50376
1956
24

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

50376
1956
24

DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES

DE SCIENCES PHYSIQUES

Présenté par Günther SCHILLING

le 12 Juillet 1956.

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

JURY : Mlle DELWAULLE Président

M. GERMAIN

M. BROCHART

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

1er sujet :

Mise en évidence par l'effet RAMAN de la formation des trihalogènures mixtes de phosphore PBr_2I et $PBrI_2$ dans la réaction équilibrée de PBr_3 sur PI_3.

2ème sujet :

Etude par la spectroscopie infra-rouge de la liaison par pont hydrogène.

MISE EN EVIDENCE PAR L'EFFET RAMAN DE LA FORMATION DES TRIHALOGENURES MIXTES DE PHOSPHORE PBr_2I et $PBrI_2$ DANS LA REACTION EQUILIBREE DE PBr_3 SUR PI_3.

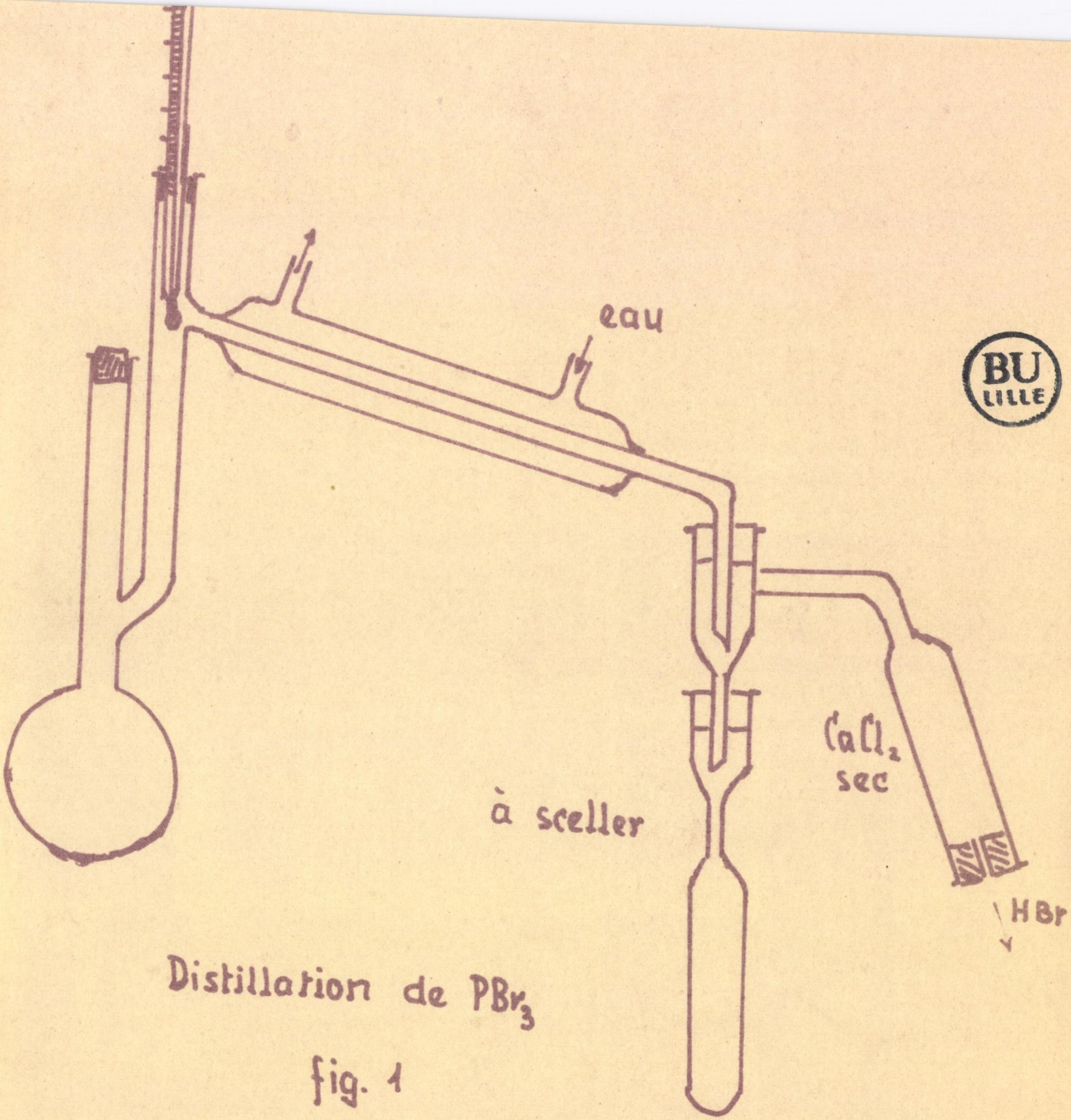
-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

Des réactions équilibrées ont été mises en évidence pour les systèmes PCl_3, PBr_3 (1) (2) (3) (4) (5) et $PFCl_2$, $PFBr_2$ (4) et (5). Il était intéressant d'étendre l'étude au système PBr_3, PI_3.

La spectroscopie RAMAN est une méthode particulièrement désignée pour une telle étude. Les molécules mises en jeu ou susceptibles de se former sont tétraèdriques. Leur symétrie est du type C_{3V} pour PX_3 et C_{1h} pour $PX_2\mathcal{Y}$. La théorie permet de prévoir pour chaque spectre le nombre de fréquences RAMAN à attendre et l'état de dépolarisation de chacune d'elle. Le spectre RAMAN des molécules PX_3 doit comporter quatre fréquences RAMAN

1º) deux fréquences de valence : ν_1 correspond à la vibration la plus symétrique, elle doit être très polarisée, ν_{23} fréquence dégénérée doit être dépolarisée. Ces deux raies sont larges et situées très près l'une de l'autre, les mesures de facteur de dépolarisation sont malaisées, on peut simplement vérifier que ν_1 est beaucoup plus polarisée que ν_{23} ;

2º) deux fréquences de déformation, δ_{12} fréquence dégénérée est dépolarisée, δ_3 fréquence symétrique est polarisée. Ces deux raies sont fines. Le spectre de PBr_3 était bien connu. Il a fallu déterminer le spectre de PI_3. Pour les molécules $PX_2\mathcal{Y}$ les dégénerescences n'existent plus. Le spectre comportera donc six fréquences RAMAN. L'étude du spectre RAMAN de $PFBr_2$ (6) a montré que les fréquences de déformation de $PX_2\mathcal{Y}$: δ_1 polarisée, δ_2 dépolarisée, δ_3 polarisée, sont différentes de celles de PX_3 et $P\mathcal{Y}_3$. Les fréquences de valence sont au contraire très voisines de celles de PX_3 et $P\mathcal{Y}_3$. Deux fréquences ν_1 polarisée et ν_2 dépolarisée se trouvent dans la région des fréquences de valence de PX_3, la troisième ν_3 polarisée se trouve dans la région des fréquences de valence de $P\mathcal{Y}_3$. L'évolution complète des fréquences de déformation pour la série des spectres de PCl_3, PCl_2Br, $PClBr_2$, PBr_3 est donnée dans le tableau 1. On disposait donc d'un critère certain pour l'étude envisagée.



Distillation de PBr_3

fig. 1

BU LILLE

Les spectres RAMAN des mélanges de $P\,Br_3$ et $P\,I_3$ présentent bien à côté des fréquences des halogénures initiaux, des fréquences nouvelles. Il y a donc eu échange d'halogènes. Cet échange se fait par suite d'équilibre puisqu'il reste des molécules initiales. Il est impossible d'isoler les corps nouveaux. Nous nous sommes proposé pour établir avec certitude l'existence de $P\,Br_2\,I$ et de $P\,Br\,I_2$ d'obtenir les spectres complets de ces molécules mixtes. La correspondance des caractéristiques de ces spectres avec celles que peut faire prévoir la connaissance du type de symétrie de la molécule sera un critère absolument sûr pour l'identification de cette molécule. La connaissance de ces spectres présente un autre intérêt : elle peut permettre la caractérisation complète de la molécule envisagée (angles des valences, distances des atomes). Enfin la connaissance des spectres des quatre corps $P\,Br_3$, $P\,Br_2\,I$, $P\,Br\,I_2$, $P\,I_3$ permettra de repérer leur présence dans les liquides en équilibre et peut être de les doser.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits mis en jeu

A) Le $P\,Br_3$ utilisé était le produit de commerce purifié (PROLABO). Pour enlever les produits d'hydrolyse, l'acide bromhydrique et l'acide phosphoreux, il était redistillé avec un appareil à distillation fractionnée et recueilli dans des ampoules à sceller. fig (1) Tête et queue de distillation étaient écartées. La fraction passant à 176° C était seule reçue dans ces ampoules. Ces dernières étaient pesées vides et remplies pour connaître la quantité de $P\,Br_3$ qu'elles contenaient. On évite ainsi de manipuler trop longtemps le $P\,Br_3$ à l'air lors de la préparation des mélanges.

