

0376
1975
111

50376
1975
111

N° d'ordre : 501.

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE
pour obtenir

Le Titre de Docteur de 3e CYCLE

(CHIMIE STRUCTURALE)

par

Jacques OGIL



CONTRIBUTION A L'ETUDE DES HEXAHALOGENURES DE PHOSPHATOBORATES

Soutenue le 7 février 1975 devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM. M. DELHAYE
M. MIGEON
M. BRIDOUX
M. WARTEL
D.J. STUFKENS

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur
Membre Invité

DOYENS HONORAIRES DE L'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES Des Anciennes Facultés de Droit
Et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS,
DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET,
KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-
LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART,
WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT HONORAIRE DE L'UNIVERSITE DES
SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

R. DEFRETIN

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES
SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BLAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléontologie
M. DECUYPER Marcel	Géométrie
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Michel	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LEROBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie

M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VAILLANT Jean	Analyse
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique Atomique et Moléculaire
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire

.../...

M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. COULON Jean	Electrotechnique
Mlle DACCHARI Monique	Géographie
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DRIEUX Baudouin	Informatique
M. DUEE Gérard	Géologie Appliquée
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FONTAINE Jacques-Marie	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. FROELICH Daniel	Chimie Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences Economiques
M. GUIGOU Jean-Louis	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mlle KOSMANN Yvette	Géométrie
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHLNAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. THERY Pierre	Electronique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TREANTON Jean-René	Sociologie

.../...

M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. WERNIER Georges
M. WATERLOT Michel
M. YVON Jean-Pierre
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Chimie Minérale
Mécanique
Informatique
Géologie Générale
Analyse Numérique
Algèbre

Le présent travail a été effectué sous la direction de Monsieur MIGEON , au laboratoire de Spectroscopie Raman de l'Université des Sciences et Techniques de Lille. Je lui suis très reconnaissant de l'attention qu'il a porté et des encouragements qu'il m'a toujours prodigués.

Que Messieurs DELHAYE , BRIDOUX ,WARTEL de l'Université des Sciences et Techniques de Lille ,et Monsieur D.J.STUFKENS de l'Université d'Amsterdam veuillent bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'honneur qu'ils m'ont fait de juger ce mémoire.

J'adresse mes remerciements et ma reconnaissance aux chercheurs du laboratoire pour l'aide qu'ils m'ont apportée au cours de ce travail.

- . INTRODUCTION . -

L'étude des composés halogénés et oxyhalogénés du phosphore a toujours constitué un des centres d'intérêt du laboratoire (1 à 6). Notre travail peut donc en être considéré comme un prolongement puisqu'il s'agissait d'étudier les composés résultant de l'action de ces oxyhalogénures de phosphore sur les trihalogénures de bore. L'expérience de nos prédécesseurs nous a été particulièrement profitable, tant pour la connaissance des spectres de toute une série de réactifs, que pour les précautions nécessaires à la manipulation de produits très dangereux comme les fluorures.

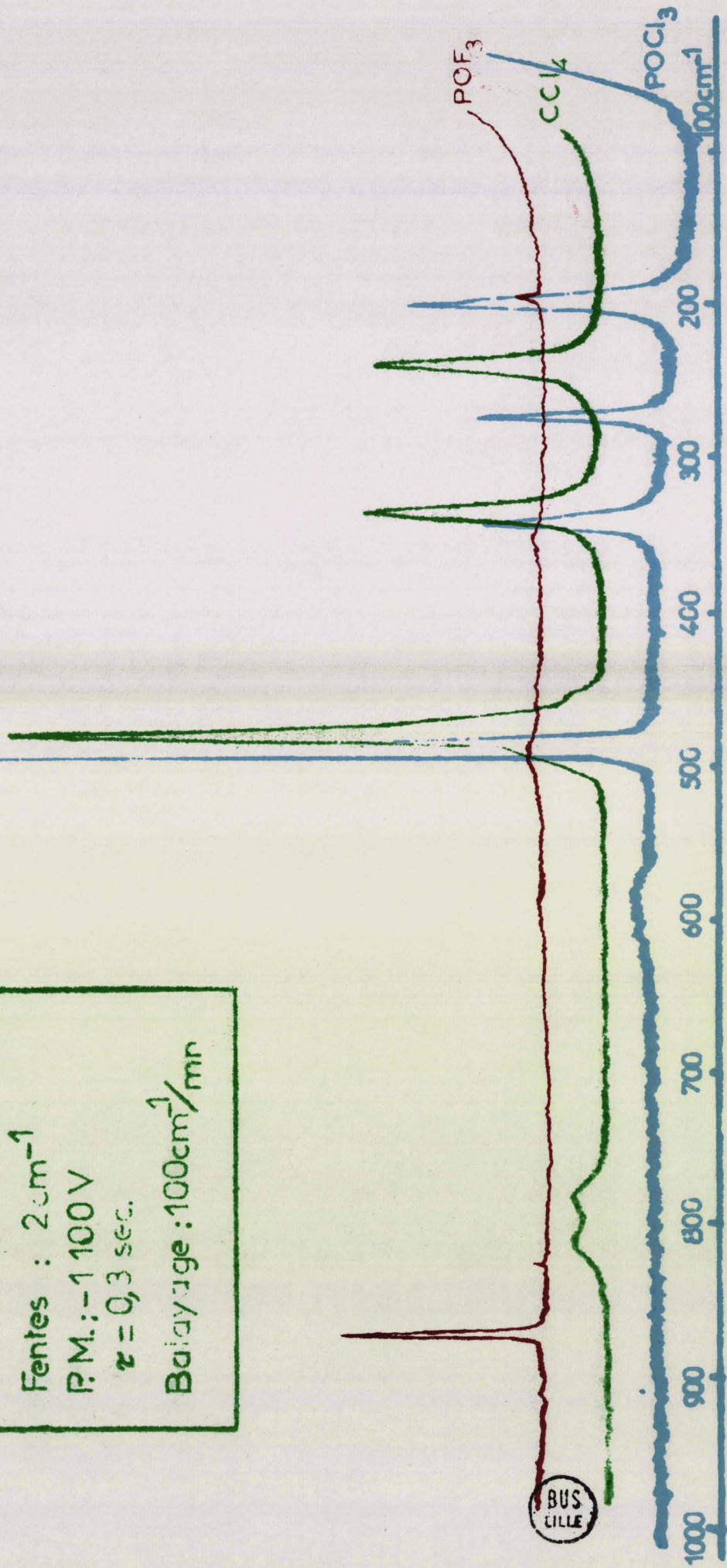
Les composés obtenus ont pour formule générale X_3POBY_3 ; ce sont des hexahalogénures de phosphatoborate . Plusieurs objectifs ont été poursuivis lors de leur étude :

- Géométrie globale de la molécule pour laquelle il nous fallait lever toute ambiguïté.

- Attribution aussi complète que possible des fréquences des modes normaux permettant entre autre de caractériser le pont POB.

- Etudier la stabilité et quelquefois l'existence même des complexes comportant certains halogènes.

fig 1
 Excitatrice : 6328 \AA
 Fentes : 2 cm^{-1}
 P.M. : -1100 V
 $\tau = 0,3 \text{ sec.}$
 Balayage : $100 \text{ cm}^{-1} / \text{mr}$



Nous nous appuyerons essentiellement sur deux auteurs pour cette étude : J. Goubeau (7) qui posa les bases d'une partie de nos travaux, et R.H. Herber (8) qui propose un mécanisme d'échanges interhalogénés dans le complexe $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$.

Pour compléter l'abord de nos travaux, nous présentons les spectrogrammes de CCl_4 , POCl_3 , POF_3 enregistrés dans les conditions opératoires. L'intensité de la diffusion Raman est primordiale et ce simple exemple démontre que nous pouvons nous attendre à voir des difficultés surgir lors de l'étude des composés fluorés.

-ooOoo-

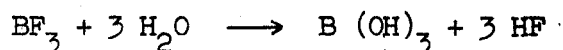
-.CHAPITRE I - PREPARATIONS.-

Dans ce chapitre, nous nous proposons de décrire les réactifs, leur préparation s'il y a lieu ainsi que la préparation des produits finaux. Si la plupart des composés initiaux se trouvent dans le commerce, il n'en est évidemment pas de même pour les complexes d'addition. Les préparations d'un certain nombre d'entre-eux nous ont posés de véritables problèmes sur lesquels nous reviendrons dans les chapitres suivants.

I - 1.) - LES REACTIFS

a) - Trifluorure de bore.

Le trifluorure de bore que nous avons utilisé provient de la Société d'Electrochimie et d'Electrometallurgie. Il est conditionné dans une bouteille d'acier où il est comprimé. Il bout à - 101°C et se solidifie à - 126,8°C. Quand il est liquide, il est incolore. Son extrême corrosivité fait qu'il contient quelques impuretés que nous éliminons par une simple évaporation. Le trifluorure de bore doit être manipulé avec précaution et à l'abri de l'humidité. Le gaz est en effet très toxique. Son hydrolyse libère de l'acide fluohydrrique suivant :



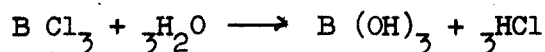
Nous avons alors une réaction secondaire :



Nous avons utilisé un condenseur intermédiaire afin d'éviter l'emploi du réservoir peu commode à manier et afin de pouvoir juger des quantités utilisées. Des pièges à azote liquide protégeaient les différentes sorties de nos appareils en particulier vers la pompe à palettes. Nous portions un masque à gaz lors des manipulations.

b) - Trichlorure de bore.

Le trichlorure de bore bout à 12,5°C et sa température de fusion est - 127°C. Il se conserve facilement sous la forme liquide et est alors incolore et très mobile. Il s'hydrolyse immédiatement au contact de l'humidité de l'air selon la réaction :

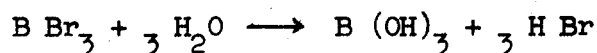


Il doit donc être manipulé à l'abri de l'air.

Nous avons utilisé du trichlorure de bore fourni par les Etablissements Merck. Sa pureté est de 99,9 %. Livré en grosses ampoules, nous les fractionnons en ampoules plus petites, munies d'une "queue de cochon" permettant leur ouverture à l'abri de l'air.

c) - Tribromure de bore.

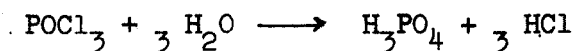
Le tribromure de bore est liquide à la température ambiante. Il bout à 90,6°C et se solidifie à - 45°C. C'est un liquide incolore très volatil qui se conserve difficilement pur car il se décompose en libérant des molécules de brome. Nous le purifions donc toujours juste avant de l'utiliser. Il craint également l'humidité de l'air et nous l'avons manipulé en boîte sèche. Son hydrolyse se fait suivant la réaction :



Nous avons utilisé le tribromure de bore fourni par les Etablissements Merck. Sa pureté est de 99 %. Nous devons fractionner les grosses ampoules en boîte sèche et nous opérons comme dans le cas de BCl_3 .

d) - Oxytrichlorure de phosphore

L'oxytrichlorure de phosphore est, à la température ambiante, un liquide incolore. Il bout à 105°C et se solidifie à 1,25°C. Il craint l'humidité et la réaction d'hydrolyse totale s'écrit :



L'hydrolyse partielle conduit à la formation d'autres composés tels que HPO_2Cl_2 , $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$. Nous l'avons donc manipulé à l'abri de l'air.

Comme il est peu volatil, nous avons, dans la plupart des cas, préféré l'usage des ampoules à brome à celle des "queues de cochon".

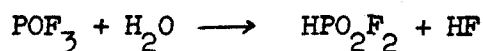
L'oxytrichlorure de phosphore nous a été fourni par les Etablissements Merck. Sa pureté est de 99,9 %. Il est livré en grosses ampoules que nous devons fractionner en boîte sèche.

Les vapeurs d'oxytrichlorure de phosphore sont très toxiques, attaquent la graisse, le caoutchouc et rendent le nylon cassant.

e) Oxytrifluorure de phosphore.

L'oxytrifluorure de phosphore est à la température ordinaire, un gaz qui s'hydrolyse au contact de l'humidité de l'air.

L'hydrolyse à l'eau froide donne :



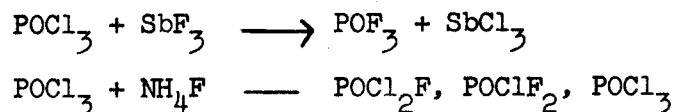
L'hydrolyse totale se fait suivant :



Il bout à - 40°C et se solidifie à - 68°C. Il se sublime facilement aux pressions inférieures à la normale. C'est un gaz toxique que nous avons préparé et utilisé rapidement. Il peut, cependant, être conservé au froid sans danger. Le port d'un masque à gaz s'avère

nécessaire lors de sa préparation et de ses manipulations.

Nous l'avons obtenu selon deux réactions et par trois méthodes que nous décrirons successivement.



La première réaction est donnée par Bouth et Swinehart (9) qui ne décrivent pas le montage utilisé. Nous avons donc utilisé deux montages différents dans la conception et l'ordre d'addition des réactifs. Les deux ont un très bon rendement en POF_3 .

- Réaction de POCl_3 sur SbF_3

Le trifluorure d'antimoine est un solide cristallin blanc qu'il est nécessaire de dessécher avant utilisation car il est très hygroscopique et, malgré un emballage rigoureux, nous l'avons trouvé humide.

Nous employons le montage décrit par la figure 2. Environ 5 g. de trifluorure d'antimoine sont placés dans un ballon à deux tubulures d'une contenance de 100 cm^3 . Son contenu est agité à l'aide d'un barreau magnétique. Sur l'une des embouchures, nous plaçons une ampoule à brome contenant du POCl_3 en quantité voulue et sur l'autre, verticale, nous fixons une colonne vigreux à jaquette réfrigérée à -20°C . A la sortie de la colonne, nous disposons un condenseur maintenu à -78°C . La sortie de ce condenseur est reliée à l'atmosphère par une colonne desséchante.

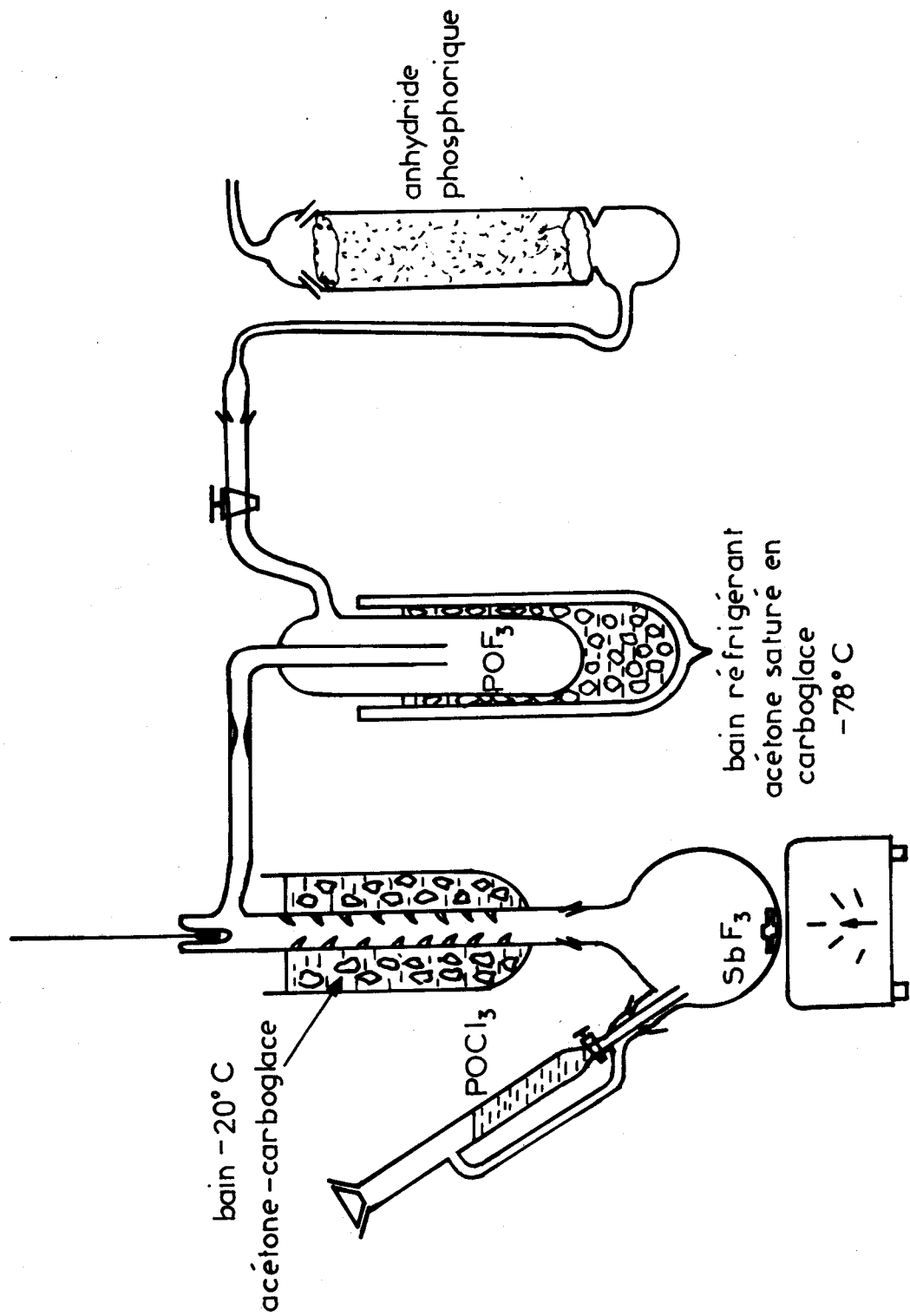


Fig 2 Préparation de POF_3 : Réaction de POCl_3 sur SbF_3



L'oxytrichlorure de phosphore est introduit goutte à goutte dans le réacteur. La réaction démarre presque aussitôt comme l'attestent les vapeurs qui s'élèvent, le reflux qui s'instaure, l'apparition de solide dans le condenseur. Elle se poursuit alors jusqu'à ce qu'il se forme un solide dans le ballon. Nous scellons alors entre la colonne et le condenseur et fermons le robinet à l'issue de celui-ci.

Il est à noter cependant, que dans certaines conditions, en particulier si le fluorure d'antimoine n'est pas parfaitement sec, la réaction ne démarre pas. Il faut alors attendre qu'une grande partie des réactifs soient en présence l'un de l'autre : et alors l'échange d'halogènes s'emballé. Ceci est néfaste à la pureté du produit attendu et dangereux si on manipule de grandes quantités.

Le rendement est excellent et s'élève environ à 90 %. La pureté de l'oxytrifluorure de phosphore que nous contrôlons par spectroscopie Raman est satisfaisante à nos yeux. Nous ne détectons pas la présence de fluorures inférieurs quand la réaction se déroule normalement. Dans le cas contraire, la grande volatilité des intermédiaires conduit à un mélange difficilement séparable.

- Réaction de SbF_3 sur $POCl_3$.

La réaction globale est la même que ci-dessus mais présente l'avantage de pouvoir être appliquée sans danger à de grandes quantités de réactifs. La pureté du produit obtenu est cependant moins bonne mais sera satisfaisante pour la plupart de nos manipulations. C'est l'assurance d'être en excès de fluorures dans le réacteur qui nous a fait choisir

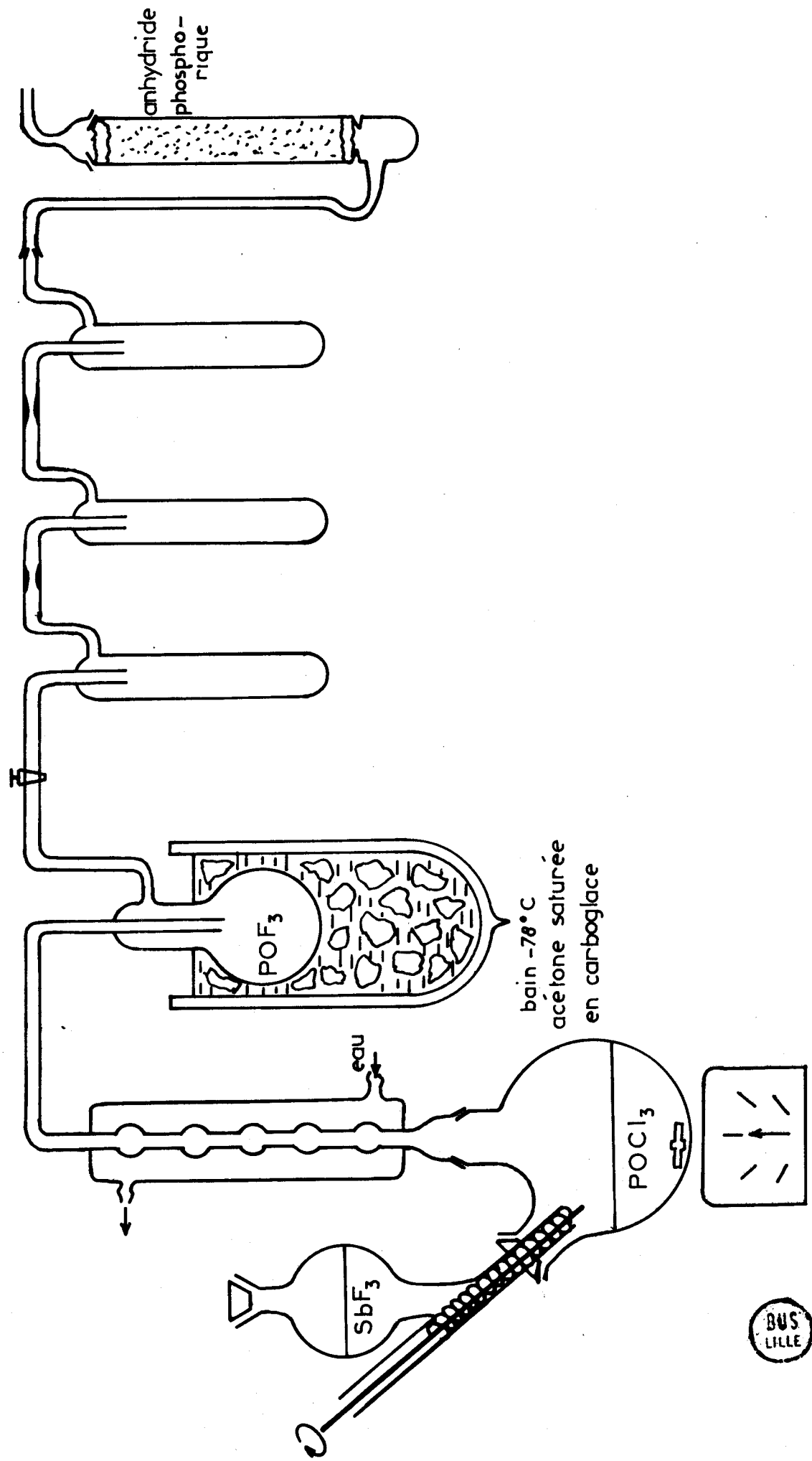


Fig 3 Préparation de POF_3 : Réaction de SbF_3 sur POCl_3

la méthode précédente initialement.

