



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Interdiffusion en Milieu Organique Solide. Cas du Systeme 2-Fluoronaphtalene-2-Chloronaphtalene

Yvette Haget ^a, Nguyen Ba Chanh ^a, Alain Corson ^a & Alain Meresse ^a

^a Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline associé au CNRS, Université de BORDEAUX I, 33405, TALENCE, France

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: Yvette Haget , Nguyen Ba Chanh , Alain Corson & Alain Meresse (1975): Interdiffusion en Milieu Organique Solide. Cas du Systeme 2-Fluoronaphtalene-2-Chloronaphtalene, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 31:1-2, 93-104

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407508082861>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Interdiffusion en Milieu Organique Solide. Cas du Système 2-Fluoronaphtalene—2-Chloronaphtalene

YVETTE HAGET, NGUYEN BA CHANH, ALAIN CORSON et
ALAIN MERESSE

*Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline associé au CNRS—
Université de BORDEAUX I—33405 TALENCE (France)*

(Received March 10, 1975)

L'étude du polymorphisme cristallin du 2-fluoronaphthalène et du 2-chloronaphthalène est suivie de la détermination du diagramme d'équilibre entre ces composés. On note, en particulier, l'existence d'un domaine de syncristallisation totale des formes hautes températures (Formes I) dont la structure cristalline est affectée d'un désordre par réorientations moléculaires.

Il est montré que ces composés peuvent interdiffuser à l'état solide. Les coefficients d'interdiffusion \bar{D} ont pu être calculés par la méthode de Boltzmann-Matano: à 317°K, ils sont de l'ordre de $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Ces valeurs soulignent l'importance du phénomène observé: les mobilités de ces molécules organiques sont comparables — “à température normalisée” égale — à celles des atomes métalliques dans certains alliages.

The crystalline phase transitions of pure 2-fluoronaphthalene and 2-chloronaphthalene have been studied by X-ray diffraction analysis. The high temperature form (form I) of each compound is affected by an orientational molecular disorder: the non symmetrical molecule acquires the pseudosymmetry of naphthalene in the disordered phase.

The phase diagram of the 2-fluoronaphthalene 2-chloronaphthalene system was determined: it is a Rooseboom type III with unlimited solubility between forms I above 308°K. Below 308°K, an heterogeneous region of solid solutions I + II is observed for concentrations near of pure 2-chloronaphthalene.

Chemical diffusion studies have been carried out in the whole range of solid miscibility ($T_d = 313^\circ\text{K}$ and $T_d = 317^\circ\text{K}$). Experiments were performed on polycrystalline materials. The interdiffusion results in the formation of continuous solid solutions. Interpenetration was followed by using classical sectionning technique and determining the concentration of each layer by X-ray analysis. The studied diffusion obeys Boltzmann's law i.e. that isothermal diffusion is only concentration-dependent. Diffusivities were computed by Matano method. The interdiffusion coefficients values are about $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. This result proves that some organic molecules are able to interdiffuse with relative high mobilities in the solid state.

La connaissance des phénomènes qui animent les milieux ordonnés constitue un attrait certain pour le cristallographe; c'est dans cet esprit que cette étude a été entreprise. Nous avons opté pour un matériau organique. Les recherches sont encore très rares dans ce domaine. Notre objectif est double: d'une part, il nous paraît souhaitable de préciser les possibilités de mobilité moléculaire dans les milieux en équilibre, qu'il s'agisse de corps purs ou de solutions solides; d'autre part, nous nous sommes posés la question de savoir si de tels composés étaient capables d'interdiffuser c'est-à-dire de présenter des mobilités à longue distance. En effet, si nous avons constaté que la littérature, depuis quelques années, s'enrichit en études de self diffusion sur corps purs organiques, par contre, nous n'avons relevé aucun travail relatif à l'interdiffusion entre de tels composés.

Notre choix s'est porté sur les dérivés 2 substitués du naphtalène avec $R = F$ et Cl , des études récentes ayant montré que ces composés sont affectés d'une certaine mobilité moléculaire leur permettant, en particulier, de passer d'une structure ordonnée, basse température, à une structure désordonnée, haute température.^{1,2} D'autre part, ces dérivés présentent non seulement un isomorphisme cristallin mais aussi un fort homéomorphisme moléculaire,† propriétés laissant augurer une syncristallisation en toutes proportions: cet espoir s'est révélé fondé comme en témoigne le diagramme de phase (Figure 1). Ce système se prête donc de façon commode à une étude d'interdiffusion.