B) Quant au $P\,I_3$ on ne pouvait pas l'avoir en FRANCE. Un produit suisse contenait tant d'iode libre qu'il était plus difficile d'enlever cet iode que de faire directement $P\,I_3$. Trois modes de préparation étaient signalés dans le Traité de chimie minérale de PASCAL :

a) Action du phosphore blanc sur l'iode en présence de sulfure de carbone. (9)

b) Action de phosphore rouge sur l'iode (10)

c) Action de $H\,I$ gazeux sur $P\,Cl_3$ (11)

La première méthode était la plus délicate à réaliser à cause de la manipulation de quantités assez considérables de phosphore blanc mais elle devait conduire à un produit plus pur que les deux autres méthodes. La seconde donne un

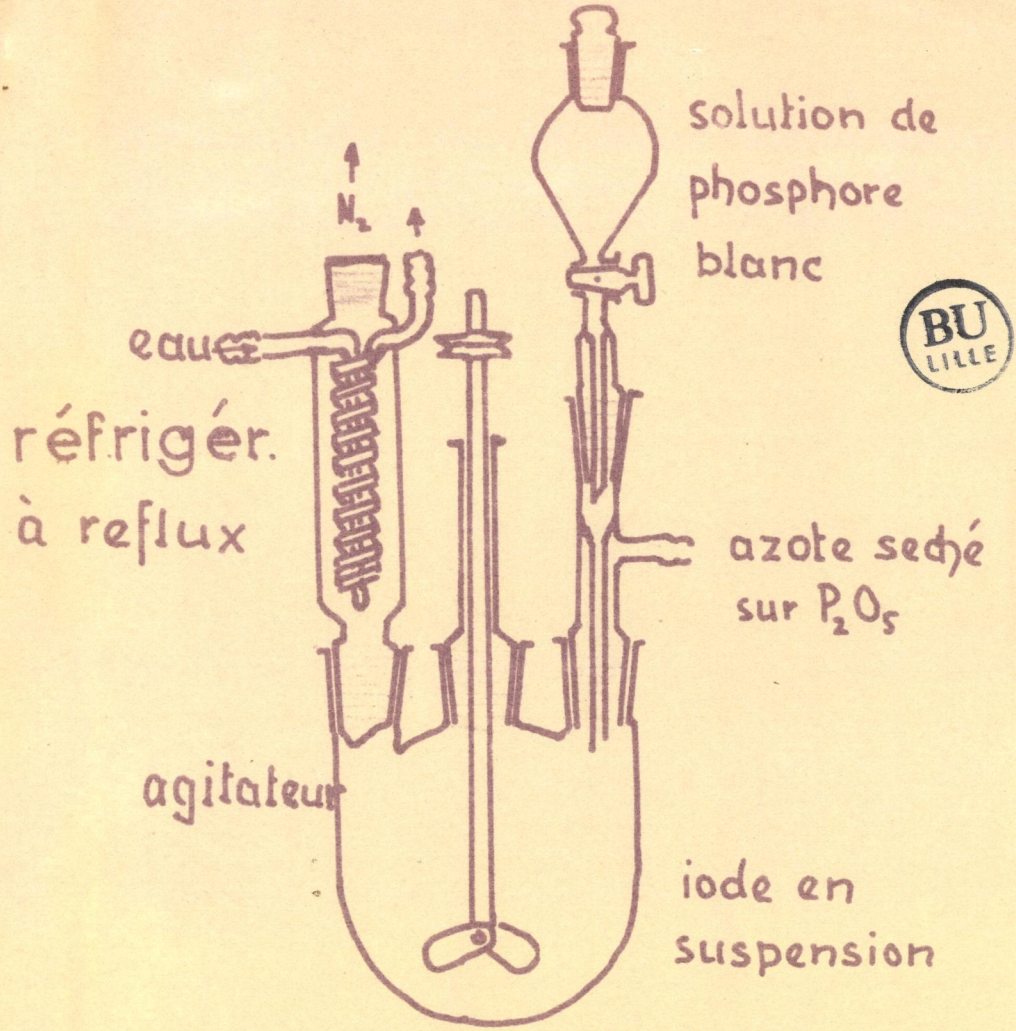


fig. 2

BU
LILLE

produit probablement souillé de $P_2 I_4$ et même de phosphore rouge. Dans la troisième il est certainement difficile de se débarasser des dernières traces de $P Cl_3$ et H I. La première préparation a donc été utilisée en opérant de la manière suivante :

Une suspension de 190 gr d'iode (1,5 atomes grammes) dans environ 250 cm3 de sulfure de carbone était placée dans un ballon de 500 cm3 à trois tubulures pourvu d'un agitateur mécanique étanche, d'un réfrigérant à reflux, d'une circulation de gaz sec et d'une ampoule à brome contenant la solution de 15,5 gr (0,5 atome gramme) de phosphore blanc dans environ 30 cm3 de $C S_2$ (fig 2). Au fur et à mesure que l'on ajoute la solution de phosphore, l'iode se dissout et le contenu du ballon s'échauffe (refroidir si nécessaire).

On obtient une solution rouge foncé. La solution de phosphore dans le sulfure de carbone est relativement facile à manipuler si elle est un peu refroidie. Quand l'ampoule à brome est vide, on rince tout de suite trois à quatre fois avec du sulfure de carbone pour éviter que les restes de solution ne s'évaporent et que le phosphore ne prenne feu. On traite le liquide obtenu par du charbon activé, séché sur anhydride phosphorique pour enlever l'iode libre et on filtre sur verre fritté. On évapore le sulfure de carbone au bain-marie à une température inférieure à 65º C. On redissout dans du benzène bien anhydre à l'ébullition sous réfrigérant à reflux ; on traite une deuxième fois par du charbon activé et on filtre la solution chaude. Par refroidissement on obtient de beaux prismes rouges. On filtre sur verre fritté et on sèche dans un courant d'azote sec. Le produit obtenu est très pur ; son point de fusion est 61º C.

En prenant comme proportions relatives 127 gr d'iode (1 atome gramme) et 15,5 gr de phosphore (0,5 atome gramme), on obtient, sans changer la méthode, du $P_2 I_4$ bien pur en beaux cristaux orange ; son point de fusion est 112º C. Comme le $P_2 I_4$ est moins soluble dans le sulfure de carbone que le $P I_3$, la recristallisation s'effectue dans le sulfure de carbone au lieu d'utiliser le benzène. Le sulfure de carbone utilisé a été desséché sur anhydride phosphorique, traité par le mercure pour enlever le soufre et distillé avant l'emploi. Le $P I_3$ est très soluble dans le sulfure de carbone, bien soluble dans le bromoforme, soluble dans le benzène et le chloroforme et à peine soluble dans le tétrachlorure de silicium. Le $P_2 I_4$ est soluble dans le sulfure de carbone et peu soluble dans le benzène, le trichlorure de phosphore, le tribromure de phosphore, le bromoforme,