L'appareillage conserve le même principe. Le trifluorure d'antimoine cristallin et sec est ajouté petit à petit dans l'oxytrichlorure de phosphore agité par un barreau magnétique. La figure 3 montre le dispositif utilisé. Dans un ballon de 500 cm³ en verre poli, nous versons environ 150 cm³ de POCl₃. Le SbF₃ (250 g) sera introduit à l'aide d'une vis sans fin permettant l'ajout par petites quantités. Le ballon est surmonté d'une colonne à boules réfrigérée par une circulation d'eau. Les vapeurs sont condensées dans un ballon de 250 cm³ refroidit à - 78°C par un bain d'acétone saturé en carboglace. Ce condenseur est suivi d'autres plus petits et séparés d'eux par un robinet. Le contact avec l'atmosphère se fait au travers d'une colonne contenant de l'anhydride phosphorique.

L'ajout de SbF₃ provoque une ébullition dans le POCl₃. Les vapeurs formées sont presque exclusivement du POF₃. Elles sont condensées sans problème. La colonne réfrigérante arrête les vapeurs de POCl₃ qui s'élèvent à cause de l'échauffement du réacteur. De même, le POCl₂F serait arrêté. Il ne semble pas s'en former en quantité mesurable. Une légère purification du produit obtenu par évaporation dans les condenseurs suivant le piège suffira à éliminer entièrement les intermédiaires formés.

Cette réaction nous est donnée par Wilkins (10) et doit permettre d'atteindre les intermédiaires qui présentent un intérêt par ailleurs.

Le fluorure d'ammonium est un solide cristallin blanc très hygroscopique. Il est fourni par les Etablissements Merck. Nous avons effectué une dessiccation avant de l'utiliser.

Wilkins préconise d'effectuer le mélange, de faire bouillir à reflux pendant huit heures, puis de distiller. Nous avons préféré mener la réaction plus rapidement après les considérations suivantes :

- L'addition trop rapide du fluorure d'ammonium sur l'oxytrichlorure de phosphore mène à une réaction brutale et dangereuse quand on manipule de grandes quantités.

- Le reflux préconisé est difficilement réalisable dans de bonnes conditions. Il serait nécessaire de disposer d'une colonne relativement large et donc très haute, refroidie entre - 40°C et - 60°C.

Si nous nous en tenons aux proportions données : 154 g de POCl_3 , 74 g de NH_4F , nous devons obtenir 7 g de POF_2Cl . La quantité est faible et sera difficile à séparer. L'addition des réactifs prend de 3 à 5 heures. Il faudrait laisser réagir 8 heures puis distiller immédiatement car les produits sont trop volatils pour qu'il soit pensable de les laisser sans surveillance.

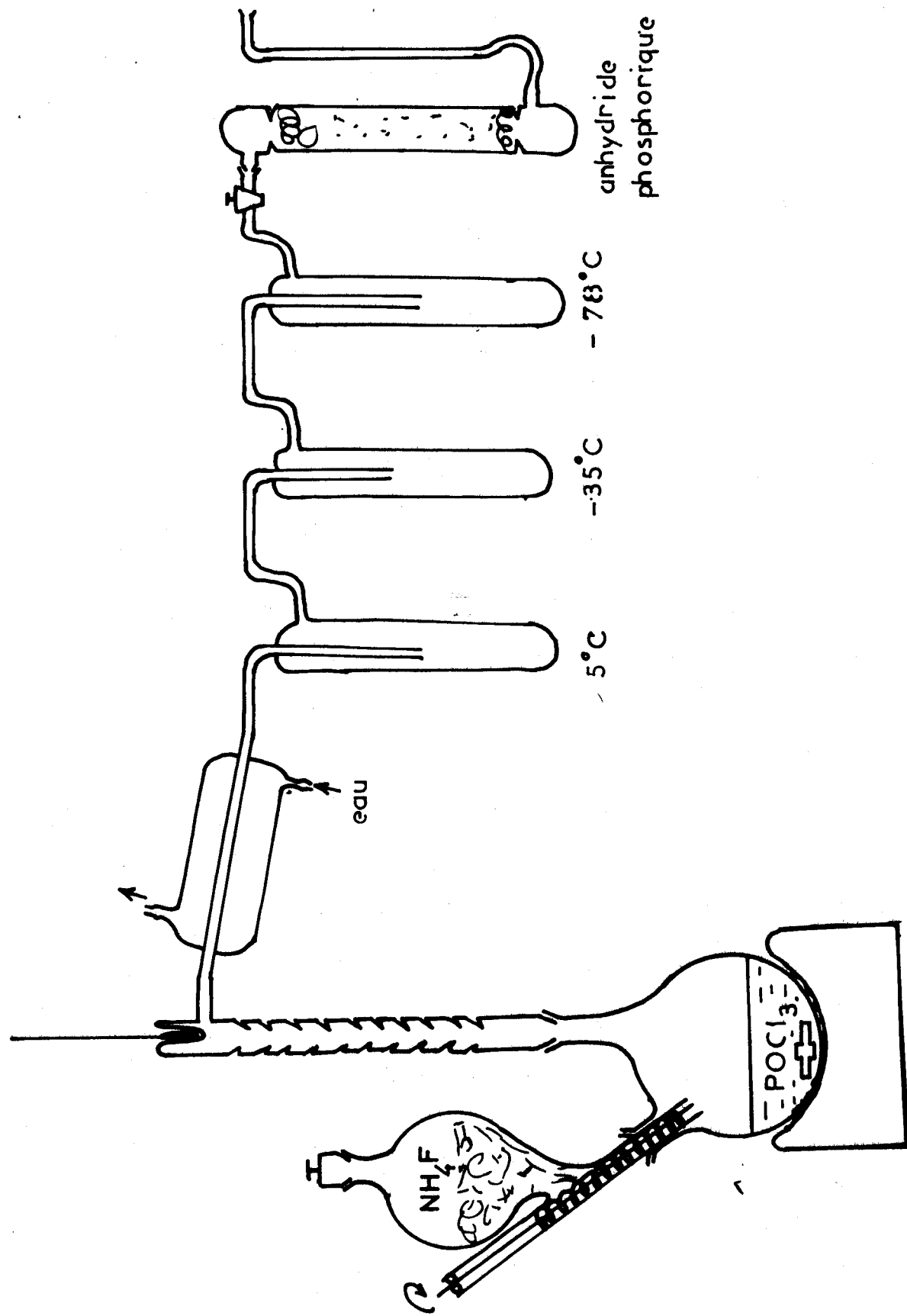


fig 4 : Réaction de NH_4F sur POCl_3

BUS
LILLE

Nous avons donc séparé les produits volatils au fur et à mesure de leur formation. L'appareil utilisé est décrit par la figure 4. Un ballon de 500 cm³ à deux embouchures contient l'oxytrichlorure de phosphore qui est agité par un barreau magnétique. Il est surmonté d'une colonne vigreux suivie d'un réfrigérant à eau qui débouche sur une série de trois pièges. Le tout est maintenu à la pression atmosphérique par l'intermédiaire d'une colonne remplie d'anhydride phosphorique. Le fluorure d'ammonium est introduit par une vis sans fin dans le réacteur. Il faut noter que sa densité étant très faible, il faut une agitation énergique pour que la réaction se fasse dans de bonnes conditions.

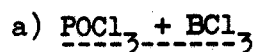
Les pièges sont refroidis respectivement à 5°C, - 35°C et -78°C par des bains acétone-carboglace. L'addition du réactif doit être faite lentement en veillant à ce que la réaction soit totale après chaque ajout. Après la fin de l'addition, un léger chauffage permet d'évaporer le POFCl_2 non encore extrait par la chaleur de la réaction. Cette dernière opération est délicate étant donné la grande tension de vapeur des intermédiaires POF_2Cl et POFCl_2 .

Dans ces conditions, nous avons recueilli sensiblement les mêmes proportions de produits que Wilkins. L'intérêt est d'atteindre plus facilement les intermédiaires. Il reste néanmoins, difficile de les séparer et celui qui présente le plus d'intérêt pour nous : POF_2Cl est en proportion assez faible.

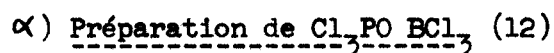
Dans la plupart de nos expériences, nous avons été amenés à utiliser des appareils tout en verre afin d'éviter l'attaque de la graisse et des joints caoutchoutés. Rappelons pour mémoire, que POCl_3

nous a causé un certain nombre de désagréments : il attaque la graisse, rend le nylon cassant, rouille l'acier inoxydable. POF_3 présente les mêmes inconvénients et nous avons eu quelques difficultés à le conserver dans un récipient exploitable.

I. 2.) - LES PRODUITS FINAUX.



Des essais préliminaires nous ont montré que, quelques soient les proportions initiales de réactifs, nous obtenons toujours le même composé solide (7) et que celui-ci s'avère être légèrement soluble dans POCl_3 (11), insoluble dans BCl_3 . Nous avons effectué deux types de manipulation.



La figure 5 montre l'appareillage utilisé lors de la réaction. L'oxytrichlorure de phosphore est introduit en boîte sèche dans le réacteur qui est ensuite relié par l'intermédiaire d'une "queue de cochon" à une ampoule contenant du trichlorure de bore. Nous refroidissons alors les réactifs à la température de l'azote liquide et établissons un vide primaire à l'intérieur de l'appareil. Fermant le robinet A et cassant la "queue de cochon", nous ramenons l'ensemble à la température ordinaire et le BCl_3 gazeux vient au contact du POCl_3 . La réaction est spontanée et exothermique. En fin de réaction, le BCl_3 est chassé de son ampoule par une légère augmentation de la température de celle-ci. L'agitation par un barreau magnétique permet une réaction totale du POCl_3 . Nous fermons le robinet B et laissons la réaction

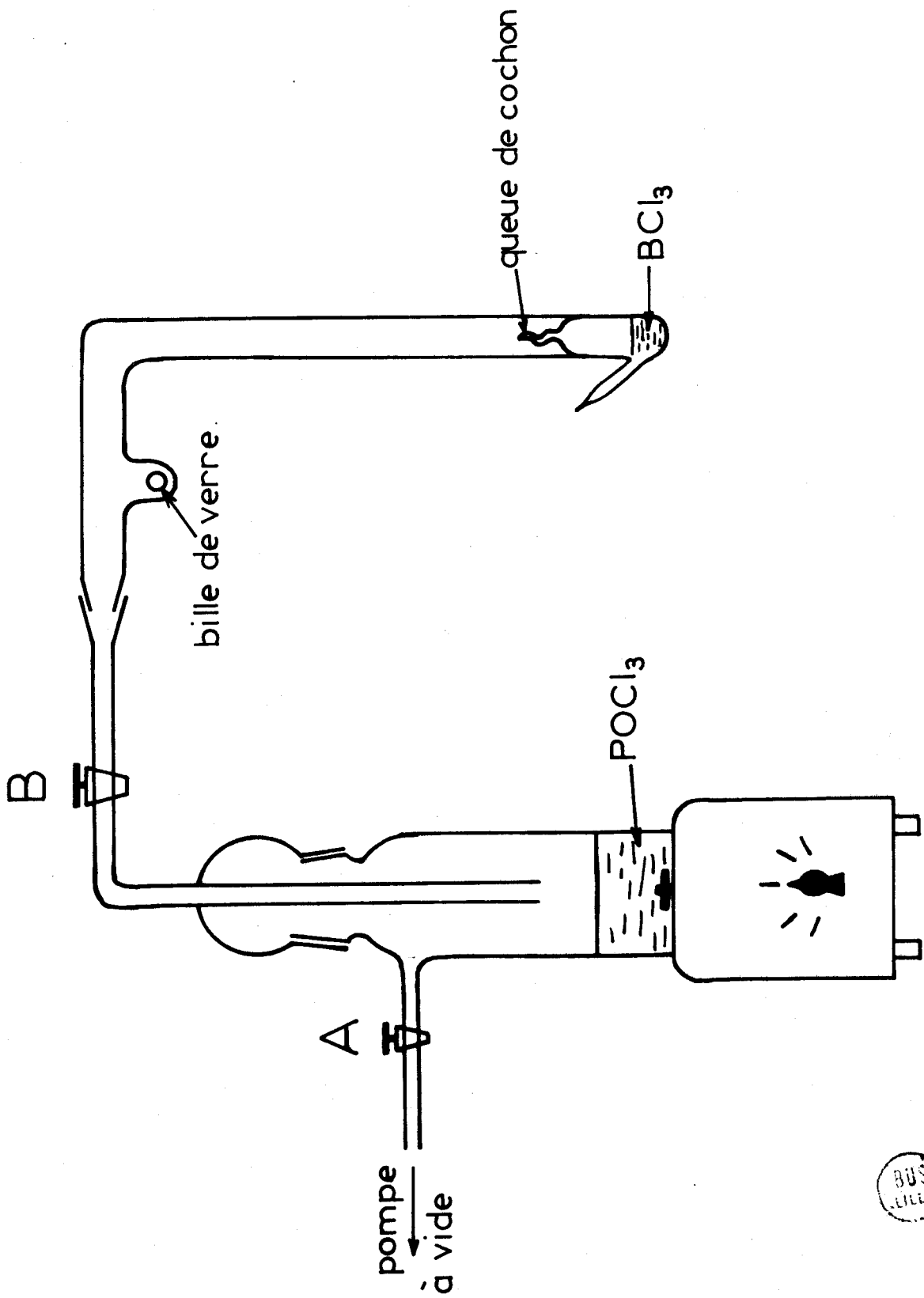


Fig 5 Préparation de $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$

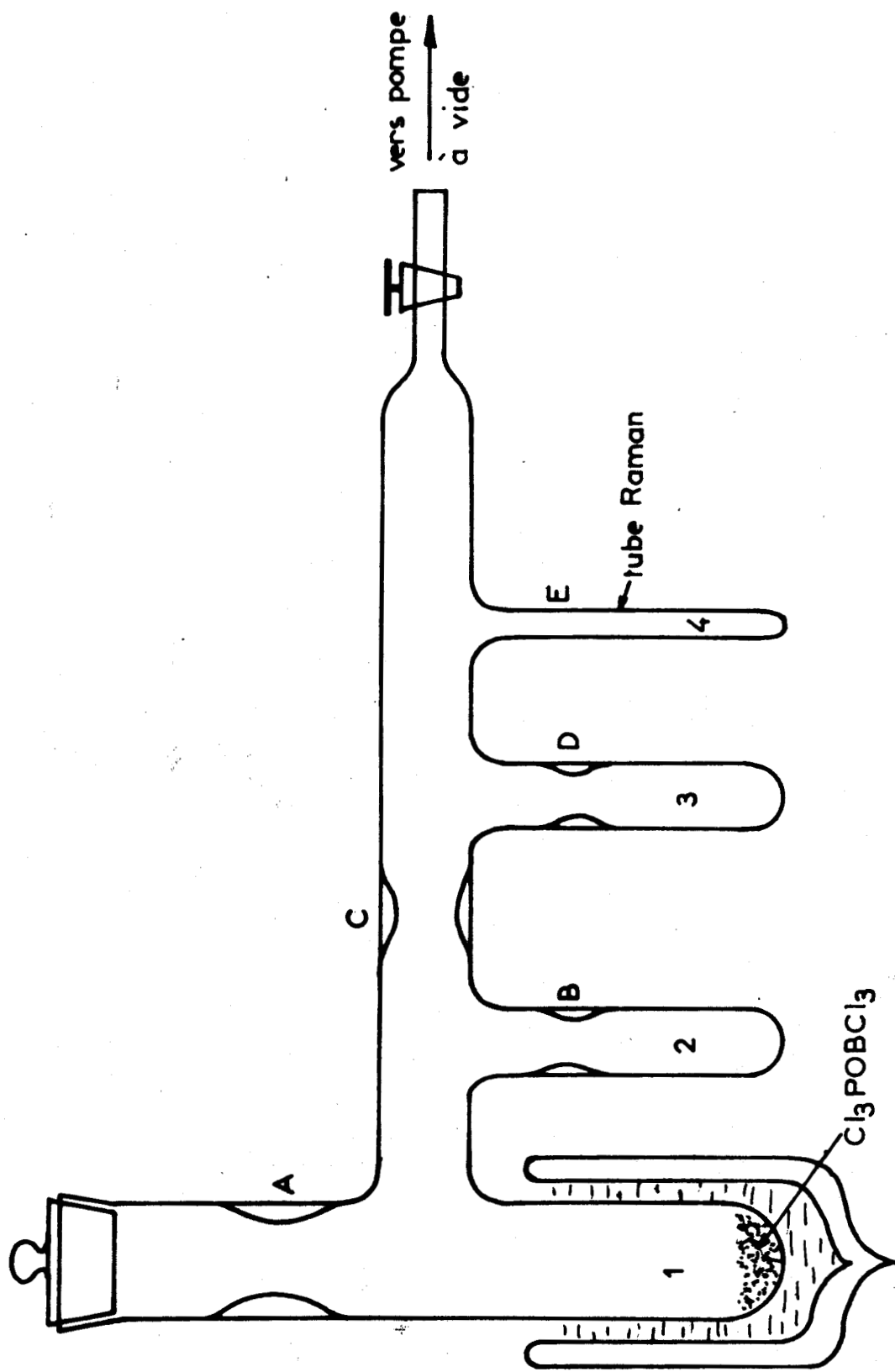


Fig 6 Purification par sublimation de $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$

s'achever. Un léger refroidissement du réacteur favorise la rapidité de la réaction.

L'excès de réactif est alors partiellement aspiré dans un piège par la pompe à palettes, le produit est sorti du réacteur en boîte sèche. Broyé, il pourrait servir directement à l'étude spectroscopique de la phase solide. Toutefois, nous préférons le purifier car les spectres Raman du produit brut fondu présentent de fortes bandes de fluorescence rendant une exploitation difficile si ce n'est impossible. Cette fluorescence est attribuable à des impuretés, la plus nuisible de ce point de vue étant les traces de graisses apportées par chaque manipulation aussi bien des réactifs que des produits. Rappelons la corrosivité des vapeurs de POCl_3 .

$\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$ se décompose (12, 13) à l'air libre même en atmosphère sèche et inerte pour redonner les réactifs initiaux. L'humidité de l'air hydrolyse ceux-ci ou le complexe. Dans l'eau, l'hydrolyse est violente et exothermique.

Nous avons procédé à la purification du produit brut par sublimation. Certains auteurs (14) la pratiquent vers 100°C . Nous n'avons pu déterminer s'il s'agissait réellement d'une sublimation ou d'une décomposition suivie d'une recombinaison. Cependant, le résultat est identique. La sublimation, admettons le terme, est conduite dans l'appareil décrit par la figure 6. Le complexe est introduit en boîte sèche dans le tube 1. L'appareil est fermé, sorti de la boîte sèche. Nous refroidissons le tube 1 à l'aide d'azote liquide, effectuons un vide primaire dans les tubulures et scellons en A. Puis nous laissons

le produit se réchauffer tout en refroidissant le tube 2. Une partie du composé vient s'y déposer et nous scellons ce tube après avoir refroidi l'ensemble. La même opération est reconduite dans les tubes 3 et 4. Nous avons ainsi éliminé les impuretés plus et moins volatiles que le complexe.

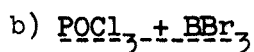
Le tube 4 est un tube de diamètre 6 mm extérieur qui nous servira de cellule Raman. Nous pouvons donc enregistrer les spectrogrammes soit du produit solide, soit fondu sans qu'il y ait d'autre contact avec l'extérieur.

(β) Mélanges $\text{POCl}_3 + \text{BCl}_3$

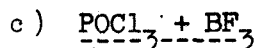
Nous voyons donc que l'obtention de résultats exploitables est ici lié à la pureté des produits. L'intérêt des appareils décrits ci-dessus réside dans leur simplicité. Nous avons également conçu, mais dans un autre but, un appareil permettant de purifier les réactifs puis de les mélanger sans qu'ils ne doivent être manipulés. Nous obtenons alors des mélanges non stoechiométriques.

Les produits initiaux sont introduits dans des ampoules munies de "queues de cochon". L'appareil est alors entièrement soudé et ne présente que trois robinets en téflon afin d'éliminer toute possibilité d'apport d'impureté. Le montage a de graves inconvénients : il est rigide et encombrant. Les réactifs sont purifiés par évaporation. Les "têtes" et "queues" d'évaporation sont éliminées.

