

50376
1961
58

50376
1961
58

UNIVERSITE DE LILLE - FACULTE DES SCIENCES

MEMOIRE

pour l'obtention du

DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES

DE SCIENCES PHYSIQUES

ETUDE DE L'EFFET ISOTOPIQUE DANS LES

CHLOROBROMOMETHANES

par

Claude CERF



Jury : Mademoiselle M.L. DELWAULLE

Présidente

Messieurs J. HEUBEL

Examineurs

M. LUCQUIN

LILLE, le 15 Avril 1961

Ce travail a été réalisé sous la direction de
Mademoiselle DELWAULLE, Professeur à la Faculté des Sciences
de LILLE. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance
pour sa bienveillante attention et ses nombreux encouragements.

Je remercie également M. DELHAYE, Docteur ès
Sciences attaché de recherches au C.N.R.S., d'avoir bien voulu
mettre à ma disposition son spectrographe à réseau, ainsi
que pour les précieux conseils qu'il m'a donnés.

L'objet de ce travail est l'étude avec un spectrographe à réseau très dispersif et à grand pouvoir de résolution, des spectres Raman de la série des tétrahalogénométhanés C Cl_4 , $\text{C Cl}_3 \text{ Br}$, $\text{C Cl}_2 \text{ Br}_2$, C Cl Br_3 , C Br_4 , dans le but d'observer l'effet isotopique.

Nous avons besoin de ces cinq composés aussi purs que possible; leur préparation sera exposée dans une première partie, la seconde étant consacrée à leur étude spectrographique.

PARTIE I.- PREPARATION DES CHLOROBROMETHANES

1 - INTRODUCTION

Le tétrachlorure et le tétrabromure de carbone sont des corps facilement accessibles :

- C Cl_4 était le produit R P que nous avons séché sur Ca Cl_2 et filtré plusieurs fois sur charbon activé.
- C Br_4 était préparé par l'action de l'hypobromite de sodium sur l'acétone, suivant la méthode décrite dans le traité de chimie organique de GRIGNARD.

Par contre l'obtention des chlorobromures $\text{C Cl}_3\text{Br}$, $\text{C Cl}_2\text{Br}_2$ et C Cl Br_3 est plus délicate. En effet les méthodes généralement employées pour leur préparation conduisent à un mélange complexe de C Cl_4 , $\text{C Cl}_3\text{Br}$, $\text{C Cl}_2\text{Br}_2$, C Cl Br_3 , et C Br_4 dont la séparation se révèle toujours difficile. Il faut souvent adjoindre aux distillations fractionnées, des séparations par congélations fractionnées.

Ces méthodes sont de deux types. Le point de départ est toujours le chloroforme ou le chlorure de méthylène sur lesquels on fait réagir le brome : soit entre 200 et 300°, la réaction se faisant alors en tube scellé dans un four (1) (2) (3) (4), soit, plus récemment, par réaction photochimique à la température d'ébullition du mélange réactionnel (5).

Pour obtenir les chlorobromométhanes avec un plus grand degré de pureté, nous avons repris la méthode

préconisée par M.L. DELWAULLE et F. FRANCOIS qui consiste à traiter par l'hypobromite de sodium en liqueur alcaline un trihalogénoéthanal.

Cette méthode est basée sur le fait qu'une molécule de chloral traitée par une base forte donne la réaction :



En remplaçant la soude par de l'hypobromite de sodium, on obtient $\text{C Cl}_3 \text{ Br}$. De la même façon les trihalogénoéthanaux tels que $\text{C Cl}_2 \text{ Br CHO}$ et $\text{C Cl Br}_2 \text{ CHO}$ permettent l'obtention de $\text{C Cl}_2 \text{ Br}_2$ et C Cl Br_3 .

2 - PREPARATION DU TRICHLOROBROMOMETHANE $\text{C Cl}_3 \text{ Br}$

Nous opérons dans un flacon de 5 litres en pyrex. La solution obtenue après dissolution de 335 g. de soude en pastilles dans 4 litres d'eau distillée, est additionnée, après refroidissement, de 50 cm³ de brome. Dans l'hypobromite de sodium ainsi formé, nous versons une solution aqueuse de 50 g. d'hydrate de chloral. Après avoir agité énergiquement pendant une heure ou deux, nous laissons au repos une douzaine d'heures. Une couche laiteuse, peu abondante, apparaît à la partie inférieure du liquide, tandis qu'une forte odeur due au chlorobromoforme est perceptible.

La couche inférieure, d'une vingtaine de cm³ environ, est décantée, lavée plusieurs fois à l'eau distillée, mise à sécher sur Ca Cl_2 anhydre, puis distillée. Après le départ du chlorobromoforme, la majeure partie du liquide distille à 104°. Elle est constituée de trichlorobromométhane $\text{C Cl}_3 \text{ Br}$.

Le trichlorobromométhane est un liquide incolore, d'indice $n = 1,53$, de densité $1,96$ à 15° et de température d'ébullition $104^\circ,7$. Il est insoluble dans l'eau et très soluble dans l'éther et l'alcool.

3 - PREPARATION DU DICHLORODIBROMOMETHANE $C Cl_2 Br_2$

C'est la plus longue par suite de la préparation de l'éthanal halogéné correspondant. Elle se fait en trois étapes :

- préparation du dichloracétal à partir de l'alcool éthylique
- passage du dichloracétal au dichlorobromoéthanal
- enfin obtention du dichlorodibromométhane à partir de celui-ci.

a) Préparation du dichloracétal $C Cl_2 H - CH (OC_2 H_5)_2$

~~H_5~~ $_2$

Nous avons choisi la méthode la plus simple qui est la chloration de l'alcool éthylique. Nous nous sommes inspirés des méthodes de LIEBEN (7), FRISTCH (8) et de CHATTAWAY - BACKEBERG (9). L'appareil utilisé est reproduit figure 1.

Nous faisons barboter du chlore provenant d'une bouteille commerciale et séché sur $Ca Cl_2$ dans un litre d'alcool éthylique à 96 - 99 %. La réaction est exothermique. Un courant extérieur d'eau froide maintient la température du milieu réactionnel à $30^\circ C$. Un trop fort débit de chlore au départ est à éviter car il peut entraîner une réaction explosive.

