50,236

THÈSES

PRÉSENTÉES

50376 1957 6

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Mention: SCIENCES

PAR

GUENTHER SCHILLING

1" THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES HALOGENURES
MIXTES DU PHOSPHORE ET DE L'ARSENIC

2™ THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le Décembre 1957 devant la Commission d'Examen



Jury

Meiie DELWAULLE, Président

MM. Jean E. GERMAIN

HEUBEL

Examinateurs

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYEN:

M. LEFEBVRE, Professeur de Chimie Appliquée

et Chimie de la Houille.

ASSESSEUR:

M. ROUELLE, Professeur de Physique et

Electricité Industrielles.

DOYENS HONORAIRES:

M.M. CHATELET, PRUVOST.

PROFESSEURS HONORAIRES :

M.M. BEGHIN, CAU, CHAPELLON, CHAUDRON,
CORDONNIER, DECARRIERE, DEHORNE, DOLLE,
FLEURY, LAMOTTE, LELONG,

Mme LELONG.

M.M. MAZET, A.MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, WIEMANN, ZAMANSKY.

PROFESSEURS:

- M. ARNOULT, Radioélectricité et Electronique.
- M. BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physico-Chimie Industrielles.
- M. CORSIN, Paléo-Botanique.
- M. DESCOMBES, Calcul Différentiel et Intégral.
- M. DECUYPER, Mathématiques Générales.
- M. DEHEUVELS, Analyse Supérieure et Calcul des Probabilités.
- Mlle DELWAULLE, Chimie Minérale.
- M. DUPARQUE, Géologie et Minéralogie.
- M. Jean GERMAIN, Chimie Générale et Chimie Organique.

PROFESSEURS:

- M. Paul GERMAIN, Mécanique Rationnelle et Mécanique Expérimentale.
- M. HEIM de BALSAC, Zoologie.
- M. HOCQUETTE, Botanique Générale et Botanique Appliquée.
- M. KAMPE de FERIET, Mécanique des Fluides.
- M. KOURGANOFF, Astronomie.
- M. ROIG, Physique Générale.
- M. WATERLOT, Géologie Houillère.

PROFESSEURS SANS CHAIRE:

- M. BONTE, Géologie Appliquée.
- M. DEHORS, Physique Industrielle.
- M. LEBEGUE, Chimie Agricole et Botanique.
- M. PEREZ, Physique P.C.B.
- M. ROUBINE, Physique.
- M. SAVARD, Chimie Générale.

MAITRES DE CONFERENCES :

- M. DEFRETIN, Zoologie.
- M. DELATTRE, Géologie.
- M. FRENKEL, M.P.C.
- M. GLACET, Chimie.
- M. HEUBEL. Chimie.
- M. LEBRUN, Radioélectricité et Electronique.
- M. MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des Fluides.
- M. L.MICHEL, Physique Théorique.
- M. PARREAU, M.M.P.
- M. POITOU, Géométrie Supérieure.
- M. TRIDOT, Chimie Appliquée.

SECRETAIRE :

More BOUCHER.

A LA MEMOIRE

DE

MA MERE

A MA SOEUR

A MON MAITRE

Mademoiselle M. L. DELWAULLE

Professeur de Chimie Minérale à la Faculté des Sciences de Lille.

AU GOUVERNEMENT FRANCAIS

En témoignage de ma reconnaissance pour la bourse généreuse, qui m'a permis, en grande partie, de mener à bonne fin ce travail.

INTRODUCTION

On connaît, depuis longtemps, les trihalogénures simples du phosphore et de l'arsenic. On peut les préparer par union directe des éléments ou par substitution d'un halogène par un autre. En ce qui concerne les trihalogénures contenant plusieurs halogènes, seuls ont pu être préparés à l'état de pureté, les dérivés fluorés du phosphore, contenant un seul autre halogène, le chlore ou le brome. En attaquant PCl₃ ou PBr₃ par un agent de fluoration comme SbF₃, BOOTH et BOZARTH (1) ont obtenu des mélanges, à partir desquels une distillation fractionnée a permis d'isoler la série des corps PF3, PF2C1, PFC1, PC13 ou PF3, PF2Br, PFBr2, PBr3. Il s'est révélé impossible d'isoler, à l'état de pureté, les chlorobromures analogues du phosphore. Cependant, il existe un indice chimique certain de leur formation, lors du simple mélange du trichlorure et tribromure de phosphore : lorsque l'on fait réagir, en tube scellé et à chaud, du soufre sur PCl₃ ou PBr₃, on obtient PSCl₃ ou PSBr₃ (2). Si l'on fait réagir le soufre sur le mélange de PCl₃ et PBr₃, on peut séparer, par distillation fractionnée sous pression réduite, toute la série PSCl3, PSCl3Br, PSCl Br, et PSBr, (3). La formation des deux trihalogénures mixtes de thiophosphoryle indique l'existence des halogénures mixtes PCl₂Br et PClBr₂, dans le mélange obtenu à partir de PCl3 et PBr3. Une preuve irréfutable de la formation des trihalogénures mixtes dans les mélanges des deux trihalogénures simples ne peut être apportée que par une méthode physique. La spectroscopie RAMAN est une méthode de choix, pour la résolution de ce genre de problèmes.

La couche électronique externe des éléments phosphore et arsenic, comporte cinq électrons (3s² et 3p³ pour le phosphore et 4s² et 4p³ pour l'arsenic). Dans leurs composés trihalogénés, il y a trois liaisons covalentes (P,As)— Halogène

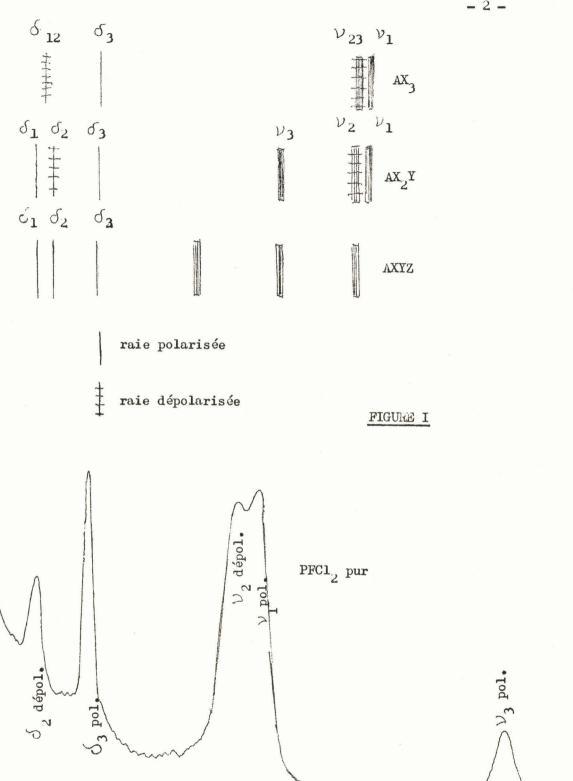


FIGURE 2

(électrons p) et un doublet libre. Les molécules doivent être pyramidales avec l'atome phosphore ou arsenic au sommet de la pyramide. Lorsque les trois halogènes sont les mêmes, la molécule appartient au groupe de symétrie C_{3V} . L'édifice présente comme éléments de symétrie, un axe ternaire et trois plans verticaux passant respectivement par l'axe de symétrie et par un atome d'halogène. Lorsque deux des trois halogènes sont identiques, on aura le groupe de symétrie C_{1h} ou C_{s} . Il ne reste qu'un seul plan de symétrie. Quand les trois halogènes seront différents, il ne restera plus aucun élément de symétrie (C_{i}) .

SPECTRES RAMAN

Un édifice de N atomes doit présenter au maximum 3N-6 fréquences RAMAN, correspondant aux 3N-6 modes de vibration possibles pour la molécule. Quand la molécule présente certains éléments de symétrie, plusieurs de ces modes de vibration peuvent correspondre à une seule fréquence, dite dégénérée. La figure I montre les caractères des fréquences à attendre pour les différents types AX3, AX2Y et AXYZ. Le nombre maximum des fréquences est six. Les molécules AX3 ont deux fréquences dégénérées. Les dégénérescences ont cessé pour les molécules AX3Y et AXYZ.

Les spectres RAMAN de PF₃, PCl₃, PBr₃, AsCl₃ et AsBr₃ sont connus depuis longtemps (4)(5)(6). Ils sont constitués par quatre fréquences : deux fréquences de déformation fines, intenses et bien séparées, l'une de l'autre ; l'une dégénérée δ_{12} est dépolarisée, l'autre δ_3 est polarisée. Les deux fréquences de valence sont intenses ; la fréquence ν_1 est polarisée, la fréquence dégénérée ν_{23} est dépolarisée. Ces deux fréquences sont trop larges et trop près l'une de l'autre, pour être bien séparées.

 $\rm J^{1}ai$ obtenu le spectre RAMAN de PI $_{3}$ en même temps que STAMMREICH, qui a déterminé ceux de PI $_{3}$ et $\rm AsI_{3}$ (7)(8).