Ensuite, également par évaporation, nous amenons les réactifs dans des tubes de diamètre 6 mm extérieur qui sont des cellules Raman. Nous effectuons ainsi une série de mélanges dans des proportions avoisinant 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2. L'enregistrement des spectrogrammes confirme la pureté des échantillons car ils ne présentent aucune trace de bandes de fluorescence.



Les deux réactifs sont liquides à la température ordinaire. Pour des raisons de commodité et de rapidité de réaction, nous avons préféré opérer en boîte sèche. L'oxytrichlorure de phosphore est mesuré à l'aide d'une pipette puis placé dans un bécher. Nous pipettons alors une quantité stoechiométrique de tribromure de bore fraîchement distillé que nous plaçons dans un mortier. Tout en agitant à l'aide du pilon, nous versons rapidement l'oxytrichlorure de phosphore. La réaction est immédiate ; il se forme un solide blanc poudreux qui, s'il est insuffisamment agité, forme une masse compacte. Après l'avoir grossièrement broyé, nous plaçons ce solide en cellules Raman que nous scellons. Le complexe se colore légèrement à la chaleur ou avec le temps si on ne prend pas la précaution de le refroidir. Il y a, en effet, une décomposition partielle du complexe et BBr_3 se dégrade ensuite en libérant du brome. Ceci nous a amené à réduire, dans tous nos tubes, l'espace mort. De plus, nous laissons le composé à la pression atmosphérique ou même à une pression supérieure.



La méthode utilisée ici est imparfaite. Cependant, les considérations suivantes dont on trouvera les justifications plus loin nous ont amenés à suivre le cheminement décrit ci-dessous. L'emploi des solvants doit être évité. La réaction doit être rapide. Le réacteur doit permettre une bonne agitation et être peu encombrant afin d'être introduit dans la boîte sèche. S'il semble souhaitable de conduire la réaction en phase liquide, il n'en est malheureusement pas question ici.

Un calcul approximatif montre que les deux réactifs ne seront liquides simultanément qu'à des pressions supérieures à 100 atmosphères. La méthode suivie, bien qu'imparfaite, donne des résultats satisfaisants.

L'appareillage utilisé est décrit par la figure 7. L'oxytrichlorure de phosphore est introduit dans l'ampoule à brome en boîte sèche. Le trifluorure de bore est ensuite condensé dans un piège intermédiaire qui sera ensuite relié au réacteur, permettant la condensation du réactif à la température de l'azote liquide. Le réacteur est alors réchauffé à -105°C par un bain d'acétone, carboglace, azote liquide. En agitant continuellement, nous faisons tomber goutte à goutte le POCl_3 dans le BF_3 . Il se forme un solide blanc qui précipite. Nous prenons soin de laisser le BF_3 en excès en calculant approximativement les volumes utilisés. Quand tout le POCl_3 est additionné, nous agitons encore quelques minutes en laissant le réacteur à -105°C . Puis nous évaporons l'excès de trifluorure de bore à l'aide d'une trompe à eau en laissant le réacteur se réchauffer jusqu'à -50°C .

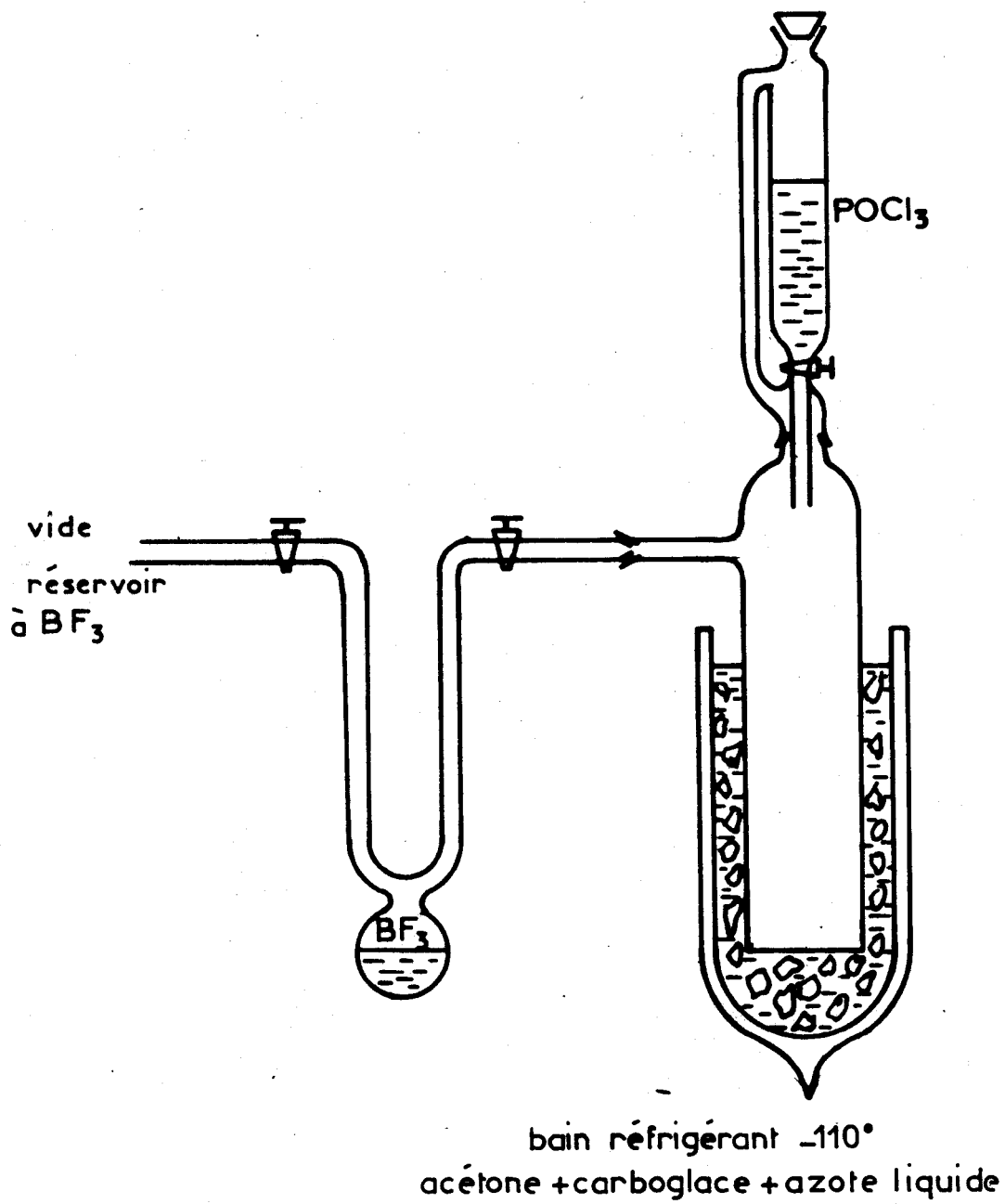
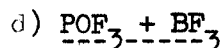


Fig 7 Préparation de Cl_3POBF_3



Nous obtenons alors un solide blanc que nous plaçons en tubes Raman sans le ramener à la température ambiante.



Ici encore, nous avons deux réactifs qui ne sont liquides à la pression ordinaire qu'à des températures différentes. D'autre part, l'oxytrifluorure de phosphore étant gazeux à la température ambiante, nous ne pouvons envisager d'utiliser la méthode précédente. Deux possibilités s'offrent à nous : faire barboter POF_3 dans BF_3 , on obtient dans le réacteur un gradient de température suffisant pour liquéfier tous les réactifs. Rappelons d'autre part, qu'à une pression voisine de 5 atmosphères, les deux réactifs sont liquides à -67°C .

Le POF_3 pouvant geler dans les tubulures, nous préférons la deuxième méthode. Comme POF_3 est soluble dans BF_3 , l'expérience est facilement réalisable. L'appareillage est décrit par la figure 8. Le réacteur est relié par l'intermédiaire d'un piège à azote liquide à une source de vide et d'un autre côté à deux condenseurs contenant les réactifs. Nous condensons par refroidissement successivement BF_3 et POF_3 , ce dernier se trouvant en défaut. Les réactifs sont donc tous les deux solides. Nous allons maintenant créer un gradient de température le long du réacteur. En fait, il est difficile à contrôler puisqu'il nous faudrait avoir les températures suivantes : -110°C au fond du réacteur, -103°C au trois quart de la hauteur de BF_3 et -60°C , voire -55°C , à la surface du liquide. En fait, nous considérons ces températures comme idéales et nous nous contenterons de les réaliser de manière approximative.

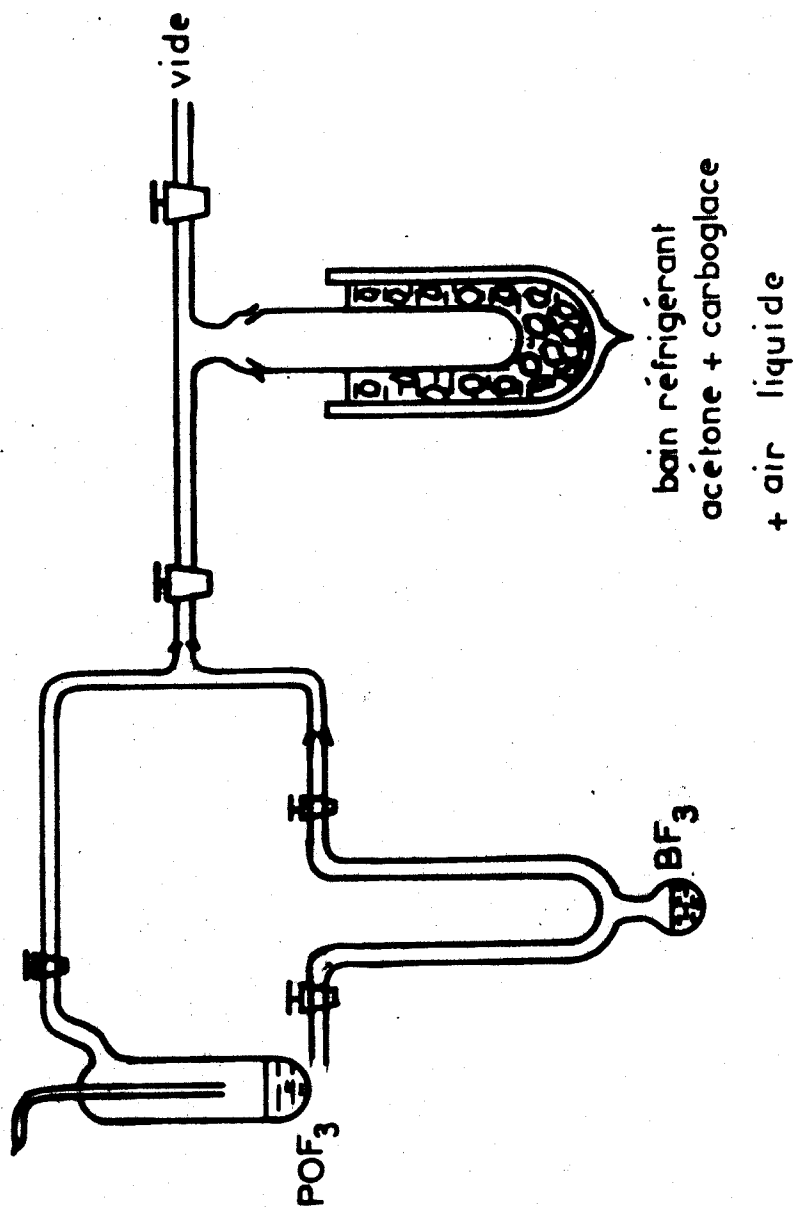


Fig 8 Réaction $\text{POF}_3 + \text{BF}_3$



Nous contrôlons suffisamment la température et donc la pression pour obtenir un liquide. On peut se reporter au diagramme donné par Booth et Walkup (15) (figure 9). Ceci permet de faire quelques observations : nous nous situons dans la zone comprise entre l'eutectique et la composition 0,5 : 0,5. Cependant, nous n'avons pas encore atteint l'équilibre et nous ne pouvons nous fier au diagramme ce qui explique que l'on obtienne un liquide. Etant à une température plus basse que l'eutectique, nous voyons précipiter un solide blanc qui, par agitation, se redissout partiellement dans la phase liquide.

Notons que l'agitation est accompagnée d'un réchauffement, il est, en effet, difficile d'agiter en conservant la totalité du réacteur dans le vase Dewar. La température de -105°C est souhaitable afin d'éviter une élévation de pression due à l'évaporation du trifluorure de bore. La précipitation ayant cessée, nous évaporons l'excès de fluorure en abaissant la pression à 150 mm de Mercure et en laissant le réacteur se réchauffer jusqu'à -40°C . Nous obtenons un solide blanc et sec que nous introduisons dans des cellules Raman sans le réchauffer. Nous stockons le produit final à la température de -90°C .

Le composé obtenu ne peut donner lieu à des échanges d'halogènes. Des mélanges non stoechiométrique ont donc été effectués. A la température ordinaire, ils sont, soit gazeux, soit liquides, en tube scellé. Il est possible de liquéfier du BF_3 dans une cellule Raman vers -50°C . Toutefois, celle-ci sera maniée avec précaution car la pression intérieure peut s'élever considérablement.

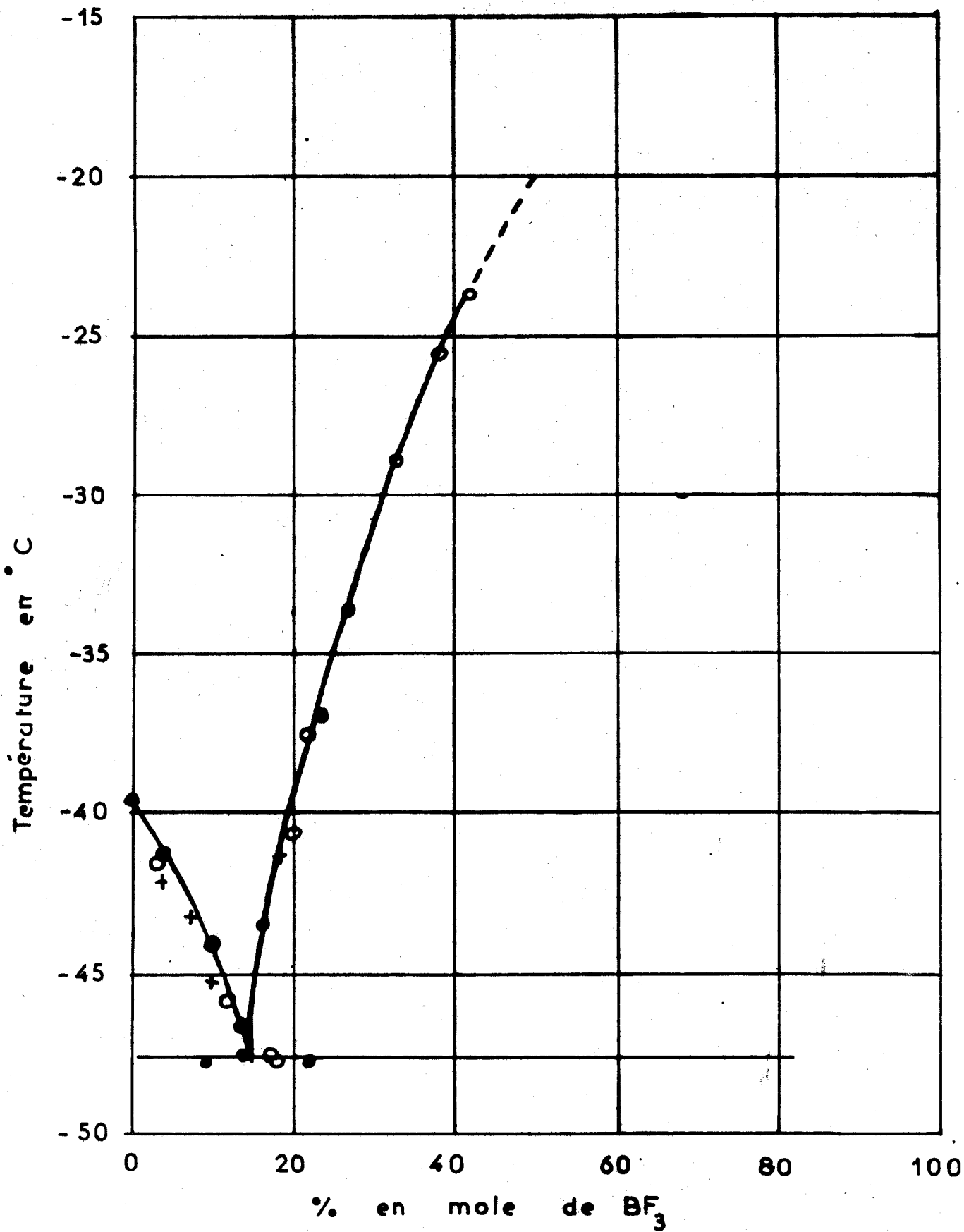
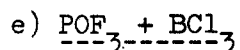


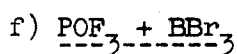
Fig 9 Diagramme POF_3 - BF_3

d'après H. S. Booth, J. Walkup.





Nous reviendrons ultérieurement sur cette préparation du moins sur les aspects théoriques qui conduisent à notre méthode. Nous nous contentons donc de décrire le processus suivi. L'appareil est semblable dans son principe à celui décrit pour la préparation précédente. Il est montré par la figure 10. Nous condensons POF_3 dans le réacteur 1 et BCl_3 dans le condenseur voisin 2 séparé du premier par le robinet A. Les accessoires 3 et 4 sont alors désolidarisés. Nous réchauffons 1 et 2 jusqu'à -50°C BCl_3 devient liquide. POF_3 fond plus lentement. Quand ce dernier est presque totalement fondu, nous versons rapidement BCl_3 en 1 par rotation du condenseur 2. Une agitation vigoureuse permet d'obtenir un liquide homogène où ne tarde pas à se former un précipité sous forme de paillettes. Nous évaporons alors l'excès de réactifs, ici POF_3 . Le solide blanc, maintenu à -50°C est desséché sous vide. Ensuite, en boîte sèche, nous l'introduisons en cellule Raman sans le réchauffer.



La réaction se conduit de façon similaire à celle décrite au paragraphe e. Cependant, BBr_3 se décomposant facilement, il est nécessaire de le purifier par évaporation. La réaction sera menée rapidement ainsi que la dessiccation. Une trop grande quantité de réactifs amène une élévation de la température due à la réaction d'addition qui est exothermique. Les quantités utilisées ont donc toujours été restreintes et la perte de réactifs due à une évaporation rapide de l'excès de liquide a été compensée par une meilleure pureté du produit final.

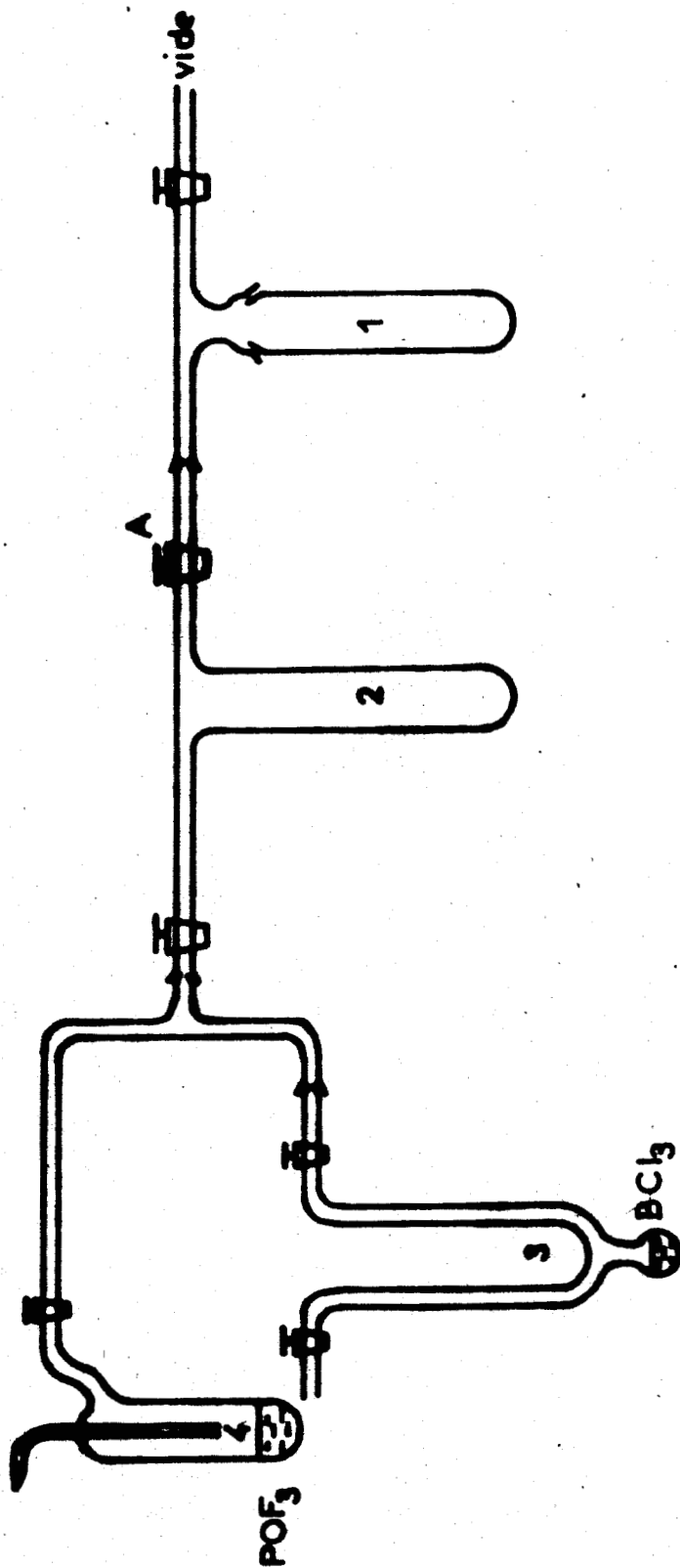


Fig 10 Préparation de F_3POBCl_3



Nous avons décrit les préparations telles que nous les avons réalisées pour obtenir les produits les plus purs possibles dans de telles conditions. Nous essayerons dans un chapitre suivant de suivre le cheminement qui nous a conduit à utiliser telle ou telle méthode. On a pu remarquer que toutes les préparations sont voisines et ont certains points communs que nous avons déjà soulignés. Nous verrons comment nous sommes arrivés à optimiser les conditions de bonne obtention des complexes attendus.