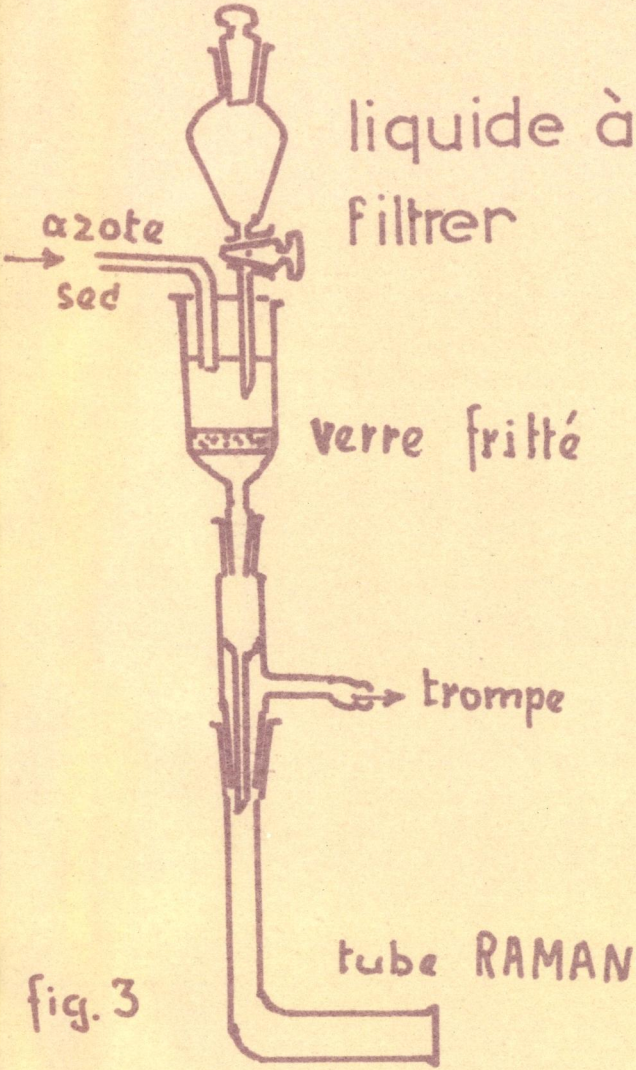


fig. 3

le chloroforme et chlorure de phosphoryle. Les deux produits se conservent assez bien dans un dessiccateur sur anhydride phosphorique.

Préparation des mélanges : Il fallait opérer rapidement pour éviter le plus possible l'hydrolyse. On avait mis en ampoules des quantités connues de $P\ Br_3$. Les quantités de $P\ I_3$ à mettre en jeu calculées à l'avance pour chacune des ampoules étaient introduites dans des tubes RAMAN les premières et pesées. On ajoutait alors la quantité connue de $P\ Br_3$ de l'ampoule. On scellait aussitôt et repesait pour avoir la teneur exacte en $P\ Br_3$. Le tube contenait un peu de fil de cuivre pour absorber les traces d'iode formées pendant la manipulation. Le tube scellé était passé à l'étude pendant 24 heures à 100-120° C.

Au début, les liquides ont été traités par le charbon activé et filtrés dans les tubes RAMAN sur verre fritté sous azote sec (fig. 3). Malgré les précautions prises, les liquides obtenus présentaient toujours un louche très faible mais suffisant pour empêcher l'obtention de beaux spectres RAMAN. On a donc soudé le tube RAMAN au tube qui devait contenir le mélange (fig 4) page 7. Après passage à l'étuve, les produits d'hydrolyse se déposent la plupart du temps sur les parois du tube scellé. Il suffit de transvaser ensuite le liquide dans le tube RAMAN. Pour les mélanges dont le rapport $P\ I_3$ / $P\ Br_3$ dépassaient en molécules grammes 3/10, une solution de $P\ I_3$ et de $P\ Br_3$ dans le sulfure de carbone était traitée de la même façon que les mélanges précédents. La température de l'étuve était réglée à 80° C à cause de la pression de vapeur du sulfure de carbone.

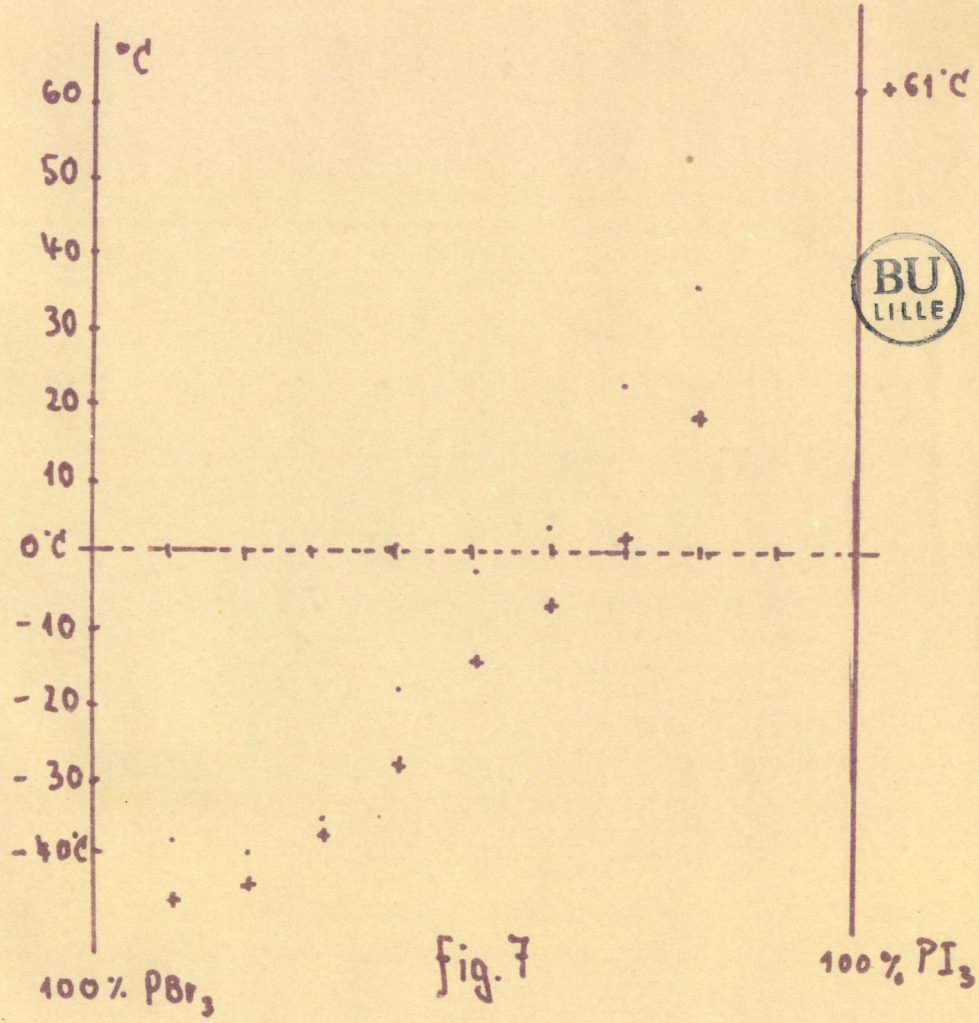


Fig. 7

BU LILLE

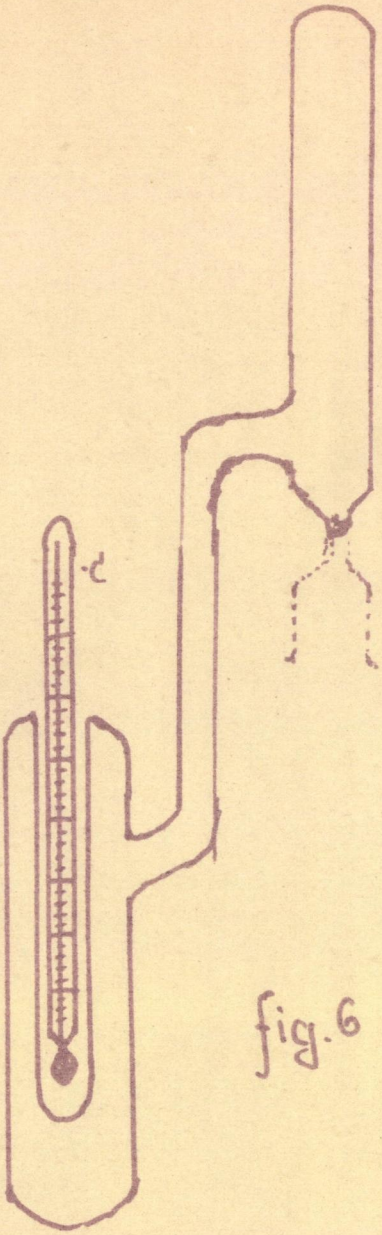


fig. 6

Diagramme de fusibilité du système PI_3, PBr_3 .