Dans un premier temps, nous préciserons le polymorphisme des composés purs, puis nous étudierons leur syncristallisation entre la température ambiante et la fusion et enfin nous exposerons nos résultats concernant les expériences d'interdiffusion.

I POLYMORPHISME DU 2-FLUORONAPHTALENE ET DU 2-CHLORONAPHTALENE

Nous avons utilisé des produits Fluka de qualité purum que nous avons purifié par cristallisation et par sublimation sous vide. Les cristaux obtenus ainsi affectent en général des formes en plaquettes.

A 2-Fluoronaphtalène (rappel)

Il a été montré tant par RMN³ que par analyse radiocristallographique⁴ que le 2-fluoronaphtalène présente une transition vers -40°C . Les paramètres de la forme basse température n'ont pu être précisés à ce jour; par

† Le degré d'homéomorphisme chiffré selon les critères de Kitagorodskii est de 0,92.

contre, la structure de la forme haute température I a été déterminée à 25°C, ses paramètres sont donnés au tableau I.

Dans cette forme, la molécule apparaît comme statistiquement centrée par suite d'une répartition statistique du fluor avec un facteur d'occupation égal à 1/4 sur les 4 positions en β du cycle naphtalénique;¹ de ce fait, cette structure est cristallographiquement isotype de celle du naphtalène. Le désordre statistique pourrait résulter de mouvements de réorientations moléculaires de basses fréquences (de l'ordre de 10⁴ hertz) s'effectuant autour des pseudo axes binaires du noyau naphtalénique.³

TABLEAU I
Paramètres cristallins du 2-Fluoronaphtalène et du 2-Chloronaphtalène

	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\beta(^{\circ})$	Z	Groupe	Références
2-Fluoronaphtalène							
Forme I (à 25°C)	7,796	5,965	9,955	122,87	2	$P2_1/a$	1
2-Chloronaphtalène							
Forme I (à 55°C)	7,761	5,963	10,697	119,83	2	$P2_1/a$	Ce travail
(à 48°C)	7,743	5,955	10,675	119,95	2	$P2_1/a$	Ce travail
(à 35°C)	7,710	5,954	10,659	120,12	2	$P2_1/a$	Ce travail
Forme II (à 25°C)	7,687	5,950	22,146	123,82	4	$P2_1/c$	Ce travail
Forme III (à -180°C)	7,685	5,945	40,330	114,52	8		5

B 2-Chloronaphtalène

Le polymorphisme de ce composé s'est révélé plus complexe que ne l'avait laissé entrevoir une étude antérieure faite au laboratoire.⁵ Il est apparu, en effet, que le 2-Chloronaphtalène peut exister sous au moins trois formes cristallines différentes.

— Une forme I, haute température, dont le domaine de stabilité s'étend de 35°C (environ) jusqu'à la température de fusion. Les paramètres cristallins déterminés à plusieurs températures (Tableau I) montrent que cette forme est isotype du 2-Fluoronaphtalène I; on peut donc envisager, ici encore, l'existence de mouvements de réorientations moléculaires.

— Une forme intermédiaire II qui est la forme stable à température ambiante. Il est à noter que, contrairement à ce que nous pensions initialement, la transition II → I est reversible: des clichés à la chambre de Guinier-Lenné ont montré que la forme I ne peut être conservée par trempe à 25°C. L'obtention de monocristaux a permis de conclure pour la forme II à une maille monoclinique $P2_1/C$ avec 4 molécules par maille. Nous avons choisi (Tableau

I) de décrire cette forme dans un référentiel monoclinique de type naphtalénique, c'est-à-dire à angle β proche de 120°C . Cette description a l'avantage de faire apparaître aisément que la forme II correspond à une surstructure de la forme I avec un doublement le long de l'axe cristallographique c ; un léger décalage suivant b des molécules homologues suffit pour rendre compte du changement de groupe spatial.