- . CHAPITRE II - ECHANTILLONAGE ET APPAREILS . -

A) - ECHANTILLONAGE.

En spectroscopie Raman, il est important que le spectromètre recueille le maximum de la lumière diffusée par l'échantillon. La cuve parallélépipédique est la cellule au "rendement" le meilleur. Elle convient parfaitement dans le cas des liquides peu absorbants.

Comme les sources lasers, les performances optiques des appareils, la sensibilité des détecteurs ont fait de grands progrès, nous pouvons utiliser des cellules plus rudimentaires. En général, elles consistent en un tube de verre pyrex dont le diamètre extérieur est de 6 mm.

Les réactifs et les produits que nous manipulons sont tous hydrolysables. Nous les introduisons dans la cellule suivant deux méthodes. Nous pouvons en effet, les manipuler dans une boîte sèche puis sceller le tube en abaissant ou non la pression. Cette opération doit quelquefois être conduite à des températures inférieures à celle de fusion des composés qui varie de 0 à - 60°C. Nous avons également la possibilité d'évaporer les produits dans une cellule Raman raccordée à l'appareillage. Dans ce cas, les composés recueillis ne sont l'objet d'aucune manipulation ultérieure comme nous l'avons souligné dans le cas de la purification de $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$.

En fait, la seule latitude dans le choix de la cellule sera l'épaisseur du verre que nous choisirons la plus faible possible, compte tenu de la pression qui régnera à l'intérieur.

B) - APPAREILLAGE.

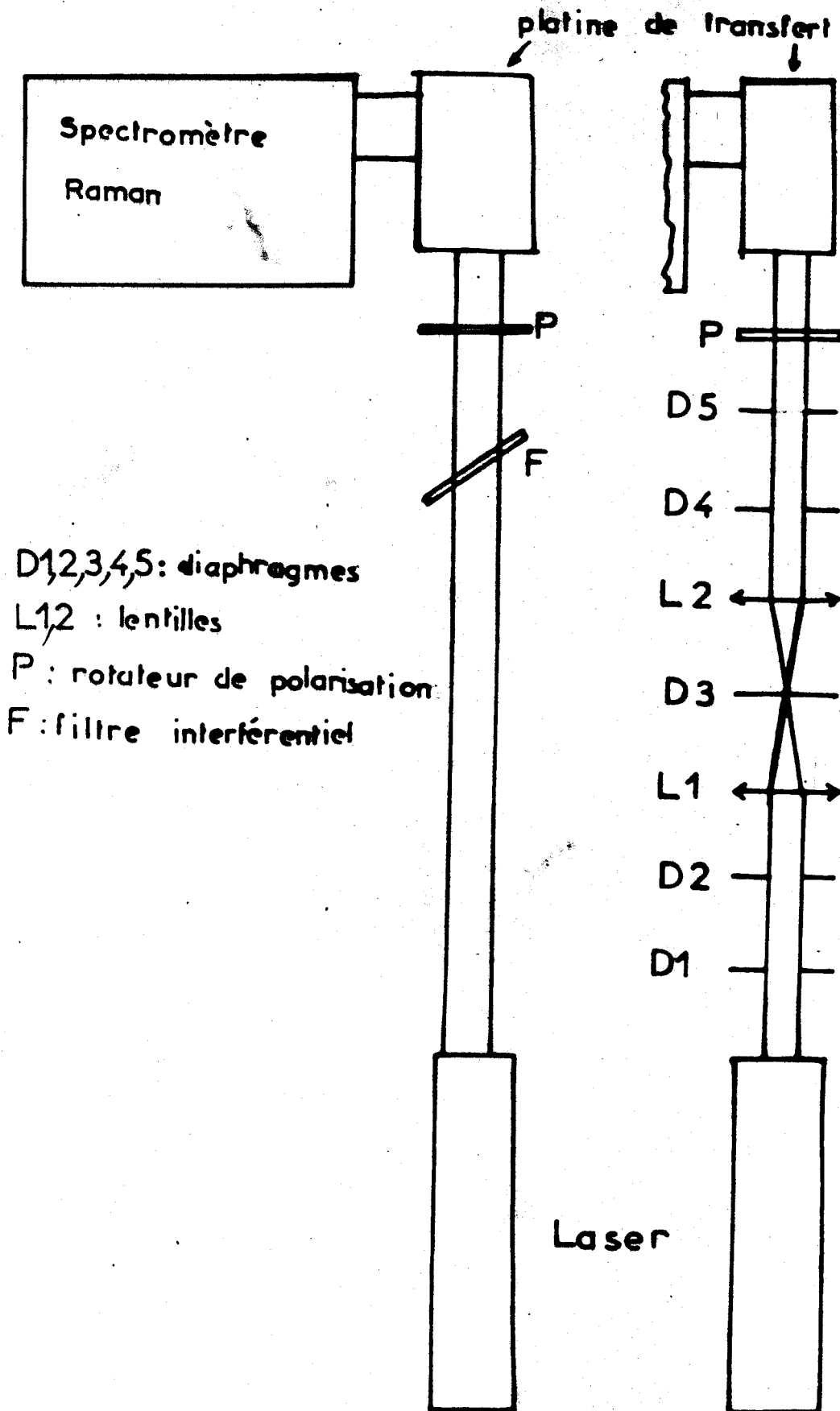
Une installation de spectrométrie Raman-laser comporte un certain nombre d'éléments interchangeable que nous décrirons successivement. Nous choisirons toujours la combinaison la mieux adaptée en fonction du problème à résoudre et du matériel disponible.

B - 1°) - Les sources lumineuses.

Si dans un temps encore proche, la source était les lampes à mercure, le laser a rapidement monopolisé cette fonction dans notre laboratoire. Ses avantages sont multiples. En effet, c'est une source de lumière monochromatique ou qui peut être vendue pour telle. Le laser fournit une grande densité d'énergie au niveau de l'échantillon, densité qui peut encore être augmentée en focalisant le faisceau dans l'échantillon. Il existe désormais des lasers fonctionnant dans toutes les zones du visible sans parler des lasers à colorants qui couvrent continuellement un large domaine de longueur d'onde. Nous utilisons parmi les sources possibles, la radiation 632,8 nm d'un laser à Hélium-Néon dont la puissance est d'environ 150 mW. Il convient particulièrement pour l'étude des substances colorées ou thermosensibles. Nous employons également les lasers à Argon ionisé qui fournissent plusieurs radiations que l'on sélectionne par un prisme positionné à l'intérieur de la cavité résonante. Les longueurs d'onde les plus intéressantes sont 514,5 nm et 488 nm, les puissances fournies peuvent dépasser 1 W. Ces radiations conviennent à l'étude des produits absorbants et peu lumineux qui ne présentent pas de réaction photochimique.

Fig:11

Schéma de filtres



Ces lasers à gaz émettent également un certain nombre de raies non stimulées qui, bien que faibles, peuvent atteindre une intensité voisine de celle des raies Raman. Il est indispensable de les atténuer dans le cas des solides où les réflexions sont très nombreuses. Nous utilisons à cet effet, soit un filtre spatial soit un filtre interférentiel (Fig. 11). En l'absence de filtres, il est possible d'identifier ces raies parasites en comparant différents spectres enregistrés à partir de différentes excitatrices.

B. 2°) - Platines porte-échantillon.

Elles assurent la focalisation (16) optimale du faisceau laser dans la cellule-échantillon ainsi que le transfert de la lumière diffusée vers le spectromètre. Le schéma-type d'une platine est donné par la figure 12. La lentille L_1 permet de concentrer le faisceau dans l'échantillon. L_2 donne une image de la trace du faisceau sur la fente d'entrée du spectromètre. La lame $\lambda/2$ ou $K \lambda/2$ permet de faire varier le plan de polarisation de la radiation excitatrice. Elle sera utile dans le cas des liquides car c'est elle qui permet d'effectuer les mesures de polarisation. Associée au polariseur situé après l'optique de transfert, elle servira dans le cas de monocristaux orientés. Nous mesurons ainsi la lumière diffusée suivant les directions parallèles et perpendiculaires au plan de polarisation de la lumière incidente pour chacune des orientations du cristal. La lame $\frac{\lambda}{4}$ permet de compenser l'action des réseaux de diffraction "échelette" sur la polarisation des rayons diffusés.

Les miroirs M_1 et M_2 assurent respectivement un second passage du faisceau excitateur dans l'échantillon et la récupération d'une partie de la lumière diffusée. L'efficacité de ces miroirs n'est appréciable que dans le cas des liquides. Ils permettent alors de doubler voir quadrupler l'intensité du signal.

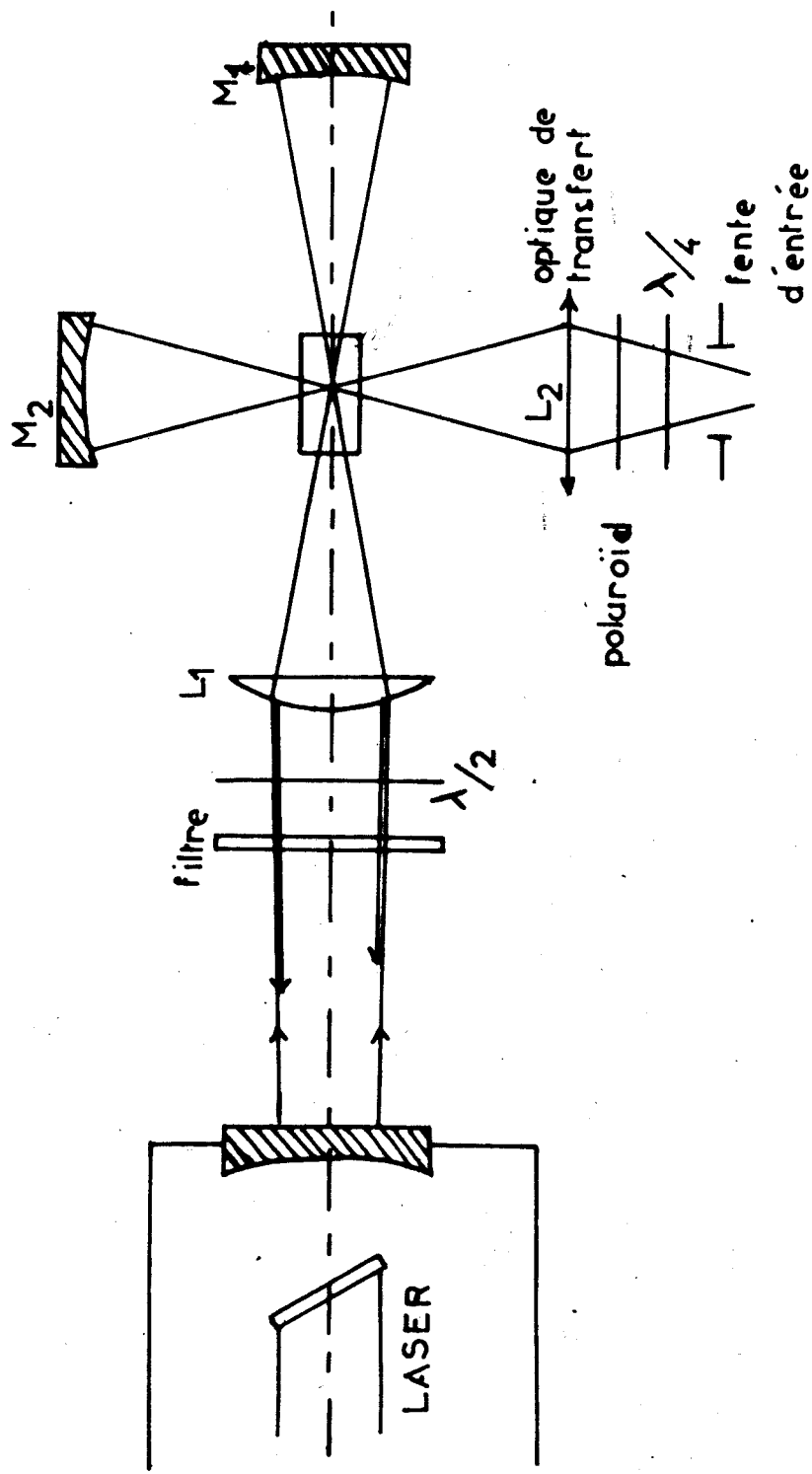


Fig:12 Schéma optique d'une platine de transfert.



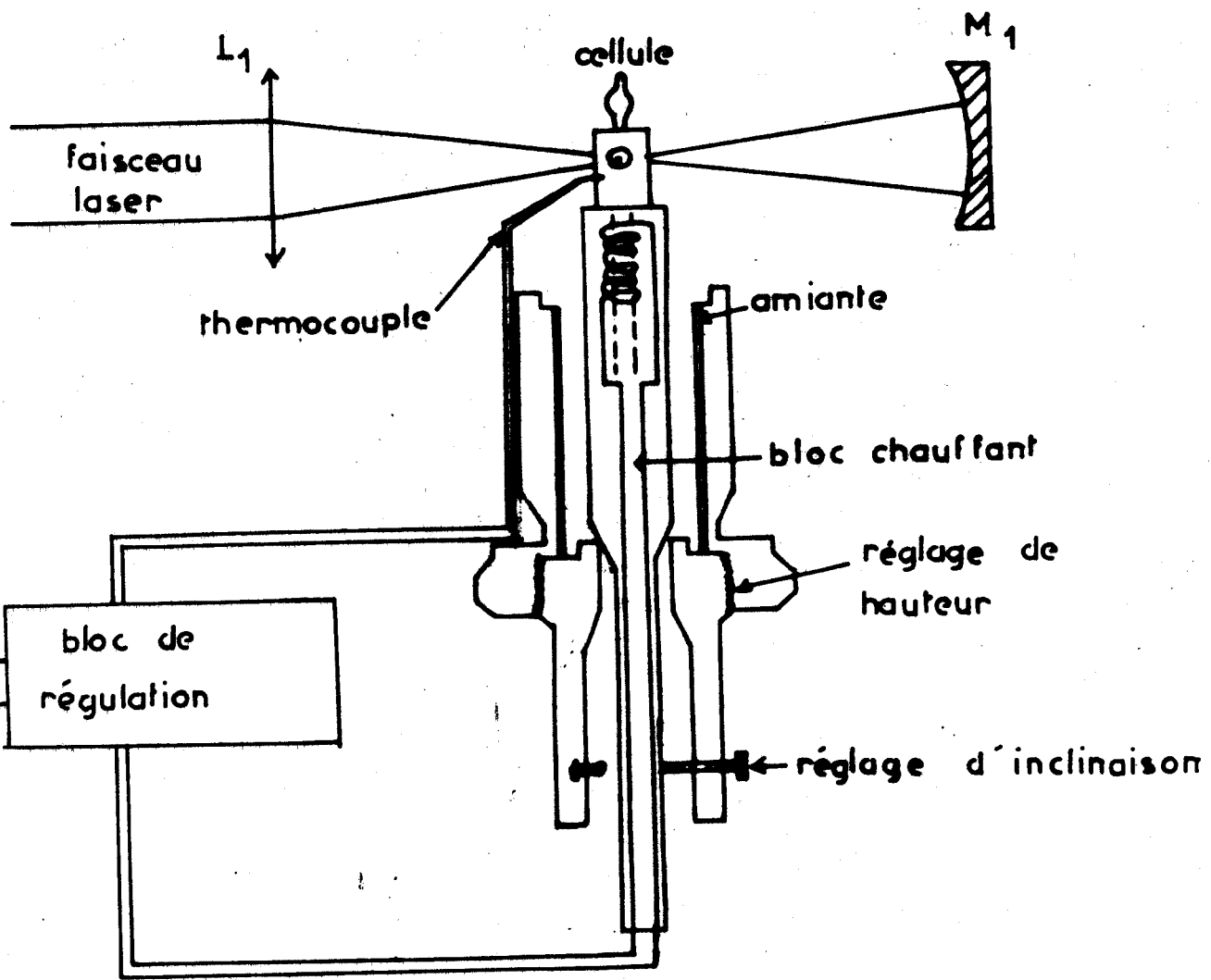


Fig: 13 Platine chauffante

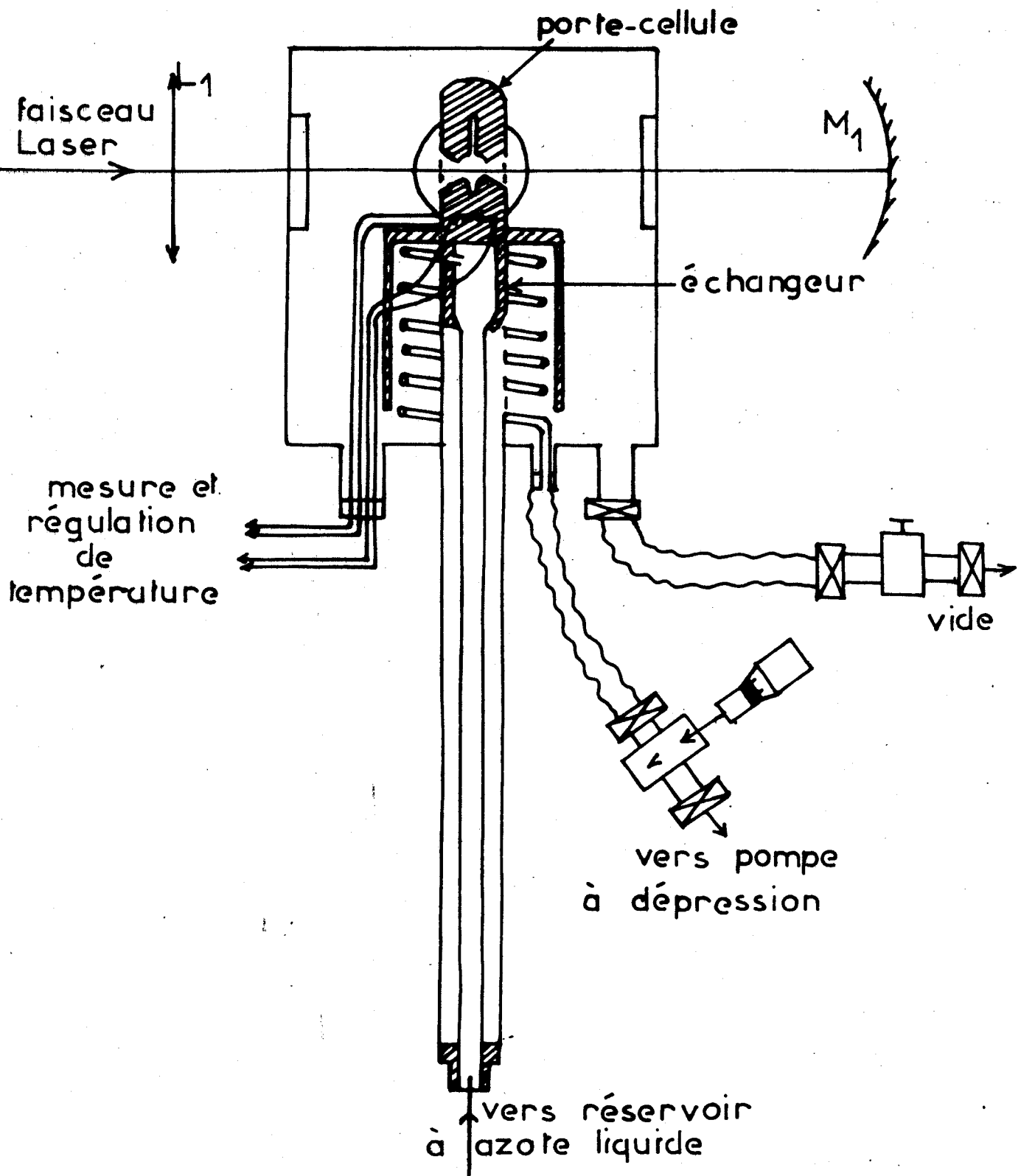


Fig: 14

CRYOSTAT



Certains montages permettent d'étudier un échantillon à des températures variant entre 77°K et 600°K. Il s'agit d'un four porte-échantillon décrit par la figure 13 pour les températures supérieures à l'ambiante. Ce four est constitué d'une résistance chauffant un bloc de cuivre percé en son centre afin d'y placer la cellule-échantillon. Quatre fenêtres permettent l'illumination et l'observation. Cet accessoire se place sur une des platines précédemment décrites. La régulation de la température est assurée à partir d'une sonde ou d'un thermocouple.

Nous disposons également d'un montage cryostat à circulation. Il comporte, comme on peut le voir sur la figure 14 :

- Un échangeur thermique formé d'une chambre de vaporisation et d'un serpentin où circule le fluide cryogénique, ici de l'azote liquide.
- Un porte-échantillon en cuivre rouge percé de quatre fenêtres comme dans le cas du four.
- Une enceinte étanche au vide munie de deux miroirs orientables M_1 et M_2 ainsi que deux fenêtres.
- Un dispositif de régulation thermique commandé par un thermocouple ou une sonde règle le débit du fluide et le réchauffage du porte-échantillon.