A cause des difficultés de manipulation des produits hydrolysables PBr_3 et PI_3 nous avons eu recours au dispositif suivant. Les différents mélanges ont été préparés d'une manière analogue à celle utilisée pour la préparation des tubes RAMAN. Le tube RAMAN soudé sur le tube à sceller était remplacé par un tube qui permettait la mesure des températures (fig 6). Un bain d'acétone-neige carbonique a été utilisé pour réaliser les températures basses.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Composition PI_3 / PBr_3 en molécules	tº de fusion commençante	tº de solidification commençante
1 / 9	- 45º	- 37º
2 / 8	- 43º	- 39º
3 / 7	- 36º	- 34º
4 / 6	- 27º	- 17º
5 / 5	- 13º	- 2º
6 / 4	- 7º	+ 3º
7 / 3	+ 2º	+ 22º
8 / 2	+	+ 35º
PBr_3 pur	- 40º	
PI_3 pur	+ 61º	

Ces mesures présentent une certaine imprécision mais la courbe obtenue montre avec netteté qu'on a affaire à un diagramme en fuseau (fig 7).
PI_3 et PBr_3 syncristallisent donc et ne donnent pas de composés définis isolables.

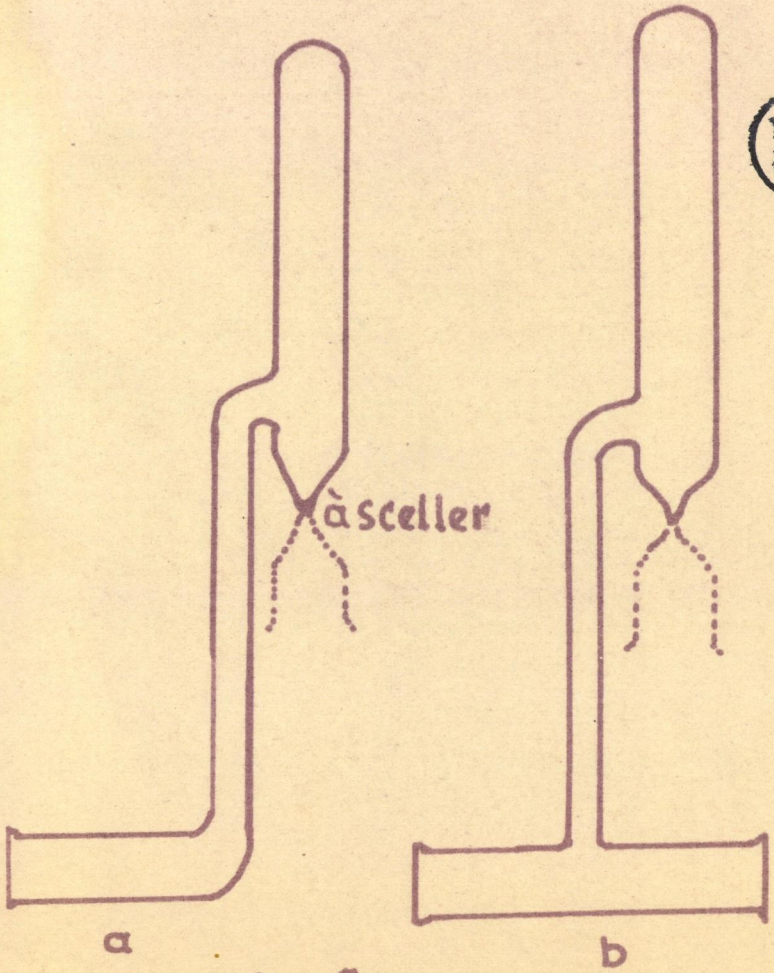


fig. 5

BU LILLE

Obtention des spectres.

Sources lumineuses

Trois sources lumineuses différentes ont été utilisées : des lampes à vapeur de mercure, une lampe à vapeur de sodium et une lampe à hélium.

a) Lampes à vapeurs de mercure. On a d'abord utilisé un brûleur GALIOIS puis une lampe HILGER. Le brûleur GALIOIS se trouvait dans une boîte à lumière munie d'un condenseur. Le tube RAMAN se trouvait ainsi éclairé par l'image de l'arc au mercure. Dans la lampe HILGER le tube RAMAN est entouré par quatre lampes à mercure. Le tout est placé dans un réflecteur tapissé de magnésie. Une cuve comportant à la fois un filtre à solution de nitrite et un réfrigérant est située entre les lampes et le tube RAMAN. Cette deuxième source permet une réduction des temps de pose d'environ un pour cinquante. Les excitatrices utilisées ont été la 5460 Å et les 5769 et 5790 Å. L'utilisation des raies oranges est délicate : l'existence de deux excitatrices est génante et l'arc au mercure donne un certain nombre de raies faibles et du fond continu dans la région spectrale utilisée.

b) Lampe à vapeurs de sodium. On a utilisé la lampe SO 45 de PHILIPS. Cette lampe était placée dans la boîte à lumière du brûleur GALIOIS. L'intensité des raies jaunes 5890 Å et 5895,9 Å est comparable à celle des raies oranges données par le brûleur GALIOIS. Là encore, l'existence des deux raies est une grosse gène pour l'interprêtation des spectres.

c) Lampe à hélium : Cette lampe a été mise au point dans ce laboratoire par Monsieur DELHAYE. C'est une lampe de grande puissance (500 W à 1 Kw) à haute tension (tension à vide 7 000 V, tension en marche 2 000-3 000 V). Une hélice en pyrex (longueur 2,5 m) entoure le tube RAMAN et se trouve elle même dans un réflecteur tapissé de magnésie. Une cuve contenant à la fois un filtre à nitrite et une circulation d'eau froide se trouve entre le tube RAMAN et le tube à hélium. L'excitatrice utilisée était la 5875,6 Å. Son intensité est environ 5 fois plus faible que celle des raies oranges de la source HILGER.

Tubes RAMAN

La forme des tubes dépend de la source lumineuse utilisée. Pour le brûleur GALIOIS et la lampe à vapeur de sodium on a utilisé des tubes coudés d'abord avec une seule face plane (fig 5 a) puis avec deux faces planes (fig 5 b).

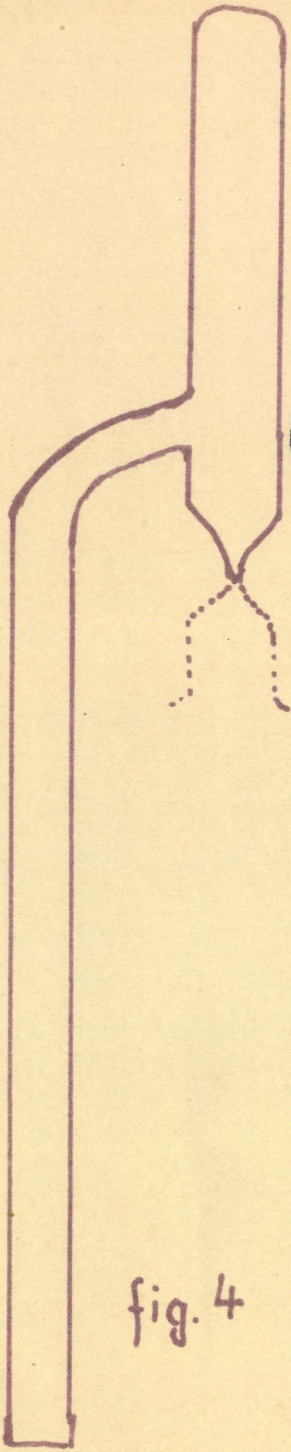


fig. 4

BU LILLE

La deuxième disposition permettrait de déterminer dans quelle région spectrale les liquidés étudiés étaient absorbant. Pour la lampe HILGER et la lampe à hélium on a utilisé des tubes verticaux (fig 4).

Spectrographe

C'est un spectrographe HUET à trois prismes ouvert à F : 6. La fente d'entrée était réglée à 7/100 mm ou à 3,5/100 mm.

Plaques utilisées

On a utilisé des plaques SCIENTIA 71 A 64 ou 70 A 74 de GEVAERT. Ces plaques sont rapides, mais leur grain est assez gros. Pour séparer des raies très voisines et pour faire des mesures de facteur de dépolarisation on a utilisé des plaques "Micro Panchro" LUMIERE. La durée du temps de pose est alors multipliée par dix.

Montage utilisé pour la détermination du facteur de dépolarisation :

Dans le montage réalisé, inspiré d'une méthode décrite par CRAWFORD et HORWITZ (J. Chem. phys. 15 - 1947 - 268) la substance est éclairée en lumière polarisée. Deux poses aussi égales que possible sont faites sur la même plaque photographique. Dans l'une, le plan de polarisation de la lumière incidente est parallèle à l'axe du tube RAMAN, tandis que, dans la seconde, la lumière incidente est polarisée perpendiculairement à cet axe. Pratiquement le tube est simplement entouré d'un film"Polaroïd" convenablement orienté et la source HILGER est alimentée par un stabilisateur de tension. Il est difficile d'obtenir des luminations rigoureusement égales pour les deux poses, mais la précision obtenue, de l'ordre de 10 à 20 % est suffisante dans la plupart des cas.