Remarque Il est également possible de décrire cette forme II dans un référentiel différent bien que toujours monoclinique, les paramètres obtenus dans ce cas ($a = 7,687 \text{ \AA}$, $b = 5,950 \text{ \AA}$, $c = 18,650 \text{ \AA}$, $\beta = 99,42^\circ$, $P2_1/c$, $Z = 4$) sont proches de ceux donnés par Neuhaus⁶ ($a = 7,65 \text{ \AA}$, $b = 5,93 \text{ \AA}$, $c = 18,40 \text{ \AA}$, $\beta = 103,10^\circ$) ou par Myasnikova *et al.*⁷ ($a = 7,667 \text{ \AA}$, $b = 5,94 \text{ \AA}$, $c = 17,93 \text{ \AA}$, $\beta = 99,02^\circ$).

—Une forme basse température III correspondant à une nouvelle surstructure, avec cette fois quadruplement le long de l'axe c ($Z = 8$). Ses paramètres à -180°C figurent au Tableau I. Le groupe spatial $P2_1/a$ avait été initialement avancé pour cette forme, il est actuellement remis en question puisque incompatible avec le phénomène de piézoélectricité que semble présenter le composé à la température de l'azote liquide.

II SYSTEME 2-FLUORONAPHTALENE — 2-CHLORONAPHTALENE

A notre connaissance, les seuls travaux concernant ce système sont ceux, déjà anciens, de Klemm *et al.*⁸ et de Nazario⁹ où les auteurs se bornent à donner l'allure de la courbe de liquidus. L'établissement du diagramme d'équilibre et l'étude cristallographique d'un tel système sous-entendent l'utilisation d'appareillages permettant de s'affranchir du caractère fortement volatil que présentent les composés de départ. Ce phénomène apparaît d'autant plus gênant que la volatilité est inégale pour les deux dérivés: à température égale, le 2-fluoronaphtalène se sublime environ 5 fois plus rapidement que le 2-chloronaphtalène. C'est pourquoi nous avons mis au point des cellules étanches, tant pour l'analyse thermique différentielle que pour l'analyse radiocristallographique.

Le diagramme d'équilibre a été obtenu à partir d'échantillons préparés par dissolution dans l'éther puis évaporation du solvant à température contrôlée.

Ce diagramme, donné à la Figure 1, montre que sous un fuseau à point azéotrope minimum (concentration quasi équimoléculaire, $T = 50^\circ\text{C}$) il existe une très large zone de miscibilité continue, la syncristallisation se faisant sous forme I.

Nous avons suivi l'évolution des paramètres cristallins de ces solutions solides à 25°C (Tableau II). On constate que l'enrichissement des cristaux

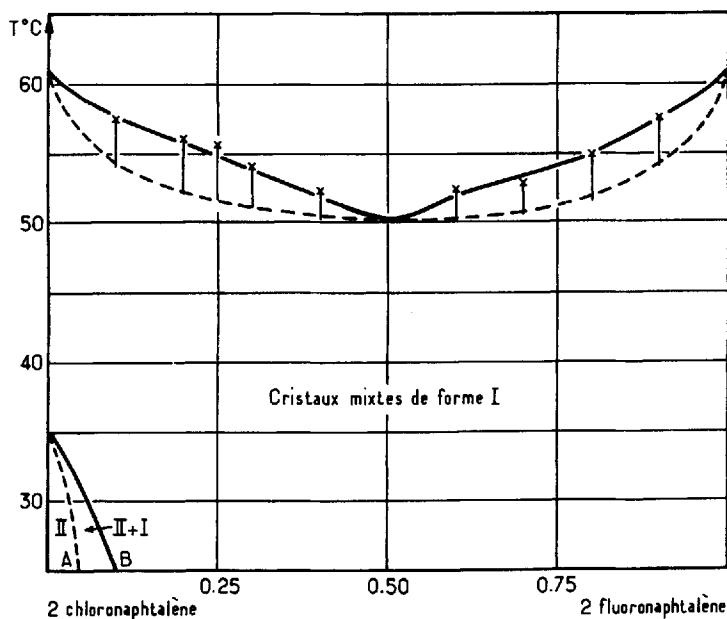


FIGURE 1 Diagramme d'équilibre du système binaire 2-fluoronaphthalène — 2 chloronaphthalène

mixtes en dérivé chloré se traduit essentiellement par une augmentation régulière de $c \sin \beta$ qui, dans le 2-fluoronaphthalène pur, est la direction d'allongement des cycles naphthaléniques ; ce sont donc les raies de diffraction de type 00l qui permettront le plus aisément de déterminer la composition d'une solution solide à analyser.

