

TRANSITIONS DE PHASES DU pDCB ET DIAGRAMMES DE PHASES pDCB—pDBB ET pDCB—pBCB

M. Labrador, E. Tauler, M. A. Cuevas-Diarte, J. R. Housty,
N. B. Chanh* et Y. Haget**

DÉPARTEMENT DE CRISTALLOGRAPHIE, UNIVERSITÉ DE BARCELONE, ESPAGNE;
* LABORATOIRE DE CRISTALLOGRAPHIE ET PHYSIQUE CRISTALLINE, UA. 144 CNRS,
UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I, FRANCE

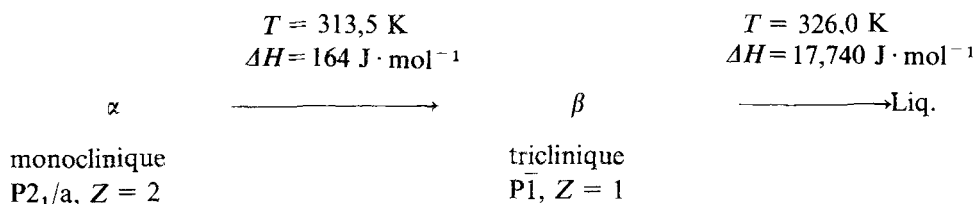
The phase diagrams of two organic binary systems [p-dichlorobenzene (pDCB) — p-bromochlorobenzene (pBCB)] and [p-dichlorobenzene—p-dibromobenzene (pDBB)] have been determined by X-ray diffraction and thermal methods. The definition and the use of a “form factor” of the thermal signals allows to involve the existence of a very narrow eutectic invariant in the two systems. This eutectic invariant is due to the polymorphism phenomena [α — β] affecting pure pDCB and rich pDCB alloys. On the other hand in particular for the second system, only the use of the “form factor” permits the very small width of the solidus-liquidus loop (< 1 K) to be determined.

Parmi les diagrammes de phases binaires entre matériaux organiques — lesquels nous intéressent dans l’optique de la recherche de critères prévisionnels de syncristallisation — nous avons choisi d’exposer ici deux cas où le polymorphisme d’un des constituants met en jeu un équilibre solide-solide entre deux phases non miscibles dans une plage de concentration très étroite. La détermination des lignes d’équilibre dans de telles conditions est en général très difficile et demande la mise en œuvre d’une méthodologie expérimentale très rigoureuse; on verra que l’utilisation de la notion de « facteur de forme » nous a effectivement permis d’arriver au but.

Il s’agit ici des systèmes entre le paradichlorobenzène (pDCB) et le paradibromobenzène (pDBB) d’une part et entre le premier de ces composés et le parabromochlorobenzène (pBCB) d’autre part.

I. Polymorphisme du pDCB

Dans les 2 systèmes intervient le pDCB lequel présente un polymorphisme intéressant avec, entre autre, la transition α - β suivante :



On trouvera dans l'article de Haget et al. de 1984 [1] une mise au point relativement complète concernant ce polymorphisme. Nous nous bornerons ici à rappeler les paramètres cristallins de la forme α , aux côtés de ceux du pDBB et du pBCB tous deux P2₁/a, Z = 2 (forme α) de l'ambiante à leur fusion (Tableau 1).

La molécule apparaît comme planaire dans les phases α et β par suite d'un désordre de position qui pourrait augmenter lorsqu'on passe de α à β [3-5].

II. Incidence du polymorphisme sur la syncristallisation

II.1 Préparation des échantillons

Le pDCB, de provenance Merck-Schuchardt, atteste un taux de pureté de 99,4% à l'analyse par chromatographie en phase vapeur.

Le pBCB, de provenance Aldrich et Janssen Chimica, a dû être purifié par recristallisations successives jusqu' à obtenir un taux de pureté de 99,8%.

Le pDBB venant de chez Merck-Schuchardt a dû être purifié par dissolution dans le méthanol légèrement chaud suivie d'une précipitation dans l'eau distillée, l'analyse par chromatographie donnant un taux de pureté de 99,8 – pour le produit final

II.2 Techniques expérimentales

La détermination des températures et énergies des différents phénomènes a été conduite à l'aide d'un analyseur enthalpique différentiel (AED) DuPont de Nemours modèle DSC 910 et d'un calorimètre à balayage (DSC) Perkin-Elmer modèle DSC 4.

L'analyse des pics a été réalisée en appliquant la notion de « facteur de forme », propre à nos équipes, laquelle fera l'objet d'une publication spécifique [6] aussi nous ne ferons qu'évoquer son principe :

1. le premier point consiste à évaluer sur les constituants purs des grandeurs telles

que l'écart ΔT_{fin} entre T_{onset} et T_{fin} , où T_{fin} est pris sur la dernière partie du signal thermique avec la même définition que T_{onset} pour la première partie. On sait qu'il est recommandé de prendre la température T d'un phénomène isotherme à $T = T_{\text{onset}}$ à condition bien évidemment que les étalonnages soient effectués avec la même condition. Compte tenu de la définition de ΔT_{fin} :

$$T \equiv T_{\text{onset}} \equiv T_{\text{fin}} - \Delta T_{\text{fin}}$$

Les résultats ont montré que dans le cas des 3 composés purs concernés (pDCB, pBCB et pDBB), ΔT_{fin} est le même dans la limite des erreurs de mesure.

