

LETTRES A LA RÉDACTION

**REMARQUES
SUR UNE TRANSFORMATION POLYMORPHIQUE
DES CRISTAUX DE CAMPHRE**

Par Jean JAFFRAY,
Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.

Les cristaux de camphre droit, $C_{10}H_{16}O$, présentent à la pression ordinaire deux transformations polymorphiques, l'une vers -30° , l'autre vers $+90^\circ$. La première a fait l'objet d'un nombre élevé de travaux ; elle fait passer le camphre, au chauffage, d'une structure rhomboédrique III à une autre structure rhomboédrique II ; la température où elle se produit a été trouvée comprise entre -32° et -40° par températures décroissantes et entre -23° et -32° par températures croissantes suivant la méthode utilisée (m. thermique, constante diélectrique, observations optiques). La chaleur latente de cette transformation a été évaluée à 1 915 calories par mole, supérieure à la chaleur de fusion (1 500 environ) ; la variation de volume est $58,5 \text{ cm}^3$ par kilogramme [1].

La deuxième transformation polymorphique a été moins étudiée. Wallerant la trouve à 97° au refroidissement et Bridgman à 87° , la variété I de haute température étant cubique [1]. Nous pouvons apporter quelques compléments à la connaissance de cette transformation. L'analyse thermique différentielle l'a indiquée à $90 \pm 2^\circ \text{ C}$ aux températures croissantes, pour différents échantillons dont la température de fusion était comprise entre 175 et 178° . Au refroidissement, la moyenne des températures trouvées est 88° C . De plus, la forme des courbes différentielles indique que la chaleur de transformation est au moins 50 fois plus faible que la chaleur de fusion.

La dilatométrie a été réalisée sur des fragments agglomérés par compression, noyés dans le mercure et contenus dans un dilatomètre à tige. La température de transformation a été trouvée égale à $91,5 \pm 1^\circ \text{ C}$ au chauffage ; la transformation est brusque et non progressive ; elle s'accompagne d'une augmentation de volume de $0,760 \text{ cm}^3$ par kilogramme ou $0,116 \text{ cm}^3$ par mole. Ces valeurs sont franchement inférieures à celles données par Bridgman ($1,87$ et $0,284 \text{ cm}^3$) ; les expériences sont d'ailleurs malaisément reproductibles et les résultats précédents ne doivent être considérés comme exacts qu'à $\pm 5 \%$ près.

La formule de Clapeyron jointe à la valeur de la pente de la courbe de transformation déterminée par Bridgman permet de connaître approximativement la chaleur de transformation : on trouve 18 calories par mole c'est-à-dire 70 fois moins que la chaleur de fusion. Une autre conséquence est la suivante : si on applique au point triple où la variété I, la variété II et la vapeur sont en équilibre la formule classique de Kirchhoff et

l'équation de Clapeyron, on peut calculer la variation de pente de la courbe de tension de vapeur du cristal quand on franchit le point triple ; on trouve $0,002 \text{ mm}$ de mercure par degré. Il est donc impossible pratiquement de mettre en évidence la transformation polymorphique $\text{II} \rightarrow \text{I}$ par des mesures de tension de vapeur. C'est aussi la justification de l'emploi d'une formule empirique unique pour représenter la tension de vapeur du camphre entre 0 et 180° , sans tenir compte de l'existence de la transformation de 92° [2].

On considère généralement que le camphre est un composé globulaire. De tels composés sont caractérisés par l'ensemble des propriétés suivantes : le volume occupé dans l'espace par une molécule a , pour des raisons diverses, une forme sphérique ; les cristaux présentent une transformation polymorphique qui les amène à l'état cubique avant la fusion et la chaleur de transformation est notablement plus grande que la chaleur de fusion [3]. Or, dans le cas du camphre, le réseau ne semble cubique qu'au-dessus de 92° où la chaleur de transformation n'est qu'une petite fraction de la chaleur de fusion. La transformation de -30° met bien en jeu une chaleur latente plus grande que la chaleur de fusion mais elle consiste dans le passage d'une structure rhomboédrique à une autre structure rhomboédrique. Si on veut continuer à classer le camphre parmi les composés globulaires, il semble donc qu'il faille élargir la définition de ces derniers.

Lettre reçue le 16 février 1957.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] WALLERANT, *C. R. Acad. Sc.*, 1914, **158**, 597. BRIDGMAN, *Proc. Am. Ac. Arts Sci.*, 1916, **52**, 91. MORGAN, YAGER et WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 2171. YOSHIMOTO, *Adv. Phys. Chem.*, 1928, **2**, 3. FRANDSEN, *Bur. Stands J. Res.*, 1931, **7**, 481.
- [2] EGERTON et EDMONSON, *Int. Crit. Tab.*, vol. **3**, 208.
- [3] TIMMERMANS, Les constantes physiques des composés organiques cristallisés, Masson, *passim*.