Nous employons également à la température ordinaire, un porte échantillon tournant qui permet d'éviter l'échauffement et la dégradation des substances par un perpétuel renouvellement de celles-ci devant le faisceau laser.

Ces différentes platines sont interchangeableables sur les spectromètres Coderg types CH et PH. La reproductibilité de leur position est assurée par un écrou de serrage et trois pointeaux qui se placent sur un plan, dans un trait et un trou tracés sur le socle du spectromètre. Dans le cas du triple monochromateur, seul le porte-échantillon est interchangeable ce qui assure un meilleur positionnement du faisceau laser par rapport

à la fente d'entrée du spectromètre. Une seule optique est alors nécessaire pour l'ensemble.

B. 3°) - Les spectromètres.

Ceux que nous avons employés sont de deux types : double et triple monochromateurs.

Le schéma du double monochromateur Coderg type PH.1 est donné par la figure 15. Il comprend deux étages identiques du type Ebert-Fastie (17) de 600 mm de focale équipés de réseaux plans de diffraction de 90 mm de côté à 1800 traits/mm. Les deux réseaux sont couplés par un parallélogramme déformable. Leur rotation est assurée par une barre cosécante entraînée par une vis à pas très fin. La rotation de celle-ci est commandée par un moteur pas à pas couplé à celui de l'enregistreur. Nous obtenons ainsi un pointage précis des raies. Les fentes d'entrée et de sortie sont commutables.

L'un de ces spectromètres est équipé d'un système de balayage rapide et cyclique conçu et réalisé au laboratoire sous la direction de Delhaye (18). Ce dispositif nécessite un autre mécanisme d'entraînement des réseaux, qui est constitué non plus par une vis sans fin mais par un chariot relié à une came hélicoïdale grâce à un levier à rapport variable. Ainsi nous pouvons choisir la largeur du domaine spectral et sa position dans le spectre. La durée d'un cycle est de l'ordre de la seconde. Ce montage permet l'étude de phénomènes non aléatoires et variant relativement peu pendant un balayage.

Le triple monochromateur (19) que nous avons au laboratoire y a été conçu et réalisé. C'est un appareil très dispersif, très lumineux et au taux de lumière parasite très faible. Il sera particulièrement intéressant pour l'étude de produits solides. Il comporte trois étages dispersifs du type Sergeant-Rozey (20). Les réseaux ont 1800 traits/mm et la focale est de 800 mm. Le trajet optique est long mais du fait du faible

photomultiplicateur

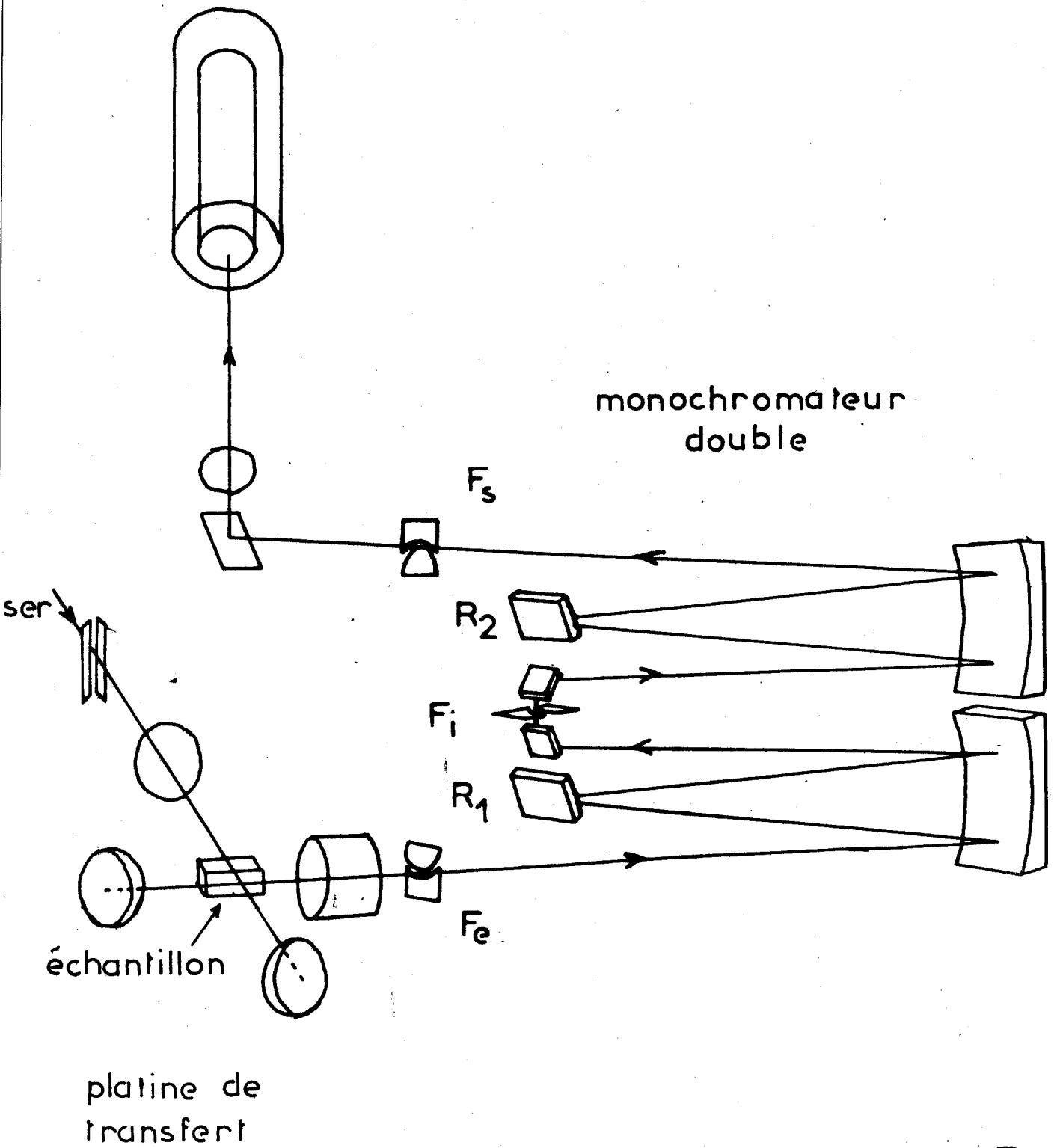


Fig:15 SPECTROMETRE CODERG PH 1



nombre de pièces optiques, la transmission reste excellente de l'ordre de 33 % sur l'ensemble. Les fentes sont toutes réglables continûment.

B.4°) - Les récepteurs.

En spectroscopie Raman, il existe deux possibilités pour recueillir la lumière dispersée : soit un récepteur disposé après le disperser : chambre photographique ou amplificateur d'images, soit un détecteur photoélectrique placé après une fente de sortie, c'est le système employé dans les monochromateurs à balayage. C'est seulement ce dernier type d'appareillage que nous avons utilisé. Leur photomultiplicateur-détecteur comporte une photocathode trialkaline (Sb, K, Na, Cs) du type S 20.

La sensibilité maximale se situe vers 4200 Å et s'étend de 3000 à 8000 Å. Nous employons également des récepteurs de meilleure qualité dans le rouge (S.25). Un système magnétique permet de dévier les électrons thermiques émis par la cathode. Sur certains spectromètres, le photomultiplicateur peut être refroidi, limitant encore l'émission thermique donc le bruit.

Le courant anodique traverse une résistance de charge. Un amplificateur à courant continu de gain unité assure l'adaptation entre la forte impédance de charge du circuit anodique du photomultiplicateur et la basse impédance d'entrée de l'enregistreur. Des filtres R C commutables permettent d'optimiser les conditions de l'enregistrement.

Dans le cas du balayage rapide, nous utilisons une gamme différente de filtres RC suivi d'un filtre passe bas évitant la déformation des signaux. L'enregistreur classique est alors remplacé par un oscilloscope à mémoire permettant la visualisation du signal, ainsi que par un enregistreur à défilement rapide de papier thermosensible muni d'une plume chauffante donnant un parfait contraste de tracé.

B. 5°) - Nous avons donc décrit le dispositif qui nous a permis d'enregistrer les spectres de diffusion. Comme on a pu le constater, les possibilités sont très grandes et nous nous sommes limités à un certain nombre d'appareils, n'étant pas dans la nécessité d'utiliser des spectromètres ultra rapide ou des dispositifs plus dispersifs.

- . CHAPITRE III - LES RESULTATS . -

$\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$ joue dans notre étude un rôle particulier, tout d'abord parce que les atomes de chlore peuvent être substitués par des atomes plus léger (F) ou plus lourd (Br), d'autre part, c'est le plus stable de cette série de complexe. Les résultats obtenus pour l'hexachlorure de phosphatoborate sont présentés ci-dessous.

A - L'état liquide.

Nous avons déjà noté auparavant que l'emploi de solvant n'est guère possible. En effet, le complexe est décomposé dans CCl_4 et CS_2 ; il réagit avec CH_3NO_2 ; dans C_6H_{12} ainsi que dans les solvants usuels que les auteurs (7, 14, 33) utilisent lors de la préparation, il est trop peu soluble pour que nous puissions obtenir dans de bonnes conditions le spectre Raman. Dans BCl_3 , il est également insoluble, par contre, dans POCl_3 sa concentration bien que faible, nous a permis d'observer les raies de la molécule libre.

Nous avons également fait fondre le composé. Il est difficile de déterminer avec précision la température de fusion : environ 73°C (7,8), car elle s'accompagne d'une décomposition partielle. Nous retrouvons un mélange BCl_3 , POCl_3 , $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$. La proportion de ce dernier diminue quand la température augmente comme nous avons pu le montrer par ailleurs.

Nous croyons devoir souligner que la solution de $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$ dans POCl_3 s'accompagne d'une décomposition partielle. L'équilibre est donc très déplacé vers les constituants dans la phase liquide car un excès de l'un d'eux n'est pas suffisant pour annuler la concentration de l'autre.

Les spectrogrammes ont été enregistrés sur le spectromètre Coderg PH 11 illuminé par une source laser à Argon ionisé de puissance élevée. Cette puissance, nécessaire à l'observation correcte de raies de faible intensité, entraîne une augmentation de la température de l'échantillon au niveau du faisceau, élévation qui n'est pas toujours négligeable. La température que nous indiquons est celle de l'ensemble de l'échantillon. L'échauffement dû au laser peut atteindre 10 à 20°C.

L'analyse en lumière polarisée conduit à de très intéressants résultats. En effet, ces mesures sont primordiales dans la recherche de la structure. Elles le sont également pour l'attribution des modes normaux de vibration aux raies observées. Nous sommes malheureusement gênés par les raies des constituants ou du solvant. Leurs raies sont très intenses et elles masquent une partie de celles du composé. D'autre part, celles-ci sont faibles et leur pointé ainsi que surtout la mesure du taux de dépolarisation n'est pas toujours commode.

Ces deux expériences nous confirment la géométrie de la molécule ou du moins, son appartenance au groupe ponctuel de symétrie C_s . Les raies observées sont regroupées dans le tableau en figure 16.

B. - L'état solide.

L'état naturel du complexe étant la forme solide, nous avons enregistré le spectrogramme Raman de la poudre. Il est nécessaire de faire tourner l'échantillon pour éviter sa volatilisation due à l'échauffement par le faisceau laser quand la puissance de celui-ci dépasse 100 mW environ. Nous observons dans ces conditions un certain nombre de raies relativement larges et assez mal résolues. Nous donnons ci-contre le spectrogramme que nous avons enregistré. Les résultats sont regroupés dans la suite.

Le refroidissement de la cellule permet également d'éviter la volatilisation de l'échantillon. Cette méthode présente un autre avantage :

celui d'affiner les raies. La diminution de l'agitation thermique entraîne une diminution de l'effet Doppler qui est une cause importante de l'élargissement des raies Raman.

L'abaissement de la température et l'emploi d'un appareil à fort pouvoir résolvant tel que le triple monochromateur Coderg T.800 permettent d'atteindre des résultats que ni le liquide, ni la poudre à température ordinaire ne laissaient entrevoir.

Ces mêmes conditions devraient également permettre l'observation des raies de basses fréquences. Cependant, la faible intensité de ces raies, leur nombre, la complexité du massif font que les résultats ne sont pas aussi satisfaisants que nous le souhaiterions. Nous attendons en effet, neuf raies dues aux vibrations du réseau et une raie propre à la molécule. Toutes ces raies sont observées entre 20 et 80 cm^{-1} .

$\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$ semble cristalliser assez facilement. Cependant, en raison de l'équilibre entre les constituants et le complexe, quand nous obtenons des aiguilles, celles-ci, se forment trop rapidement pour qu'elles constituent de véritables monocristaux. Le seul solvant que nous connaissons pour l'instant est POCl_3 et nous n'avons pu maîtriser le problème de la germination dans une telle solution. Un cristal assez gros, mais imparfait nous a permis malgré tout d'enregistrer les spectres Raman sous différents angles et en lumière polarisée. Les résultats ainsi obtenus sont venus confirmer certaines hypothèses que nous avons formulées à partir d'autres enregistrements.

Nous nous sommes surtout attachés aux fréquences supérieures à 100 cm^{-1} . Cependant, chaque fois que cela s'est avéré possible, nous avons poursuivi l'enregistrement jusqu'à quelques cm^{-1} de l'excitatrice. De même pour les produits stables à la température ordinaire, nous avons effectué dans le laboratoire de Monsieur Heubel, les clichés R.X. des poudres. Ces mesures seront intéressantes dans la détermination de la structure cristalline.

Il est bien évident que les seuls spectres de $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$ ne peuvent suffire à attribuer toutes les fréquences des modes de vibration. Nous avons donc essayé d'établir une corrélation entre différents composés de même type et nous avons raisonné par analogie. Nous pouvons ainsi utiliser non seulement des tableaux de fréquences mais également faire intervenir la forme d'une raie. Les composés les plus intéressants seront bien évidemment les produits fluorés qui donnent lieu à des augmentations des fréquences de vibration donc à une dispersion des raies sur le spectrogramme. Par contre, les bromures seront moins sensibles à la température et pourront être manipulés plus facilement. Nous présentons maintenant sous forme d'un tableau récapitulatif l'ensemble des résultats. (Fig. 17).

Nous ne saurions prétendre que celui-ci soit complet pour tous les composés, ceux pour lesquels les résultats sont les plus complets sont: $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{POBBr}_3$, F_3POBCl_3 . L'étude de ce dernier a fait l'objet de nombreuses manipulations. En effet, nous avons pu apporter beaucoup de soins à sa préparation et nous considérons sa décomposition ainsi que les échanges d'halogènes qui en découlent comme exemplaires pour l'ensemble des composés mixtes. Nous reproduisons également des enregistrements de spectrogrammes (voir en fin du fascicule).

Fig:16 Fréquences de vibration de ClPOBCl_3

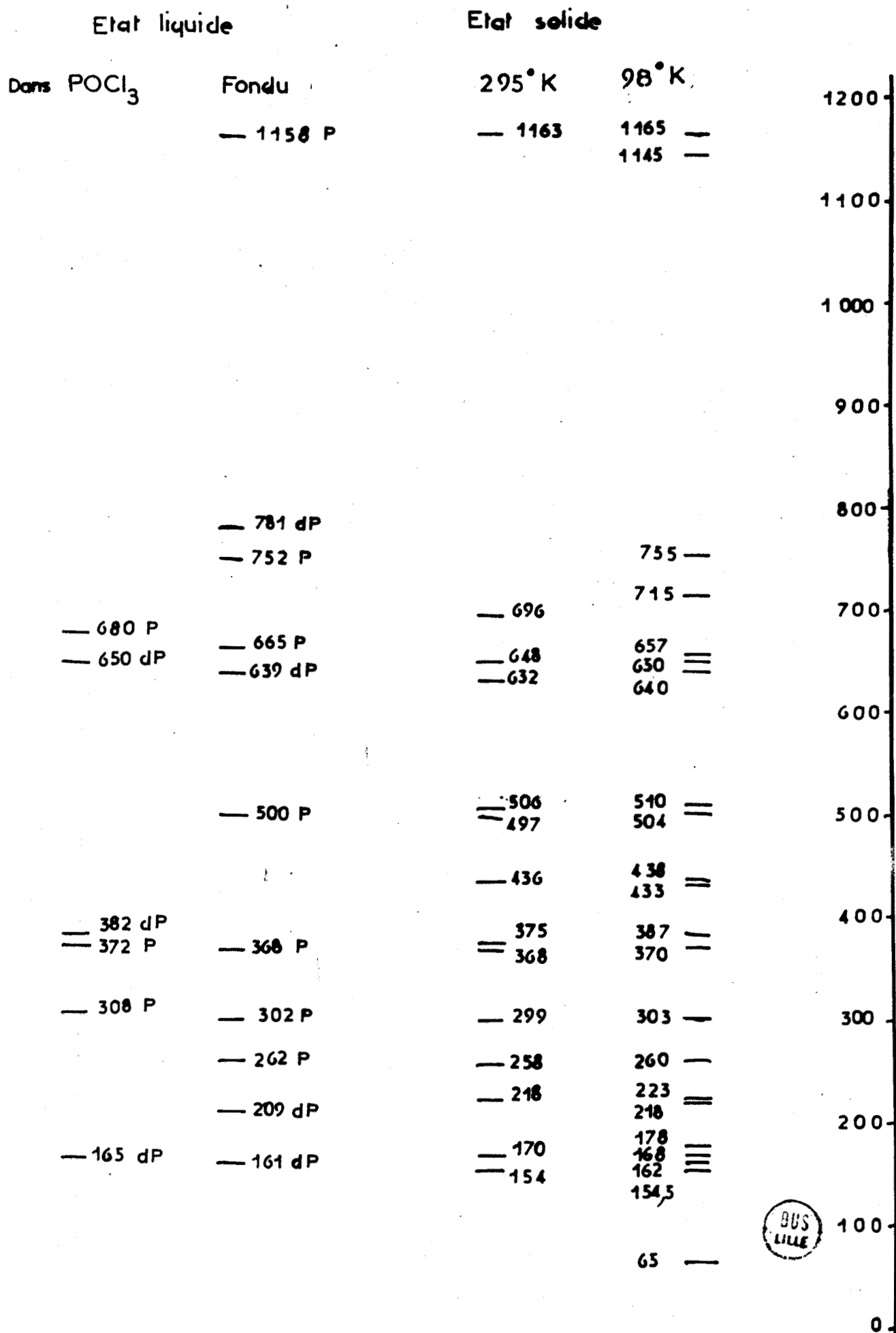
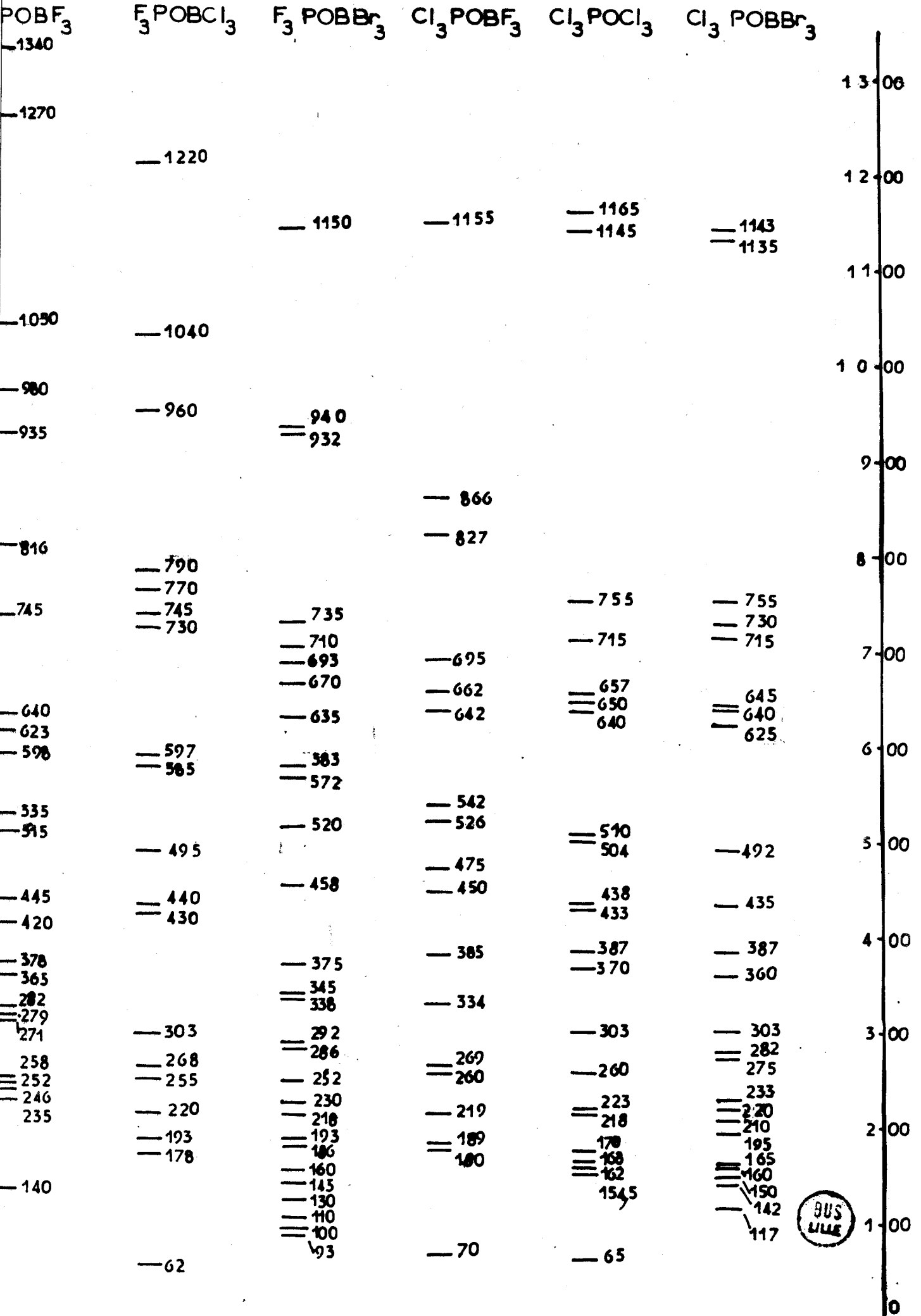


Fig: 17

X_3POBY_3 Etat solide : 98° K



- . CHAPITRE IV - EXPLOITATION DES RESULTATS . -

Nous commencerons par proposer une attribution des modes normaux de vibration aux fréquences relevées pour le complexe complètement chloré, puis dans la mesure du possible, nous étendrons nos résultats aux autres composés.