TABLEAU II

Variation des paramètres cristallins des solutions solides en fonction de leur concentration molaire, c , en dérivé fluoré ($T = 25^\circ\text{C}$)

c	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\beta(^{\circ})$	$c \sin \beta(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
0,10	7,700	5,947	10,600	120,35	9,147	418,8
0,20	7,711	5,955	10,560	120,43	9,105	418,1
0,30	7,724	5,955	10,452	120,43	9,012	414,5
0,40	7,728	5,955	10,413	120,43	8,978	413,2
0,50	7,757	5,962	10,290	120,55	8,862	409,8
0,60	7,773	5,963	10,223	120,83	8,778	406,9
0,70	7,787	5,968	10,154	121,17	8,688	403,8
0,80	7,775	5,960	10,079	121,57	8,588	397,9
0,90	7,796	5,969	10,024	121,92	8,509	395,9
1	7,796	5,965	9,955	122,87	8,455	393,2

Par ailleurs, on observe un faible domaine d'existence de formes II du côté riche en 2-Chloronaphtalène (à 25°C $c < 0,1$ en 2-fluoronaphtalène). En toute rigueur, ce domaine doit se composer d'une zone II, monophasée, et d'une zone biphasée correspondant au fuseau de transition II \leftrightarrow I; si la limite entre ces zones apparaît en traits discontinus sur la Figure 1, c'est qu'elle est difficile à préciser et cela pour deux raisons. La première tient au fait que, même dans le cas du 2-Chloronaphtalène pur, la transition II \leftrightarrow I n'apparaît pas isotherme, elle s'étale sur plusieurs degrés, on conçoit donc, qu'à fortiori, il soit impossible de pointer de façon précise le début d'une transition sur un thermogramme de solutions solides. La seconde raison est d'ordre cristallographique: théoriquement, au fur et à mesure de leur enrichissement en dérivé fluoré, les échantillons à 25°C devraient présenter des diffractogrammes de type II évoluant de façon continue jusqu'à la solution solide limite A, puis montrant la coexistence des deux solutions solides limites A(II) et B(I). En fait, A et B étant probablement assez proches, leurs diffractogrammes ne doivent guère différer. Les raies $hk2l$ de l'une étant très proches des raies hkl de l'autre. Il en résulte que l'évolution de leurs proportions respectives se traduit par une apparente continuité dans l'évolution des raies caractéristiques.[†] Ce dernier phénomène, gênant pour la détermination du fuseau de transition, sera par contre mis à profit pour effectuer des dosages par méthode radiocristallographique.

III INTERDIFFUSION EN PHASE SOLIDE

A Mise en évidence du phénomène

Notre intention était de travailler directement sur monocristaux, mais la fabrication d'un couple de diffusion exigeait que leur taille soit relativement importante (environ 1 cm \times 0,5 cm \times 0,5 cm). Des difficultés techniques — maintenant maîtrisées — ayant retardé ces cristallisations, nous avons opéré avec des matériaux polycristallins. Puisqu'il n'était pas possible d'étudier l'incidence de l'anisotropie cristalline sur le phénomène à analyser, nous avons fait en sorte que la désorientation des grains soit maximale afin de chiffrer un effet moyennisé mais reproductible. Pour cela, les plaquettes résultant de la purification des corps purs ont été fondues; le culot obtenu par trempe a été finement broyé. Les grains de grosseur comprise entre 60 et 80 μ ont été sélectionnés par tamisage. Moyennant ces précautions de départ,

[†] On pourrait penser que le passage de la zone monophasée II à la zone biphasée I + II aurait pu être repéré grâce à une discontinuité dans l'évolution des raies de surstructure mais leur intensité étant très faible, elles ne peuvent être pointées de façon significative.

il a été effectivement possible d'obtenir des résultats expérimentaux reproductibles. Les couples de diffusion ont été préparés dans une matrice cylindrique. Le premier corps pur étant d'abord pressé sous 5 tonnes/cm², le second lui est directement accolé par l'exercice d'une pression identique. Le couple se présente finalement sous la forme d'une pastille de 16 mm de diamètre et de 10 à 15 mm d'épaisseur. L'échantillon est immédiatement placé dans une matrice métallique étanche et de faible volume intérieur qui tout en assurant un bon volant thermique, réduit au minimum les inconvénients de la sublimation durant le traitement thermique.