Mesure des intensités des raies

Etalonnage de l'émulsion photographique - Des échelles de noircissement sont faites sur la plaque en éclairant la fente du spectrographe au moyen d'une lampe à incandescence, à travers d'un coin absorbant à échelons de densité connue.

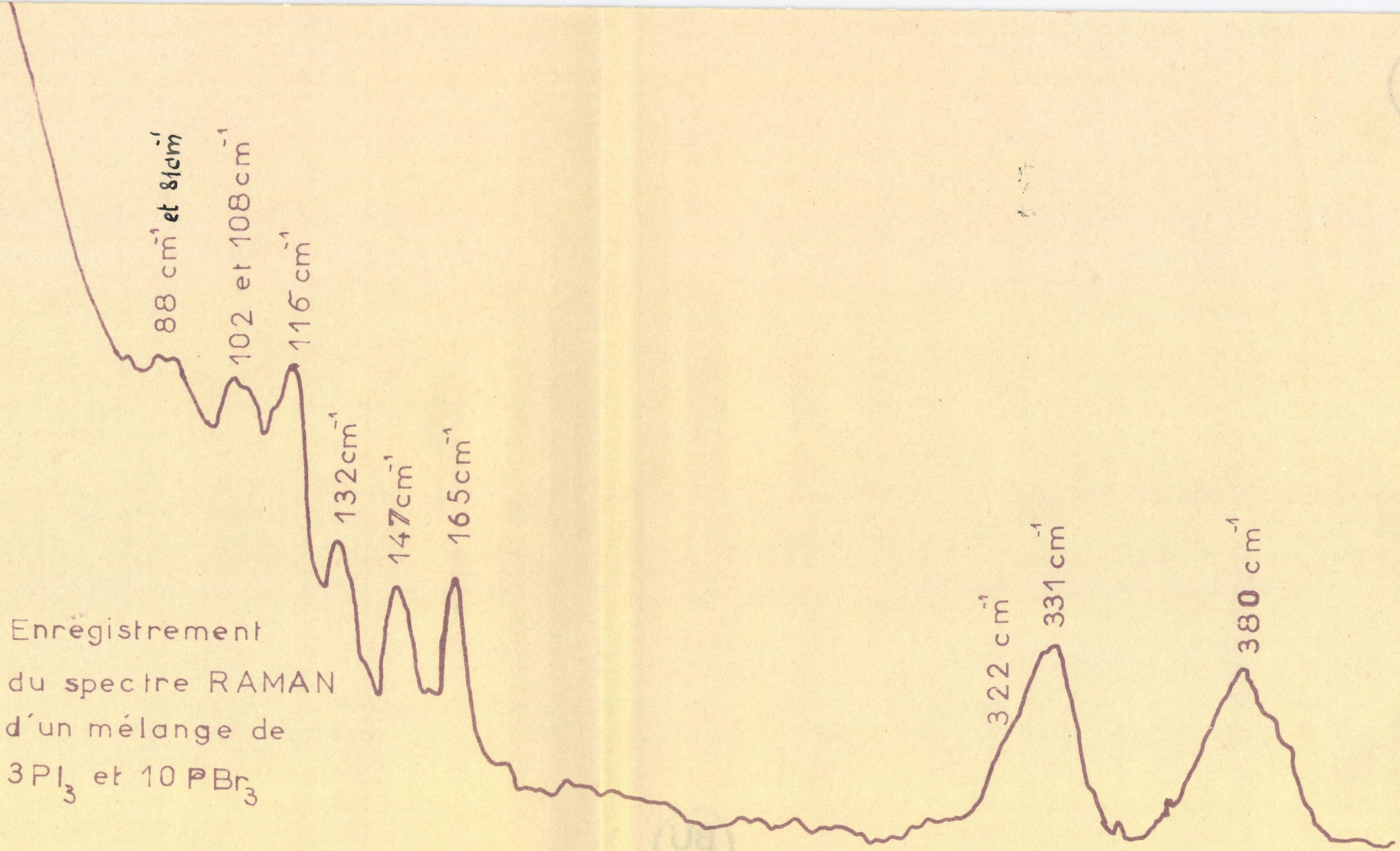
Enregistrement microphotomètrique - Les clichés RAMAN et leurs échelles de noircissement sont enregistrés au moyen d'un microphotomètre comportant une cellule à couche d'arrêt connectée directement à un potentiomètre enregistreur à équilibrage automatique PHILIPS.

Mesure des fréquences des raies RAMAN

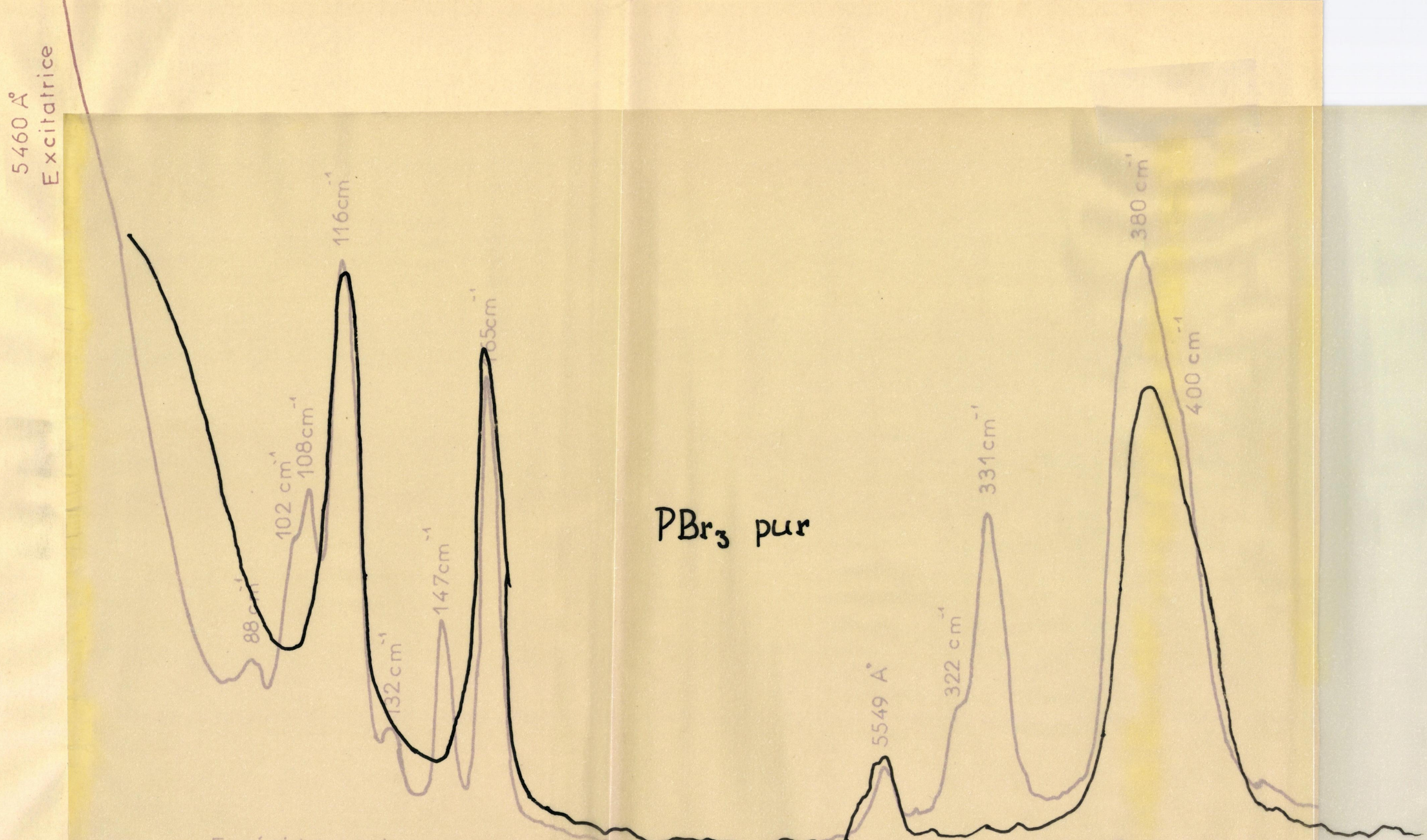
La distance des raies à une raie connue du mercure est mesurée sur les clichés grâce à une machine à diviser. Un cahier d'étalonnage du spectrographe, calculé par interpolation à partir des raies de l'arc au fer, permet d'en déduire rapidement les nombres d'ondes.