2. la fusion d'un alliage est un continuum qui débute à T_{solidus} où apparaît la première goutte de liquide pour se terminer à T_{liquidus} où disparaît la dernière parcelle de solide. Nous proposons d'appliquer les relations suivantes :

$$\begin{aligned} T_{\text{solidus}} &\equiv T_{\text{onset}} \\ T_{\text{liquidus}} &\equiv T_{\text{fin}} - \Delta T_{\text{fin}} \end{aligned}$$

en admettant que, pour les alliages, ΔT_{fin} a la même valeur que pour les constituants purs.

Cette méthode permet d'apprécier la largeur $l = (T_{\text{fin}} - \Delta T_{\text{fin}} - T_{\text{onset}})$ d'un fuseau même lorsque celui-ci est très étroit ; elle permet de localiser les points d'invariance pour lesquels : $T_{\text{fin}} - T_{\text{onset}} = \Delta T_{\text{fin}}$.

L'évaluation des incertitudes a été effectuée par une méthode statistique à partir de plusieurs expériences et utilisation de la formule de Student.

La caractérisation cristallographique des différentes phases impliquées et la détermination de leurs paramètres cristallins ont été conduites par diffraction des poudres isotherme ($T = 293$ K) en utilisant le quartz comme étalon interne et en effectuant des corrections de dichromatisme, mais aussi à l'aide d'une chambre de Guinier-Lenné [2, 9].

II. 3 Les diagrammes binaires

Nous n'entrerons pas ici dans le détail de la description de ces diagrammes que l'on pourra trouver par ailleurs [1, 7, 8]; nous nous attacherons essentiellement à l'analyse des alliages riches en pDCB où la transition $\alpha - \beta$ se fait sentir.

II. 3.1 Système pDCB-pDBB (Figure 1)

Il est caractérisé par la présence d'une lacune de démixtion pour les alliages de type α , relativement large à la température ambiante (33%), avec un point critique supérieur de miscibilité à 330 K et 55% en pDBB, et par un phénomène de démixtion, à haute température, lié au polymorphisme $\alpha - \beta$ entraînant une zone eutectique ; les données caractéristiques sont présentées sous forme de tableau dont

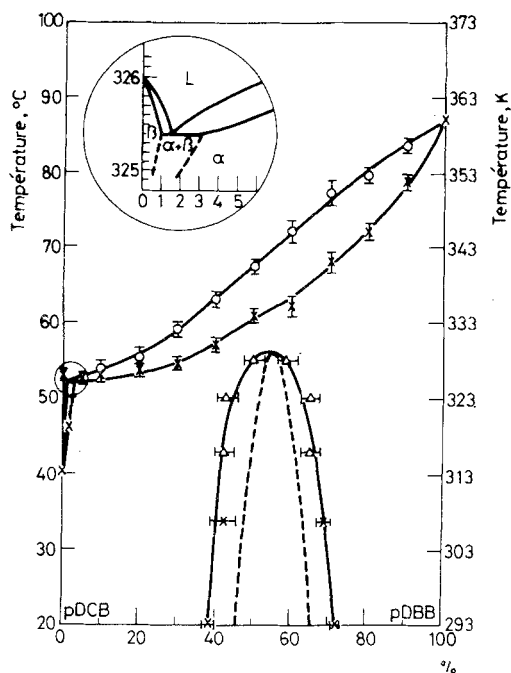


Fig. 1 Diagramme de phase du système pDCB—pDBB.
(○, x) = données DSC
(Δ) = données de diffraction

Tableau 1 Paramètres cristallins des formes α du pDCB, du pDBB et du pBCB

Composé	a , Å	b , Å	c , Å	β , Å	Réf.
pDCB	14,792 (6)	5,839 (2)	4,036 (2)	112,52 (4)	1
pDBB	15,487 (2)	5,836 (2)	4,108 (1)	112,74 (1)	1
pBCB	15,134 (4)	5,843 (2)	4,073 (1)	112,53 (1)	2

Tableau 2 Caractéristiques relatives à l'invariant eutectique dans le système pDCB-pBCB

Alliage	$T_{\alpha-\beta}$, K	T_1 , K	T_2 , K
pDCB	313,5	326,0	—
1 %	320	325,4	325,5
1,3%	—	325,4	325,4
2 %	—	325,4	325,6
2,5%		325,3	325,6
5 %	—	325,5	325,6
10 %	—	326,2	326,6