Un couple ainsi préparé a été traité deux jours environ à 44°C. Il a ensuite été analysé selon une méthode classique: découpes au microtome parallèles au front d'accolement, analyse de chaque tranche par rayons X. Il est apparu une variation des paramètres cristallins, faisant passer de façon continue du dérivé fluoré au dérivé chloré, la zone de solutions solides s'étendant sur environ 700 μ: le 2-fluoronaphthalène et le 2-chloronaphthalène interdiffusent donc à l'état solide et ce, de façon importante.

B Résultats expérimentaux

Dans ce travail, nous nous limiterons à l'étude de l'interdiffusion entre formes I. Nos résultats porteront donc sur des expériences réalisées à des températures supérieures à la température de transition du 2-chloronaphthalène ($T_{tr} \approx 35^\circ\text{C}$). Toutefois, nous avons constaté que la diffusion peut avoir lieu dès la température ambiante, c'est-à-dire entre la forme II du 2-chloronaphthalène et la forme I du 2-fluoronaphthalène. Nous avons donc été amenés à prendre un certain nombre de précautions pour que les effets d'une telle diffusion ne perturbent pas la diffusion étudiée de façon sensible.

Le protocole expérimental généralement adopté a été le suivant:

— Mise en oeuvre du traitement thermique dès que le pastillage est achevé. L'échantillon placé dans son enceinte protectrice est porté à la température voulue par l'intermédiaire d'un bain d'huile réglé à $\pm 0,5^\circ$, pendant un temps t variant de 42 à 159 heures.

— Dès l'interruption du traitement thermique, suppression des bords de la pastille (pour éliminer les "effets de bord") puis découpe immédiate et aussi rapide que possible. En agissant de la sorte, le temps de diffusion possible à 25°C est toujours resté inférieur à 5 heures; en première approximation, nous considérerons les effets d'une telle diffusion comme étant négligeables devant ceux dûs aux traitements thermiques proprement dits (températures plus élevées, temps beaucoup plus longs).

— Pour des raisons de sensibilité, nous avons adopté des découpes de 50 μ d'épaisseur. Le produit recueilli pour chaque tranche est déposé, après

mélange avec de l'iodure de camium (étalon interne) au centre d'une plaquette adhésive, le tout est recouvert d'un film souple qui, en adhérant à la plaquette, isole l'échantillon dans un très petit volume lui permettant ainsi d'attendre son analyse sans que sa concentration ne soit faussée par la sublimation. L'étude aux rayons X (raie caractéristique 001 de la solution solide et raie 001 de l'étalon interne)[†] est ensuite suffisamment rapide (une vingtaine de minutes) pour pouvoir être faite à l'air libre. Avec ces précautions, il est possible de déterminer la concentration des tranches avec une précision de ± 0.06 dans les zones riches en dérivé chloré[‡] et de ± 0.04 dans les autres zones.

Moyennant les précautions précitées, il a été possible d'obtenir les courbes de pénétration avec une bonne reproductibilité, néanmoins nous avons pris le soin de répéter les expériences au moins trois fois; les profils obtenus, dont un exemple est donné à la Figure 2, sont des courbes lissées à partir de l'ensemble des points expérimentaux.[§]

Il apparaît clairement que le coefficient de diffusion chimique \bar{D} varie avec la concentration: en effet, les profils s'éloignent notablement d'un profil en erf; on note en particulier une cassure très nette du côté riche en 2-fluoronaphtalène. Nous avons pu montrer que la diffusion étudiée tant à 40° qu'à 44°C suit la loi dite de Boltzmann, c'est-à-dire que \bar{D} n'est fonction que de la concentration. Mathématiquement, cette loi se traduit par le fait, qu'à température constante, pour chaque concentration, la pénétration x , référencée au plan de Matano,[¶] est directement proportionnelle à la racine carrée en temps t de diffusion. Cette condition étant remplie (conférer la Figure 3 dans le cas où $T = 44^\circ\text{C}$), nous avons pu utiliser la méthode de Matano pour déterminer les coefficients d'interdiffusion par la formule:

$$\bar{D} = - \frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dc} \right)_c \int_0^c x \, dc$$