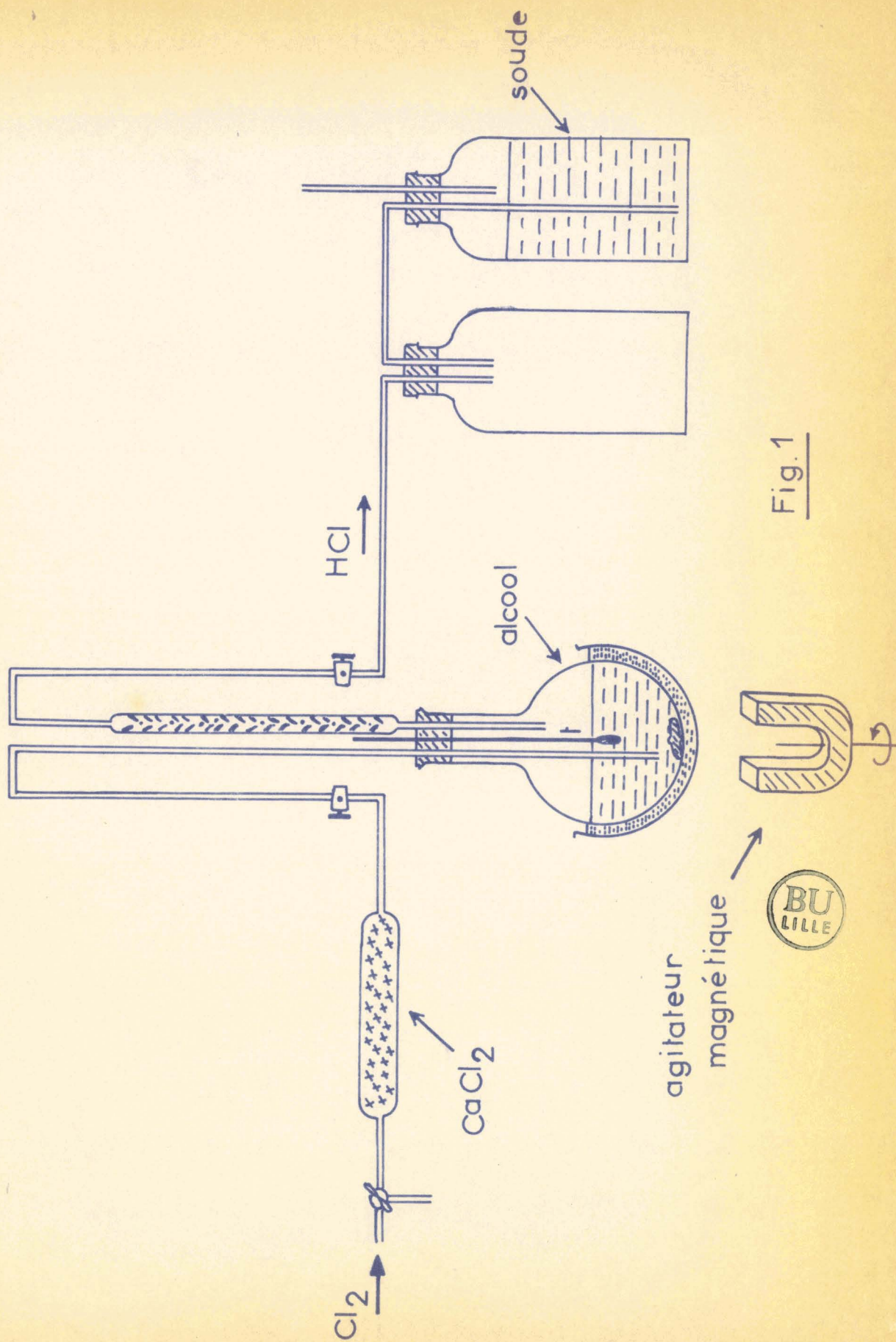


Fig. 1



L'alcool est continuellement brassé par un agitateur magnétique. L'acide chlorhydrique gazeux dégagé est absorbé par une solution de soude.

Après un barbotage d'une quarantaine d'heures, le liquide se sépare en deux couches, la couche inférieure augmentant de plus en plus. Trente nouvelles heures plus tard, le niveau de la couche inférieure reste stationnaire en même temps que le chlore cesse d'être franchement absorbé.

Nous arrêtons alors la chloration.

La couche inférieure intéressante (1.100 cm^3) de densité 1,366, est alors séparée de la couche supérieure (240 cm^3) de densité 1,24, par décantation, puis additionnée d'un litre d'alcool. La température s'élève sensiblement. Nous ajoutons du marbre pulvérisé et laissons en contact à douce température, avec agitation fréquente, jusqu'à fin de dégagement gazeux de CO_2 . L'acide chlorhydrique est ainsi complètement éliminé.

Après filtration, les acétals sont précipités par l'eau : on obtient un liquide huileux (1.100 cm^3) que l'on fractionne. Le dichloracétal distille entre 175° et 185° .

C'est un liquide incolore, soluble dans l'alcool d'où l'eau le reprécipite.

$d = 1,14$ à 13° $n_D^{25^\circ} = 1,436$ - TE = 182° C .

b) Passage au dichlorobromoéthanal $\text{C Cl}_2 \text{ Br} - \text{CHO}$

Nous avons repris la méthode décrite par JACOBSEN et NEUMEISTER (10).

Elle consiste à ajouter du brome par petites quantités, tant qu'il se décolore, à du dichloracétal chauffé sous