BI

5875,6 (Hélium)



Enregistrement du spectre RAMAN d'un mélange de $3PI_3$ et $10PBr_3$



Enrégistrement
du spectre RAMAN
d'un mélange de PI_3 et 7,3 PBr_3

comparaison de l'intensité relative de la raie 380 cm⁻¹ par rapport à la raie 165 cm⁻¹ dans le PBr_3 pur et dans un mélange 1 PI_3 et 7,3 PBr_3

RESULTATS OBTENUS

1) Spectre de PI_3 : On l'a obtenu à partir d'une solution à 20 % de PI_3 dans CS_2. Les fréquences de déformation sont δ_{12} 81 cm^{-1} et δ_3 115 cm^{-1}. Elle sont fines. Les fréquences de valence sont plus larges et plus faibles. Elles se pointent l'une vers 307 cm^{-1}, l'autre vers 327 cm^{-1}. Le temps de pose pour obtenir le spectre est d'au moins quarante heures. Nous n'avons pas jusqu'ici fait les mesures des facteurs de dépolarisation.

2) Spectres de PBr_2I et de $PBrI_2$.

L'examen de l'évolution des spectres pour la série des composés PBr_3, PBr_2Cl, $PBrCl_2$, PCl_3 nous a montré que les raies δ_3 de ces quatre molécules étaient fines, intenses et qu'elles permettaient facilement le repérage des quatre corps. Ici la raie δ_3 de PI_3 (115 cm^{-1}) pratiquement confondue avec la δ_{12} de PBr_3 (116 cm^{-1}) mais les fréquences δ_3 de PBr_2I et $PBrI_2$ doivent être faciles à identifier entre les fréquences 116 cm^{-1} et 165 cm^{-1} de PBr_3. On trouve effectivement dans cet intervalle deux raies à 147 cm^{-1} qui caractérisera PBr_2I et à 132 cm^{-1} qui caractérisera $PBrI_2$ (Voir les enregistrements des spectres RAMAN du mélange 1 PI_3 et 7,3 PBr_3 et du mélange 3 PI_3 et 10 PBr_3).

Spectre RAMAN de PBr_2I.

Pour les mélanges à faible teneur initiale de PI_3 (une molécule PI_3 sur 10 molécules de PBr_3) l'absence complète de la raie 81 cm^{-1} prouve qu'il ne reste pratiquement pas de PI_3. La raie 132 cm^{-1} est très faible ; il y a donc très peu de $PBrI_2$. Les raies nouvelles d'une certaine intensité appartiennent donc à PBr_2I. On peut ainsi identifier avec certitude les trois fréquences de déformation : δ_2 102 cm^{-1} dépolarisée δ_1 108 cm^{-1} polarisée (i/I = 0,6) δ_3 147 cm^{-1} polarisée (i/I = 0,4). Parmi les fréquences de valence on identifie facilement la raie de valence P - I : 331 cm^{-1} polarisée. Les deux raies correspondant au groupement $P<^{Br}_{Br}$ ne se détachent pas du doublet ν_1 ν_{23} de PBr_3. Leur présence peut être mise en évidence par une déformation de ce doublet. On a donc déterminé les six fréquences cherchées.

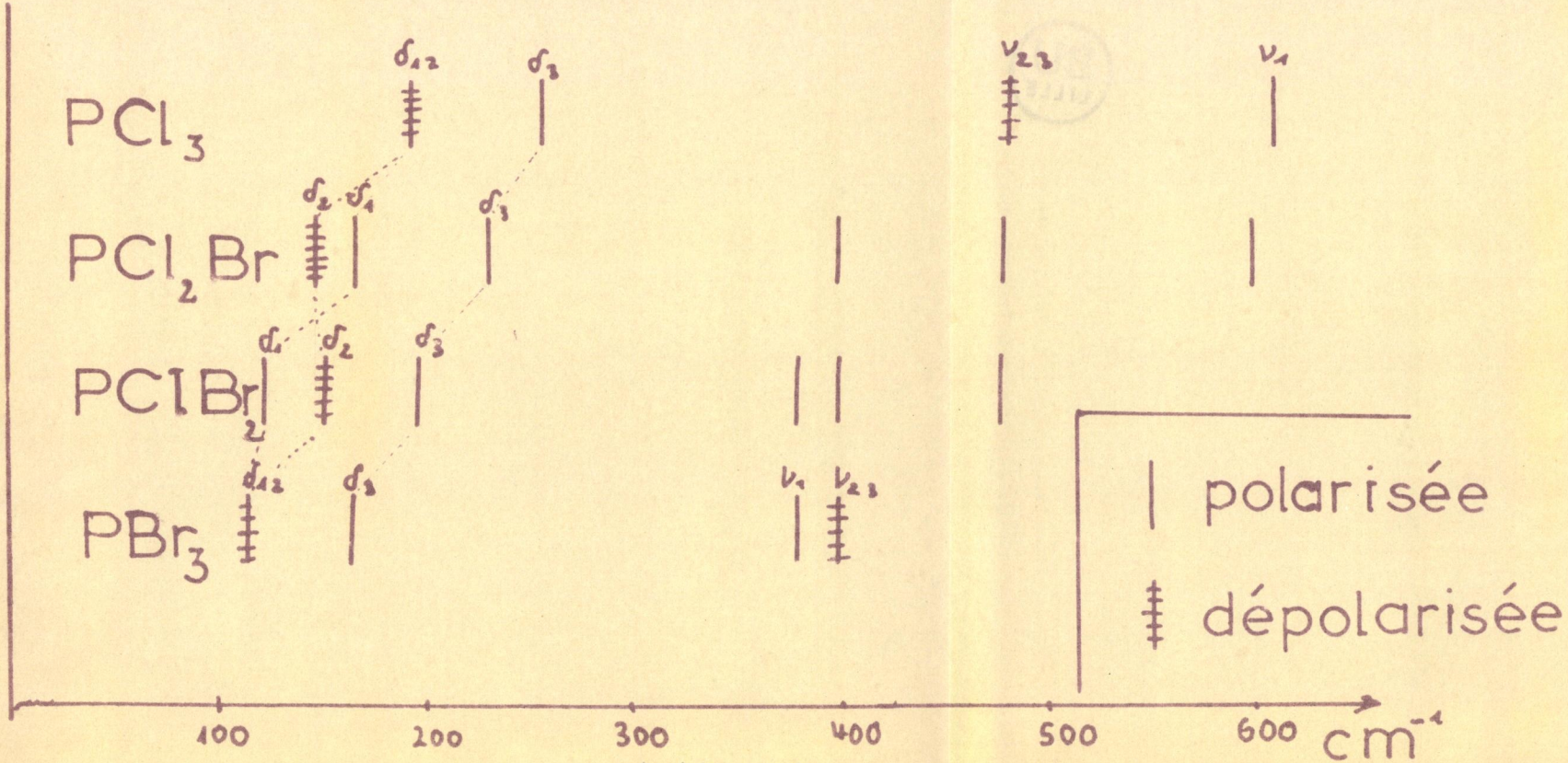

PCl3
PCl2Br
PClBr2
PBr3
δ12
δ3
ν23
ν1
δ2
δ1
polarisée
dépolarisée
100
200
300
400
500
600
cm-1

tableau 1b.