Les spectres des fluochlorures et fluobromures du phosphore ont été déterminés (3). La fig. 2 montre l'enregistrement au microphotomètre du spectre RAMAN de PFCl₂. On voit que les trois fréquences de valence sont larges. Deux sont groupées en un doublet mal séparé. Les trois fréquences de déformation sont fines et bien séparées. La figure 3 montre l'évolution des spectres pour la série complète PF₃, PF₂Cl, PFCl₂ et PCl₃. On voit que les fréquences de déformation diffèrent nettement d'un spectre à l'autre. Au contraire, les fréquences de valences pour PX₂Y sont

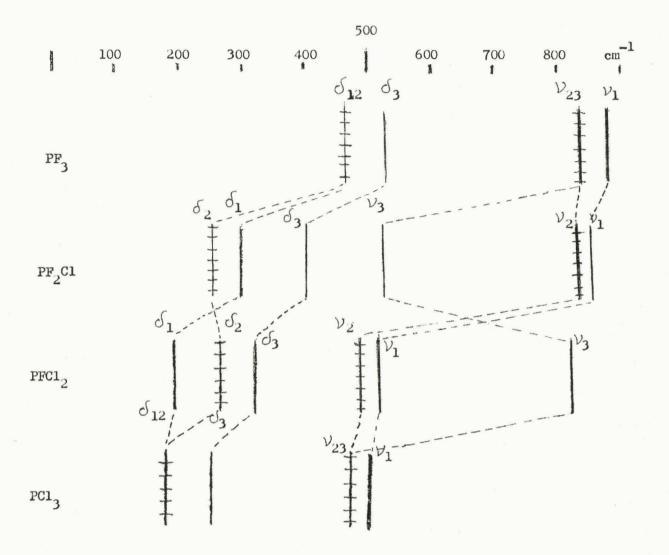


FIGURE 3

constituées par un doublet peu différent de celui de PX_3 et par une troisième fréquence, située dans la région du doublet de PY_3 . Ce seront donc surtout les fréquences de déformation qui, dans les mélanges, pourront permettre d'identifier les différentes molécules en présence. En particulier, la fréquence δ_3 varie d'une façon importante et assez régulière chaque fois qu'un atome X est remplacé par un atome Y.

La formation des chlorobromures de phosphore a pu ainsi être établie d'une façon définitive (9). La fig. 4 montre l'apparition des six fréquences nouvelles à côté des fréquences de PCl₃ et PBr₃. Elles se trouvent dans la région des fréquences de déformation, ce qui correspond bien aux trois fréquences de déformation de chacune des deux molécules nouvelles.

Dans la région des fréquences de valence, un renforcement considérable des raies de PCl₃ et PBr₃ montre que les molécules nouvelles possèdent, au même endroit, des raies dont on ne peut pas préciser la fréquence exacte. La fig. 5 montre l'évolution des fréquences du système PCl₃ ——PBr₃. Elle est tout à fait analogue à celle du système PF₃ —— PCl₃ (fig. 3). De même, la spectroscopie RAMAN a permis de mettre en évidence l'équilibre:

$$PFC1_2 + PFBr_2 = 2 PFC1Br (10)$$

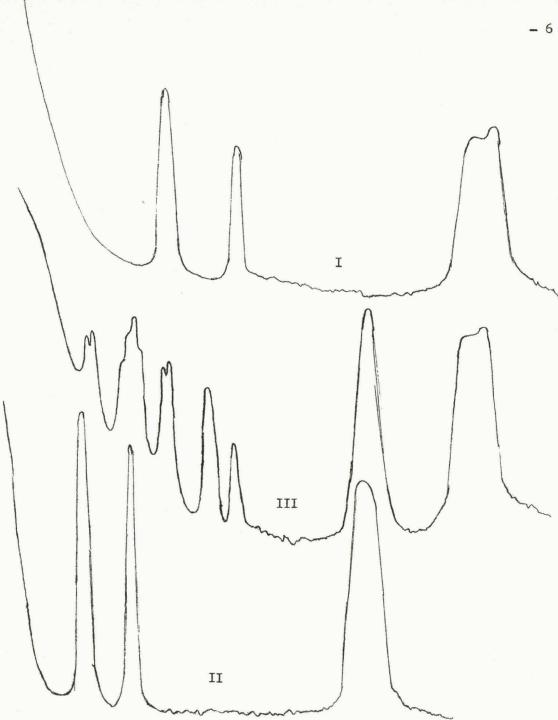
En ce qui concerne l'arsenic, aucune molécule mixte contenant du fluor n'a pu être obtenue. Les mélanges AsCl₃-AsBr₃ donnent le même équilibre que ceux de PCl₃-PBr₃(8).

Rien n'avait été fait pour les trihalogénures contenant de l'iode et ce sera l'objet de ce travail. Les difficultés rencontrées étaient les suivantes :

Les liquides sont colorés et nécessitent des sources de lumière monochromatiques jaunes très lumineuses. Cette lumière monochromatique a été soit la raie 5460 A° de l'arc au mercure, soit la raie 5875,6 A° d'un tube de décharge à hélium.

Une technique spéciale a dû être utilisée pour obtenir des liquides dépourvus de tout louche, car les mélanges ne sont pas distillables sous un vide ordinaire comme c'était le cas pour les halogènes F, Cl et Br.

Enfin, la masse atomique élevée de l'iode rend les fréquences à la fois proches de l'exitatrice et difficiles à séparer entr'elles.



- I) Spectre de PCl₃
- II) Spectre de PBr3
- III) Spectre d'un mélange de PCl3 et PBr3

FIGURE 4

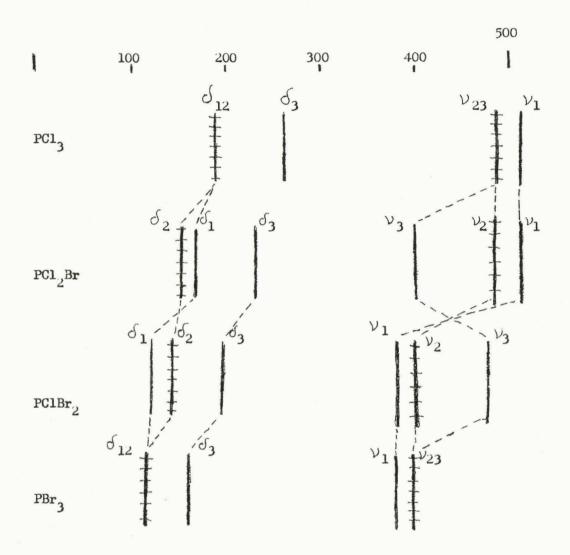


FIGURE 5

RESULTATS OBTENUS

J'ai pu montrer que les mélanges PCl₃ et PI₃, PBr₃ et PI₃, AsCl₃ et AsI₃, AsBr₃ et AsI₃ sont le siège d'équilibres chimiques, conduisant à la formation, à côté des molécules initiales, de deux trihalogénures mixtes. J'ai pu identifier la présence de PClBrI dans le mélange obtenu à partir des trois trihalogénures purs.

En ce qui concerne l'équilibre existant dans les mélanges de PCl₃ et Pl₃, j'ai constaté un déplacement de cet équilibre, sous l'influence d'un éclairement intense par la raie 4358 A° de l'arc au mercure et sous l'influence d'une variation de température.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de LILLE, sous la direction de Mademoiselle DELWAULLE, Professeur à la Faculté des Sciences.

Je suis heureux de pouvoir exprimer, ici, ma profonde gratitude à mon Maître, Mademoiselle DELWAULLE, pour toutes les preuves de confiance, d'affectueuse bienveillance et d'estime qu'elle m'a prodiguées. Je lui dois la plus vive reconnaissance pour l'intérêt qu'elle n'a cessé de porter à mes travaux et pour les nombreux conseils dont elle a bien voulu m'honorer.

Que Monsieur le Professeur GERMAIN veuille bien agréer l'expression de mes très respectueux remerciements, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de faire partie du jury de cette thèse.

Je tiens, également, à remercier M. HEUBEL, Maître de Conférences, qui a bien voulu me faire l'honneur de faire partie du jury de cette thèse.

J'adresse ma vive reconnaissance à M. DELHAYE, Attaché de Recherches du C.N.R.S., pour toute l'aide qu'il m'a donnée, en particulier pour avoir bien voulu mettre à ma disposition sa lampe à hélium et en assurer le fonctionnement.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits mis en jeu:

3- action de HI gazeux sur PCl3.

A - PCl₃ et PBr₃ étaient les produits du commerce (PROLABO) purifiés. Pour enlever les produits d'hydrolyse et d'oxydation par l'air, ils ont été redistillés dans un appareil à distillation fractionnée et recueillis dans des ampoules à sceller. La tête, qui contenait HCl ou HBr, et la queux, qui contenait PO₃H₃ et éventuellement des produits d'oxydation, étaient écartées. Seules les fractions passant à 78°C (PCl₃) ou à 173°C (PBr₃) ont été reçues dans ces ampoules. Ces dernières ont été pesées, vides et remplies, pour connaître la quantité de PCl₃ ou PBr₃ qu'elles contenaient. On évite ainsi de manipuler trop longtemps ces produits, lors de la préparation des mélanges.

B - Quant au PI3, on ne pouvait pas l'avoir en France. Trois modes de préparation étaient signalés dans le Traité de Chimie Minérale de PASCAL (II) :

1- action du phosphore blanc sur l'iode en présence de sulfure de carbone ;

2- action du phosphore rouge sur l'iode ;

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 produit probablement souillé de P_2I_4 et même de phosphore rouge. Dans la troisième méthode, il est certainement difficile d'enlever les dernières traces de PCl_3 et HI.

La première préparation a donc été utilisée, en opérant de la manière suivante :

Une suspension de 190 g. d'iode (I,5 atome gramme), dans environ 250 cm 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 d'azote sec et d'une ampoule à brome, contenant la solution de phosphore blanc dans environ 30 cm de CS, (Fig. 6). 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 CS 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 CS2, pour éviter que les restes de la solution ne s'évaporent et que le phosphore ne prenne feu. On traite le liquide obtenu par du charbon activé, desséché sur P₂O₅, pour enlever l'iode libre et on filtre sur verre fritté. On évapore le CS, au bain-marie à une température inférieure à 65°C. On redissout le PI3 dans du benzène bien anhydre, à l'ébullition et sous 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 61°C.