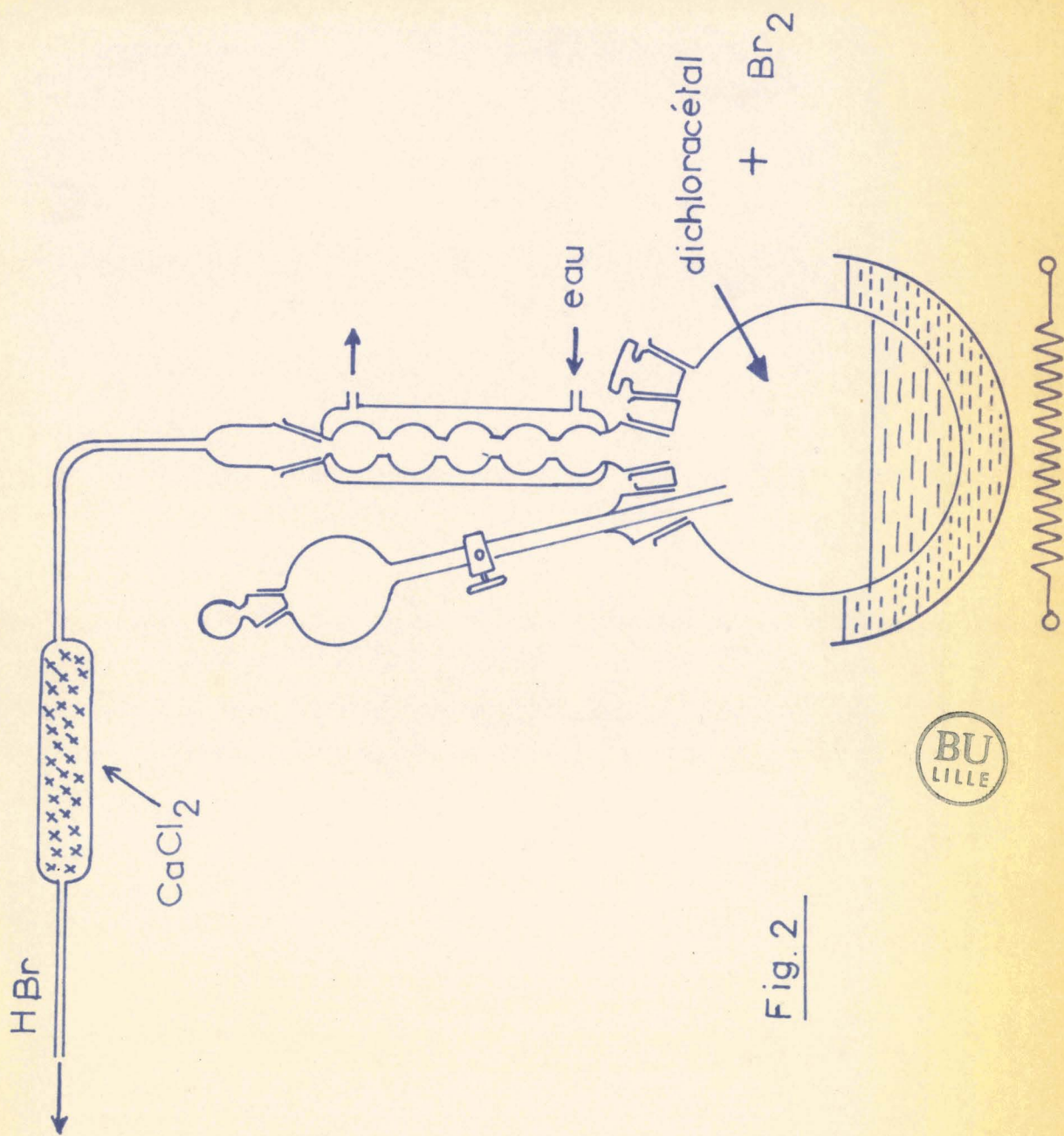


Fig. 2

réfrigérant ascendant : d'abord à 50° C. puis, finalement à 100°.

L'appareil est décrit figure 2.

On soumet à la distillation pour éliminer les fractions qui passent au dessous de 100° : à savoir C_2H_5Br et Br_2 en excès. Le résidu est alors additionné de marbre pulvérisé afin d'éliminer HBr , et distillé à nouveau.

Le dichlorobromoéthanal qui distille, entre 115° et 130°, est un liquide incolore, d'odeur piquante, extrêmement lacrymogène. Ses constantes physiques sont : $T_E = 126^\circ$, $d = 1,92$ à 15°.

En présence de SO_4H_2 concentré, il se polymérise en une masse amorphe, porcelanique, insoluble dans l'eau et l'éther.

c) Obtention du dichlorodibromométhane $C Cl_2 Br_2$

Nous versons le dichlorobromoéthanal par fractions de 20 à 40 g. dans de l'hypobromite de sodium préparé à partir de 4 litres d'eau distillée, 335 g. de soude en pastilles et 50 cm³ de brome. Après agitation, un liquide huileux apparaît au fond du récipient. Nous l'isolons par décantation (12 à 25 g.)

Après plusieurs lavages à l'eau distillée, le produit obtenu est séché sur $Ca Cl_2$ anhydre, puis distillé. La majeure partie distille entre 130 et 133° C. : C'est le dichlorodibromométhane.

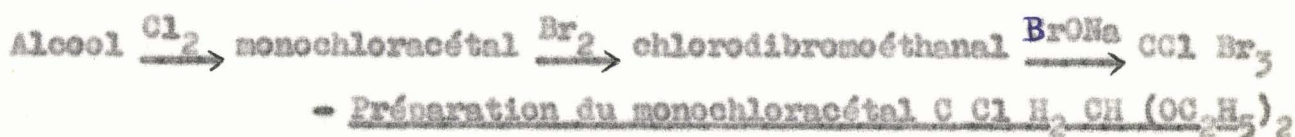
Le dichlorodibromométhane est un liquide incolore de température d'ébullition 130° (11). Sa densité et son indice que nous n'avons pas trouvés dans la littérature,

ont été déterminés $n_{20}^D = 1,55$ $d_{20}^{20} = 2,385$

4 - PREPARATION DU CHLOROTRIBROMOMETHANE $C Cl Br_3$

Pour ce composé, nous avons employé trois méthodes de préparation.

a) La première est calquée sur celle de $C Cl_2 Br_2$ suivant le schéma :



Son mode de préparation est le même que celui du dichloracétal, dont il est l'étape préliminaire. Mais il est plus difficile lors de la chloration de l'alcool de s'arrêter au stade du monochloracétal (8).

Dans un litre d'alcool à 94 - 99°, refroidi extérieurement par de l'eau courante, nous faisons barboter du chlore jusqu'à ce que la densité du produit chloré soit environ 1,02 à 1,03 à 25° C. Nous l'additionnons alors d'un demi-litre d'alcool, chauffons quelques heures à 50-60°. D'où un dégagement d'acide chlorhydrique. Finalement, nous laissons en contact avec du marbre pulvérisé, à la température ordinaire, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de gaz carbonique.

Les acétals sont précipités par l'eau. Nous séparons par distillation fractionnée le monochloracétal d'environ 10% de dichloracétal.

Le monochloracétal est un liquide incolore bouillant à 156,8°. Son indice est 1,417 à 20° - $d = 1,02$ à 15°

- Passage au chlorodibromoéthanal $C Cl Br_2 CHO$

Le monochloracétal est traité d'abord à froid, finalement à chaud, par du brome suivant la méthode de JACOBSEN et NEUMEISTER (10). Après distillation du brome en excès et de

C_2H_5Br , le résidu qui doit distiller au dessus de 100° est traité par du marbre pulvérisé. En reprenant la distillation, on n'obtient pas le chlorobromoalcoolate, mais il distille les produits de sa décomposition : l'alcool d'abord, puis, vers 150° , le chlorodibromoéthanal.

$C Cl Br_2 CHO$ est un liquide incolore, très lacrymogène, bouillant à $148-149^\circ$, de densité $d^{15^\circ} = 2,28$, il ne se polymérise pas en présence de SO_4H_2 .

- Obtention de $C Cl Br_3$

En versant 50 g. de chlorodibromoéthanal dans de l'hypobromite de sodium précédemment décrite, il se forme, après agitation prolongée, des cristaux qui se déposent au fond du récipient.

Ces cristaux sont essorés, puis lavés plusieurs fois à l'eau distillée. La majeure partie de l'eau qu'ils retiennent est exprimée par compression entre des feuilles de papier filtre. On termine le séchage dans un dessiccateur à gel de silice.

Leur poids est d'environ 36 g. Ils correspondent au trichlorobromométhane $C Cl Br_3$.

$C Cl Br_3$ se présente sous la forme de cristaux blancs, facilement sublimables. Ils fondent à 55° . Leur température d'ébullition est de 160° . Comme le corps qui lui a donné naissance, $C Cl Br_3$ est lacrymogène. Très instable, il faut le conserver à l'abri de la lumière. De Plus une élévation de température le décompose en partie, par élimination de brome. La distillation est donc à déconseiller. Pour le purifier, nous l'avons dissous dans du tétrachlorure de carbone anhydre, filtré sur charbon activé et conservé à l'obscurité en présence

de fils de cuivre qui éliminent le brome qui pourrait se former.

b) Autres méthodes de préparation de C Cl Br_3

La réaction de l'hypobromite de sodium sur l'acétone conduit à la formation de tétrabromure de carbone C Br_4 . Il peut donc y avoir lors de cette réaction remplacement par le brome des hydrogènes portés par un carbone voisin du groupement carbonyle $\text{C} = \text{O}$. Nous avons voulu voir si cette substitution était encore possible si ce carbone portait déjà un chlore.

