

Sobre els cristalls del compost molecular benzofenona - difenilamina

pel

Dr. RAFAEL CANDEL I VILA

Chargé de Recherches du Centre National de la Recherche Scientifique
attaché a la Faculté des Sciences de Toulouse

A l'amabilitat del Professor MIGNONAC, director de l'Institut de Química de Tolosa del Llenguadoc, i al seu ajudant M. Roger CANTAREL, actualment a la Universitat borgonyona de Dijon, dec l'ocasió d'haver estudiat els cristalls del compost equimolecular de benzofenona i difenilamina que descriu a continuació. Els treballs de GIUA i CHERCHI [1], els de SCHAUM i ROSENBERGER [2], dels quals NIGGLI i FAESY han donat un resum [3], finalment els de HOWARD LEE i WARNER [4] han fixat les condicions de formació i les característiques de les mescles isomorfes de benzofenona i difenilamina, de les quals la mescla equimolecular és un veritable compost cristallitzat de propietats ben definides. No conec cap estudi d'aquests cristalls a no ésser l'avenc publicat per mi mateix [10], encara que JAEGER [5] hagi descrit nombrosos compostos cristallitzats en els quals entra la benzofenona.

Els cristalls en qüestió, que jo he fet recristallitzar en dissolvents molt variats, són transparents, d'una bella color groga de llimona. Mesuren com a màxim 1 cm. d'aresta. Els cristalls frescos permeten mesures excel·lents, però essent la substància massa volàtil, les cares es desllustren molt aviat, encara que amb prou temps per permetre les mesures goniomètriques.

Segons la natura dels dissolvents, de la qual depèn la rapidesa de la cristallització, hom obté: adés cristalls molt llargs, àdhuc agulles; adés cristalls més rabassuts, rics en cares (figs. 1 i 2). Heus ací les formes trobades, per ordre de freqüència, que és ensems l'ordre de la grandària llur:

LEVY	m	a^1	c^1	o^1	g^1	$e^{\frac{1}{2}}$	d^1	$b^{\frac{1}{3}}$	g^1	b^1	$d^{\frac{1}{3}}$	g^1	g^3
MILLER	(110)	($\bar{1}01$)	(011)	(101)	(010)	(021)	(121)			($\bar{1}21$)	(120)		

Per tal d'evitar l'embussament de les figures, hom representa (121) per x i $(\bar{1}21)$ per y .

La figura 3 dóna la representació, en projecció estereogràfica, del conjunt de les formes observades. Les rodones més grosses corresponen a les cares més desenvolupades.

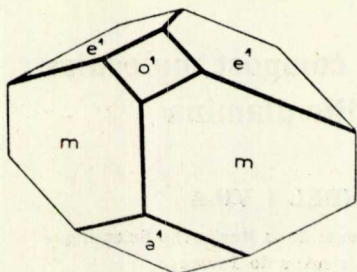


FIG. 1

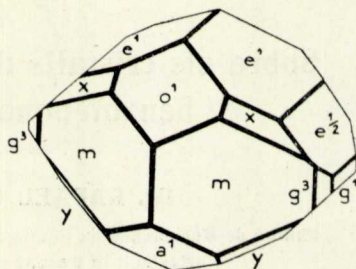


FIG. 2

Les cares més brillants, utilitzades per al càlcul de les constants cristal·logràfiques, són: m , e^1 , o^1 i a^1 . Hom ha obtingut:

$$a : b : c = 0'5785 : 1 : 0'5495$$

$$\beta = 91^\circ 15'$$

La taula d'angles que segueix dóna les valors calculades per a les coordenades esfèriques, de les quals no s'aparten gaire els angles mesurats en cristalls frescos.

Núm.	Notació		Coordenades esfèriques	
	Lévy	Miller	φ	ρ
1	g^1	(010)	0° 00'	90° 00'
2	g^3	(120)	40 51	90° 00'
3	m	(110)	59 57 $\frac{1}{2}$	90° 00'
4	$e^{\frac{1}{2}}$	(021)	1 08	47 43
5	e^1	(011)	2 16	28 50
6	o^1	(101)	90 00	44 17
7	a^1	($\bar{1}$ 01)	270 00	42 58
8	$d^1 b^{\frac{1}{3}} g^1$	(121)	41 35	56 46 $\frac{1}{2}$
9	$b^1 d^{\frac{1}{3}} g^1$	($\bar{1}$ 21)	319 46	55 15 $\frac{1}{2}$

Com veiem, xifres molt semblants expressen els paràmetres corresponents als eixos a i c ; l'angle β és molt proper de 90° . Encara que monoclínic, aquests cristalls pertanyen al grup dels *tetragonoides* de FEDOROV. La projecció estereogràfica de la figura 4 és eloqüent per ella mateixa. Mitjançant un canvi de pla de projecció,