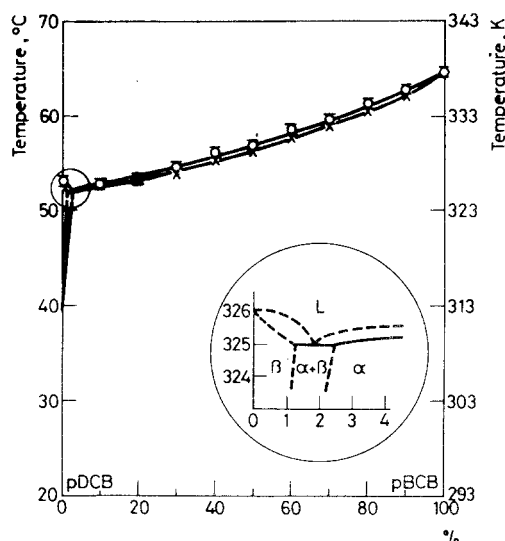


Fig. 2 Diagramme de phases du système pDCB—pBCB.
(0, x) = données de diffraction

la lecture fait ressortir l'étroitesse des fuseaux biphasés. Au vu de ce tableau, nous proposons pour cette eutexie (Tableau 3) :

$$T_E = 325,4 \pm 0,2 \text{ K}$$

palier eutectique de 1% à 3% molaire en pDCB

point eutectique proche de 1,5% en pDCB

II. 3.2 Système pDCB-pBCB (Figure 2)

Le diagramme est caractérisé par un domaine solide-liquide extrêmement étroit dont la largeur n'excède jamais 1 K. Le polymorphisme $\alpha - \beta$ se traduit, ici aussi, par un domaine d'existence très faible d'alliages β , un domaine biphasé alliage $\alpha +$ alliage β dont la rencontre avec le fuseau solidus-liquidus se traduit par un invariant eutectique, lui-même très étroit, pour lequel nous proposons les caractéristiques suivantes :

$$T_E = 325 \pm 1 \text{ K}$$

palier eutectique de 1,3 à 2,5% molaire en pBCB

point eutectique proche de 1,8% en pBCB

* * *

Remerciements: Les auteurs tiennent à souligner qu'ils doivent beaucoup au support d'une action intégrée franco-espagnole et celui de la CAICYT et de la CIRIT.

Bibliographie

- 1 Y. Haget, J. R. Housty, A. Maiga, L. Bonpant, N. B. Chanh, M. Cuevas et E. Estop, *Journal de Chimie Physique*, 81 (1984) 197.
- 2 M. Labrador, E. Tauler, Y. Haget, T. Calvet, M. A. Cuevas and E. Estop, *J. Appl. Cryst.*, 18 (1985) 542; 19 (1986) 65.
- 3 G. L. Wheeler and S. D. Colson, *J. Phys. Chem.*, 65 (1976) 1227.
- 4 P. A. Reynolds, *Mol. Phys.*, 2 (1975) 519.
- 5 S. Ganguly, J. R. Fernandes, D. Bahadur and C. N. R. Rao, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 2 (1979) 923.
- 6 R. Courchinoux, N. B. Chanh, Y. Haget, E. Tauler and M. A. Cuevas-Diarte, (à paraître).
- 7 M. Labrador, Tesina, Université de Barcelone (1985).
- 8 M. Labrador, T. Calvet, E. Tauler, E. Estop, M. A. Cuevas-Diarte et Y. Haget (à paraître).
- 9 T. Calvet, M. A. Cuevas-Diarte, E. Tauler, M. Labrador, Y. Haget and E. Estop *J. Appl. Cryst.*, 19 (1986) 202.

Zusammenfassung — Die Phasendiagramme der zwei binären organischen Systemen [p-Dichlorbenzen (pDCB)/p-Bromchlorbenzen (pBCB) und p-Dichlorbenzen/p-dibrombenzen (pDBB)] wurden mittels Röntgendiffraktometrie und thermischer Methoden untersucht. Die Definition und Anwendung eines „Formfaktors“ des thermischen Signals erlaubt, auf das Vorliegen einer sehr nahen eutektischen Invariante in beiden Systemen zu schließen. Diese eutektische Invariante ist auf das Polymorphiephänomen α — β zurückzuführen, das bei reinem pDCB und an pDCB reichen Gemischen zur Geltung kommt. Andererseits kann, besonders beim zweiten System, die sehr geringe Weite der Fest-Flüssig-Schleife (< 1 K) nur mit Hilfe des „Formfaktors“ ermittelt werden.

Резюме — С помощью рентгенофазового анализа и термических методов определены фазовые диаграммы для органических бинарных систем п-дихлорбензол — п-бромхлорбензол и п-дихлорбензол — п-дибромбензол. Определение и использование «порядкового коэффициента» термических сигналов позволило предположить существование в обоих системах очень узкой эвтектической инвариантности. Эта эвтектическая инвариантность обусловлена α — β полиморфизмом, затрагивающим п-дихлорбензол и обогащенные им смеси. С другой стороны, использование «порядкового коэффициента» позволило, особенно в случае второй системы, определить очень малую (< 1 К) ширину солидус — ликвидус петли.