En prenant comme proportions relatives I27 g. (I atome gramme) de l'iode et I5,5 g. (0,5 atome gramme) de phosphore, on obtient, sans changer la méthode, du P_2I_4 bien pur, en beaux cristaux oranges ; son point de fusion est I24,5°C. Comme le P_2I_4 est moins soluble dans le CS_2 que le PI_3 , la recristallisation s'effectue dans le CS_2 , au lieu d'utiliser le benzène. Le CS_2 utilisé a été traité par le mercure, pour enlever le soufre desséché sur P_2O_5 et distillé avant l'emploi. Le PI_3 est très soluble dans le CS_2 , bien soluble dans le bromoforme, soluble dans le benzène, le chloroforme et à peine soluble dans le $SICI_4$ et $POCI_3$. Le P_2I_4 est soluble dans le CS_2 et peu soluble dans le benzène, le PCI_3 , le PBP_3 , le chloroforme, le bromoforme et à peine soluble dans le $POCI_3$. Les deux produits sont conservés en ampoules scellées.

AsCl₃ a été préparé par chlorination de l'anhydride arsénieux, en présence d'acide sulfurique concentré, par l'acide chlorhydrique (IO). L'acide sulfurique sert à déplacer l'équilibre $As_2O_3 + 6$ HCl \implies 2 AsCl₃ + 3 H₂O, dans le sens

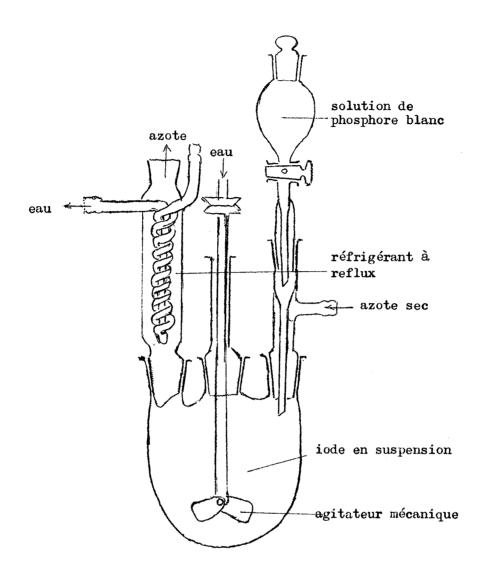


FIGURE 6

de la formation de AsCl3 et en même temps à rendre ce dernier insoluble.

IOO g. As₂0₃ sont dissous dans 350 g. HCl concentré. On refroidit et on ajoute, toujours en refroidissant, I kg H₂SO₄ concentré (65° Baumé). On obtient rapidement un dépôt de I6O g. AsCl₃, qu'on décante. On dessèche le liquide sur P₂O₅, on filtre et on distille dans des ampoules à sceller comme pour PCl₃ et PBr₃, en recueillant la fraction qui passe à I3O/I3I°C.

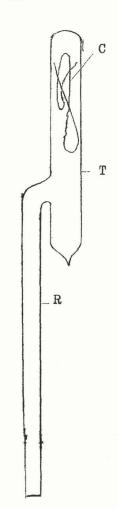
AsBr₃ a été préparé par l'action directe du brome sur l'arsenic métallique. On laisse tomber, goutte à goutte, le brome contenu dans une ampoule à brome, dans un ballon où se trouve un excès d'arsenic métallique. La réaction est assez violente. Lorsqu'elle est terminée, on fait bouillir le AsBr₃ formé, pendant IO minutes, en présence de l'excès d'arsenic qui se trouve dans le ballon, pour enlever les dernières traces de brome dissous. Enfin, on distille également, en ampoule à sceller, la fraction passant à 220°C. On y recueille un liquide jaune clair, qui se solidifie plus tard (F 32,8°C), pour former un corps cristallin incolore.

AsI₃ triiodure d'arsenic : une partie du produit utilisé était le AsI₃ du commerce (PROLABO), qui a été recristallisé du benzène rigoureusement anhydre. Une autre partie a été préparée par voie humide, en précipitant le AsI₃ d'une solution de As₂0₃ dans l'acide chlorhydrique concentré, par l'addition de KI en quantité calculée (II). Le AsI₃ précipité, lavé à l'acide chlorhydrique, est filtré et d'abord desséché à l'air libre sur papier filtre pendant une nuit, puis il est recristallisé trois fois du benzène anhydre.

Les spectres des mélanges contenant de l'iodure d'arsenic présentent une bande de fluorescence dans la région jaune et rouge du spectre visible (Fig.17). Pensant que cette fluorescence était peut-être due au solvant utilisé pour la recristallisation, on a préparé, pour quelques essais, AsI₃ par action du gaz HI sur AsCl₃ ou AsBr₃, évitant ainsi tout contact avec un solvant. Les résultats obtenus n'ont pas été modifiés.

PREPARATION DES MELANGES

possible, l'hydrolyse. On disposait, en ampoules scellées, de quantités connues de chlorure ou bromure de phosphore ou d'arsenic à mettre en jeu, pour chaque ampoule, étaient calculées à l'avance. On les pesait les premières, dans un tube contenant un peu de fil de cuivre (C), on ajoutait le contenu de l'ampoule et on scellait aussitôt. Le tube scellé était mis à l'étuve à IOO/ I2O°C, pendant 24 heures. Le fil de cuivre absrobait les traces d'iode formées pendant la manipulation. Pour éviter toute manipulation ultérieure du liquide obtenu, le tube RAMAN (R) (Fig. 7), était soudé à ce tube scellé(T). Pendant le séjour à l'étuve, les produits d'hydrolyse se collaient sur les parois du tube (T) et on faisait couler doucement le liquide clair dans le tube RAMAN.



DIAGRAMMES DE SOLIDIFICATION DES SYSTEMES

$$PCl_3$$
— PI_3 ; PBr_3 — PI_3 ; $AsCl_3$ — AsI_3 ; $AsBr_3$ — AsI_3

Les diagrammes de solidification des quatre systèmes ont été déterminés pour voir si la formation de trihalogénures mixtes ne se manifestait pas lors de la cristallisation des mélanges. D'autre part, ces diagrammes nous donnaient, à la température où l'on voulait obtenir le spectre RAMAN, la solubilité du triiodure dans l'autre trihalogénure mis en jeu.

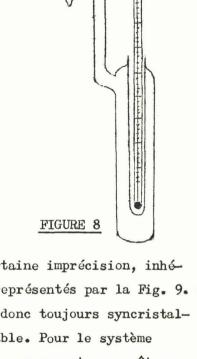
Pour éviter l'hydrolyse des produits, nous avons eu recours au dispositif schématisé par la Fig. 8. Les différents mélanges ont été préparés d'une manière analogue à celle utilisée pour les tubes RAMAN. Les quantités de chacun des deux halogénures à mettre en jeu, pour obtenir une teneur déterminée, ont été calculées de

telle façon que le volume en expérience soit dans tous les cas, environ 5 cm³. Nous avions donc besoin de connaître la densité de tous les halogénures mis en jeu. Nous avons déterminé celle de PI₃, que nous n'avons trouvée dans aucune table.

Densité de PI3

Elle a été déterminée en immergeant des cristaux de PI₃ dans une solution saturée de PI₃, dans le benzène. La densité de cette solution saturée à 23°C est de 0,925. Une fiole à densité d'un volume de 42,128 cm³ contenait, à 23°C, 2,48 g. de PI₃ solide au contact de 38,367 g. de solution. La densité de PI₃ est de 3,98.

RESULTATS OBTENUS

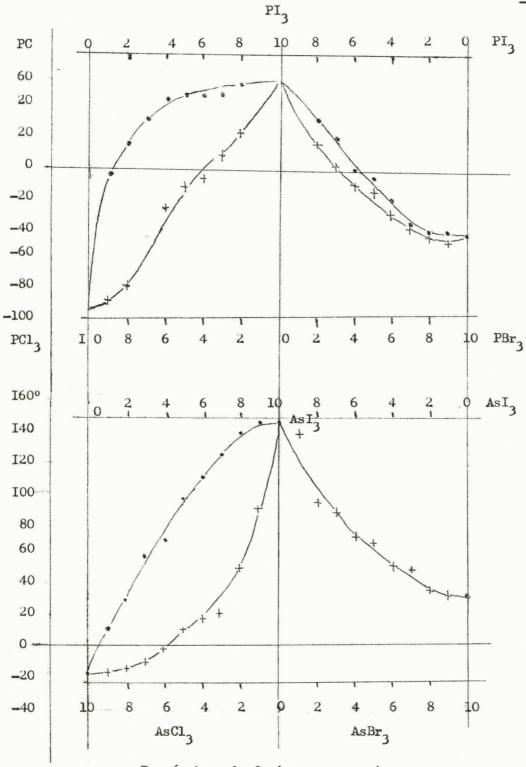


Les mesures de températures présentent une certaine imprécision, inhérente au dispositif utilisé. Les diagrammes obtenus sont représentés par la Fig. 9. On voit qu'ils sont tous constitués par un fuseau. Il y a donc toujours syncristallisation totale. Il ne se forme aucun composé défini isolable. Pour le système AsBr₃...AsI₃, seule, la courbe des températures de fusion commençante a pu être déterminée, car les mélanges liquides AsBr₃-AsI₃ restent très facilement en fusion.

