

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 05:55

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

### Modification des Formes de Cristaux Organiques par Reaction Chimique Avec un Gaz

R. Perrin<sup>a</sup>, G. Bertholon<sup>a</sup>, R. Lamartine<sup>a</sup>, M. F.V Incent-Falquet<sup>a</sup>, P. Michel<sup>b</sup>, M. Perrin<sup>b</sup>, A. Thozet<sup>b</sup> & C. Bavoux<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Groupe de Recherches sur les Phénols, U.E.R. de Chimie et Biochimie. Universitk Claude Bernard, 69621, Villeurbanne, France

<sup>b</sup> Laboratoire de MinPralogie et Cristallographie. U.E.R de Physique, Université, Claude Bernard, 69621, Villeurbanne, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: R. Perrin , G. Bertholon , R. Lamartine , M. F.V Incent-Falquet , P. Michel , M. Perrin , A. Thozet & C. Bavoux (1976): Modification des Formes de Cristaux Organiques par Reaction Chimique Avec un Gaz, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 33:1-2, 171-174

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407608083879>

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.

## Note

### Modification des Formes de Cristaux Organiques par Reaction Chimique Avec un Gaz†

R. PERRIN, G. BERTHOLON, R. LAMARTINE, M.-F. VINCENT-FALQUET

*Groupe de Recherches sur les Phénols, U.E.R. de Chimie et Biochimie, Université  
Claude Bernard, 69621 Villeurbanne, France*

et

P. MICHEL, M. PERRIN, A. THOZET, C. BAVOUX

*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, U.E.R. de Physique, Université Claude  
Bernard, 69621 Villeurbanne, France*

(Received July 30, 1975)

Experimentally we show that convex and concave decreases of organic single crystals lead to the same modifications when the decreases are obtained either by a chemical or a physical way.

The chemical decrease is obtained either by the action of gaseous chlorine on the phenol single crystal without any solvent or catalyst or by the action of isobutylene on single crystals doped with sulphuric acid.

In convex decrease the crystal becomes round shaped while if the decrease is made in a cavity drilled in the solid, crystallographic faces appear.

Il est mis en évidence sur le plan expérimental que les décroissances convexe et concave de monocristaux organiques conduisent aux mêmes modifications de forme que les décroissances soient obtenues par voie physique ou par voie chimique.

Le décroissance par voie chimique est obtenue par action du chlore gazeux sur des monocristaux de phénols en l'absence de tout solvant et catalyseur ou par action de l'isobutène sur des cristaux de phénols dopés à l'acide sulfurique.

---

† Ce thème fait l'objet d'un film qui a été présenté pour la 1ère fois à la 4ème conférence internationale de l'état solide organique à Bordeaux en juillet 1975. Il peut être demandé au Groupe de Recherches sur les phénols, 43, boulevard du 11 novembre 1918—69621 Villeurbanne, France.

En décroissance convexe les cristaux prennent une forme arrondie tandis que la décroissance dans une cavité faite dans les cristaux fait apparaître les faces cristallographiques.

Il est connu<sup>1</sup> que la décroissance convexe d'un monocristal, obtenue par dissolution physique, conduit celui-ci à prendre une forme arrondie. De la même façon, la décroissance concave obtenue en envoyant une solution faiblement sous-saturée dans une cavité pratiquée dans un cristal fait apparaître des faces planes dans la cavité. L'agrandissement de celle-ci donne ainsi naissance à un "cristal négatif".

Nous montrons que lors de réactions gaz-solide organique, les modifications de forme des monocristaux sont les mêmes que lorsque les décroissances sont réalisées par voie physique.

## OBTENTION DES MONOCRISTAUX

La photographie 1 représente un monocristal de thymol (méthyl-3 isopropyl-6 phénol). De tels cristaux ont été obtenus par croissance en bain fondu en réglant la température du bain quelques dixièmes de degré au-dessous du point de fusion de la substance considérée: thymol 49,75°C et chloro-4 phénol 43,45°C. Les cristaux de thymol dopés à l'acide sulfurique sont obtenus à partir d'un bain contenant 2% de cet acide.<sup>2</sup>

## DÉCROISSANCE CONVEXE

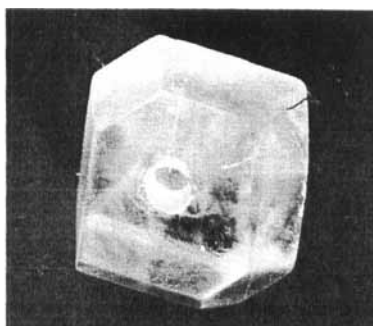
La décroissance convexe des monocristaux de thymol a été réalisée à partir de deux réactifs gazeux: l'isobutène  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  et le chlore. Dans le premier cas les cristaux de thymol dopés à l'acide sulfurique après avoir été placés sous vide dans un réacteur thermorégularisé à 0°C sont mis en présence d'isobutène à la pression de 760 mm de Hg. La photographie 3 montre un cristal traité dans ces conditions. On observe l'arrondissement de ses formes et sa rupture suivant des plans de clivage. De la même façon, les cristaux de thymol réagissent avec le chlore gazeux en l'absence de tout solvant et de tout catalyseur et prennent au bout de peu de temps une forme arrondie comme le montre la photographie 5.