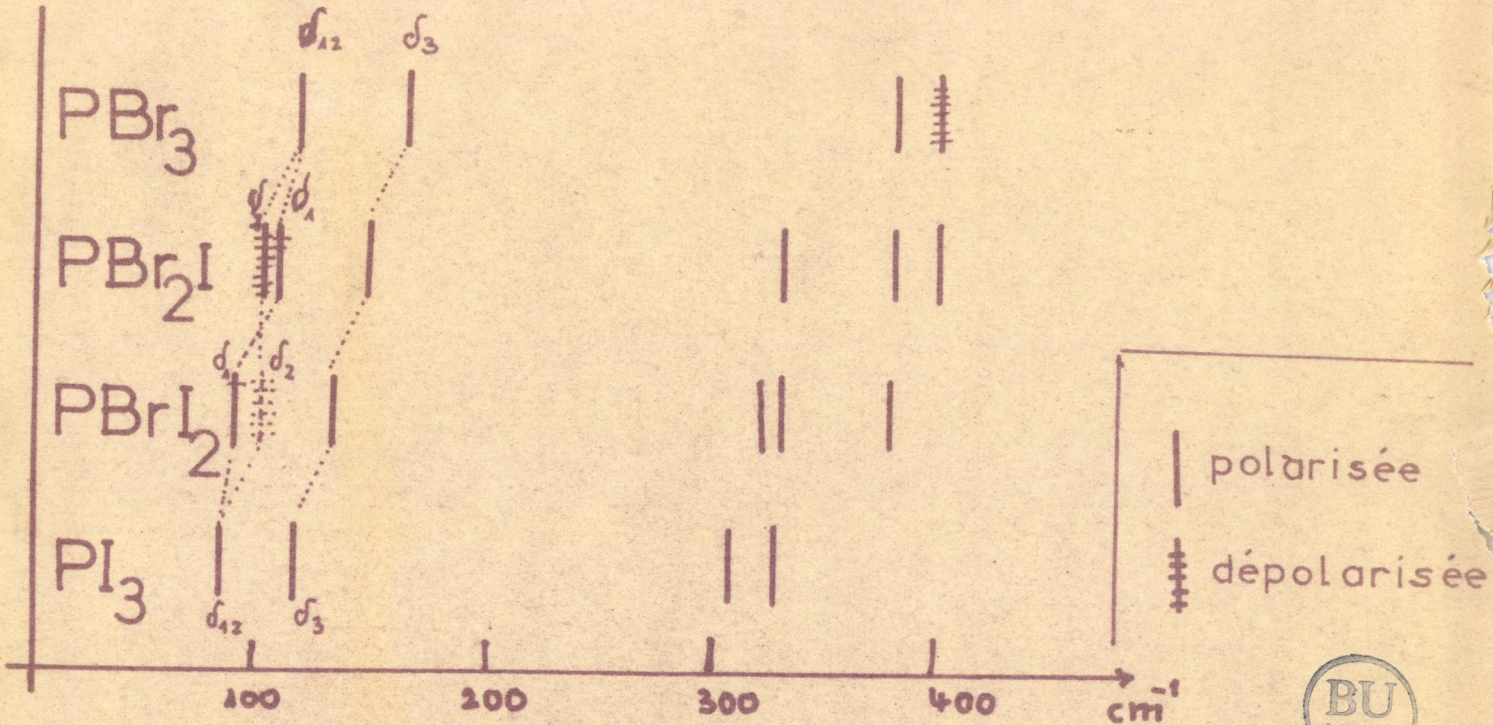


tableau 1a

BU LILLE

Spectre RAMAN de $P\,Br\,I_2$.

Les mélanges contenant initialement une très forte teneur en $P\,I_3$ sont difficile à étudier. Il faut en effet leur adjoindre un solvant à cause de la valeur trop élevée de leur température de fusion et à cause de leur couleur rouge trop prononcée. On a donc surtout étudié des mélanges contenant à la fois les quatre molécules $P\,Br_3$, $P\,Br_2\,I$, $P\,Br\,I_2$ et $P\,I_3$. La fréquence δ_1 de $P\,Br\,I_2$ se pointe sans ambiguïté à 88 cm^{-1}; elle est polarisée ($i/I < 0{,}4$). La fréquence δ_2 assez faible et dépolarisée doit se situer vers 100-110 cm^{-1}. Nous ne l'avons pas séparée des fréquences voisines de $P\,Br_2\,I$. La fréquence δ_3 est 132 cm^{-1} ; elle est polarisée ($i/I = 0{,}3$). Parmi les deux fréquences correspondant au groupement $P\langle^{I}_{I}$ la fréquence 320 cm^{-1} a été identifiée. L'autre fréquence se trouve trop voisine de la fréquence 331 cm^{-1} de $P\,Br_2\,I$ pour être identifiable. Dans les solutions riches en $P\,I_3$ la présence des fréquences ν_1 et ν_{23} de cette molécule empêcherait aussi l'identification. La fréquence correspondant à la liaison P-Br n'a jusqu'ici pas été séparée des fréquences correspondant au groupement $P\langle^{Br}_{Br}$ de $P\,Br_2\,I$ et les fréquences ν_1 et ν_{23} de $P\,Br_3$.

Les spectres de $P\,Br_2\,I$ et de $P\,Br\,I_2$ correspondent bien au modèle de symétrie C_{1h} . L'évolution des spectres pour la série $P\,Br_3$ - $P\,Br_2\,I$ - $P\,Br\,I_2$ - $P\,I_3$ est en tout point comparable à celle observée pour la série $P\,Cl_3$ - $P\,Cl_2\,Br$ - $P\,Cl\,Br_2$ - $P\,Br_3$. On constate en particulier l'inversion dans l'ordre des fréquences δ_1 polarisée et δ_2 dépolarisée quand on passe de $P\,X_2\,Y$ à $P\,X\,Y_2$. L'existence de $P\,Br_2\,I$ et de $P\,Br\,I_2$ dans les mélanges obtenus à partir de $P\,Br_3$ et de $P\,I_3$ est donc démontrée.

Analyse qualitative des mélanges obtenus à partir de $P\,I_3$ et de $P\,Br_3$:
Pour identifier les quatre corps $P\,Br_3$, $P\,Br_2\,I$, $P\,Br\,I_2$ et $P\,I_3$ on aura recours aux fréquences suivantes : $P\,Br_3$: la fréquence δ_3 165 cm^{-1},

$P\,Br_2\,I$ fréquence δ_3 147 cm^{-1},
$P\,Br\,I_2$ fréquence δ_3 132 cm^{-1}
et $P\,I_3$ fréquence δ_{12} 81 cm^{-1}

Lorsque les mélanges ne contiennent pas de $P\,I_3$, les intensités des deux raies δ_{12} 116 cm3 et δ_3 165 cm3 du $P\,Br_3$ doivent rester dans le même rapport. L'intensité relative de la raie 116 cm^{-1} augmentera quand à la raie δ_{12}

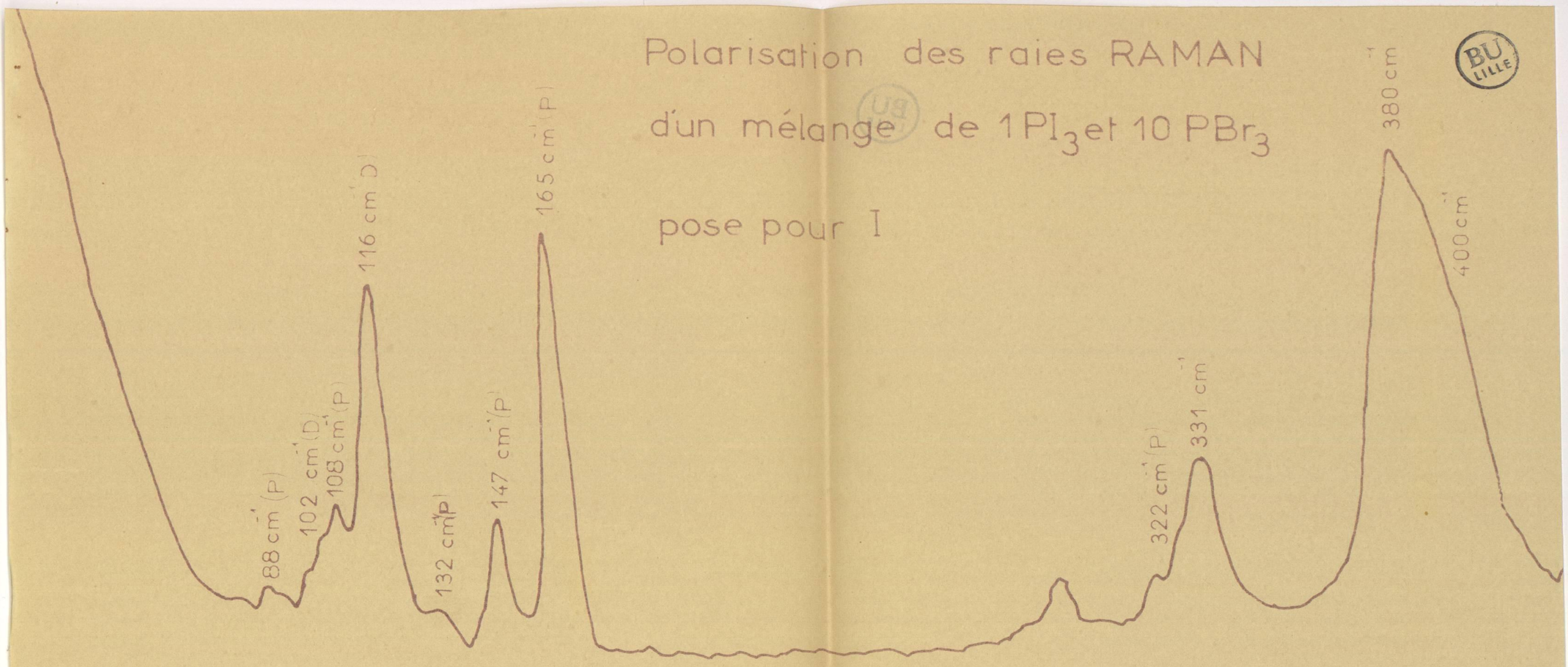
de $P\,Br_3$ se superposera la raie δ_3 115 cm^{-1} de $P\,I_3$. Le phénomène est bien net sur l'enregistrement du spectre RAMAN du mélange $3\,P\,I_3$ et $10\,P\,Br_3$. On y voit également la complexité des raies situées dans la région des fréquences de valence correspondant aux liaisons P-I et P-Br.