OBTENTION DES SPECTRES

Sources de lumière monochromatique

Deux sources de lumière monochromatique ont été utilisées. L'une est la lampe à vapeurs de mercure, construite par HILGER et WATTS en Angleterre. Dans cette



+ Température de fusion commençante

• Température de solidification commençante

lampe, le tube RAMAN vertical est entouré par quatre lampes à vapeur de mercure MAZDA. Une cuve, comportant à la fois un filtre à solution de nitrite et un réfrigérant, est située entre le tube RAMAN et les quatre lampes. L'ensemble est placé dans un réflecteur tapissé de magnésie. Seule la raie verte 5460 A° a servi comme excitatrice. L'utilisation des raies oranges 5768,6 et 5790,6 A° est délicate : l'existence de deux excitatrices est gênante et, de plus, l'arc au mercure donne un certain nombre de raies faibles et du fond continu dans cette région spectrale.

La deuxième source utilisée est une lampe à hélium mise au point dans notre laboratoire par M. DELHAYE. C'est une lampe à grande puissance (800 W - I KW), à haute tension. La tension à vide est de 7.000 V, en marche de 2.000-3.000 V. Une hélice en pyrex (longueur 2,5 m), qui sert comme tube de décharge, entoure le tube RAMAN. Comme dans la lampe HILGER, une cuve contenant à la fois un filtre à nitrite et un réfrigérant (circulation d'eau froide), se trouve entre le tube RAMAN et l'hélice. Un réflecteur à magnésie entoure l'ensemble. L'excitatrice utilisée est la raie 5875,6 A°.

Tubes RAMAN

Ils étaient verticaux avec une face plane soudée (Fig. 9).

Spectographe

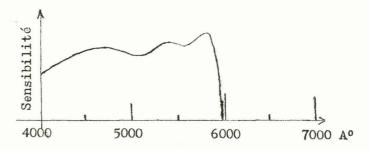
Le spectographe est un spectographe HUET à trois prismes, ouverture F :6.

La fente d'entrée a varié suivant les expériences entre 0,035 et 0,I mm.

Plaques utilisées

Quand l'excitatrice était la raie 5460 A°, la plaque LUMICHROME de LUMIERE a été utilisée le plus souvent. Cette plaque est assez sensible dans la région intéressante, sans que le grain soit trop gros (Fig. 10).





La plaque MICRO-PANCHRO de LUMIERE donne des spectres à grande résolution, mais il faut poser dix fois plus.

Pour les poses faites avec, comme excitatrice la raie 5875,6 A° He, les plaques SCIENTIA 7I A-64 ou 70 A-74 de GEVAERT ont donné de bons résultats, mais leur grain est plus gros que celui de la plaque LUMICHROME.

Une autre plaque, utilisée dans la région rouge, est la HPS de ILFORD. Cette plaque est au moins deux fois plus sensible que les plaques SCIENTIA, mais leur grain est assez gros.

MONTAGE UTILISE POUR CARACTERISER L'ETAT DE DEPOLARISATION DES RAIES RAMAN

Dans le montage réalisé, inspiré d'une méthode décrite par CRAWFORD et HORWITZ (I2), 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 dans un plan perpendiculaire à cet axe. Pratiquement, le tube RAMAN est simplement entouré d'un film "POLAROID", convenablement orienté et la source HILGER est alimentée par un stabilisateur de tension. La précision obtenue, de l'ordre de I5 à 20 p.100, est suffisante pour voir si une raie RAMAN est polarisée ou dépolarisée.

ENREGISTREMENTS MICROPHOTOMETRIQUES

Les clichés RAMAN sont enregistrés au moyen d'un microphotomètre, comportant une cellule photoélectrique à vide, un amplificateur à courant alternatif, connecté sur un milliampèremètre enregistreur à redresseur. Le faisceau lumineux est modulé par un obturateur rotatif.

MESURE DES FREQUENCES RAMAN

Elle a été faite au moyen d'une machine à diviser. L'étalonnage a été déterminé à partir des raies de l'arc au fer.

ETUDE DES TRIHALOGENURES MIXTES DU PHOSPHORE

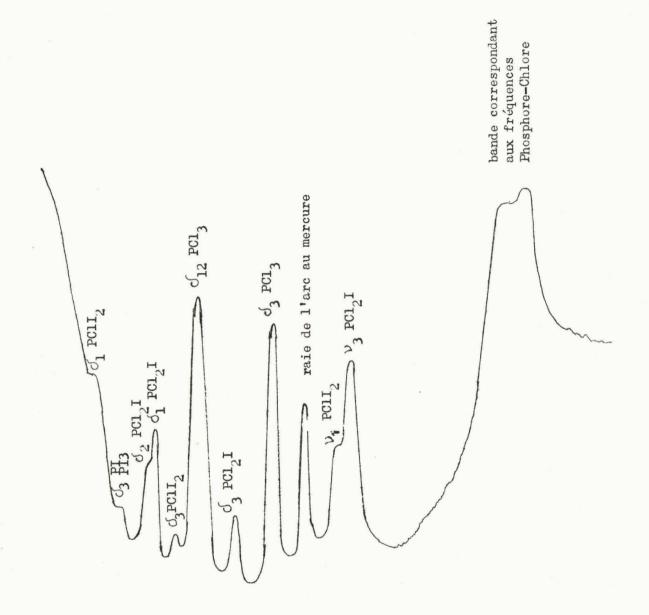
LE SPECTRE DE PI

Ce spectre a été obtenu à partir d'une solution à 20 p.100 de PI₃ dans CS_2 . Les fréquences de déformation sont fines. La fréquence δ_{12} est dépolarisée et se pointe à 78 cm⁻¹. La fréquence δ_3 est polarisée et se trouve à 111 cm⁻¹. Les fréquences de valence, plus larges et plus faibles que les fréquences de déformation, sont cependant plus fines et moins larges que celles de PCl₃ ou PBr₃. L'une se pointe à 303 cm⁻¹, l'autre à 324 cm⁻¹.

LES SPECTRES DES MELANGES DE PC1 3 ET P13

L'étude des spectres des mélanges de PCl₃ et PI₃ met en évidence la formation des trihalogénures mixtes PCl₂I et PClI₂, car ils ne sont pas la simple juxtaposition des spectres de PCl₃ et de PI₃ purs (Fig.II). On y observe, à côté des fréquences des halogénures initiaux, des fréquences nouvelles, que l'on peut attribuer, sans ambiguïté aux molécules nouvelles PCl₂I et PClI₂.

On a vu que chacune des molécules mixtes pouvait être repérée par sa fréquence d_3 . Nous pointons effectivement les raies fines et polarisées à 222 cm⁻¹ et 165 cm⁻¹, ce qui nous donne la succession :



Spectre d'un mélange de I g. de PI₃ et 5 g. de PCl₃ (soit en mol. : 2 PI₃ et 30 PCl₃)

Temps de pose : 48 heures - Température : 45°C Fente d'entrée : 0,05 mm - Plaque : LUMICHROME

FIGURE II

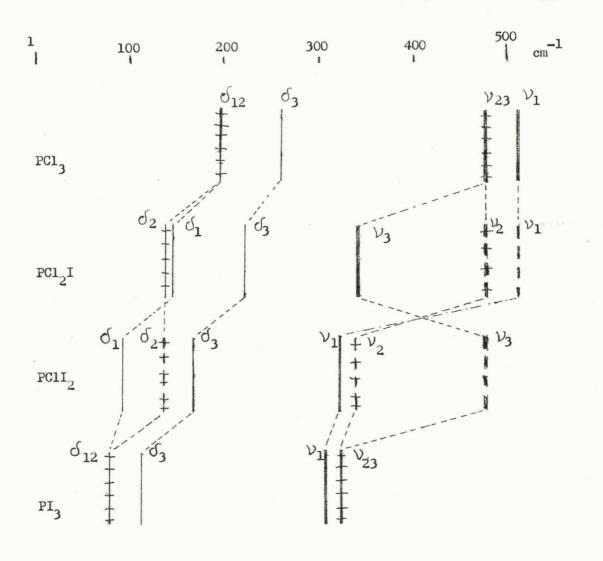
	63	différence
PC1 ₃	259 cm ⁻¹	37 cm ⁻¹
PC1 ₂ I	222 cm ⁻¹	57 cm ⁻¹
PC1 I	165 cm ⁻¹	54 cm ⁻¹
PI ₃	III cm ⁻¹	

SPECTRE DE PC1,I

Dans les mélanges contenant très peu de PI₃, on doit s'attendre à une prédominance de PCl₂I parmi les composés iodés présents. Nous avons dissous Ig. de PI₃ dans 9 g. de PCl₃, soit en mol, environ 7 PI₃ pour 200 PCl₃. Nous verrons, dans un autre paragraphe (p. 4I), que sous l'influence d'un éclairement très intense, par la raie 4358 A°, la composition de ces mélanges évolue et que l'on obtient finalement des liquides très pâles où les raies correspondant à la molécule PClI₂. disparaissent pratiquement. On aura donc seulement les spectres de PCl₃ et de PCl₂I, ce qui permet de déterminer facilement les trois fréquences de déformation (Fig. 22, Spectre II), pour cette nouvelle molécule. On trouve δ_1 à I44 cm⁻¹, polarisée, δ_2 à I35 cm⁻¹, dépolarisée, et δ_3 à 222 cm⁻¹, polarisée. En ce qui concerne les fréquences de valence, on trouve ν_3 à 340 cm⁻¹, polarisée, qui est bien dans la région du doublet ν_1 , ν_{23} de PI₃. Par contre, le doublet ν_1 , ν_2 des fréquences de valence de PCl₂I ne se détache pas du doublet ν_1 , ν_{23} de PCl₃.