- Les premiers essais ont porté sur le monochloracétaldéhyde, $\text{C Cl H}_2 \text{CHO}$, que l'on trouve dans le commerce en solution à 40-45 % dans l'eau. Nous en avons versé 50 cm^3 dans quatre litres de la solution d'hypobromite de sodium précédemment décrite. Un échauffement considérable se produit et nous devons agiter le récipient sous un filet d'eau froide. La solution devient louche tandis qu'une odeur rappelant beaucoup celle du chlorobromoforme apparaît. Après une longue et énergique agitation, la solution d'hypobromite se clarifie et laisse déposer des cristaux blancs.

Ces cristaux lavés et séchés soigneusement pesaient 5,5 g. Après dissolution dans du tétrachlorure de carbone, nous avons filtré la solution et pris le spectre Raman.

Le spectre obtenu montre bien à côté des raies de C Cl_4 , celles de C Cl Br_3 .

- Nous avons recommencé l'essai avec de la dichloracétone symétrique $\text{CH}_2 \text{Cl} - \text{CO} - \text{CH}_2 \text{Cl}$, produit également commercial. Elle se présente sous forme de cristaux blancs, lacrymogènes, un peu solubles dans l'eau.

Les conditions opératoires étaient les suivantes :
à 4 litres de la même solution d'hypobromite précédemment
décrite, nous ajoutons 10 g. de dichloracétone symétrique pré-
sablement dissous dans 300 à 400 cm³ d'eau distillée.

L'échauffement est à peine perceptible et les cris-
taux obtenus sont très blancs. Leur poids de 7 g. correspon-
drait à un rendement de 32 % environ. Par spectrographie Raman,
nous nous sommes assurés qu'ils correspondaient bien à C Cl Br₃.

Cette dernière méthode de préparation est particuliè-
rement simple et donne un produit bien pur. Le seul inconvé-
nient est le prix assez élevé de la dichloracétone symétrique.

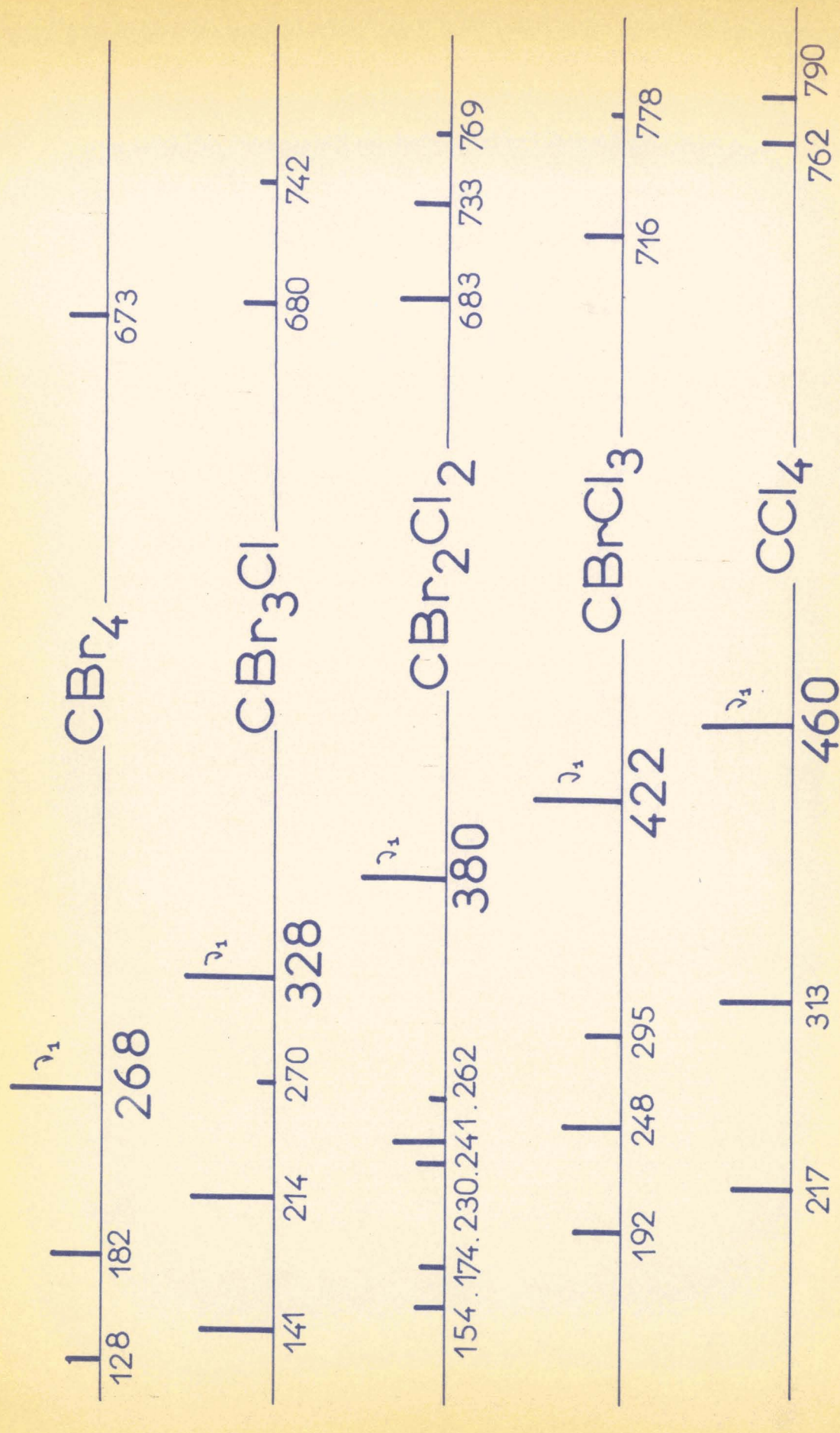


Fig. 3

PARTIE II. - ETUDE SPECTROGRAPHIQUE

1 - INTRODUCTION

Les spectres Raman des chlorobromométhanés sont bien connus (12). Pour ces molécules pentatomiques tétraédriques, la théorie prévoit $5 \times 3 - 6 = 9$ fréquences Raman qui sont effectivement observées pour $C Cl_2 Br_2$. L'augmentation du nombre des éléments de symétrie de la molécule entraîne l'apparition de dégénérescences réduisant le nombre des fréquences distinctes à 6 pour le type $AX_3 Y$ (donc $C Cl_3 Br$ et $C Cl Br_3$) et à 4 pour le type AX_4 ($C Cl_4$ et $C Br_4$)

Le tableau de la figure 3 donne les fréquences des cinq composés. La lettre ν désigne les fréquences de valence et δ les fréquences de déformation.