On voit sur l'enregistrement d'un mélange de une molécule de $P\,I_3$ sur 10 molécules $P\,Br_3$, que ce mélange contient surtout de $P\,Br_3$ et un peu de $P\,Br_2\,I$ et des traces de $P\,Br\,I_2$. L'enregistrement du mélange contenant $3\,P\,I_3$ et $10\,P\,Br_2$ montre au contraire la présence des quatre corps.

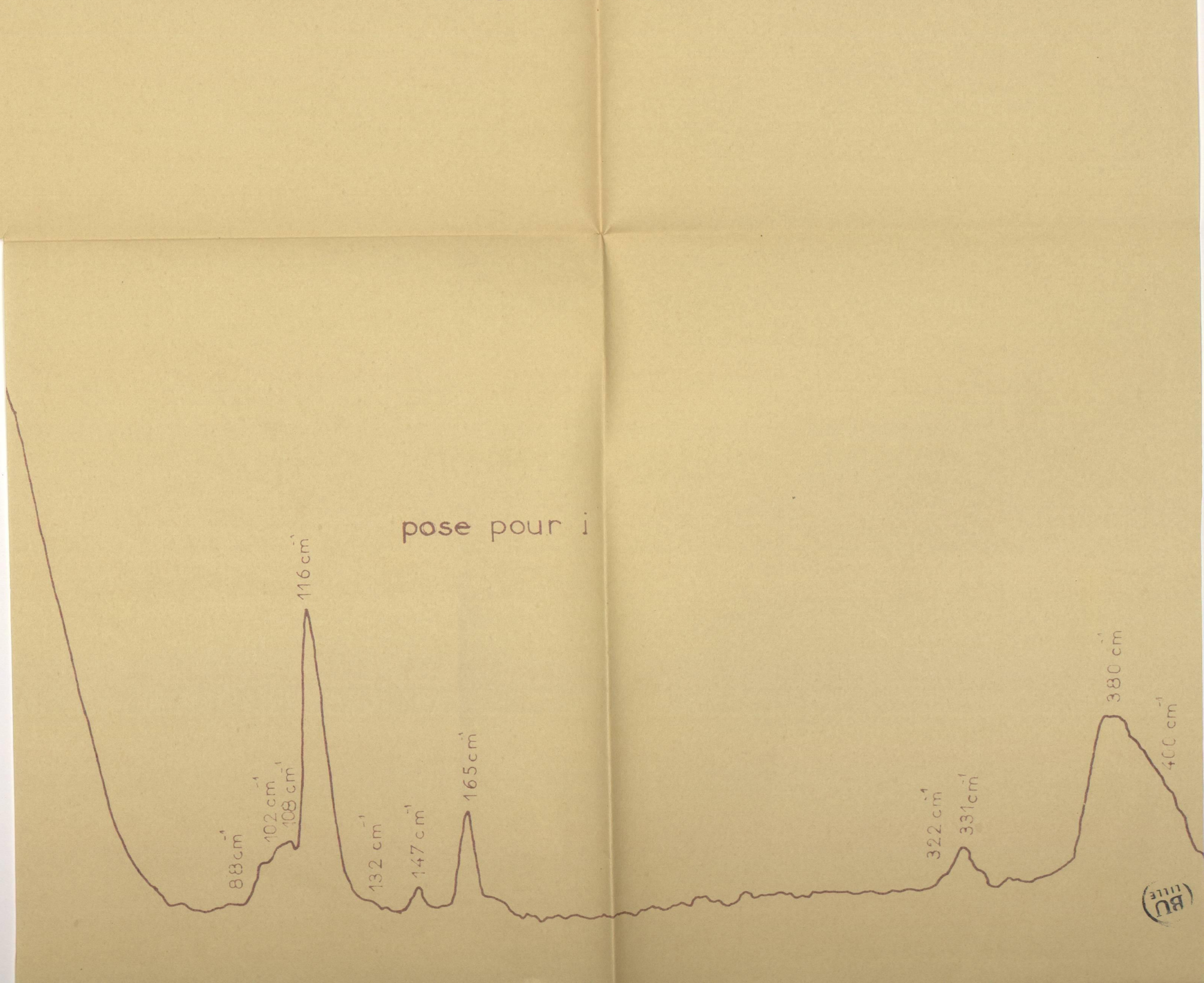
Polarisation des raies RAMAN

d'un mélange de 1 PI_3 et 10 PBr_3

pose pour I



pose pour i



BU LILLE

- R E S U M E -

-=-=-=-=-=-

Des quantités importantes de $P I_3$ et de $P_2 I_4$ pur et bien cristallisés ont été préparées. Le spectre RAMAN de $P I_3$ non décrit jusqu'ici a été obtenu. On a comparé la solubilité de ces deux corps dans divers solvants. On a ensuite étudié les mélanges de $P I_3$ et $P Br_3$. Le diagramme de fusibilité de ces mélanges a la forme d'un fuseau ce qui prouve la syncrystallisation de ces deux corps. L'étude des spectres RAMAN d'une gamme étendue de ces mélanges a permis d'établir qu'une réaction équilibrée avait lieu entre $P I_3$ et $P Br_3$ et donnait naissance aux trihalogénures mixtes non encore signalés $P Br_2 I$ et $P Br I_2$, qu'il est impossible d'isoler. Dans un mélange très pauvre en $P I_3$ on observe surtout l'existence de $P Br_3$ et d'une seule molécule nouvelle. On peut ainsi obtenir le spectre de $P Br_2 I$. L'étude du facteur de dépolarisation des raies montre qu'on a affaire à un édifice de symétrie C_{1h}. Dans des mélanges plus riches en $P I_3$ on a également caractérisé un autre spectre de type C_{1h} attribuable à la molécule $P Br I_2$. L'évolution des fréquences pour la série des molécules $P Br_3$ - $P Br_2 I$ - $P Br I_2$ - $P I_3$ a été étudiée et comparée à celle qui avait été observée pour la série $P Cl_3$ - $P Cl_2 Br$ - $P Cl Br_2$ - $P Br_3$. Les résultats obtenus sont très concordants.

- BIBLIOGRAPHIE -

1 - C. R. 224 (1947) - p. 389

2 - Bull. Soc. Chim. 14 (1947) - p. 193

3 - Trumpy - Z. phys. 66 (1930) - p. 710

4 - - - - 68 (1931) - p. 675

5 - Kong. Norsle Vidensk. Seltsk 4 (1931) - p. 102

6 - Burkhard - Z. phys. - chem. 30 (1935) - p. 298

7 - Delwaulle - C.R. 222 (1946) - p. 1391

8 - Delwaulle et François C. R. 222 (1945)
et 223 (1946) - p. 817

9 - Corenwinder - C. R. 31 (1850) - p. 172

10 - Germain et Traxler J. Am. Chem. Soc. 49 (1927) - p. 307

11 - Besson - C. R. 124 (1897) - p. 1346

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

En terminant ce travail, je prie Mademoiselle DELWAULLE, Professeur à la Faculté des Sciences de bien vouloir agréer l'expression de ma vive reconnaissance pour les conseils qu'elle n'a cessé de me prodiguer.

Je remercie également Monsieur Michel DELHAYE, du C.N.R.S. dont les récents travaux m'ont permis de mener à bien la tâche qui m'était confiée.