Une telle attribution n'est possible que si la géométrie de la molécule est connue. Celle des produits du type $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$ a longtemps fait l'objet de contestations. Des auteurs (14) donnaient une forme ionique $\text{POCl}_2^+ \text{BCl}_4^-$. D'autres, (21, 22) admettaient une formule où une liaison s'établit entre l'oxygène et le bore. En effet, un acide de Lewis comme BCl_3 sera aussi bien accepteur de Cl^- que d'un doublet libre de l'oxygène de POCl_3 . La connaissance de la solvoacidité (11) est nécessaire pour pouvoir affirmer à priori la structure. Le solvant, la concentration jouent en faveur de l'une ou l'autre forme. Nos mesures de polarisation sur les spectrogrammes Raman de la phase liquide nous permettent d'affirmer que la molécule est covalente et que sa symétrie est la plus élevée possible, c'est à dire \mathcal{C}_s . Dillon et Waddington (23) par des mesures de résonance magnétique nucléaire sur le phosphore arrivent à la même conclusion. L'échelle des pCl^- (11) conduit à l'affirmation que les ions sont en concentration trop faible dans les solutions pour être observés par Spectroscopie Raman.

Labarre et Leibovici (24) donnent une analyse théorique pour une molécule hypothétique H_3POBF_3 . Ils décrivent plusieurs conformères (Fig.18) dont un seul serait stable à température ordinaire. Toutes appartiennent à la symétrie \mathcal{C}_s .

Nous pouvons maintenant calculer le nombre de modes normaux de vibration de la molécule et voir les mouvements qu'ils mettent en jeu. Ce dénombrement peut se faire à l'aide des tables de caractères et nous employerons pour des dénombrements partiels : élona tion et déformation,

Commençons par les fréquences les plus basses et le groupement $-OPCl_3$. Le tableau nous donne une raie d'espèce E pour $POCl_3$ située à 193 cm^{-1} . Il lui correspond deux raies dans le complexe, la dégénérescence étant levée. Les deux spectrogrammes de Cl_3POBF_3 et Cl_3POBr_3 montrent un doublet qui semble caractéristique. Dans Cl_3POBCl_3 , nous observons dans cette zone quatre raies qui ne présentent pas de manière évidente un tel doublet. Une observation comparée des valeurs des nombres d'onde permet de voir, en admettant logiquement que la fréquence de vibration augmente quand le groupement EX_3 s'allège, qu'il faut attribuer les nombres d'onde 168 et 178 cm^{-1} aux modes ρ_s et ρ_{as} $OPCl_3$. Les deux autres raies correspondent alors aux mouvements analogues du groupement OEX_3 . Nous les retrouvons à des fréquences légèrement supérieures dans F_3POBCl_3 .

La déformation symétrique $\delta_s PCl_3$ est, elle, plus facilement identifiable : située à 260 cm^{-1} dans PCl_3 (28), à 267 cm^{-1} dans $POCl_3$ (1) et à 250 cm^{-1} dans $PSCl_3$ (29). Nous pointons une raie isolée et polarisée à 260 cm^{-1} que nous attribuons à ce mode. La déformation asymétrique du même groupement donne deux raies dans le complexe. Au vu des fréquences observées dans les différents complexes, il semble qu'elles soient très affectées par la nature du groupement complexant. Elles sont en effet, relativement écartées (30 cm^{-1} environ) dans Cl_3POBr_3 et pratiquement confondues dans Cl_3POBF_3 . Notons que la plus symétrique des deux est la plus mobile. Cette observation montre également que la distinction faite entre les deux modes perd sa signification quand le groupement complexant s'allège. On pourrait également penser qu'un substituant encore plus léger pourrait entraîner une inversion des deux raies.

Nous pouvons également attribuer les nombres d'onde correspondant aux modes de vibration de $-OBCl_3$. La même remarque que ci-dessus s'impose : en effet, la δBCl_3 n'a été parfaitement résolue que pour F_3POBCl_3 . Le complexe chloré ne donne lieu qu'à un épaulement de la raie 435 cm^{-1} . Nous pointons la déformation complètement symétrique à 303 cm^{-1} . Cette raie est polarisée sur le spectrogramme de la phase liquide.

Nous avons alors encore deux modes non attribués qui sont les modes de torsion du pont POB. Nous leur faisons correspondre les deux raies pointées à 218 et 223 cm^{-1} . Il est difficile de trancher pour affecter l'une à la torsion $\gamma OPCl_3$ et l'autre à $\gamma OBCl_3$. Cependant, considérant que ces mouvements doivent être assez voisins des balancements du groupement

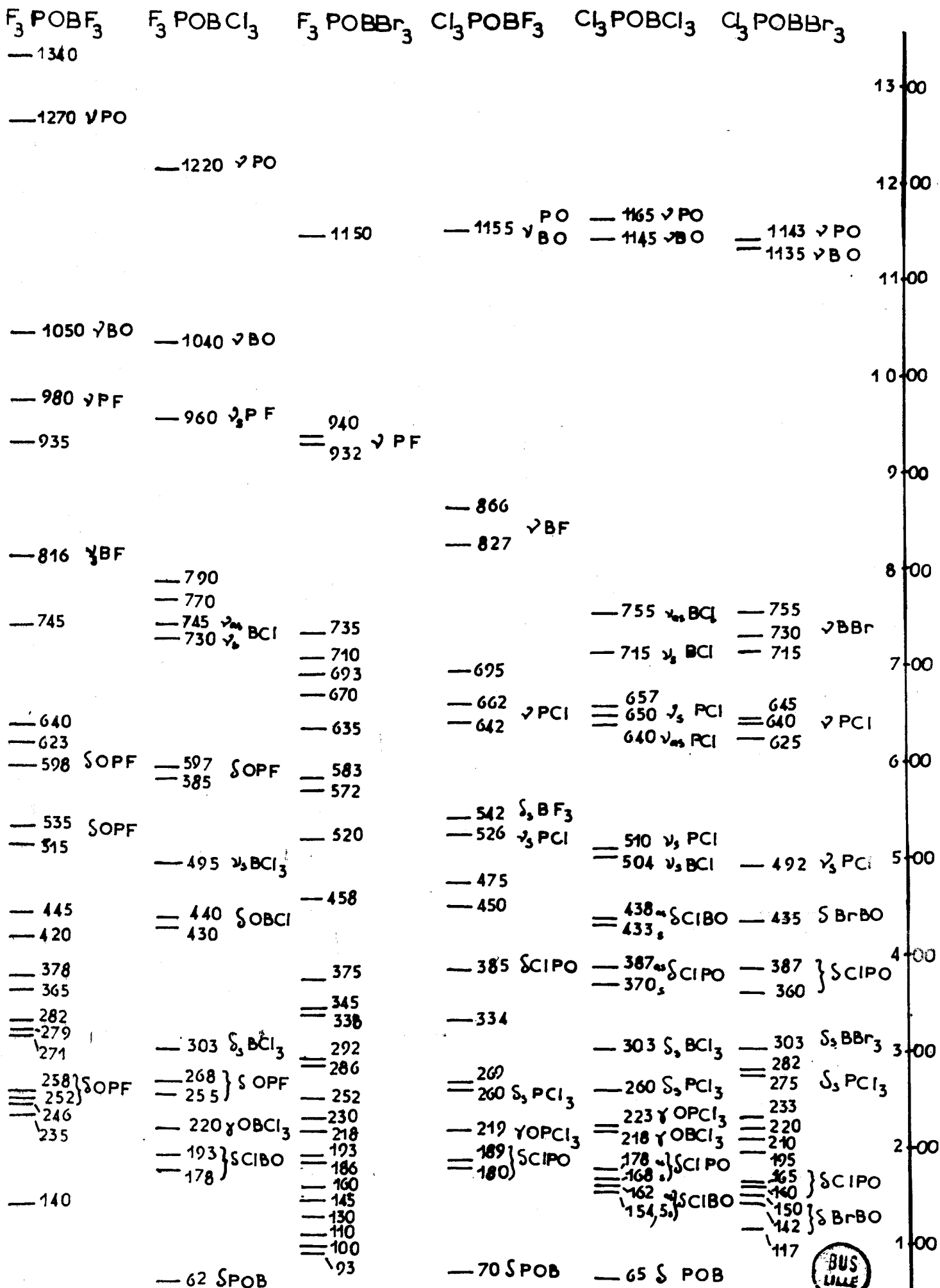
terminal donnant lieu à des fréquences voisines , nous proposons de conserver l'ordre des fréquences : 218 cm^{-1} au mode δOBCl_3 et 223 cm^{-1} au mode δOPCl_3 . Ceci termine pour le complexe $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$ l'attribution des fréquences aux modes normaux de vibration.

Nous nous sommes appuyés pour parvenir à cette fin sur l'ensemble des des composés que nous avons synthétisés au laboratoire . Certains résultats concernant ces autres composés sont d'ailleurs apparus au cours de cette discussion . Sans reprendre dans le détail la méthode d'attribution , nous regroupons les résultats obtenus sous forme d'un tableau en figure 20. Il ne nous a pas toujours été possible d'atteindre le spectrogramme dans son ensemble car comme nous l'avons indiqué par ailleurs , il est rarement possible de purifier le produit final. Aussi pour F_3POBF_3 , F_3POBBr_3 en particulier , nous n'avons que des indications qui restent néanmoins précieuses . F_3POBF_3 présente un autre avantage : celui de pouvoir être étudié liquide car alors sa décomposition n'entraîne pas de modification dans la composition des réactifs ni dans celle du complexe . Nous avons donc enregistré le spectrogramme d'un échantillon contenant un mélange $\text{POF}_3 + \text{BF}_3$ en proportions inconnues mais en excès de BF_3 . Ce mélange a été étudié à plusieurs températures . Les spectres montrent la composition du mélange . En effet, ces deux raies fortes de BF_3 ne laissent aucun doute sur sa présence en grande quantité . D'autre part , nous observons un certain nombre de raies qui n'appartiennent pas à BF_3 déjà identifié ni à POF_3 . Nous sommes en présence du complexe F_3POBF_3 . Certaines des raies obtenues correspondent à celles que nous avons observées pour le solide . La variation de la température nous apporte une indication supplémentaire . Certains modes sont très affectés par cette modification.

L'étude du complexe fluoré mérite une attention particulière bien que les résultats soient incomplets , les réactifs sont , en effet, difficiles à manipuler . De plus, l'état liquide , qui est le plus intéressant , suppose qu'une partie des produits soit sous forme gazeuse . BF_3 bout à -101°C , POF_3 à -38°C . Les quantités sont difficilement mesurables . Les échantillons ne peuvent être conservés longtemps car les parois de la cellule sont attaquées , ce qui entraîne une dégradation des composés.

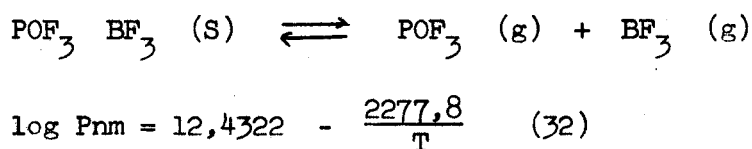
X_3POBY_3 Etat solide : 98°K

Fig: 20



Le phénomène de diffusion qui n'est pas intense, pour les composés fluorés est alors observé dans de très mauvaises conditions. Un autre facteur empêche une longue conservation : la pression interne fait parfois éclater la cellule. Nous pourrions, certes, placer les échantillons dans une chambre froide, mais l'échauffement dû au faisceau laser ajouté à la pression propre au produit augmente le risque d'explosion et nous amènerait à multiplier les mesures de sécurité.

Débordant un peu le cadre de notre travail, nous commençons ici ce qui pourrait être la base d'une étude complète de ce complexe qui semble particulier. Son existence même ne semble pas être prouvée par d'autres méthodes que la spectroscopie Raman (32). Le diagramme binaire $\text{POF}_3\text{-BF}_3$ (15) s'arrête en effet avant le composé défini pour des raisons évidentes quand on voit la pression que peut facilement atteindre un tel mélange. Une étude spectroscopique (32) montre une décomposition totale dans la phase gaz. Par contre, la mesure de la pression de vapeur permet d'atteindre la relation liée à l'équilibre :



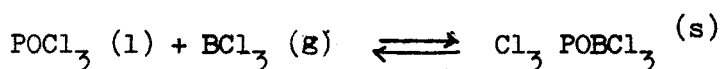
Le spectre de vibration n'est pas facile à obtenir. Si en diffusion Raman, il ne semble pas y avoir de problèmes à priori puisque plusieurs de nos composés ne sont stables qu'à basse température, il n'en reste pas moins que ces composés fluorés sont peu diffusant. Nous n'obtenons donc pas la totalité du spectre de vibration. En infra-rouge, il ne semble pas que l'on puisse utiliser les méthodes courantes. Les techniques d'ATR et l'utilisation d'une matrice donneraient peut être des résultats intéressants. Nous avons déjà donné quelques indications sur le spectrogramme obtenu. Nous devons y ajouter les observations suivantes. Selon la composition du mélange, certaines sont ou ne sont pas observées. Par exemple, nous notons un doublet à $810\text{-}825 \text{ cm}^{-1}$ à -50°C qui se déplace $805\text{-}815 \text{ cm}^{-1}$ à -80°C et que l'on retrouve en singulet à 815 cm^{-1} dans le solide. Pour une autre composition du mélange, ce phénomène n'est pas observé. Non seulement la nature du mélange intervient mais également la température. Nous observons des glissements comme dans l'exemple donné ci-dessus. Certaines raies croissent rapidement avec l'abaissement de la température, effet vraisemblablement dû à l'affinement.

Ceci nous amène à penser que le complexe F_3POBF_3 possède des propriétés qui lui sont propres et qui méritent une étude beaucoup plus complète que ce que nous envisagions. La nature même de ce composé permet d'approfondir les investigations en cours. En effet, à l'état liquide, les échanges d'halogènes, s'ils ont lieu, ne gênent en aucune manière ; une étude en lumière polarisée est alors possible. Le complexe est soluble dans BF_3 , il l'est vraisemblablement dans POF_3 . Il est donc possible d'étudier des mélanges non stoechiométriques et de bénéficier des mesures du taux de dépolarisation des raies Raman.

- . CHAPITRE V - QUELQUES PROPRIETES . -

Nous avons jusqu'à maintenant considéré que les produits préparés sont stables. Cependant, nous avons dû éviter de les fondre ce qui rend leur purification difficile. Deux raisons expliquent ceci : la fusion entraîne une décomposition partielle. A l'état liquide et même à des températures proches de la fusion, des échanges d'halogènes ont lieu.

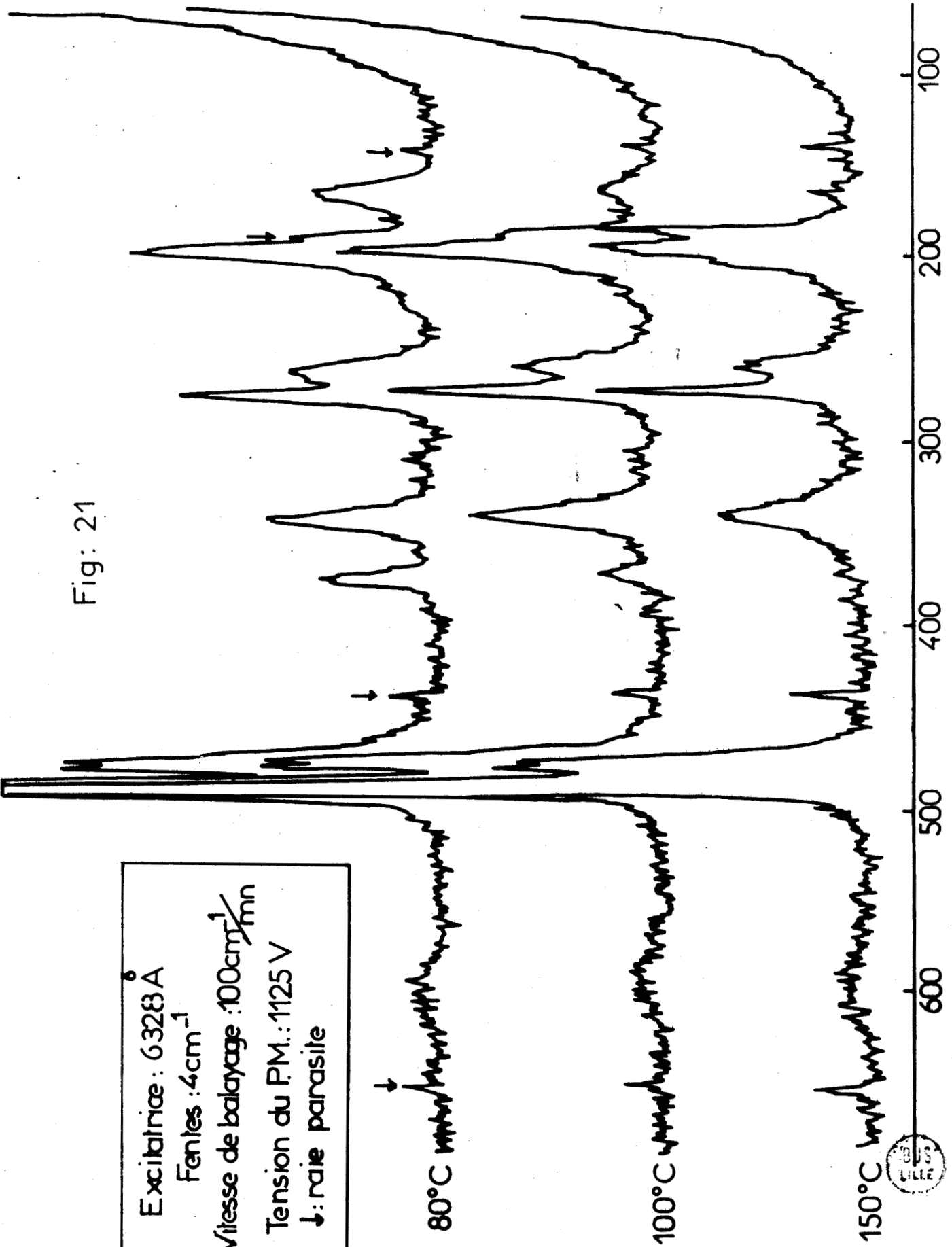
Que la réaction soit un équilibre est connu depuis un certain nombre d'années (12, 13). De la pression de décomposition de $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$ est déduite (12) l'énergie libre de dissociation : $F_{298}^\circ = -4,6 \text{ Kcal}$. Nous observons un certain nombre de phénomènes sans toutefois reprendre des mesures. Abandonné à lui-même, $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$ se décompose pour redonner ses constituants ; scellé à la pression ordinaire ou à une pression réduite, l'ouverture du récipient s'accompagne d'un dégagement gazeux. Fondu, nous voyons nettement la décomposition évoluer avec la température. Au voisinage de la fusion, la proportion du complexe est déjà faible, il faut cependant tenir compte de l'échauffement dû au faisceau laser qui peut atteindre 20°C . Nous donnons sur la figure 20 les différents spectrogrammes montrant l'évolution en fonction de la température. Nous voyons qu'à 150°C il ne reste pratiquement plus de complexe. Un autre spectrogramme peut être rattaché à ceux-ci, celui du complexe en solution dans POCl_3 à température ordinaire que nous avons vu plus haut. Remarquons que la concentration en BCl_3 est beaucoup plus faible que dans le cas précédent. Ceci confirme l'idée d'équilibre. Nous écrirons désormais :



Les mêmes auteurs (12) énoncent un fait assez surprenant au premier abord mais que nous observons dans un cas analogue : La réaction de POCl_3 avec BF_3 produit le composé $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$. Nous obtenons ce même produit après réaction de POF_3 sur BCl_3 . Les conditions de la réaction entre BF_3 et POCl_3 sont les suivantes : réaction lente en phase liquide à une température relativement élevée dans un solvant. Le composé obtenu montre de manière évidente qu'il s'est produit d'abord un échange d'halo-

Fig: 21

Excitatrice : 6328 Å
Fentes : 4 cm⁻¹
Vitesse de balayage : 100 cm⁻¹/mn
Tension du P.M. : 1125 V
↓ : raie parasite



gènes. La production de $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$ n'est due qu'au fait qu'il soit stable à la température de travail : de plus, il est insoluble dans le solvant employé : le pétrole léger.

A) - Les équilibres.

Nous pouvons donc maintenant décrire les réactions comme des équilibres et dans certains cas comme une succession d'équilibres. Nous voyons apparaître ici un intérêt cinétique que nous n'exploiterons pas complètement mais qu'il est intéressant de souligner. La difficulté réside dans le fait que nous ne pouvons atteindre les concentrations avec précision.