L'applicabilité de la relation de Boltzmann a reçu une confirmation supplémentaire par le biais d'une étude expérimentale de diffusion à 44°C sur des couples incrémentaux: corps pur (2-fluoronaphtalène) — solution

[†] Avec le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre, la raie 001 de l'étalon interne est pointée à $\theta = 6.46^\circ$ alors que la raie à analyser varie de $\theta = 4.82^\circ$ à $\theta = 5.28^\circ$ au fur et à mesure que les solutions solides s'enrichissent en 2-fluoronaphtalène.

[‡] Dans ce cas, l'analyse porte sur des solutions solides qui, lors du refroidissement de l'échantillon, ont démixtées "in situ," ce qui ne fausse pas la concentration réelle de ces tranches mais rend leur détermination un peu moins précise (voir paragraphe II).

[§] La dispersion des résultats est illustrée par les barres d'erreur représentées à la Figure 3.

[¶] Nous rappelons que le plan de Matano est celui à travers lequel il est passé des quantités égales de matière dans les deux sens. Nous avons trouvé que ce plan ne s'écarte pas de façon significative de la concentration équimoléculaire.

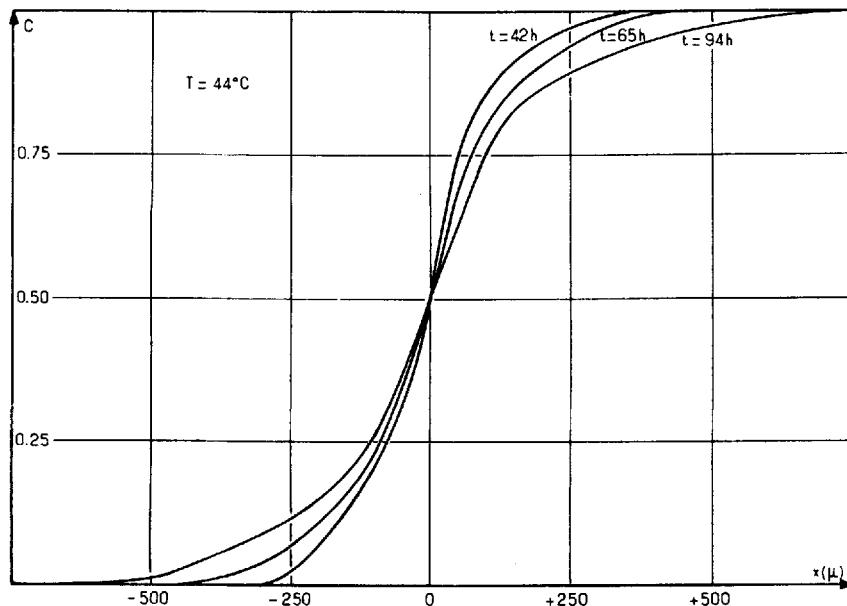


FIGURE 2 Exemples de profils de diffusion à 44°C (c est la concentration molaire en dérivé fluoré)