SPECTRE DE PC11,

Dans les mélanges plus riches en PI₃ ou protégés de la lumière 4358 A°, on voit apparaître, à côté des fréquences de PCl₃ et PCl₂I (celles de PI₃ sont pratiquement absentes), des fréquences nouvelles attribuables à PClI₂. On trouve \mathcal{O}_1 à 87 cm⁻¹, polarisée, et \mathcal{O}_3 à I65 cm⁻¹, polarisée. La fréquence \mathcal{O}_2 de PClI₂ doit, d'après les exemples d'évolution PF₃-PF₂Cl-PFCl₂-PCl₃ et PCl₃--- PBr₃, être peu différente de la fréquence \mathcal{O}_2 de PCl₂I; nous n'avons effectivement pas pu l'en séparer. En ce qui concerne les fréquences de valence, on repère la fréquence \mathcal{V}_1 à 324 cm⁻¹, polarisée, dans la région des fréquences de valence de PI₃. La fréquence



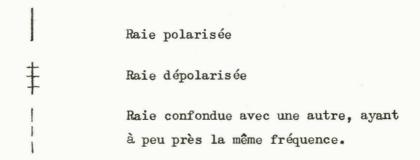


FIGURE 12

 ν_2 de PCl ν_3 ne se sépare pas de la fréquence ν_3 de PCl $_2$ I. On ne peut pas observer la fréquence ν_3 , correspondant à la liaison phosphore-chlore, masquée par la bande correspondant aux fréquences de valence de PCl $_3$ et PCl $_2$ I.

L'évolution des spectres, pour la série PCl₃, PCl₂I, PClI₂, PI₃, est donnée dans la Fig. I2. Elle est bien du même type que celles observées pour les séries PF₃—PCl₃, et PCl₃—PBr₃ (Fig. 35). L'existence de PCl₂I et de PClI₂, dans les mélanges de PCl₃ et PI₃, est donc établie d'une façon définitive.

LES BROMO-IODURES DE PHOSPHORE

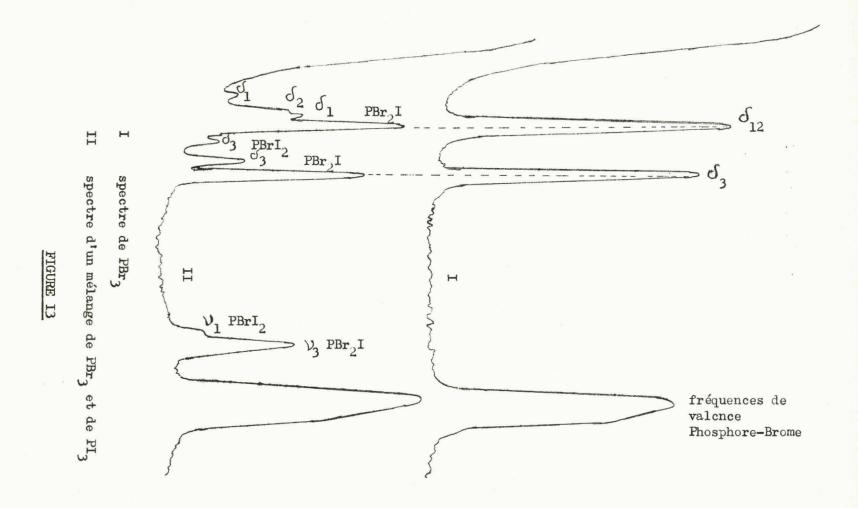
SPECTRES DES MELANGES DE PBr₃ et PI₃

Ici, encore, les spectres des mélanges de PBr₃ et PI₃ ne sont pas la simple juxtaposition des spectres de PBr₃ et de PI₃. Il apparaît des fréquences nouvelles (Fig.I3).

On peut identifier les molécules nouvelles par leurs fréquences de déformation ϕ_3 ; on trouve la succession :

SPECTRE DE PBr2I

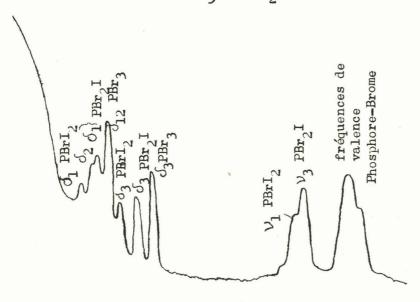
Dans les mélanges pauvres en PI₃, par exemple, 2 g. de PI₃ pour 15 g. de PBr₃, soit en mol. 1 PI₃ pour 11 PBr₃, on observe surtout les fréquences de PBr₃ et de PBr₂I. On peut alors identifier facilement les trois fréquences de déformation de ce dernier. On trouve \mathcal{O}_1 à 102 cm⁻¹, polarisée, \mathcal{O}_2 à 96 cm⁻¹, dépolarisée, et \mathcal{O}_3 à 145 cm⁻¹, polarisée. En ce qui concerne les fréquences de valence, seule a pu être identifiée la fréquence \mathcal{V}_1 à 328 cm⁻¹, correspondant à la liaison phosphore-iode.



Elle se trouve bien dans la région des fréquences de valence de PI_3 ; elle est polarisée. On ne peut pas isoler le doublet des fréquences de valence v_2 , v_3 , correspondant aux liaisons phosphore-brome, qui se confond avec le doublet des fréquences de valence de PBr_3 . La Fig. I3 montre pourtant bien qu'il y a un renforcement de l'intensité de la bande de fréquences de valence phosphore-brome par rapport à celle du PBr_3 pur.

SPECTRE DE PBri

Dans les mélanges plus riches en PI₃ (par exemple, II g. de PI₃ pour 29 g. de PBr₃, soit en mol. environ I PI₃ pour 4,6 PBr₃) (Fig.I4), on peut identifier des raies attribuables à PBrI₂. On trouve les fréquences de déformation \mathcal{O}_1 à 83 cm⁻¹ polarisée, et \mathcal{O}_3 à I27 cm⁻¹, dépolarisée. Ici, encore, la \mathcal{O}_2 de PBrI₂ se confond très probablement avec la \mathcal{O}_2 de PBr₂I. En ce qui concerne les fréquences de valence, la raie ν_1 à 3I6 cm⁻¹ du doublet correspondant aux liaisons phosphore-iode, se détache très bien. Elle est polarisée. La raie ν_2 est confondue avec la raie ν_1 de PBr₂I. La fréquence ν_3 ne se détache pas des fréquences de valence correspondant aux liaisons phosphore-brome de PBr₃ et PBr₃I.

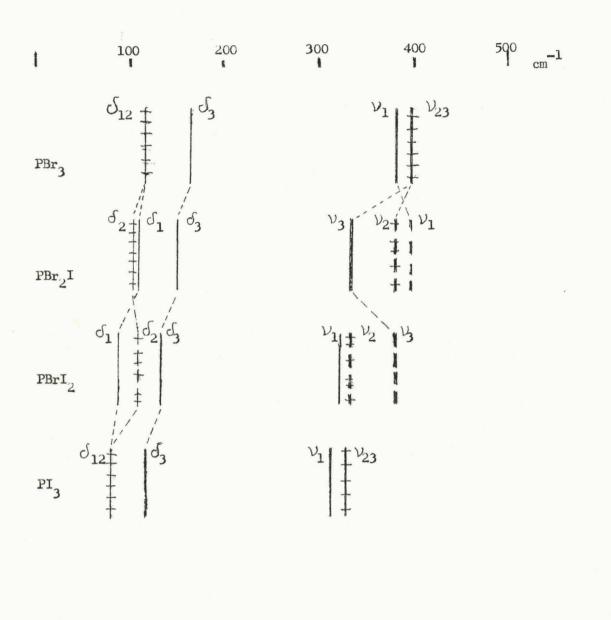


Spectre d'un mélange de I mol de PI₃ et 4 mol de PBr₃.

Pose : 4 heures.

Excitatrice : 5875,6 A° He

FIGURE 14



Raie polarisée.

Raie dépolarisée.

Raie confondue avec une autre, ayant à peu près la même fréquence.

FIGURE 15

L'évolution des spectres, pour la série PBr₃-PBr₂I-PBrI₂-PI₃, est donnée dans la Fig. I5. Elle est analogue à celles des séries PF₃...PCl₃, PCl₃...PBr₃ et PCl₃...PI₃. L'existence de PBr₂I et PBrI₂, dans des mélanges de PI₃ et PBr₃ est donc établie d'une façon certaine.

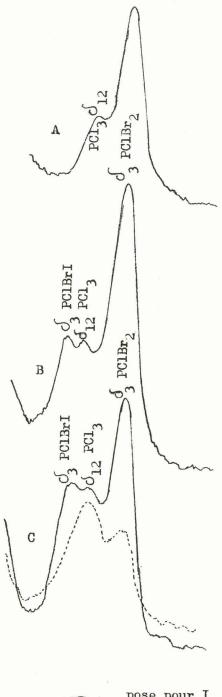
CHLORO-BROMO-IODURE DE PHOSPHORE

Lorsque l'on mélange les trois halogénures PCl₃, PBr₃ et PI₃, on doit s'attendre à obtenir la molécule PClBrI à côté des halogénures initiaux et des six molécules à deux halogènes précédemment décrites. Les spectres seront évidemment très difficiles à interpréter.