A. 1°) - Historique.

Nous ne remarquons dans la bibliographie, aucune préparation du composé F_3POBCl_3 . Pendant un certain nombre d'années, le résultat de l'action de POF_3 sur BCl_3 est toujours le composé totalement chloré. Peu d'auteurs s'intéressent aux composés à base de POF_3 . Il semble cependant que ces complexes puissent se former à des températures suffisamment basses.

Les moyens techniques ne permettent pas alors d'étudier les composés dans ces conditions. Il faut attendre les travaux de Waddington et Klanberg (21, 34) pour voir le composé Cl_3POBF_3 figurer comme tel. Le point de fusion donné est -3°C et les auteurs notent qu'il y a décomposition simultanée ce qui rend le point de fusion tout à fait approximatif.

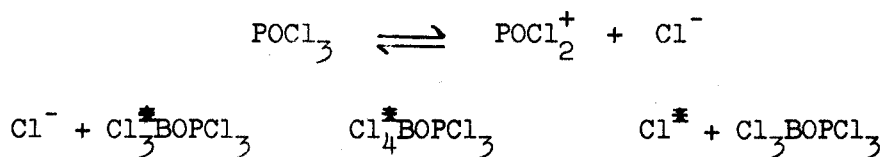
A. 2°) - Existence des composés.

Nous disons un peu plus haut que les produits à base de POF_3 ne semblaient pas attirer l'attention des auteurs. Sa manipulation n'est pas plus complexe, au contraire, que celle de BF_3 , mais sa stabilité dans les échanges est sans doute plus faible. Nous avons déjà signalé lors des préparations, un diagramme binaire entre POF_3 et BF_3 . Signalons le mérite de ces auteurs (15) qui travaillaient avec des produits très volatils et toxiques, et ont dû manipuler à basse température. Il est à noter qu'au delà de certaines températures, il n'est plus possible de contrôler le

mélange et que la phase liquide laisse évaporer une grande quantité de BF_3 que la formation du complexe n'est pas suffisante à retenir. Dès le voisinage du point de fusion, la décomposition se fait sentir de manière importante. Ce diagramme n'est pas suivi d'autres résultats et il faut attendre 1970 pour que Selig et Aminadov (32) notent que des résultats devraient être obtenus avec le composé F_3POBF_3 . La réaction entre les constituants semblent former un complexe stable aux basses températures d'après des mesures spectroscopiques.

A. 3° - Les échanges

Nous n'avons trouvé que peu d'indications sur les mécanismes d'échanges d'halogènes. Herber (8) propose un cheminement réactionnel pour $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$. L'intérêt de ce composé réside dans sa stabilité. De plus, par pompage, il est possible de retrouver les constituants. Herber emploie pour son étude l'isotope Cl^{36} du chlore. Il propose un mécanisme ionique :



POCl_3 joue le rôle de solvant ionisant et quand sa concentration est insuffisante, l'échange ne peut avoir lieu. "L'échange peut être observé à condition que l'ion tétrachloroborate se forme intermédiairement en concentration significative dans la cinétique". L'article de référence (8) est le sixième d'une série sur les échanges isotopiques. Rappelons les résultats : à 0°C , l'échange est rapide (complet en 1 mn) pour un excès de POCl_3 . Par contre, plus la concentration en BCl_3 est grande, moins l'échange se fait.

Nos expériences ont surtout porté sur la réaction de $\text{POF}_3 + \text{BCl}_3$. Dans le cas où BCl_3 est en défaut par rapport à POF_3 , nous obtenons très peu d'intermédiaires du type BCl_2F . Par contre, ce composé se forme si BCl_3 est en excès. Il semble que deux alternatives sont possibles : POF_3 plus ionisant que POCl_3 ou le mécanisme n'est pas ionique.

B) - EXPERIENCES.

B. 1°) - Hypothèse.

La bibliographie donne les points de fusion de Cl_3POBF_3 : - 3°C et de F_3POBF_3 : - 20°C.

Les complexes du type X_3POBY_3 semblent donc pouvoir être synthétisés et isolés. Nous tentons donc d'obtenir F_3POBCl_3 , ainsi l'un des réactifs est chloré. Les constituants sont gazeux à température ordinaire et facilement condensables. De plus, l'hypothèse que ce complexe sera solide à 20°C est vraisemblable.

B.2°) - Manipulations d'essai.

Nous effectuons alors une première expérience. Dans des cellules Raman, tubes pyrex de diamètre 6 mm, au moyen d'une rampe à laquelle ces tubes sont fixés, nous mélangeons POF_3 et BCl_3 dans des proportions voisines de 2 : 1 ; 1 : 1 ; 1 : 2. Ces mélanges sont obtenus par condensation successive des réactifs à la température de l'azote liquide. Les cellules sont alors scellées et ramenées à la température ordinaire. Les spectrogrammes sont enregistrés le lendemain de l'expérience.

- Mélange 2 POF_3 pour 1 BCl_3

L'échantillon est liquide à la température ambiante. Le spectrogramme permet de mettre en évidence la présence de BCl_3 et d'un mélange dans des proportions comparables de POF_3 , POF_2Cl et POFCl_2 . Nous nous basons sur l'intensité de la raie d'élongation de la liaison PO pour ces comparaisons de concentrations. Un spectre enregistré plusieurs mois après le premier montre que les proportions ont varié : elles tendent à s'égaliser en POF_3 , POF_2Cl , POFCl_2 , POCl_3 .

- Mélange 1 POF_3 pour 1 BCl_3 .

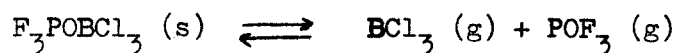
La cellule ne présente qu'une phase solide, la pression intérieure est forte. Le spectrogramme est identique à celui de $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$. L'échange est donc total à la température ordinaire.

- Mélange 1 POF_3 pour 2 BCl_3 .

Nous observons ici deux phases : la phase solide se révèle être du $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$ d'une manière incontestable. La phase liquide est un mélange des halogénures mixtes de bore avec une très forte proportion de BCl_3 . Quelques mois après l'expérience, la composition n'a pas changé.

B. 3°) - Préparation sur verre fritté.

Nous n'avons jusqu'à maintenant aucune preuve de l'existence du produit recherché. Nous savons cependant, qu'il n'est pas isolable à température ordinaire car quelles que soient les proportions de réactifs, l'échange d'halogènes a lieu. Nous tentons alors de conduire la réaction à froid, vers -30°C . Nous ne connaissons pas la température de fusion du complexe attendu et nous sommes limités par différents impératifs techniques. Cette température nous semble suffisante pour atteindre le résultat. L'appareillage est décrit par la figure 22. La réaction se mène sur un verre fritté par passage de POF_3 gazeux à travers BCl_3 liquide agité par un barreau magnétique. Une circulation d'azote desséché par la colonne à anhydride phosphorique, réglée par les bulleurs 2 et 3, permet de maintenir le liquide au dessus du verre fritté dans le réacteur 1 réfrigéré par un serpentín où circule un mélange froid. Le POF_3 fabriqué la veille est dans le condenseur 5 isolé du réacteur par un robinet. Le BCl_3 en large excès par rapport au POF_3 est dans le condenseur 4. Nous commençons par évaporer le BCl_3 qui par refroidissement, est arrêté sur le verre fritté. Le débit d'azote est presque arrêté ; l'évaporation du BCl_3 est suffisamment réfrigérante pour régler le débit. Nous laissons ensuite se réchauffer à partir de -40°C , le bain carboglace-acétone où le POF_3 est maintenu. Celui-ci, s'évapore et vient au contact du BCl_3 . Aucune réaction n'est décelable dans les premiers instants. Petit à petit, il se forme un solide blanc et fin qui reste en suspension du fait de l'agitation. Quand tout le POF_3 est ajouté, nous laissons réagir encore environ une demi-heure puis nous accélérons le débit d'azote ce qui entraîne l'évaporation de l'excès de réactif. Il faut veiller à ne pas réchauffer le réacteur et à ne pas prolonger l'évaporation car l'équilibre



se déplace vers la droite.

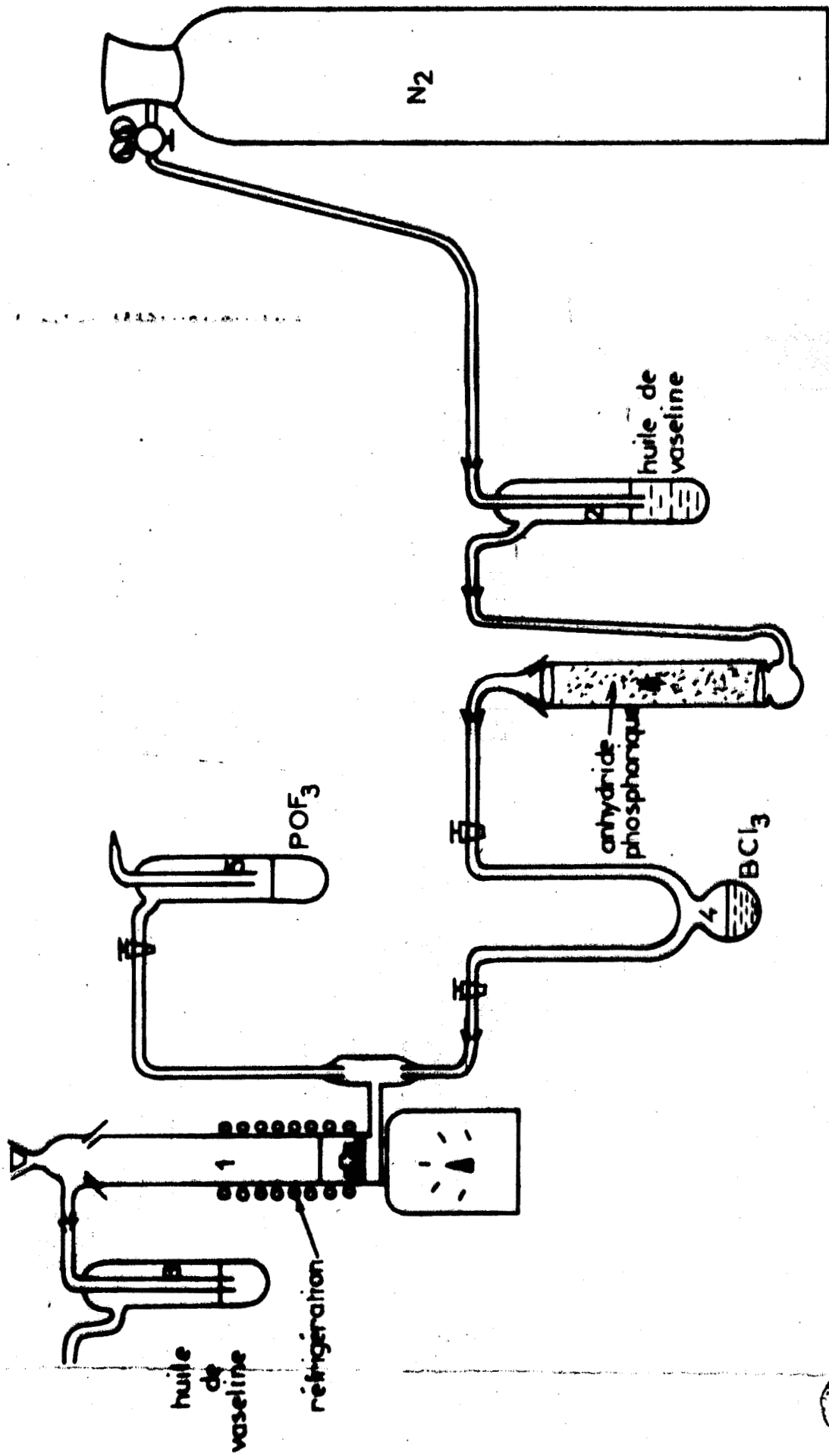


Fig:22 Réaction de POF_3 sur BCl_3

Le réacteur est fermé sous courant d'azote et le produit obtenu placé en cellule Raman en atmosphère sèche. Le composé devient déliquescent alors qu'il était bien sec au moment de son introduction.

Les spectrogrammes enregistrés ne permettent aucune conclusion. De plus, nous attendons un solide et nous obtenons une pâte. Par évaporation, nous desséchons la partie de produit restant et nous observons alors les raies de $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$. La réaction n'a donc pas été concluante : le solide blanc à -30°C , déliquescent à -20°C donne après évaporation du $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$.

B. 4°) - Préparation en excès de BCl_3

Nous changeons donc de méthode de préparation et nous conservons, malgré les manipulations d'essais, présent à l'esprit la remarque d'Herber (8) : l'échange se fait mal en présence d'un excès de BCl_3 . Un échange implique une cinétique. Deux questions se posent alors : la vitesse d'échange est-elle comparable à la vitesse de réaction ? Peut-on accélérer la vitesse de la réaction ou ralentir celle d'échange ?

Nous sommes donc conduits à opérer une réaction rapide, dans un réacteur réfrigéré où BCl_3 sera en excès et en phase liquide. Le produit ne devra pas être réchauffé entre sa préparation et l'enregistrement du spectre.

Certaines de ces conditions sont simples à réaliser. La phase liquide est obtenue entre -68°C et -40°C quand POF_3 est liquide puisque BCl_3 est liquide de 12°C à -107°C . Nous nous placerons donc à -50°C . Le réacteur sera un tube de diamètre 20 mm permettant une agitation vigoureuse. Il est plongé dans un bain acétone-carboglance facilement réalisable, contrôlable et constituant un excellent volant thermique. Nous condensons successivement BCl_3 en excès et POF_3 à la température de l'azote liquide. Nous laissons ensuite le mélange se réchauffer et nous le plongeons dans le bain refroidi à -50°C . Dès la fusion, nous agitons vigoureusement afin de favoriser la réaction et d'augmenter le contact entre les réactifs. Nous poursuivons l'agitation quand tout est liquide. Nous voyons précipiter un solide blanc que nous desséchons en aspirant sous 200 mm de mercure. Nous refroidissons ensuite le réacteur à l'azote liquide, l'introduisons rapidement en boîte sèche où un vase Dewar précédemment placé permet de le maintenir à -180°C . Sans le réchauffer, nous le plaçons en cellules Raman réfrigérées. Celles-ci sont conservées par

la suite à -90°C . Le spectrogramme enregistré n'est pas celui de $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$.

B. 5°) - Décomposition

Une de ces cellules Raman, ramenée à la température ordinaire montre que le composé devient liquide. Après environ une demi-heure, il s'est reformé un solide.

Nous pensons alors à suivre l'évolution du liquide. Une installation particulière, réalisée au laboratoire, décrite au chapitre II, a été utilisée. L'étalonnage est fait par un mélange POF_3 , POF_2Cl , POFCl_2 , POCl_3 , BCl_3 réalisé précédemment. Nous avons observé différents domaines variant de 500 à 1000 cm^{-1} dans différents intervalles spectraux. Un tableau donne l'évolution suivie pour deux de ces observations. Les conclusions sont identiques dans chaque cas et pessimistes. On n'observe pas de POF_3 . Il faut cependant noter qu'il n'est pas possible d'enregistrer dès la fusion ; celle-ci se faisant en dessous de 0°C . D'autre part, l'utilisation d'un cryostat permettant de rester au voisinage de la température de fusion, prolonge celle-ci et rend toute observation impossible dans les premiers moments. Nous n'apprécions donc pas le moment initial. Malgré sa très grande intensité, la raie correspondant à l'élongation PF n'est pas observée. Nous pointons les raies de BCl_3 , POF_2Cl et POFCl_2 ; ce dernier se forme rapidement pour atteindre une concentration égale à celle de POF_2Cl . L'apparition de POCl_3 est immédiatement suivie de celle de $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$ d'abord en solution puis sous forme solide. Nous ne pouvons alors suivre l'expérience dans les mêmes conditions opératoires.

Par cette méthode, nous ne pouvons démontrer que nous avons atteint le complexe F_3POBCl_3 . Nous allons maintenant confirmer sa présence par une autre manipulation.

B. 6°) - Préparation en excès de POF_3

Nous soulignons dans le paragraphe 4 que nous travaillons en excès de BCl_3 pour suivre les indications d'Herber (8). La manipulation d'essai nous montre que, quelles que soient les proportions initiales, l'échange se fait surtout sur le réactif en défaut. Si c'est BCl_3 , il se forme du BF_3 gazeux.

Nous manipulons alors en présence d'un excès de POF_3 . La réaction est débutée à -60°C . A la température de -55°C , le mélange est liquide. Laissant alors se réchauffer le réacteur jusqu'à -50°C , nous créons une dépression de 200 mm de mercure. Immédiatement, il se forme un précipité blanc à granulation très fine. Dans le cas précédent, le précipité était floconneux. Nous obtenons un solide et poursuivons la dessiccation. Le réchauffement atteignant -45°C , le solide se liquéfie. Nous reprenons donc l'expérience à -50°C et nous amenons directement le réacteur à un vide primaire. L'évaporation de l'excès de réactif est brutale et permet d'obtenir un solide blanc et sec que nous plaçons, sans le réchauffer, en cellule Raman. Le spectrogramme est peu lumineux et nous sommes gênés par des bandes de fluorescence. Il semble cependant, qu'il soit comparable à celui obtenu précédemment. Une nouvelle expérience menée dans de bonnes conditions de pureté, permet de vérifier ce résultat. Après fusion, nous avons pu observer par spectroscopie Raman la raie d'élongation de la liaison PF de POF_3 . Nous avons limité là l'observation.

B. 7°) - Conclusions

Si nous comparons les résultats spectroscopiques obtenus, nous devons admettre que nous nous trouvons en présence d'un composé identique pour les deux préparations. La présence de POF_3 après fusion du complexe nous confirme l'existence du composé F_3POBCl_3 .

L'hypothèse d'un échange partiel ayant été avancée au cours de nos travaux, nous avons cherché à vérifier plus amplement nos résultats. Nous effectuons un dosage potentiométrique du chlore en comparant la concentration mesurée à celle attendue pour le complexe pur. Il se trouve que, suivant la préparation se mène en excès ou en défaut de BCl_3 , le chlore est en excès ou en défaut par rapport à la valeur théorique. L'erreur reste cependant faible : 3 à 4 %. Nous pensons qu'il s'agit d'un défaut de dessiccation.

Nous avons alors élaboré la méthode décrite au chapitre I et nous obtenons alors des résultats reproductibles. Le dosage donne un résultat conforme pour la quantité de chlore. Le spectrogramme enregistré présente un nombre de raies conforme à l'existence d'un corps pur. Ce corps fondrait vers -45°C . La rapidité de la réaction est aussi primordiale que la température à laquelle elle se conduit.

Nous avons tenté de préparer par la même méthode $F_2ClPOBCl_3$, malheureusement, les quantités disponibles de F_2ClPO étaient très faibles. Nous n'avons pu atteindre un produit d'une grande pureté. Cependant, quand nous avons enregistré le spectrogramme, nous avons observé qu'il n'était pas comparable à celui enregistré pour F_3POBCl_3 .

Nous avons alors l'assurance d'avoir atteint un complexe stable aux basses températures et dont la bibliographie ne donnait, à notre connaissance, aucune indication.

C - EXPLOITATION DES RESULTATS OBTENUS

C. 1°) - Les échanges

Il est assez aisé de comprendre désormais pourquoi les échanges d'halogènes ne conduisent pas à des résultats nombreux. Il est pratiquement impossible de séparer les constituants en bloquant l'échange. La meilleure méthode reste de suivre la réaction in situ. Dans le cas particulier $POCl_3 + BCl_3$, Herber pouvait séparer les constituants puisqu'il n'apparaissait pas d'halogénures mixtes aux points de fusion voisins. Les résultats qu'il obtenait ne sont pas transposables à notre exemple. En effet, pour l'équilibre $POF_3 + BCl_3$, l'échange se fait mieux en présence d'un excès de BCl_3 . La règle de la réaction favorisée par l'apparition d'un composé volatil ou insoluble est ici respectée.



Il semble d'autre part, que le composé que nous nous attachons à étudier soit soluble dans BCl_3 alors que Cl_3POBCl_3 ne l'est pas. A l'état liquide, les complexes sont la plupart du temps partiellement décomposés et l'échange peut alors être rapide. Nous en concluons qu'il est nécessaire que d'autres conditions soient remplies pour inhiber les échanges.

C. 2°) - Conditions de réaction

La méthode de préparation n'implique donc pas la présence d'un excès d'halogénures de bore. Par contre, il se dégage de nos observations un certain nombre de considérations permettant d'atteindre, du moins de manière théorique, des composés d'addition purs.

- Nous travaillons par la voie sèche : l'emploi d'un solvant impliquerait un séchage du complexe donc un réchauffement du mélange et ceci risque d'entraîner la décomposition. Nous pouvons cependant, envisager une telle réaction dans le cas où le composé final est absolument insoluble.

- Nous essayons d'utiliser les réactifs à l'état liquide et assez près de leur point de fusion. Nous pouvons remarquer que BF_3 bout à -101°C ; nous opérons donc avec BF_3 liquide et le deuxième réactif solide. En effet, il faudrait dans le cas contraire faire barboter BF_3 dans le réactif, ce qui augmenterait dangereusement le temps de réaction. Dans le cas de POF_3 , celui-ci ainsi que le complexe sont solubles dans BF_3 . Dans le cas de POCl_3 , nous le faisons tomber goutte à goutte et la réaction liquide-solide est alors possible.

- D'une manière générale, nous utilisons un excès de l'un des réactifs qui pourra être facilement éliminé par la suite. Ici encore, une exception $\text{Cl}_3\text{POBBr}_3$ où nous avons manipulé des quantités stoechiométriques, ceci car POCl_3 est peu volatil et EBBr_3 se décompose facilement en dégageant du Br_2 .