2 - REMARQUES CONCERNANT L'OBTENTION DES SPECTRES RAMAN

- $C Cl_3 Br$ et $C Cl_2 Br_2$ liquides à la température ordinaire ont été étudiés purs.
- $C Cl Br_3$ et $C Br_4$ ont été mis en solution dans $C Cl_4$.

Ces chlorobromométhanés sont extrêmement instables à la lumière surtout si cette dernière est riche en radiations ultra-violettes et bleues. Nous avons donc soigneusement éliminé ces radiations en entourant le tube Raman d'un filtre sur support de gélatine souple. Le filtre Wratten N° 8 fabriqué par Kodak-Pathé nous a donné de bons résultats. Sa courbe d'absorption est reproduite figure 4 : tout en éliminant complètement les radiations U.V. et bleues d'une lampe à mercure, il n'absorbe que 11,5 % de la radiation verte 5460 Å que nous

Fig. 6

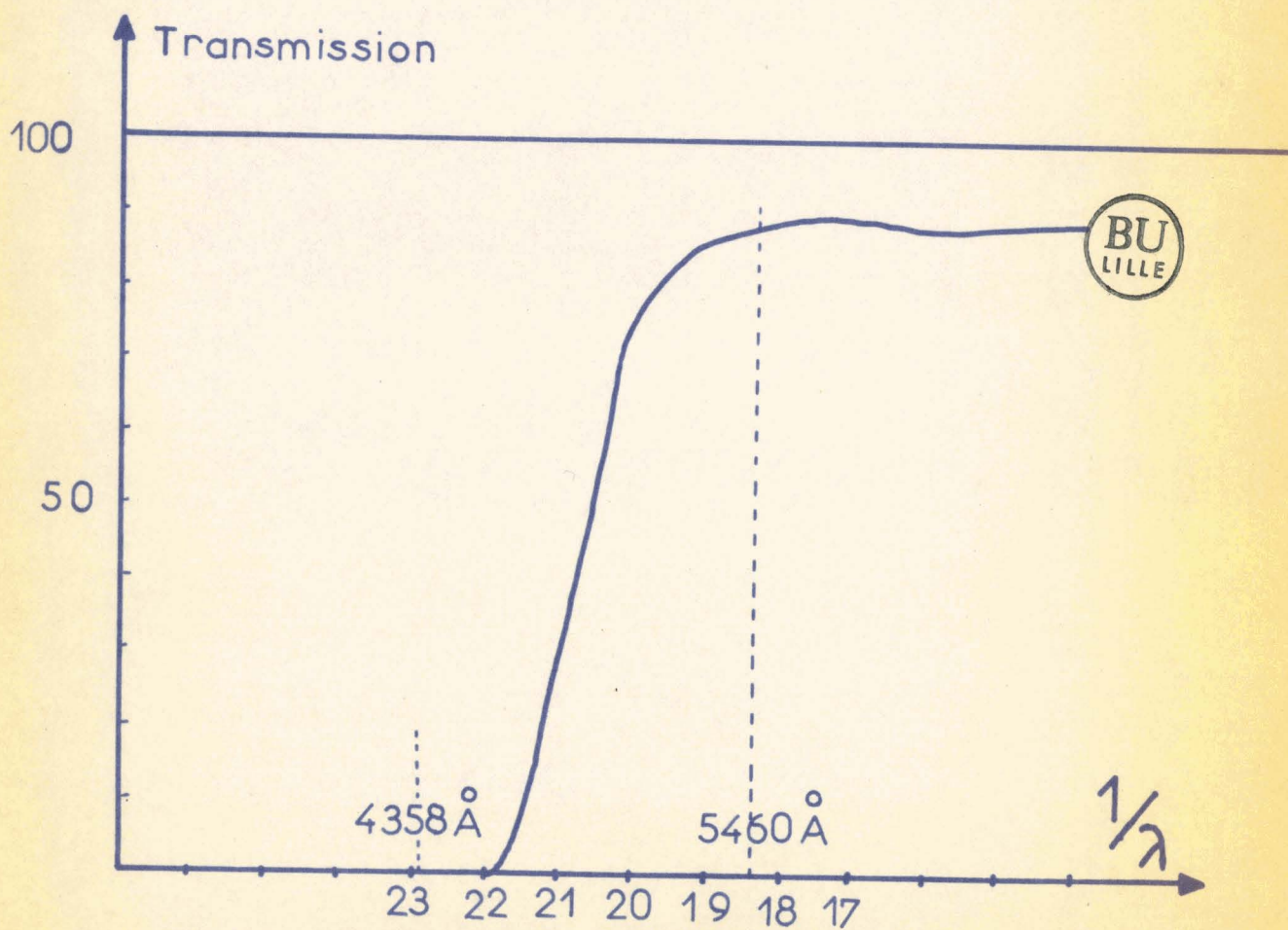
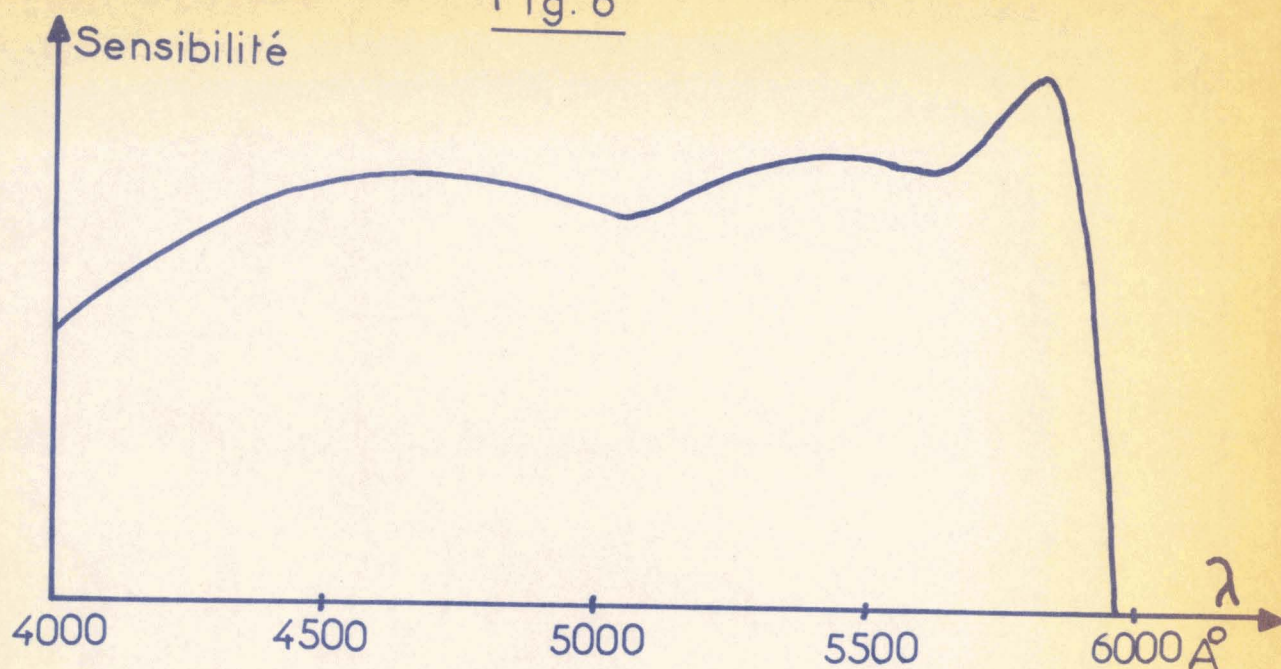


Fig. 4

utilisons comme excitatrice.

