	—	—
30%	364.2 ± 1.2		376.1 ± 1.5
40%	362.5 ± 1.7		372.7 ± 1.1
50%	364.0 ± 1.1		364.0 ± 1.1

tillon à 10% en dérivé chloré, on constate en élevant la température, un début de fusion vers 333 K; sur environ 30 degrés on a alors un mélange solide + liquide mais vers 364 K, on assiste à la prise en masse de l'ensemble; ce n'est que vers 377 K que ré-

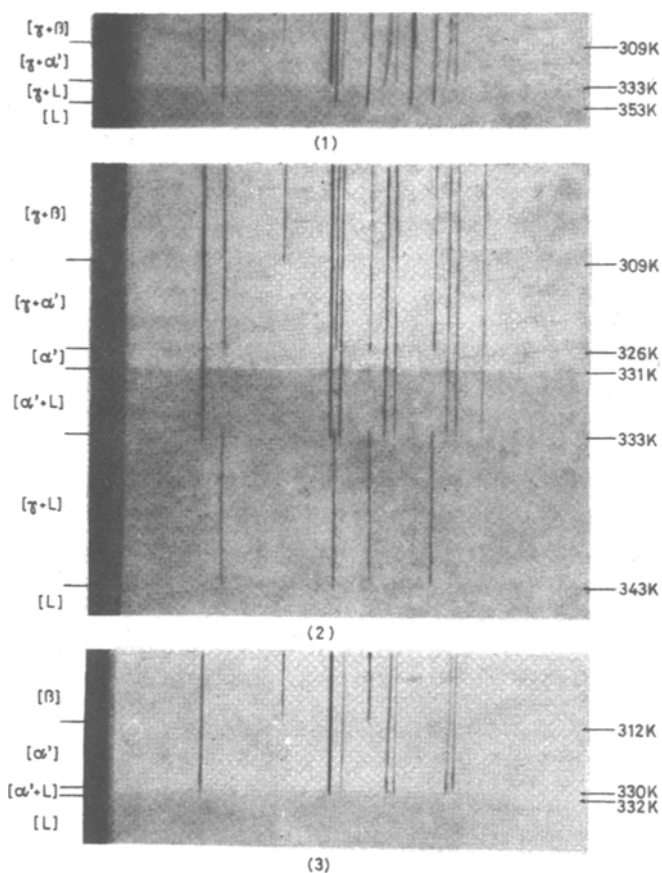


Fig. 4 Quelques clichés typiques obtenus à la chambre de Guinier--Lenné. (1) 70%, (2) 80%, (3) 98% en mole de dérivé chloré

apparaissent à nouveau des gouttes de liquide au sein du solide; à 387 K tout l'échantillon est sous forme liquide. C'est ce comportement qui nous a permis de conclure à une métatexie. Au tableau 5 sont données les valeurs expérimentales du diagramme relatives à $T \geq 360$ K.

Conclusion

Le diagramme de phase hydroxy.2 naphthalène—chloro.2 naphthalène est caractérisé par:

- une ligne de transition du 2ème ordre pour les alliages riches en dérivé chloré.

– des phénomènes de démixtion entre phases $[\beta]$ et $[\gamma]$ d'une part, entre phases $[\alpha']$ et $[\gamma]$ d'autre part, le passage $[\gamma + \beta]$ à $[\gamma + \alpha']$ se marquant par un invariant eutectoïde.

– un phénomène de peritexie.

– un phénomène de métatexie lié à la transition du premier ordre induite par la présence du naphthol.2.

L'établissement de ce diagramme relativement complexe, nous paraît constituer un exemple particulièrement pertinent pour illustrer la nécessaire complémentarité de diverses techniques d'analyse thermique exploitées souvent au maximum de leurs possibilités.

– sans la diffraction de poudres à température régulée, nous n'aurions pas pu préciser la composition exacte des solutions solides limites S_A et S_B (et à fortiori déterminer leurs caractéristiques cristallographiques).

-- les analyses avec programmation de température à la chambre de Guinier--Lenné ont été déterminantes à bien des égards puisqu'elles permettent de décider du nombre et de la nature des phases en présence et de déceler aisément les changements avec T de ce nombre et/ou de cette nature des phases. C'est, en particulier, la seule méthode nous donnant la nature d'un solide en équilibre avec un liquide.

– les analyses enthalpiques différentielles quant à elles ont permis d'accéder aux températures précises des changements de phase et aux énergies qu'elles impliquent.

– enfin sans le microscope à platine chauffante, le phénomène de métatexie suggéré par les AED serait resté pure hypothèse d'école.

Bibliographie

- | | |
|--|--|
| 1 A. Meresse, Thèse Bordeaux (1981). | 8 A. Hargreaves and H. C. Watson, <i>Acta Cryst.</i> , 10 (1957) 368. |
| 2 A. Maiga, Thèse Bordeaux (1983). | 9 H. C. Watson and A. Hargreaves, <i>Acta Cryst.</i> , 11 (1958) 556. |
| 3 A. Kofler, <i>Ber.</i> , 75 (1942) 998. | 10 N. B. Chanh, Y. Haget, L. Bonpant, A. Meresse and J. R. Housty, <i>Analytical Calorimetry</i> , Plenum Press, 4 (1977) 233. |
| 4 P. Coppens and H. Hearfield, <i>Israel J. Chem.</i> , 3 (1965) 25. | 11 N. B. Chanh, Y. Haget, A. Meresse et J. R. Housty, <i>Mol. Cryst. Liq. Cryst.</i> , 45 (1978) 307. |
| 5 F. Baumgarth, N. B. Chanh, R. Gay, J. Lascombe et N. Le Calve, <i>J. Chim. Phys.</i> , 66 (1969) 5, 862. | |
| 6 P. M. Robinson and H. G. Scott, <i>Mol. Cryst. Liq. Cryst.</i> , 18 (1972) 143. | |
| 7 Y. Haget, N. Chezeau, A. Meresse, J. R. Housty et N. B. Chanh, <i>Mol. Cryst. Liq. Cryst.</i> , 55 (1979) 109. | |

Zusammenfassung – Das Phasendiagramm des binären Systems 2-Chlornaphthalen-2-Hydroxynaphthalen wurde für $T \geq 293$ K mittels drei thermischer Analysemethoden (kalorimetrische, kristallographische und optische Methoden) aufgestellt. Das Diagramm ist verhältnismäßig kompliziert. Der wichtigste Wesenszug ist das Vorliegen von drei Invarianten: einer eutektoidischen bei $T_e = 309$ K, einer peritektischen bei $T_p = 333$ K und einer metatektischen bei $T_m = 364$ K.

Резюме — Калориметрическим, кристаллографическим и оптическим методами изучена фазовая диаграмма двойной системы 2-хлорнафталин-2-оксинафталин при температуре $T > 293$ К. Диаграмма является относительно сложной и для которой характерным является наличие трех инвариантных систем: эвтектики при $T_э = 309$ К, перитектики при $T_п = 333$ К и метатектики при $T_м = 364$ К.