On peut chercher à identifier PClBrI par sa fréquence \mathfrak{G}_3 , qui doit être située entre les fréquences \mathfrak{G}_3 de PClBr₂ (197 cm⁻¹) et de PCl I₂ (165 cm⁻¹). Dans cet intervalle existe également la raie \mathfrak{G}_{12} (190 cm⁻¹), dépolarisée, de PCl₃ et la raie \mathfrak{G}_1 (166 cm⁻¹), polarisée, de PCl₂Br. On pointe effectivement une nouvelle fréquence polarisée à 182 cm⁻¹. Pour la mettre bien en évidence à côté de la fréquence très voisine, 190 cm⁻¹, de PCl₃, on a fait une étude détaillée de la région 180 à 200 cm⁻¹. La Fig. 16 montre les enregistrements au microphotomètre des spectres RAMAN de deux mélanges, 1'un, (A), contenant seulement PCl₃ et PBr₃ dans les proportions I PCl₃ pour 0,7 PBr₃ (en mol), 1'autre, (B), contenant le même mélange auquel on a ajouté une petite quantité de PI₃ (0,13 mol par mol PCl₃). L'enregistrement (C) montre l'état de dépolarisation des raies pour le deuxième mélange. On voit bien l'existence d'une raie polarisée, \mathfrak{G}_3 de PClBrI, à côté de la raie dépolarisée \mathfrak{G}_{12} de PCl₃. L'existence de PClBrI dans les mélanges de PCl₃, PBr₃ et PI₃ est donc prouvée, mais il est impossible de déterminer les autres fréquences de son spectre.

ESSAIS INFRUCTUEUX D'OBTENIR DES CHLORO-IODURES DE PHOSPHORYLE

Les chloro-bromures de phosphoryle sont isolables à l'état de pureté et leur spectre RAMAN a été déterminé (I5). Nous avons essayé de préparer POCl₂I.



pose pour I

pose pour i

FIGURE 16

Aucune des trois tentatives réalisées n'a été couronnée de succès :

- a) Nous avons mis au contact PI3 et POCl3, pour essayer de provoquer un échange d'halogènes; au début, il n'y a même pas de dissolution. A la longue, il se libère de l'iode, ce qui manifeste l'instabilité des chloro-iodures de phosphoryle.
- b) Nous avons fait passer le gaz HI dans POCl₃ à chaud ; ici, encore, de l'iode se libère.
- c) Nous avons mis au contect POCl₃ et l'iodure de méthyle, avec un peu de AlCl₃ comme catalyseur (comme dans la préparation de Cl₄ à partir de CCl₄ et de l'iodure d'éthyle). On constate également une libération d'iode.

La libération d'iode est certainement postérieure à la formation de chloro-iodures de phosphoryle, mais ces composés doivent être très instables et nous n'avons pas pu prouver leur existence.

ETUDE DES HALOGENURES MIXTES DE L'ARSENIC

Les spectres des mélanges contenant AsI₃ présentent une bande de fluorescence dans la région du jaune et du rouge du spectre visible. L'existence de cette bande empêchera d'utiliser l'excitation par la raie 5875,6 A° de l'hélium. On n'a donc pu étudier que les solutions assez pauvres en AsI₃.

I - LES CHLORO-IODURES

La Fig. I7 montre l'enregistrement du spectre de AsCl₃ (I) et du spectre d'un mélange de AsCl₃ et de AsI₃ (II). Sur (II), on voit les fréquences nouvelles et la bande de fluorescence.

Spectre de AsCl_I

On a pu identifier la fréquence σ_3 à 171 cm⁻¹, polarisée. Les fréquences σ_1 et σ_2 doivent être très voisines. On observe une raie unique non résolue à 128 cm⁻¹. La fréquence de valence σ_3 à 232 cm⁻¹ est bien située dans la région des fréquences de valence de AsI₃. Les fréquences de valence σ_1 et σ_2 correspondant aux liaisons arsenic-chlore ne se détachent pas du doublet σ_1 et σ_2 de AsCl₃.

Spectre de AsClI2

On a identifié les fréquences de déformation \mathcal{O}_1 à 77 cm⁻¹, polarisée, et \mathcal{O}_2 à II4 cm⁻¹, dépolarisée. La fréquence \mathcal{O}_3 , qui doit être polarisée, se trouve fort probablement dans la même région que l'ensemble \mathcal{O}_1 , \mathcal{O}_2 de la molécule AsCl₂I et n'a pas pu être identifiée isolément. On a pu pointer la fréquence de valence \mathcal{V}_1 à 22I cm⁻¹; elle est polarisée. La fréquence \mathcal{V}_2 correspondant également aux

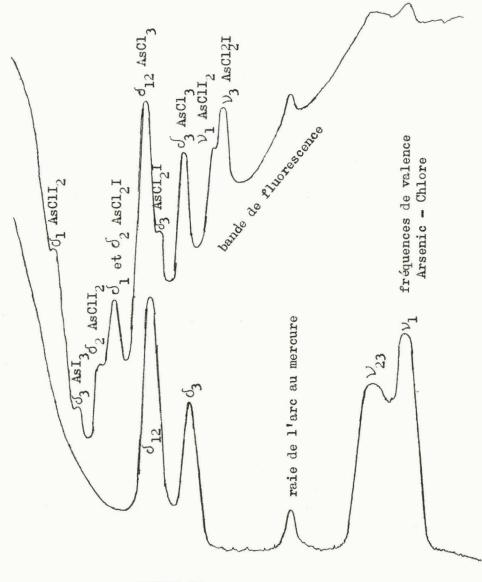


FIGURE 17

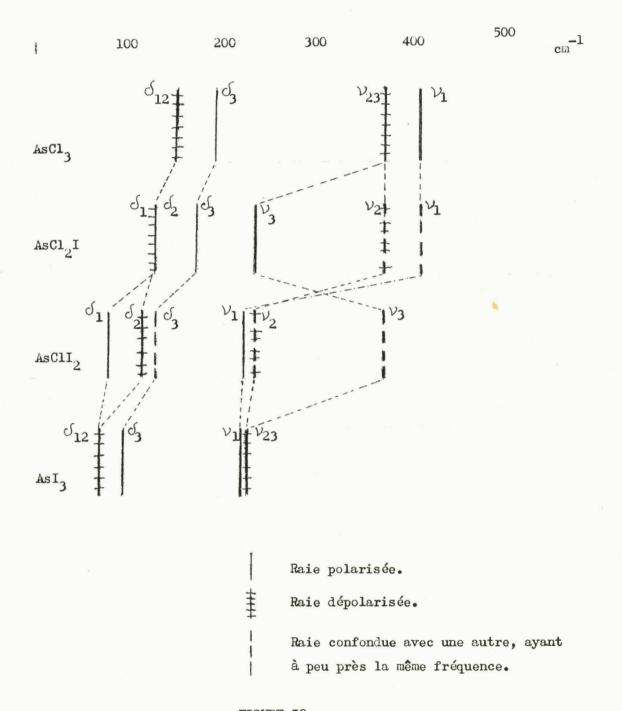


FIGURE 18

liaisons arsenic-iode, ne se détache pas de la raie ν_3 de AsCl₂I. L'unique fréquence ce correspondant à la liaison arsenic-chlore, se trouve noyée dans les fréquences de valence de AsCl₂I. L'évolution des fréquences est donnée dans la fig. I8. L'existence des molécules mixtes est bien démontrée.

2 - BROMO-IODURES D'ARSENIC

Ici encore, on ne peut étudier que des mélanges à faible teneur en AsI₃.

Il fallait opérer à 40°C pour avoir des mélanges liquides. Seul AsBr₂I a pu être mis en évidence à côté de AsBr₃.

Spectre de AsBr I

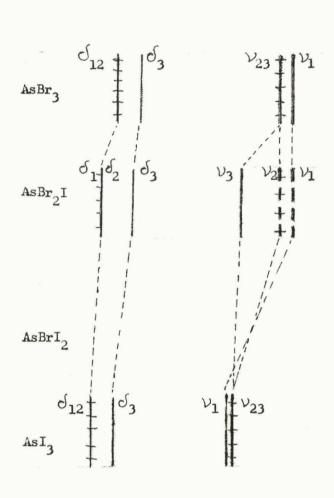
Comme pour $\operatorname{AsCl}_2\operatorname{I}$, on a identifié la fréquence \mathcal{O}_3 à II6 cm⁻¹, polarisée, et on a trouvé une raie non résolue à 83 cm⁻¹ pour l'ensemble \mathcal{O}_1 et \mathcal{O}_2 . La fréquence de valence ν_3 à 224 cm⁻¹, polarisée, se trouve bien dans la région des fréquences de valence de AsI_3 . Les fréquences de valence correspondant aux liaisons arsenichrome se trouvent dans la bande des fréquences de valence de AsBr_3 . La Fig. I9 montre l'apparition des fréquences nouvelles de $\operatorname{AsBr}_2\operatorname{I}$ et la bande de fluorescence.

Spectre de AsBrI

Aucune des fréquences du spectre de AsBrI₂ n'a pu être pointée. La fréquence σ_3 , qui doit être située entre 94 cm⁻¹ et II6 cm⁻¹, ne saurait, ici, se détacher de la raie intense σ_{12} à 98 cm⁻¹ de AsBr₃. Les raies σ_{1} et σ_{2} doivent se situer entre 70 et 83 cm⁻¹, région où 1'on est déjà gêné par le halo de l'excitatrice. Les fréquences de valence ne peuvent pas non plus servir à l'identification. La Fig. 20 montre que le spectre attribué à AsBr₂I a bien les caractères habituels d'une molécule AX₂Y. L'existence de AsBr₂I est donc bien mise en évidence. Il y a tout lieu de croire que le AsBr₂I se forme également, mais nous ne saurions en prouver l'existence avec notre montage actuel.



cm-1 100 200 300 400



Raie polarisée. Raie dépolarisée. Raie confondue avec une autre, ayant à peu près la même fréquence.