Cependant, les composés étudiés se décomposent lentement à la lumière et brunissent après quelques heures d'exposition, surtout $C Cl_3 Br$ et $C Cl Br_3$.

Les poses devant être assez longues (de 24 à 48 h.) il a été nécessaire de distiller les produits sous vide et de faire plonger des fils de cuivre à la surface du liquide. On évite ainsi le plus possible l'apparition de brome dans les tubes Raman. Le dispositif employé est reproduit figure 5.

Malgré toutes ces précautions, les composés jaunissent après quelques spectres.

Le spectrographe employé utilise un réseau comme système dispersif (13). Il est réglé pour 6000 Å. Sa dispersion de 20 cm^{-1} par mm. autour de la radiation 5.460 Å choisie comme excitatrice permet une étude fine des raies Raman. La transmission de l'ensemble objectif-réseau est d'environ 0,5 dans le jaune.

Nous avons utilisé des plaques photographiques Lumichrome de Lumière. Elles sont assez sensibles dans la région intéressante sans que le grain soit trop gros (Fig. 6)

La source lumineuse utilisée est une lampe Hilger formée de 4 tubes Mazda à vapeur de mercure et à cathode chaude.

3 - RESULTATS

Nous avons tout d'abord vérifié les performances du spectrographe utilisé sur un effet isotopique connu : celui du tétrachlorure de carbone (14). Nos résultats concordent parfaitement avec ceux trouvés par d'autres auteurs.

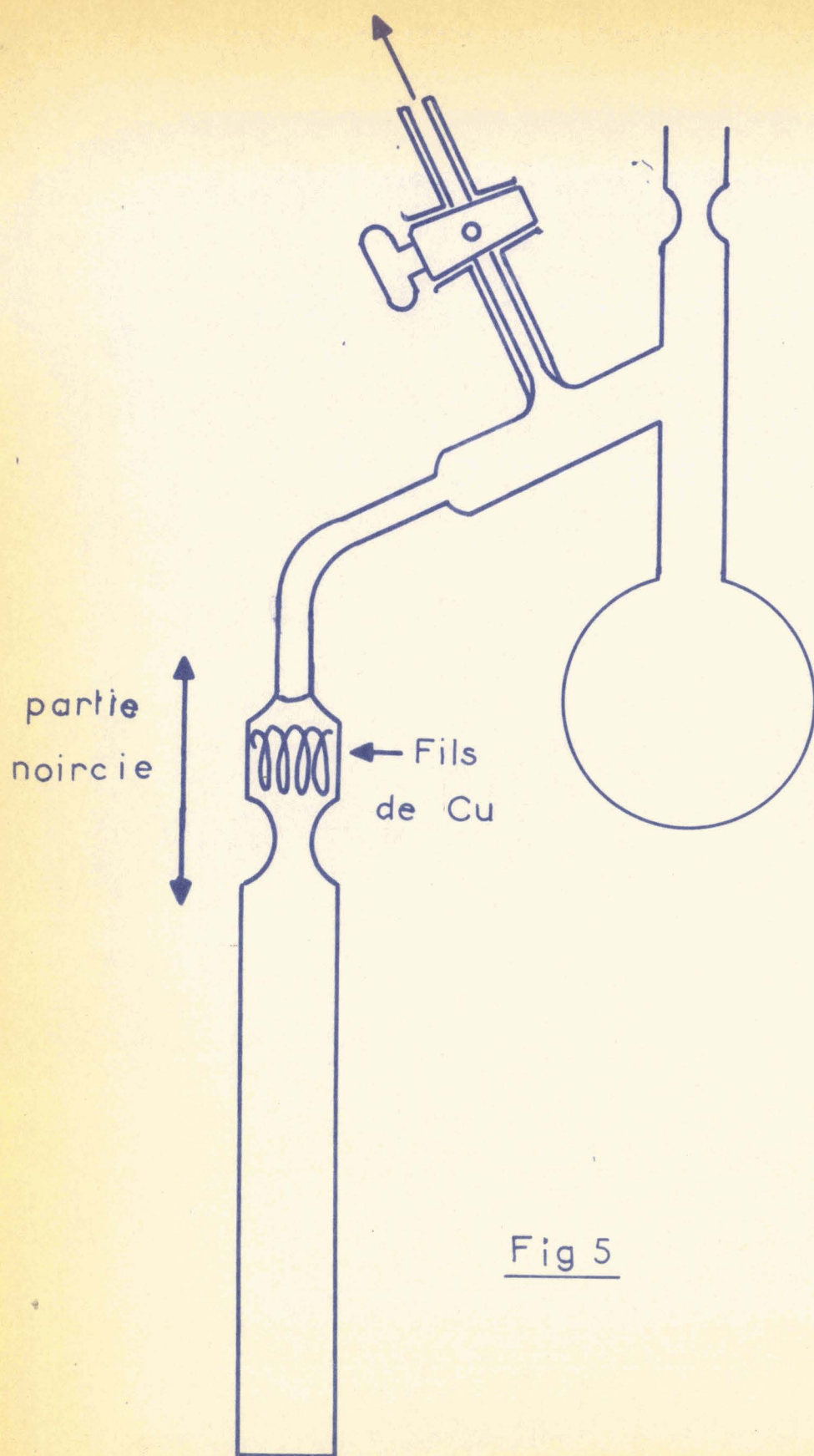


Fig 5

Cependant aucune étude de l'effet isotopique n'avait été faite en ce qui concerne les chlorobromométhanés. Nous avons constaté que pour $\text{C Cl}_3 \text{ Br}$, $\text{C Cl}_2 \text{ Br}_2$ et C Cl Br_3 , la raie de valence ν_1 se résout en au moins deux raies. La raie ν_1 de C Br_4 n'a montré aucun dédoublement.

La figure 7 reproduit les enregistrements microphotométriques de la raie ν_1 de C Cl_4 et des différents chlorobromures.