## DÉCROISSANCE CONCAVE

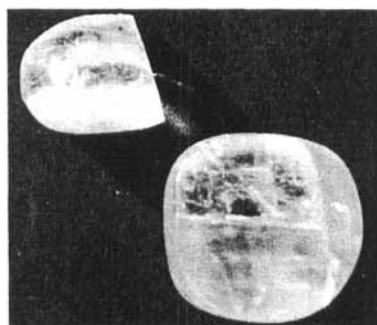
Il est possible de réaliser une cavité dans un cristal organique en utilisant une mèche en acier rapide parfaitement affûtée et tournant à moyenne vitesse. La photographie 2 montre un cristal de thymol percé dans ces conditions.



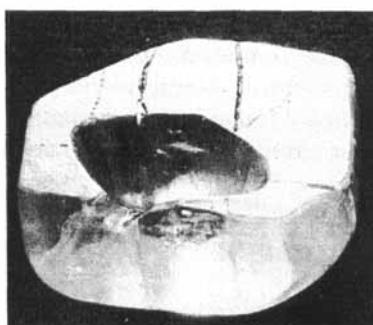
1



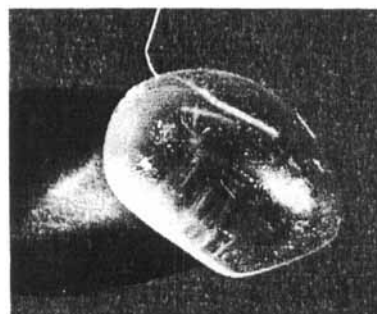
2



3



4



5



6

PHOTOGRAPHIES: 1—Cristal de thymol. 3—Cristal de thymol dopé arrondi par réaction avec l'isobutène. 5—Cristal de thymol arrondi par réaction avec le chlore. 2—Cristal de thymol percé. 4—"Cristal négatif" dans un cristal de thymol. 6—Cristal de parachlorophénol arrondi par réaction avec le chlore et dépôt tout autour de dichloro-2,4 phénol.

La décroissance concave est obtenue en envoyant un gaz par un fin capillaire à l'intérieur du cristal et en aspirant par un autre capillaire les produits formés. Comme le montre la photographie 4 qui représente le cristal utilisé, clivé au niveau de la cavité, des faces apparaissent formant ainsi un cristal négatif.

## RÉACTION CHIMIQUE GAZ-MONOCRISTAL ORGANIQUE

La photographie no. 6 représente le développement de la réaction entre le chlore gazeux et un monocristal de chloro-4 phénol. De même que précédemment, le cristal s'arrondit. On observe de plus, en opérant à la température de 0°C, que le produit de réaction formé, le dichloro-2,4 phénol, se dépose tout autour du cristal et à une certaine distance de celui-ci. Dans ces conditions l'attaque ultérieure n'est pas empêchée. Le départ du dichloro-2,4 phénol à une certaine distance du cristal paraît résulter du dégagement gazeux simultané d'acide chlorhydrique.

## CONCLUSIONS

L'attaque chimique des cristaux organiques par des gaz constitue un procédé de décroissances cristallines convexe et concave intéressant à plusieurs points de vue. Tout d'abord le fait que ce procédé donne lieu aux mêmes modifications de forme des cristaux que les procédés physiques doit conduire à une généralisation des théories de la décroissance. Ensuite, une nouvelle approche des mécanismes réactionnels doit être possible.

Sur le plan pratique, nous pouvons déjà citer deux applications de l'attaque chimique des cristaux telle que nous l'avons réalisée. La première est l'obtention de surfaces propres, la seconde, l'obtention de monocristaux de forme à peu près sphérique très utilisés par exemple pour réaliser des expériences de diffraction neutronique.

## Références

1. G. Friedel, *Leçons de Cristallographie*, Berger-Levrault, Paris (1926).
2. R. Lamartine et R. Perrin, *C. R. Acad. Sci.*, **271**, 971 (1970).