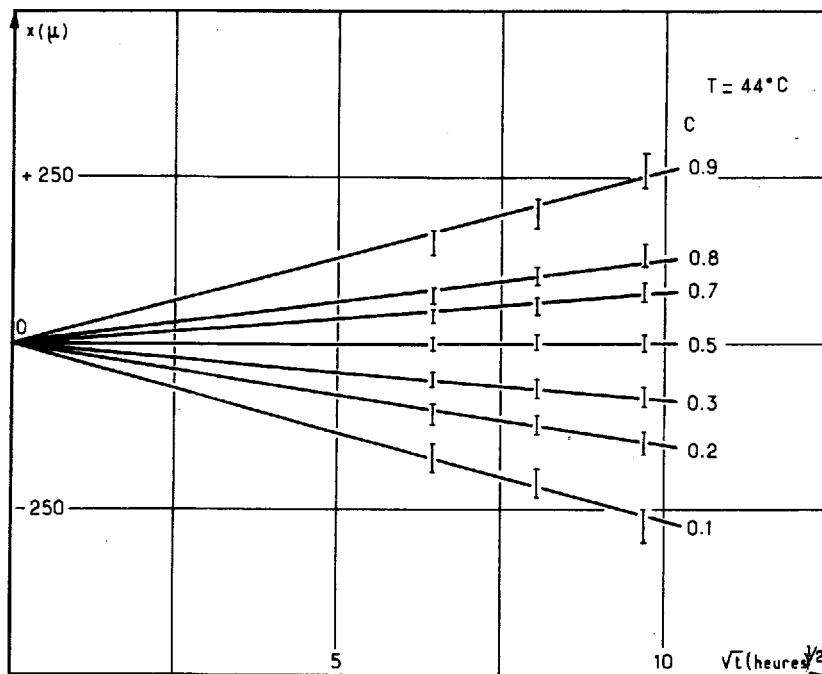


FIGURE 3 Applicabilité de la loi de Boltzmann

solide (0,1 dérivé fluoré — 0,9 dérivé chloré); les coefficients \bar{D} ainsi obtenus sont — aux erreurs d'expérience près — les mêmes que ceux calculés à partir des expériences sur les couples de corps purs.

Les variations de \bar{D} en fonction de la concentration et de la température sont données à la Figure 4. Dans le tracé de ces courbes nous avons accordé un poids plus important aux résultats provenant des expériences les plus longues où les perturbations éventuelles de la diffusion à 25°C sont les plus faibles.

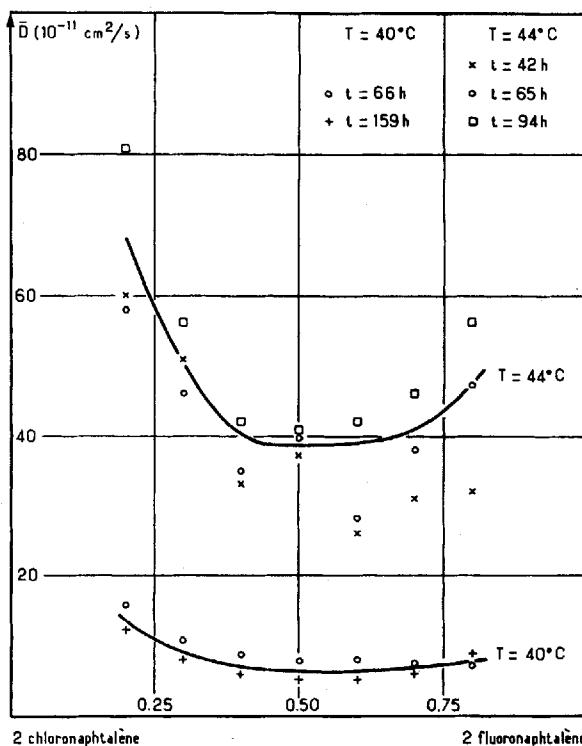


FIGURE 4 Variation de \bar{D} en fonction de la concentration et de la température

IV CONCLUSION

De cette étude, il ressort que le 2-fluoronaphthalène et le 2-chloronaphthalène interdiffusent à l'état solide. Pour apprécier l'importance de ce phénomène, nous proposons de comparer nos résultats avec ceux relatifs aux systèmes binaires métalliques puisque, tout au moins à notre connaissance, toutes les études de diffusion en milieu organique publiées à ce jour concernent

uniquement la selfdiffusion.¹⁰⁻¹⁴ Nous avons écarté de la comparaison tous les composés ioniques pour lesquels les règles de diffusion se compliquent du fait de l'existence d'un gradient de potentiel électrique inhérent à la nature des particules diffusantes.

Le phénomène étudié étant thermiquement activé, il nous a paru logique, pour effectuer les comparaisons, d'introduire la notion de température normalisée T_N en prenant pour référence la température de fusion; nous avons défini T_N par: $T_N = T_{\text{diffusion}}(\text{°K})/T_{\text{fusion}}(\text{°K})$. On constate qu'à T_N égales les coefficients d'interdiffusion que nous avons observés sont du même ordre de grandeur que ceux des systèmes métalliques. Nous donnons quelques unes de ces valeurs à titre d'exemple au tableau III.

TABLEAU III

Coefficients d'interdiffusion pour quelques exemples de systèmes binaires métalliques à la concentration 0,5 A - 0,5 B (N.B.: T_f est la température de fusion commençante de la solution solide 0,5 A - 0,5 B).