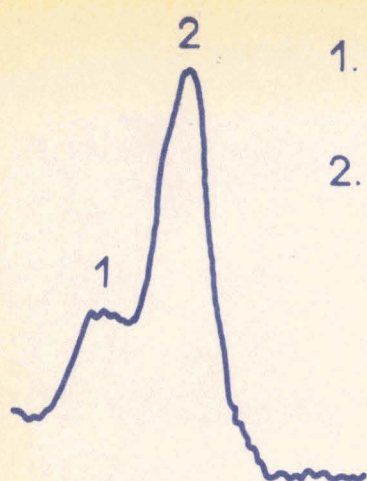
Les valeurs des fréquences des différentes raies observées sont consignées dans le tableau suivant :

Composé	Fente du Spectrographe	Valeur admise précédemment	Valeurs trouvées	Composé correspondant
C Cl Br_3	5/100 mm.	328 cm^{-1}	327 cm^{-1}	$\text{C Cl}^{37} \text{ Br}_3$
			332 cm^{-1}	$\text{C Cl}^{35} \text{ Br}_3$
$\text{C Cl}_2 \text{ Br}_2$	2/100 mm.	380 cm^{-1}	378 cm^{-1}	$\text{C Cl}^{35} \text{ Cl}^{37} \text{ Br}_2$
			382 cm^{-1}	$\text{C Cl}_2^{35} \text{ Br}_2$
$\text{C Cl}_3 \text{ Br}$	2/100 mm.	422 cm^{-1}	420 cm^{-1}	$\text{C Cl}_2^{35} \text{ Cl}^{37} \text{ Br}$
			423 cm^{-1}	$\text{C Cl}_3^{35} \text{ Br}$

4 - INTERPRETATION

La présence de plusieurs raies à la place de la fréquence de valence correspond à un effet isotopique dû aux atomes de chlore.

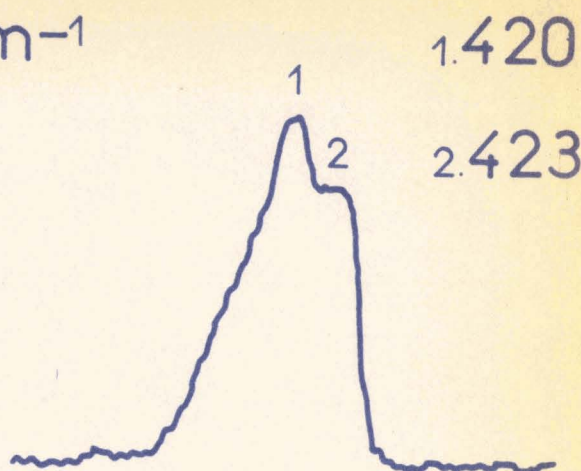
Le chlore naturel possède en effet deux isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl dans les proportions respectives de 75,4 % et



1. 327 cm⁻¹

2. 332

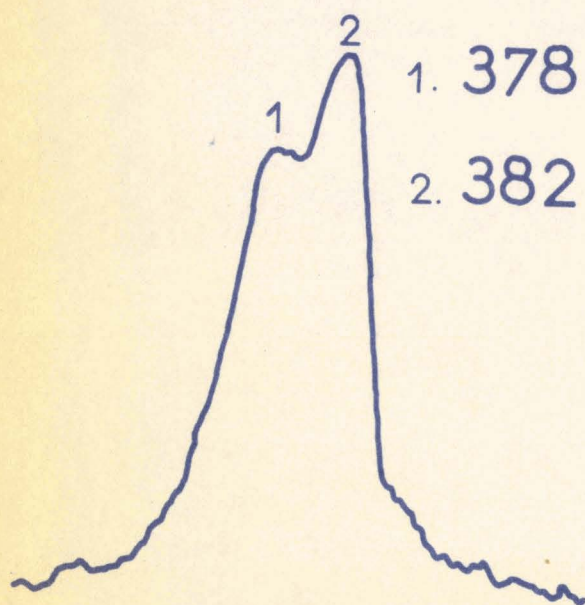
CClBr₃
328 cm⁻¹



1. 420 cm⁻¹

2. 423

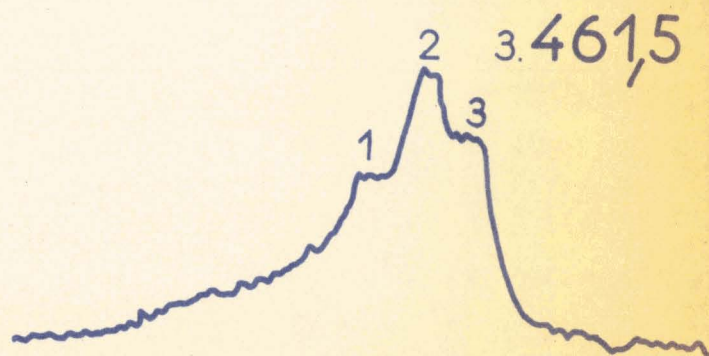
CCl₃Br
422 cm⁻¹



1. 378 cm⁻¹

2. 382

CCl₂Br₂
380 cm⁻¹



1. 455

2. 458,5

3. 461,5

CCl₄
460 cm⁻¹

Fig. 7

24,6 %. Ces deux isotopes existent dans C Cl_4 et tous les chlorobromométhanes. Pour chacune de ces molécules, nous avons donc plusieurs combinaisons possibles.

Si les deux atomes de Cl^{35} et Cl^{37} jouent des rôles identiques, il est possible de faire un calcul statistique qui donne le pourcentage de chacune des molécules isotopiques dans le mélange. On utilise le développement de $(a + b)^n$, n étant le nombre d'atomes de chlore, a et b les pourcentages respectifs des isotopes.

Remarque : On peut se demander si les pourcentages réels s'écartent beaucoup des pourcentages calculés. Des études ont été faites pour chercher s'il existe une différence de réactivité entre le Cl^{35} et le Cl^{37} . On a trouvé en particulier que le rapport des vitesses de réactions est au plus $\frac{k^{35}}{k^{37}} = 1,007$. Il semble donc que les pourcentages réels doivent s'écarter assez peu de ceux calculés (15).

a) Cas de C Cl_4

Il existe cinq sortes de molécules de trois types de symétrie différents :

:	Formule des composés	:	Proportions	:	Groupe de symétrie	:
:	I C Cl_4^{35}	:	31,6 %	:	T d	:
:	II $\text{C Cl}_3^{35}\text{Cl}^{37}$	:	42,2	:	C_{3v}	:
:	III $\text{C Cl}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}$	:	21,1	:	C_{2v}	:
:	IV $\text{C Cl}^{35}\text{Cl}_3^{37}$	:	4,7	:	C_{3v}	:
:	V C Cl_4^{37}	:	0,4	:	T d	:



Nous savons qu'en spectrographie Raman, le remplacement dans une molécule d'un atome par un atome plus lourd entraîne pour les raies de valence un rapprochement de l'excitatrice.

Ce principe nous servira dans l'attribution des raies : les raies les plus proches de l'excitatrice correspondent aux molécules les plus lourdes.

La figure 7 montre que l'on ne peut pointer que trois raies pour la fréquence ν_1 de C Cl_4 . Leur attribution se fait sans ambiguïté car il y a une très grande disproportion entre les pourcentages prévus pour les trois premières sortes de molécules et ceux prévus pour les deux dernières. La raie $461,5 \text{ cm}^{-1}$ correspond à C Cl_4^{35} , la raie $458,5 \text{ cm}^{-1}$ doit être attribuée à $\text{C Cl}_3^{35} \text{ Cl}^{37}$ et la raie 455 cm^{-1} à $\text{C Cl}_2^{35} \text{ Cl}^{37}_2$.