3 - CHLORO-BROMO-IODURE D'ARSENIC

Il est impossible de démontrer son existence dans les mélanges contenant à la fois AsCl₃, AsBr₃ et AsI₃, car sa fréquence δ_3 , qui doit être comprise entre I28 cm⁻¹ et I54 cm⁻¹, serait certainement masquée par la fréquence δ_1 de AsCl₂Br à I42 cm⁻¹, également polarisée.

INFLUENCE DE LA LUMIERE ET DE LA TEMPERATURE SUR L'EQUILIBRE OBTENU DANS UN MELANGE DE PC1₃ ET PI₃

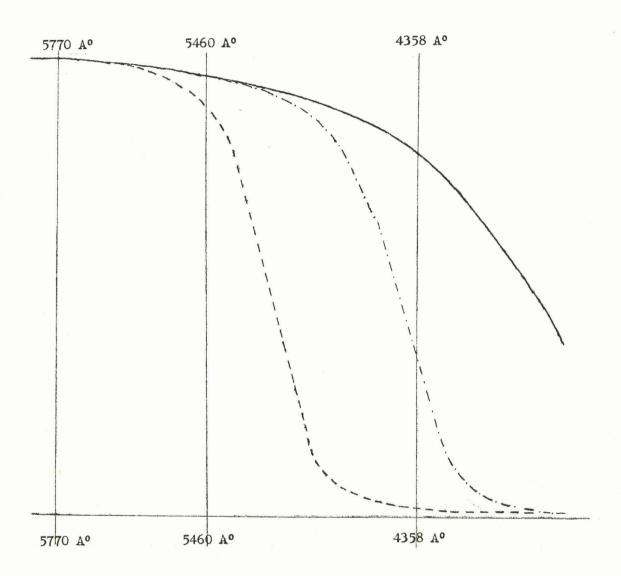
INFLUENCE DE LA LUMIERE

On a constaté que les tubes contenant des mélanges pauvres en PI₃ (3 g. de PI₃ pour 27 g. PCl₃, soit en mol 7 PI₃ sur 200 PCl₃) subissent une variation de couleur, lors de l'exposition, pendant une quinzaine d'heures, à la lumière de l'arc au mercure de la source HILGER. Ils passent d'un jaune orangé à un jaune très pâle. Ce changement de la couleur est manifesté sur la fig. 2I, par l'enregistrement de la lumière transmise dans la région, entre 5.700 et 4.300 A°. L'image d'une source blanche a été projetée sur la fente d'entrée du spectrographe ; le tube RAMAN, posé immédiatement contre la fente, a servi comme cuve d'absorption. Trois poses, d'une durée égale, ont été faites successivement sur la même plaque :

- a) le tube RAMAN contient du PCl₃ pur (étalonnage de la plaque, du tube, y compris le solvant, et de la source;
- b) le tube contient le liquide jaune pâle;
- c) le tube contient le liquide jaune orangé.

On voit que l'absorption de la lumière varie peu à l'endroit de la raie 5460 A°, mais beaucoup dans la région 4358 A°. Nous n'étions pas outillés pour faire des mesures quantitatives.

La transformation du liquide par la lumière ne reste pas acquise, si le tube cesse d'être soumis à l'action de cette lumière. Il retrouve sa teinte initiale, au bout d'une trentaine d'heures.



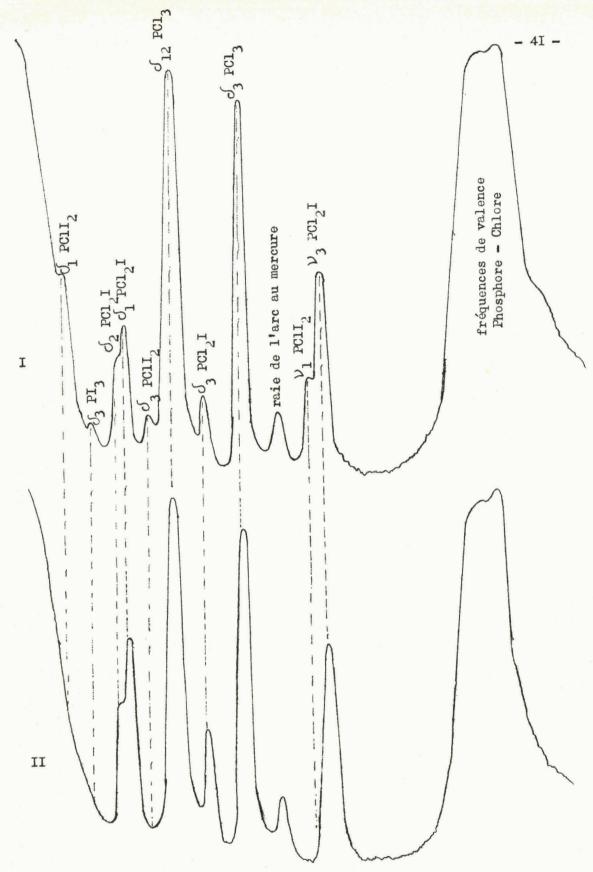
____a)

.. b)

---- c)

FIGURE 2I

La lumière de l'arc au mercure est constituée, essentiellement, par les radiations 4047 Ao, absorbée par une cuve à nitrite, 4358 Ao, 5460 Ao, 5770 Ao et 5790 A. La 5460 A. sera la seule excitatrice utilisée. On peut éliminer la 4358 A. au moyen d'un filtre jaune ; on constate alors que la variation de couleur n'a plus lieu. On peut donc déterminer les spectres RAMAN du liquide dans ces deux états jaune orangé ou jaune pâle. Pour le premier, on entoure le tube RAMAN d'un filtre jaune et on pose trois heures. Pour le second, on retire le filtre jaune ; le tube est illuminé pendant 15 heures, pour produire la transformation, puis on pose une heure. La différence des temps de pose est due au fait que le filtre jaune absorbe environ 50 p.100 de la lumière et que le liquide pâle est moins absorbant que le liquide jaune orangé. Dans les deux liquides, il y a toujours un grand excès de PCl2 (on part de 7 mol. de PI3 pour 200 de PCl3; une transformation complète en PCl2 donnerait environ 1 mol. de PC1, I pour 9 de PC1,). On s'arrange pour que 1'intensité des raies de PCl, soit à peu près la même dans les deux spectres. L'enregistrement des deux spectres obtenus (Fig. 22), montre que la constitution du mélange n'est pas la même dans les deux liquides. La présence de PClI, dans le premier spectre, est manifestée par les fréquences δ_1 , δ_3 et on voit même la présence de traces de PI $_3$ (raie δ_3 III cm $^{-1}$). Ces quatre fréquences ont pratiquement disparu dans le spectre du liquide jaune pâle. D'autre part, l'augmentation de la proportion de PCl, I, quand on passe du liquide jaune orangé au liquide jaune pâle, est prouvée par l'intensification de ses fréquences \mathcal{O}_1 , \mathcal{O}_2 , \mathcal{O}_3 , \mathcal{V}_3 par rapport aux fréquences de PCl₃. L'éclairement par la 4358 A° déplace les équilibres dans le sens de la formation des produits moins iodés. En particulier, il déplace l'équilibre PClI2+PCl3 12 2PCl2I dans le sens l. A 55°C, le même phénomène existe, mais la différence est moins grande. On ne peut actuellement étudier cette transformation que d'un point de vue qualitatif, car les photomultiplicateurs du commerce ne sont pas assez sensibles dans cette région spectrale. L'examen des spectres RAMAN est un critère bien plus instructif que le simple changement de couleur. C'est lui qui sera utilisé pour toutes les expériences suivantes.



I Liquide jaune orangé. II liquide jaune pâle.

FIGURE 22

Etude du passage de l'état du liquide jaune orangé à l'état du liquide jaune clair

A - Sous l'éclairement par la raie 4358 A°.