A-B	$T_f(\text{°K})$	$T_d(\text{°K})$	T_N	$\bar{D} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Références
2-Fluoro-2-chloronaphthalène	324	317	0,978	$4 \cdot 10^{-10}$	Ce travail
Au-Cu	1,163	1,130	0,972	$2 \cdot 10^{-9}$	15
Au-Ni	1,223	1,198	0,979	$7 \cdot 10^{-10}$	16
Co-Pd	1,490	1,457	0,978	$1,4 \cdot 10^{-9}$	17
Fe-Ni	1,703	1,665	0,978	$3,8 \cdot 10^{-9}$	18
Nb-U	1,703	1,663	0,977	$8 \cdot 10^{-12}$	19

Ces résultats montrent que des molécules aussi encombrantes que celles que nous étudions (volume moléculaire de l'ordre de 150 \AA^3) sont, en phase solide, aussi mobiles que les particules métalliques de taille beaucoup plus réduite (environ 10 \AA^3). Nous avons constaté, il est vrai, que, pour les uns comme pour les autres, le coefficient de compacité était du même ordre de grandeur: 0,70.

Cette grande mobilité permet de penser que les interactions moléculaires dans les formes cristallines I de ces cristaux organiques ne sont pas très fortes, ce que traduit par ailleurs le caractère statistiquement désordonné de leur structure.

On peut se demander quelles sont les parts respectives de la diffusion réticulaire proprement dite et de la diffusion intergranulaire dans le phénomène observé. Nous ne sommes pas actuellement en mesure de répondre à une telle question, mais nous pouvons cependant affirmer que les échanges aux joints de grains ne sont pas les seuls en cause; il y a effectivement interdiffusion dans le réseau structural comme en atteste la finesse des raies de diffraction des solutions solides formées.

Cette étude, si elle a mis en évidence un phénomène intéressant, demande la mise en oeuvre d'expérimentations sur monocristaux qui seules permettront d'analyser pleinement le phénomène et en particulier d'atteindre les coefficients d'interdiffusion réticulaire caractéristiques de l'anisotropie structurale.

Bibliographie

1. N. B. Chanh et Y. Haget-Bouillaud, *Acta Cryst. B*, **28**, 3400 (1972).
2. N. B. Chanh, Y. Bouillaud, et P. Lencrerot, *J. Chim. Phys.* **67**, 6, 1198 (1970).
3. C. Cazaux, Thèse Bordeaux (1972).
4. F. Hannoteaux, Thèse Bordeaux (1973).
5. N. B. Chanh, Y. Bouillaud, et P. Lencrerot, *J. Chim. Phys.* **67**, 6, 1206 (1970).
6. A. Neuhaus, *Ztschr. Krist. A*, **101**, 177 (1939).
7. R. M. Myasnikova, V. I. Robas, et G. K. Semin, *Zh. Strukt. Khim.* 6-3-474 (1965).
8. L. Klemm, W. Klemm, et G. Schiemann, *Zts. Phys. Chem.* **165**, 379 (1933).
9. G. Nazario, *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, **8**, 137 (1948).
10. G. M. Hood and J. N. Sherwood, *Mol. Cryst.* **1**, 97 (1966).
11. J. N. Sherwood and D. J. White, *Philos. Mag. G.B.* **16**, 143, 975 (1967).
12. N. T. Corke and J. N. Sherwood, *J. Mat. Sci.* **6**, 68 (1971).
13. R. Folland, R. L. Jackson, J. H. Strange, and A. V. Chadwick, *J. Phys. Chem. Sol.* **34**, 10, 1713 (1973).
14. R. Folland, S. M. Ross, and J. M. Strange, *Mol. Phys.* **26**, 1, 27 (1973).
15. M. Badia, Thèse Nancy (1969).
16. E. Lifshin, Trans. 2nd Natl. Conf. Electron Microprobe analysis, Paper 23, Boston, Mass. (1967).
17. Y. Iijinia et K. Hirano, *Jap. Inst. Met.* **13**, 6, 419 (1972).
18. T. Ustad et H. Sorum, *Phys. Stat. Sol. A*, **20**, 1, 285 (1973).
19. G. B. Fedorov, E. A. Smirnov, et V. N. Gusev, *Atomn. Energ.* 32-1-11 (1972).