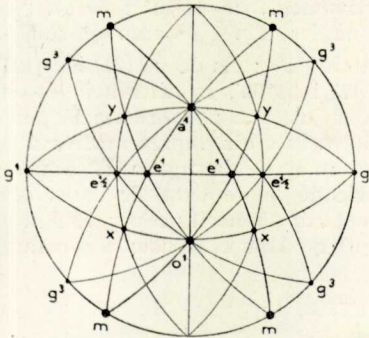


FIG. 3

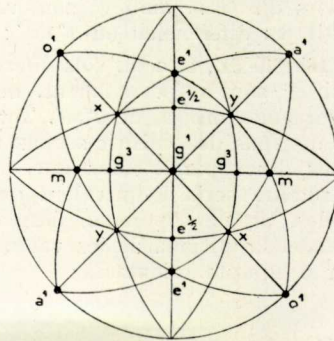


FIG. 4

hom ha representat el cristall amb la cara g^1 en posició polar, orientació que ja MALLARD [6] havia recomanat per a representar el conjunt de les formes de la singonia monoclínic; també fou emprat per BOLDYREV al seu determinador cristal·logràfic [7]. Heus ací la taula de coordenades esfèriques calculades per a aquesta orientació:

Núm.	Notació		Coordenades esfèriques	
	Lévy	Miller	φ	ρ
1	g^1	(010)	—	$0^\circ 00'$
2	g^3	(120)	$0^\circ 00'$	40 51
3	m	(110)	$0^\circ 00'$	$59\ 47\ \frac{1}{2}$
4	$e^{\frac{1}{2}}$	(021)	88 45	42 18
5	e^1	(011)	88 45	61 11
6	o^1	(101)	45 43	90 00
7	a^1	($\bar{1}$ 01)	132 58	90 00
8	$d^1\ b\ \frac{1}{3}g^1$	(121)	45 43	51 47
9	$b\ d\ \frac{1}{3}g^1$	($\bar{1}$ 21)	132 58	51 09

La simetria, al grau de precisió del dibuix, és completament quadràtica i l'eix binari del cristall fa el paper d'eix quaternari. En efecte, la zona $m g^1$ [001] forma un angle de $88^\circ 45'$ amb la zona $e^1 g^1$ [100] del cristall, angle molt difícil de distingir sobre el dibuix d'un angle de 90° . Les cares o^1 i a^1 estan, respectivament, a $45^\circ 43'$ i $47^\circ 02'$ de h^1 (en aquest cas, origen dels angles φ). Les distàncies angulars d' e^1 i m amb g^1 són, respectivament, de $61^\circ 11'$ i $59^\circ 57\frac{1}{2}'$, és a dir, es diferencien en $1^\circ 13\frac{1}{2}'$; els angles d' e^1 i g^3 amb g^1 són de $42^\circ 18'$ i $40^\circ 51'$, és a dir sols difereixen en $1^\circ 27'$; els de x (121) i y ($\bar{1}21$) amb g^1 són, respectivament, de $51^\circ 47'$ i $51^\circ 09'$, la diferència essent encara més minsa, de $0^\circ 38'$. Tot plegat justifica una orientació general de tipus dodecaèdric segons FEDOROV, és a dir, representativa d'un tipus d'hexaparal·loedres que realitza molt bé la figura 1. Aquesta estructura seria l'equivalent quadràtic de la de cubs de cares centrades. Si, un cop fet el desplaçament dit monoclínic per FEDOROV, prenem la mitjana de les valors angulars, hom obté com a constants per a aquesta orientació:

$$a : c = 1 : 1'7723.$$

Mes, tenint en compte el desenvolupament de les cares g^1 en molts cristalls i llur forta densitat reticular, si hom fa rodar la figura 4 uns $47^\circ 02'$ en sentit de les broques d'un rellotge, la zona a^1 i g^1 es plaçarà seguint el diàmetre horitzontal de la projecció, mentre la zona o^1 i g^1 serà si fa no fa vertical. La taula d'angles donada darrerament serà vàlida ara si augmentem de $47^\circ 02'$ les valors corresponents als angles φ . S'obtindrà aleshores un tipus octaèdric perfecte, l'estructura del qual, en heptaparal·loedres fóra equivalent a la de cubs centrats. Les constants, un cop realitzat el desplaçament monoclínic, són:

$$a : c = 1 : 1'2557$$

El símbol del complex [8, 9] es pot classificar entre els dels cristalls tetragonaloides de FEDOROV, segona modalitat. Aquest símbol de complex tindria l'expressió:

$$4 o; +4^\circ 45'$$

$$51^\circ 28'$$

$$0^\circ 43'$$

BIBLIOGRAFIA

1. M. GIUA et F. CHERCHI: *Gazetta chimica italiana*, **49**, 1919, 264-80.
2. K. SCHAUM et K. ROSENBERGER: *Zeitschr. f. anorg. und allg. Chemie*, **136**, 1924, 329-36.
3. P. NIGGLI et K. FAESY: *Zeitschr. f. Krist.*, **64**, 1926, 318-55.
4. H. HOWARD LEE et J. C. WARNER: *Journ. Americ. chem. Soc.*, **55**, 1933, 209-14.

5. F. M. JAEGER : *Zeitschr. f. Krist.*, **56**, 1921, 46-61.
6. E. MALLARD : *Traité de Cristallographie*, 1879, p. 181, pl. V et IX.
7. A. K. BOLDYREFF : *Mém. Soc. russe de Min.*, **53**, 1925, 251 et suiv.
8. R. CANDEL-VILA : *Thèse du Doctorat en Pharmacie, Université de Toulouse*, 1941, p. 68.
9. D. N. ARTEMEIEFF : *Cristallografia* (en rus), t. **4**, 1923, p. 108.
10. R. CANDEL-VILA : *Bull. Soc. franç. de Mineralogie*, **70**, 1947, 206-14.

Laboratori de Mineralogia de la Facultat de Ciències de Tolosa del Llenguadoc (França).