Les intensités de ces trois raies ne peuvent pas être mesurées avec précision mais on peut dire qu'elles varient dans le même sens que les pourcentages prévus.

L'existence d'une pente douce vers l'excitatrice pour la raie 455 cm^{-1} prouve la présence d'au moins une raie faible qui est impossible à pointer. Les deux dernières raies correspondant à $\text{C Cl}_3^{35} \text{ Cl}^{37}_2$ et C Cl_4^{37} ne sont pas séparées à cause de la trop faible concentration de ces composés dans le mélange. Des temps de pose nettement plus longs pourraient peut-être les mettre en évidence mais nous risquons alors d'être gênés par la largeur naturelle des raies Raman et l'élargissement des raies qui se produit sur toute plaque photographique, surexposée.

b) Cas de $C Cl_3 Br$

I	$C Cl_3^{35} Br$	42,9 %	C_{3v}
II	$C Cl_2^{35} Cl^{37} Br$	42 %	C_s
III	$C Cl^{35} Cl_2^{37} Br$	13,7 %	C_s
IV	$C Cl_3^{37} Br$	1,4 %	C_{3v}



Nous obtenons deux raies bien séparées attribuables à $C Cl_3^{35} Br$ (423 cm^{-1}) et $C Cl_2^{35} Cl^{37} Br$ (420 cm^{-1}). Ici encore une pente douce vers l'excitatrice prouve l'existence des raies non pointées.

Malgré les pourcentages prévus peu différents pour les deux premières sortes de molécules, il est certain que la raie correspondant à $C Cl_2^{35} Cl^{37} Br$ est nettement plus intense que celle attribuable à $C Cl_3^{35} Br$. La symétrie de la molécule et peut-être l'atome central semblent donc jouer un rôle pour l'intensité des raies.

c) Cas de $C Cl_2 Br_2$

I	$C Cl_2^{35} Br_2$	56,9 %	C_{2v}
II	$C Cl^{35} Cl^{37} Br_2$	37,1 %	C_s
III	$C Cl_2^{37} Br_2$	6 %	C_{2v}

Nous trouvons encore deux raies bien séparées : l'une

à 382 cm^{-1} , attribuable à $\text{C Cl}_2^{35} \text{ Br}_2$, l'autre à 378 cm^{-1} , attribuable à $\text{C Cl}^{35} \text{ Cl}^{37} \text{ Br}_2$. Une troisième se manifeste probablement par l'élargissement vers l'excitatrice du pied de la raie 378 cm^{-1} . Les intensités relatives sont dans le même ordre que les pourcentages mais ceux-ci sont nettement différents.

d) Cas de C Cl Br_3

I	$\text{C Cl}^{35} \text{ Br}_3$	74,5 %	C_{3v}
II	$\text{C Cl}^{37} \text{ Br}_3$	24,6 %	C_{3v}



Les deux raies sont parfaitement séparées. La plus forte correspond à $\text{C Cl}^{35} \text{ Br}_3$ (332 cm^{-1}), la seconde à 327 cm^{-1} appartient à $\text{C Cl}^{37} \text{ Br}_3$. On constate que la pente vers l'excitatrice de la raie 327 est raide. Il n'y a pas d'autres raies à chercher dans cette région.

e) Cas de C Br_4

Les spectres photographiques ne montrent pas d'effet isotopique sur la raie de valence ν_1 , pourtant le brome a deux isotopes 81 et 79, dans les proportions relatives de 44,55 % et 54,45 %. En appliquant la règle de TELLER et REDLICH (16), nous avons pour la fréquence ν_1 de C Br_4 un effet isotopique total :

$$\Delta \nu_1 = \nu_1 (\text{C Br}_4^{79}) - \nu_1 (\text{C Br}_4^{81}) \simeq 268 \left(1 - \sqrt{\frac{79}{81}} \right) = 6,6 \text{ cm}^{-1}$$

En supposant les cinq composantes des raies régulièrement écartées entre les deux extrêmes, nous trouvons comme

intervalle $\frac{6,6}{4} = 1,65 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons $3,15 \text{ cm}^{-1}$ dans C Cl_4 .

Il semble assez difficile de séparer par un moyen photographique des raies Raman naturellement larges et aussi voisines.

CONCLUSION :

Une étude au spectromètre enregistreur nous permettra dans un proche avenir de mesurer les intensités des raies correspondant à chaque isotope. Des études parallèles seront faites sur des série analogues pour Si, Ge, Sn ... Le but sera de rechercher l'influence sur l'intensité des raies, de la masse de l'halogène, de la masse de l'atome central et de la symétrie de la molécule.

Dans le cas de C Cl Br_3 , les molécules $\text{C Cl}^{35} \text{ Br}_3$ et $\text{C Cl}^{37} \text{ Br}_3$ ont la même symétrie et leur pourcentage correspond absolument à celui des deux isotopes du chlore, on pourra donc y étudier l'influence de la masse de l'halogène et éventuellement celle de l'atome central. Dans les autres cas, nous obtiendrons certainement des renseignements sur l'importance de la symétrie de la molécule et de l'atome central.

* * * *

* * *

*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) ARNHOLD Liebigs Ann. 1887 T 240 p. 208
- (2) BESSON C.R. 1897 T 144 p. 222
- (3) FRIEDEL et SILVA Bull. Soc. Chim. 1872 t 17 (2) 538
- (4) LECOMTE, VOLKRINGER et TCHAKIRIAN C.R. Acad. Sc. 1937 204 - p. 1927 et J. Phys. T 9 7ème série 1938 p. 105
- (5) WILLARD et BOHLMAN (J. of the Am. Chem. Soc.) 64 (1942) 1343
- (6) M.L. DELWAULLE et F. FRANCOIS Bull. Soc. Chim. 5 T 10 (1943) p. 51
- (7) LIEBEN Liebigs Ann. 1857 T 104 p. 114
- (8) FRISTCH Liebigs Ann. 1894 T 279 p. 288
- (9) CHATTAWAY et BACKEBERG J. of Chem. Soc. London 1924 T 125 p. 1097
- (10) JACOBSEN et NEUMISTER Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft XV Tome I p. 599 (1882)
- (11) M.L. DELWAULLE et F. FRANCOIS Bull. Soc. Chim. T 9 (1942) p. 703
- (12) M.L. DELWAULLE et F. FRANCOIS J. de Physique (1946) T 7 p. 15
- (13) H. DELHAYE et Mme DELHAYE-BUISSSET J. de Physique et le Radium T 20 Juin 1959 p. 655
- (14) LANGSETH Z. Physik (1931) 72 p. 350
- (15) A. HADNI C.R. T 240 (1955) p. 1983 et p. 1702
- (16) G. HERZBERG Infra Red and Raman Spectra New York 1949