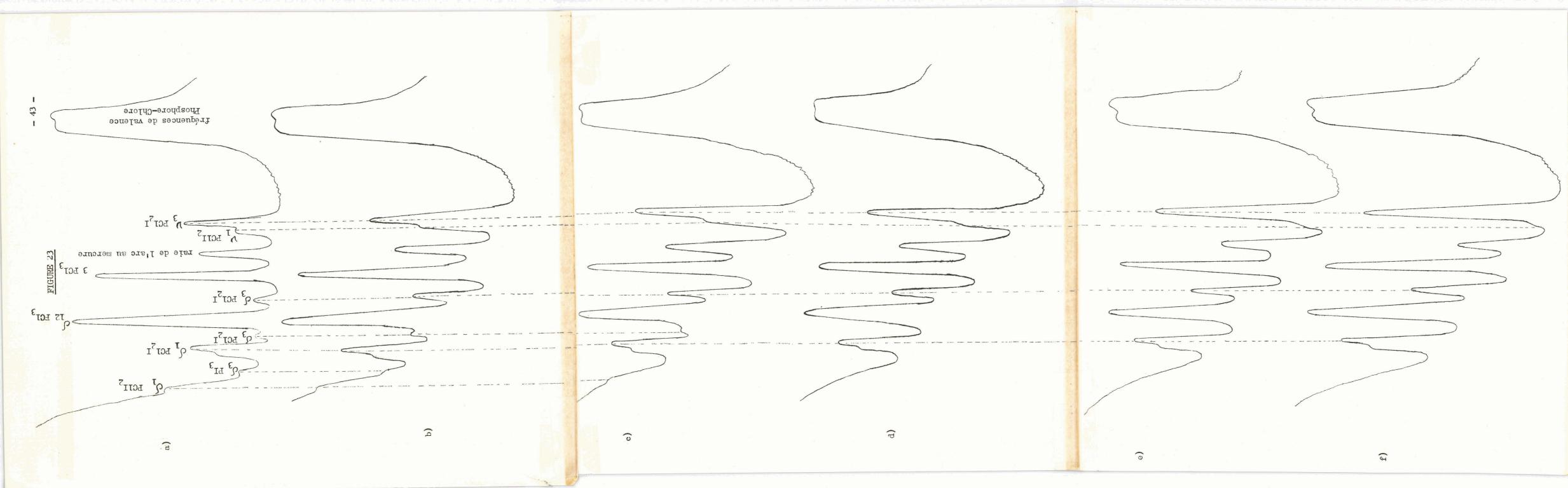
Nous avons voulu suivre ce changement d'état pendant les quinze premières heures. Nous avons fait sur une même plaque les spectres suivants :

- a) Etat initial : pose de quatre heures ; le tube RAMAN est protégé par un filtre jaune. Le PCII $_2$ se manifeste par ses fréquences δ_2 , δ_3 et ν_1 .
- b) Eclairement pendant la première heure : une pose d'une heure ne suffisait pas pour avoir un spectre assez intense. On en a pris deux d'une heure séparées par un retour à l'état initial.

Le liquide est déjà devenu moins absorbant, puisque le spectre pour des temps de pose correspondants (on a tenu compte du filtre jaune), est devenu plus intense; mais on voit encore nettement la présence de PCII.

- c) Entre une et quatre heures : (pose trois heures): la différence avec b) n'est pas considérable.
- d) Entre quatre heures et six heures quarante minutes (pose de deux heures et quarante minutes): on constate une différence très nette avec le spectre c); en particulier, la fréquence ν_1 de PClI $_2$ ne produit plus qu'une légère dissymétrie de la fréquence ν_3 de PCl $_2$ I.
- e) Entre six heures quarante minutes et neuf heures (pose de deux heures vingt minutes) : la fréquence ν_1 de PCII $_2$ est à peine perceptible.
- f) Entre neuf heures et onze heures (pose de deux heures) : les fréquences de PCII₂ ont pratiquement disparu. La Fig. 23 montre les renregistrements de cette série de spectres.

On a continué les poses successives jusqu'à quinze heures d'illumination, puis une dernière pose a été prise au bout de trente heures. Les derniers
clichés ne diffèrent sensiblement pas du cliché f). La transformation est donc
pratiquement terminée au bout d'environ dix heures.



B - Eclairement par la raie 5460 Aº

Au bout de 36 heures, on ne constate aucun effet appréciable.

Passage du liquide jaune clair au liquide jaune orangé.

A - A l'obscurité

Si on laisse le tube RAMAN, contenant le liquide jaune pâle pendant 18 heures à l'obscurité, la transformation n'est pas encore complètement réalisée. Elle le sera au bout de 36 heures.

B - Sous l'éclairement par la raie 5460 A°

On fait une série de poses séparées par des intervalles de neuf heures. Il faut environ I8 heures pour que la transformation commence à se manifester. Elle s'accentue ensuite, lentement ; au bout de 50 heures, on a l'impression (Fig. 24), que les clichés ne varient plus et, cependant, l'état du liquide (Spectre a) n'est pas encore le même que celui du liquide orangé précédemment décrit (Spectre b). L'éclairement par la 5460 A° ralentit certainement la transformation PCl I₂ + PCl₃ $\frac{4}{2}$ 2 PCl₂I, dans le sens 2 et peut-être, en diminue la limite.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

La couleur des liquides fonce, quand la température s'élève, mais il pourrait s'agir d'une variation de la couleur des constituants du mélange. Il était intéressant de voir, par spectographie, si la composition des liquides se trouvait modifiée. Les expériences suivantes ont été réalisées :

Le tube RAMAN est placé dans la lampe HILGER, sans filtre jaune, pour avoir le liquide jaune pâle, puis on fait une série de clichés à des températures croissantes. On voit que, à mesure que la température s'élève, la teneur relative en PCII₂ augmente, puisque l'intensité de sa fréquence ν_1 augmente par rapport à la fréquence ν_1 de PCI₂I. La Fig. 25 donne les enregistrements de cette bande.

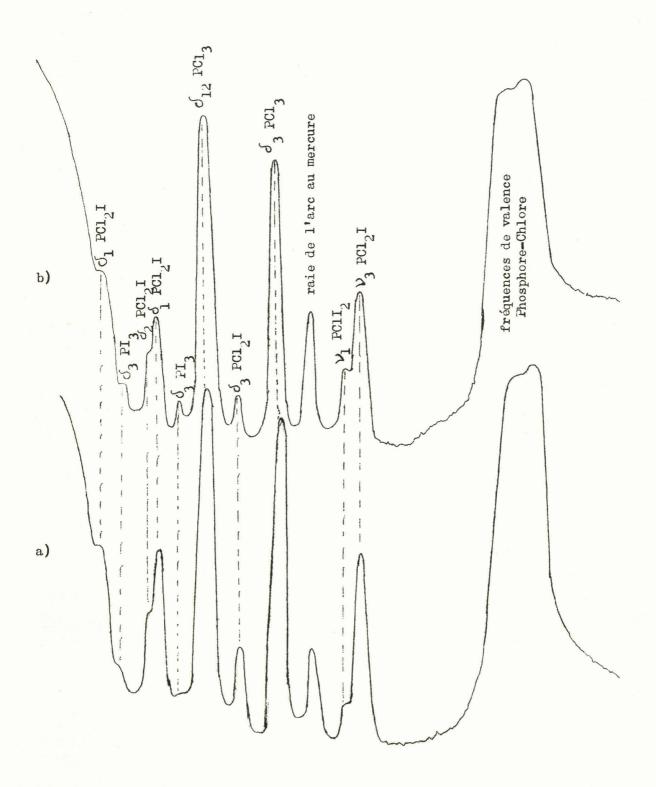
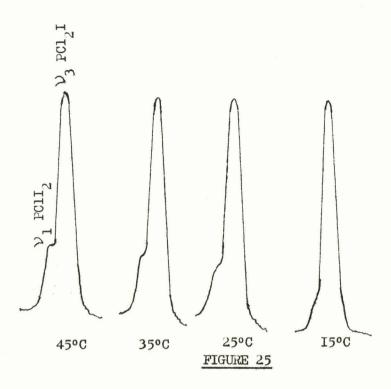


FIGURE 24



Une élévation de la température favorise donc la réaction :

dans le sens 2. C'est l'inverse de ce qui se produit lors de l'éclairement par la 4358 A°. Il en résulte que l'effet produit par la lumière est surtout facile à mettre en évidence à basse température. En conséquence, on ne peut l'étudier que sur des liqueurs pauvres en PI₃. Dans ces liquides, l'effet de la lumière tend à faire disparaître PI₃ et PCII₄; il est probable qu'il en subsiste, mais en quantité insuffisante pour être mise en évidence par spectroscopie RAMAN.

CONCLUSION

On a pu manifester, d'une façon extrêmement nette, l'influence de la radiation 4358 A° sur le déplacement de l'équilibre PCII₂ + PCI₃ 2 PCI₂I. Cette radiation est absorbée par les corps colorés PI₃ et PCII₂ et provoque leur transformation, par échange d'halogène avec PCI₃, en PCI₂I, qui est à peine coloré. Cette transformation est complètement réversible. Le retour à l'état initial se produit toujours quand on laisse le mélange à l'obscurité. L'évolution est lente dans les deux sens, surtout lors du séjour à l'obscurité.

Cette réaction est complexe à cause du nombre de corps en présence. Nous n'avons pu faire qu'une étude qualitative. Il faudrait pouvoir faire des mesures photométriques précises et trouver d'autres exemples d'influence de radiations lumineuses sur des échanges analogues.



BIBLIOGRAPHIE

- I BOOTH et BOZARTH

 J. Am. Chem. Soc. 55 (1953), 1390.
- 2 HENRY
 Ber. 2 (1869), 638.
- 3 DELWAULLE et FRANCOIS

 Colloques Internationaux 7, Avril 1848.
- 4 BRAUNE et ENGELBRECHT

 Z. f. Phys. Chem. 19 (1932), 303.
- 5 CABANNES et ROUSSET
 Ann. de Phys. 19 (1933), 29.
- 6 YOST et ANDERSEN

 J. Chem. Phys. 3 (1935), 754.
- 7 STAMMREICH, FORNERIS et TAVARES

 J. Chem. Phys. 25 (1956), 580.
- 8 DELWAULLE et SCHILLING C.R. 244 (1957), 70.

9 - DELWAULLE

Bull. Soc. Chim. 1947, 193.

IO - DELWAULLE

C.R. 223 (1947), 796.

II - PASCAL

Traité de Chimie Minérale X (1956), 787.

I2 - PASCAL

Traité de Chimie Minérale III (1934), 585.

13 - PASCAL

Traité de Chimie Minérale III (1932), 595.

I4 - CRAWFORD et HORWITZ

J. Chem. Phys. 15 (1947), 268.

15 - DELWAULLE et FRANCOIS

C.R. 220 (1945), 817.