- Nous diminuons le temps de contact des réactifs au maximum sauf dans le cas où nous ne craignons pas les échanges d'halogènes : complexes totalement fluorés ou chlorés.

- Nous utilisons presque toujours le même appareil, effectuons les transvasements de produits finaux à froid, conservons ceux-ci au froid jusqu'après l'enregistrement des spectrogrammes.

- Il est pratiquement impossible de purifier les complexes à cause des échanges, nous purifions donc les réactifs. Une simple évaporation suffit dans la plupart des cas.

C. 3°) - Méthode de préparation

C'est celle que nous avons mis au point lors de la préparation et l'étude de F_3POBCl_3 .

La réaction se conduit dans un tube de diamètre 20 mm ou plus, thermostaté par un mélange réfrigérant. Une tubulure permet l'ajout rapide d'une quantité non négligeable du liquide. Nous plaçons dans le réacteur

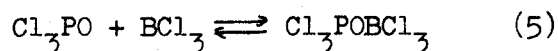
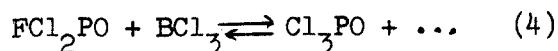
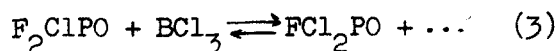
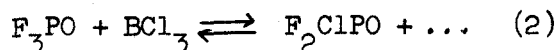
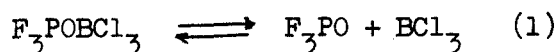
par évaporations successives afin de le purifier, le réactif le plus volatil est dans le réservoir basculant, par le même moyen, le deuxième réactif en défaut par rapport au premier. Nous amenons alors les deux condenseurs à la même température la plus basse à laquelle ils soient liquides tous deux. Nous les mélangeons alors en agitant vigoureusement. Après quelques minutes, qu'un précipité se soit ou non formé, nous créons une dépression en amenant le réacteur à 200 mm de mercure. Nous effectuons une dessiccation rapide, dès l'apparition d'un précipité, au moyen d'une pompe à palettes précédée d'un piège à la température de l'azote liquide. Quand le produit est bien sec, nous le refroidissons à -180°C et l'introduisons en boîte sèche afin de préparer les échantillons spectroscopiques sans réchauffer le complexe.

C. 4°) - Exemple cinétique.

Les réactions conduisant au complexe étudié sont toutes des équilibres. A l'état liquide, ceux-ci sont fortement déplacés vers les réactifs. Nous donnons ici un exemple d'échanges d'halogènes. Nous employons F_3POBCl_3 comme produit initial, car, comme nous l'indiquons plus haut, c'est celui qui se prête le mieux à ce genre de travail : par sa préparation, son point de fusion, les réactifs mis en jeu, les produits obtenus.

Nous avons utilisé les méthodes spectroscopiques Raman et Infra-rouge. La première méthode permet de suivre l'évolution dans le milieu sans affecter les concentrations. La seconde permet d'isoler et d'identifier les gaz se dégageant et cette méthode complète ainsi la première.

L'enregistrement des spectres Raman a été effectué sur un appareil à balayage rapide. Le F_3POBCl_3 est fraîchement préparé et conservé au froid. Après avoir étalonné l'enregistrement avec un mélange F_3PO , F_2ClPO , FCl_2PO , Cl_3PO , nous réchauffons un des échantillons afin de le faire fondre. Nous sommes obligés de le ramener à la température ambiante c'est à dire bien au dessus de la température de fusion, afin d'éviter la condensation de l'humidité sur la cellule. Nous suivons l'évolution dans deux zones en répétant la manipulation. Nous avons déjà signalé que le début de l'échange doit être rapide. Nous aurions la succession d'équilibres déplacés vers la droite :



Il est facile de voir comment la vitesse de réaction, rapide au départ s'atténue au fil des équilibres : en effet, d'une part la concentration de BCl_3 ne cesse de baisser et comme les réactions sont simultanées, nous avons une série de concentrations décroissantes pour F_3PO , F_2ClPO , FCl_2PO , Cl_3PO . D'autre part, il se forme une quantité non négligeable de gaz volatils, en particulier BF_3 ($\theta_e = -101^\circ\text{C}$) qui augmentent la pression de manière à freiner l'apparition de nouveaux produits gazeux.

Si nous voyons l'ensemble des réactions 2 à 5, c'est surtout grâce à la grande intensité des raies d'élongation. La rapidité de la réaction (1) ne permet pas son observation. Nous ne nous sommes pas attachés à rechercher les raies correspondant au complexe en solution. De plus, l'appareil aussi bien que la pureté incomplète des produits ne permettent pas l'observation de raies de faibles intensités.

Sur les spectres de la région $1000-1500 \text{ cm}^{-1}$, nous observons surtout le passage de POF_2Cl à POFCl_2 . Par contre, dans le domaine $0 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, nous sommes dans le domaine des fréquences de vibration d'élongation PX qui sont les plus intenses en diffusion Raman sur les phases liquides. Nous n'observons que difficilement l'apparition de POCl_3 . Nous pouvons voir presque simultanément les raies de $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$ en solution. Nous en concluons que ce dernier est stable dans les conditions de l'expérience. La concentration reste cependant faible et il y a précipitation qui empêche toute observation dans les mêmes conditions.

Nous avons complété cette manipulation par l'enregistrement des spectres infra-rouge des gaz de décomposition. Par ce moyen, nous extrayons les gaz et donc nous modifions la composition de l'échantillon. Nous atteignons, dans ce cas, le début de la décomposition très facilement.

Les spectres joints permettent de suivre l'évolution. Nous notons dès le départ une grande quantité de BF_3 qui est le composé le plus volatil. Nous observons la présence de BF_3 et POF_2Cl . Ici encore, nous remarquons que la réaction est très rapide au moment initial. Les raies de BCl_3 sont superposées à celles de POF_2Cl . Nous avons une décomposition accélérée qui conduit rapidement aux dernières étapes de la réaction et à un résidu solide.

Nous n'avons pas observé de variation dans deux spectres enregistrés pour un même échantillon. Dans la phase gaz, à pression réduite de la cellule, l'échange est trop lent pour avoir une influence sur l'intensité des bandes d'absorption lors d'un enregistrement.

Nous comprenons alors mieux pourquoi cet échange était très rapide dans un excès de BCl_3 et beaucoup plus lent dans un excès de POF_3 . Le mélange stoechiométrique n'est donc pas la composition idéale pour étudier ces échanges. Cependant, nous nous bornerons ici à la décomposition du complexe et nous n'approfondiront pas les mécanismes d'échanges.

D. - CONCLUSION

Les conditions dans lesquelles les manipulations doivent être conduites présentent un certain nombre de difficultés que nous avons résolues au moins partiellement. Nous avons déjà donné l'application des principes exposés ci-dessus à la préparation de complexes aussi purs que possible. Grâce à l'appareillage très performant du laboratoire, nous avons pu poser les bases d'une étude cinétique qui dépasse le cadre de nos travaux sur les vibrations moléculaires.

Nous avons constaté que la plupart des auteurs travaillent soit dans un solvant, soit en phase gaz diluée. Les techniques à mettre en oeuvre pour de telles expériences ne nous sont guère familières. La corrosivité des réactifs et des produits posent également un certain nombre de problèmes. Il ne faut pas non plus négliger l'obligation dans laquelle nous nous sommes trouvés de refroidir l'ensemble du matériel expérimental depuis la préparation jusqu'à l'enregistrement des spectres. Il est probablement hors de question d'obtenir le complexe F_3POBCl_3 dans d'autres conditions parmi celles à notre disposition. Le travail à haute pression

présente des difficultés que nous ne connaissons pas. Un problème important est le fait qu'il est nécessaire d'avoir un réacteur assez grand pour permettre une bonne agitation et un échantillon assez petit pour permettre l'enregistrement d'un spectre dans de bonnes conditions. Ces deux conditions rendent impossible la réaction en cellule Raman.

Ce travail sur la décomposition du complexe F_3POBCl_3 suivie d'échanges d'halogènes entre les produits obtenus présente un très grand intérêt pour l'étude que nous avons entreprise. Si nous n'avons pas envisagé tous les aspects du phénomène, nous avons cependant essayé d'utiliser au mieux les résultats obtenus. Nous atteignons en effet, une méthode générale de préparation des complexes X_3POBY_3 . Nous mettons en évidence l'existence dans certaines conditions de composés peu ou pas connus.

Nous expliquons ainsi certains phénomènes que nous avons observés ou même qui nous avaient échappé, car si on ne regarde que le résultat final, à température ordinaire, la réaction de POF_3 sur BCl_3 donne Cl_3POBCl_3 . L'explication du résultat passe forcément par l'étude des étapes intermédiaires qui permettent de voir les remèdes à apporter à un phénomène non désiré et qui risque de fausser les résultats.

Nous ouvrons également une porte sur un ensemble de travaux très complexes qui pourra faire l'objet d'études ultérieures. Nous pensons que la connaissance complète du phénomène permettra de le contrôler en vue de préparation des complexes intermédiaires qui sont difficilement obtenus par d'autres méthodes.

E. - DONNEES COMPLEMENTAIRES.

E. 1°) Cristallographie.

Comme nous l'avons déjà signalé, nous effectuons, quand cela est possible, le spectre R.X. de la poudre cristalline. Nous n'atteignons pas, par cette méthode unique, la structure du cristal. Cependant, si l'on admet les résultats de Burg et Ross (12), le cristal de Cl_3POBCl_3 est orthorhombique. Nous pouvons ajouter que les complexes que nous avons synthétisés sont d'une structure cristalline isomorphe.

E. 2°) - Spectrométrie infra-rouge.

Les spectres infra-rouge que nous tentons d'enregistrer montrent toujours une décomposition partielle ou totale accompagnée parfois d'hydrolyse. En particulier, la suspension de $\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$ dans le nujol met en évidence la présence de BCl_3 ($\nu_{\text{as}} \text{BCl}$ à $956-995 \text{ cm}^{-1}$) ainsi que de POCl_3 . La technique du pastillage n'est pas satisfaisante dans les conditions où nous l'avons pratiquée. En effet, nous n'avons pu nous affranchir de l'hydrolyse de BCl_3 et nous mettons en évidence la présence de $\text{B}(\text{OH})_3$.

E. 3°) - Analyse quantitative.

Après hydrolyse, nous dosons potentiométriquement Cl^- et Br^- par précipitation par le nitrate d'argent. La première acidité du phosphate peut également être mesurée quand nous ne sommes pas en présence d'acide fluorhydrique. Les mesures sont donc assez limitées. Pour les mélanges Cl^- , Br^- , nous suivons les conseils de Goubeau (7) qui ajoute un ou deux grammes de nitrate de strontium à la solution dosée. On peut alors atteindre les deux équivalences avec une bonne précision. Les résultats sont donnés ci-dessous :

Composé	$\frac{\text{Cl calculé}}{\text{Cl mesuré}}$	$\frac{\text{Br calculé}}{\text{Br mesuré}}$	$\frac{\text{Cl}}{\text{Br}}$	$\frac{\text{Cl}}{\text{P}}$
F_3POBF_3				
F_3POBCl_3	0,97			
F_3POBr_3		0,92		
Cl_3POBF_3	0,935			
$\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$	1			2,96
Cl_3POBr_3	1,015	1,02	1,05	2,9

- . CONCLUSION . -

Un nombre important de composés du type X_3POBY_3 a été préparé. Pour plusieurs d'entre-eux, nous pouvons proposer une méthode générale permettant de les isoler ou de les purifier. La méthode de préparation a été mise au point et contrôlée par les résultats spectroscopiques obtenus après différents essais.

L'enregistrement du spectrogramme de la phase liquide de Cl_3POBCL_3 , bien que gêné par la décomposition partielle du composé, nous permet grâce aux mesures du taux de polarisation, de confirmer les structures covalentes de ces complexes.

Nous proposons une attribution des modes normaux de vibration aux fréquences relevées pour le complexe totalement chloré et étendons ces résultats dans la mesure du possible aux autres composés.

Le problème des échanges d'halogènes sont abordés non pas du point de vue de la cinétique mais de la préparation. Nous recherchons donc des conditions où la vitesse d'échange est négligeable par rapport à celle de réaction.

Nous laissons la voie ouverte à une étude plus complète des cinétiques et mécanismes de l'échange en phase liquide que ce soit en milieu fondu ou en solution non aqueuse.

-ooOoo-

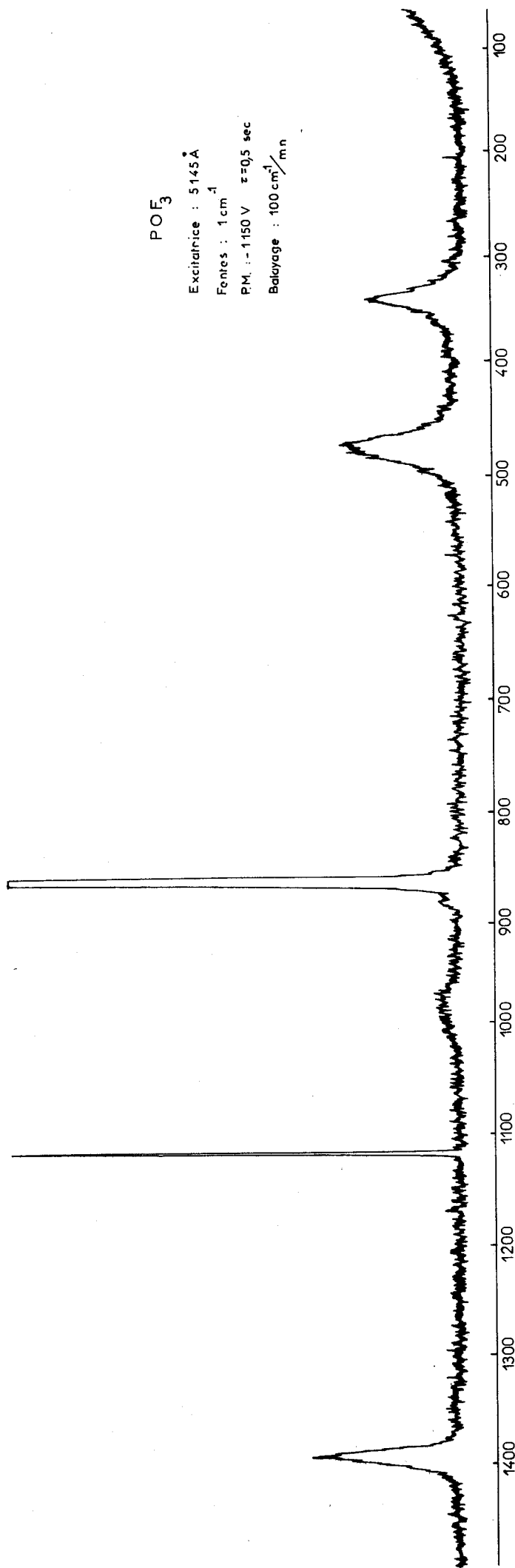
- . BIBLIOGRAPHIE . -

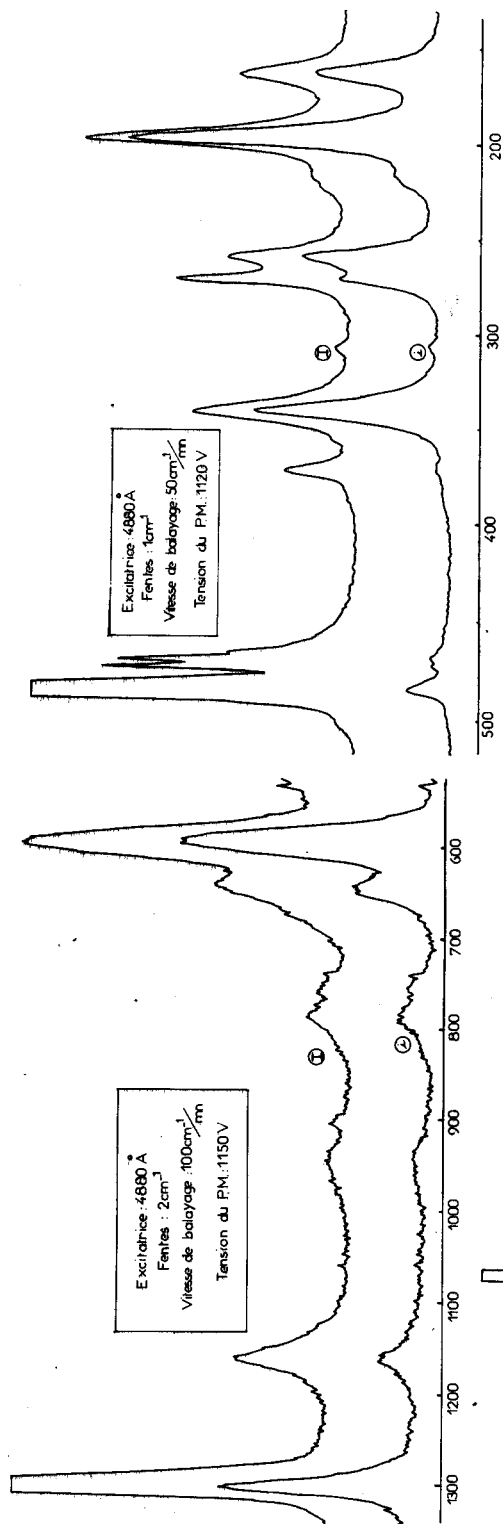
1. - M.L. DELWAULLE et F. FRANCOIS
C.R. 220, 817 (1945)
2. - M.L. DELWAULLE et F. FRANCOIS
C.R. 222, 550, (1946)
3. - M. BRIDOUX
Thèse 10 Mai 1966
4. - M. DELHAYE, P. DHAMELINCOURT et J.C. MERLIN
C.R. (B) 53, 1971
5. - P. DHAMELINCOURT
Thèse Lille 1971
6. - M.C. DENEUEGLISE, P. DHAMELINCOURT et M. MIGEON
C.R. Acad. Sc. Paris (C) 278, 17 (1974)
7. - E.W. WARTENBERG and J. GOUBEAU
Z. Anorg. Allgem. Chem. 329, 269, (1964)
- √ 8. - R.H. HERBER
J. Am. Chem. Soc. 82, 792 (1960)
9. - BOUTH and SWINEHART
J. Am. Chem. Soc. 24, 4751 (1932)
10. - C.J. WILKINS
J. Chem. Soc. 2726 (1951)
11. - J. DEVINCK
Ann. Chim. (1972) 7, 321
12. - A.B. BURG and M.K. ROSS
J. Am. Chem. Soc. 65, 1677 (1943)
13. - PHIPPS, SPEALMAN and COOKE
J. Chem. Ed. 12, 318 (1935)
14. - M.J. FRAZER, W. GERRARD, J.K. PATEL
J. Chem. Soc. 726 (1960)
15. - H.S. BOOTH and J.H. WALKUP
J. Am. Chem. Soc. 65, 2334 (1943)
16. - M. DELHAYE et M. MIGEON
C.R. Acad. Sc. Paris. 262, 702 (1966)
17. - W.G. FASTIE
J. Opt. Soc. Amer. 42, 641, (1952)
18. - M. DELHAYE
Thèse Lille 27 Juin 1960
19. - R. DEMOL
D.E.S. Lille 1974

20. - SERGEANT ROZEY
Rev. Opt. 44 (4) 193 (1965)
21. - T.C. WADDINGTON and F. KLANBERG
J. Chem. Soc. 2339 (1960)
22. - W. GERRARD, H.R. HUDSON and E.F. MOONEY
J. Chem. Soc. 5168 (1960)
23. - K.B. DILLON and T.C. WADDINGTON
J. Inorg. Nucl. Chem. 34 (6), 1825, (1972)
24. - J.F. LABARRE, C. LEIBOVICI
C. J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 70 (4), 487-489, (1973)
25. - Jean GUILLERMET
C.R. (B) 274, 799, (1972)
26. - Kazuo NAKAMOTO
Infrared spectra of inorganic and coordination compound
(2ème édition) Wiley-Interscience
27. - M.E. PEACH and T.C. WADDINGTON
J. Chem. Soc. 3450 (1962)
28. - P.W. DAVIS and R.A. OETJEN
J. Mol. Spectry 2, 253, (1958)
29. - H. GERDING and R. WESTRIK
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 61, 842 (1942)
30. - M.C. DENEUFEGLISE
Communication personnelle
31. - E. PAYEN
Communication personnelle
32. - H. SELIG and N. AMINADOV
Inorg. Nucl. Chem. Letters. 6, 595, (1970)
33. - FINCH, GARDNER, CAPTA
J. Chem. Soc. A. 1367, (1966)
34. - T.C. WADDINGTON and F. KLANBERG
Naturwiss 46, 578 (1954)

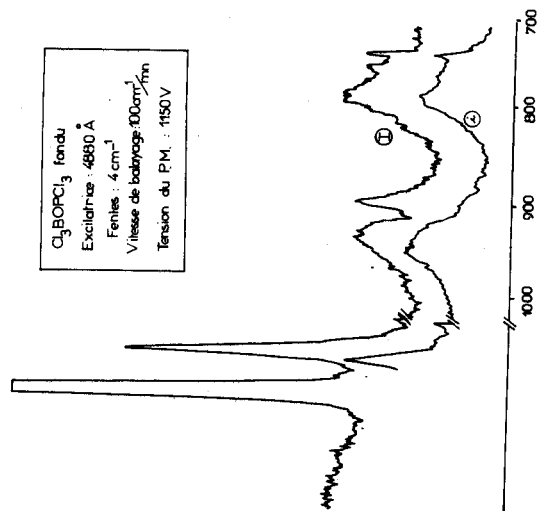
POF₃

Excitatrice : 5145 Å
Fentes : 1 cm⁴
P.M. : -1150 V $\tau = 0,5$ sec
Balayage : 100 cm²/mn



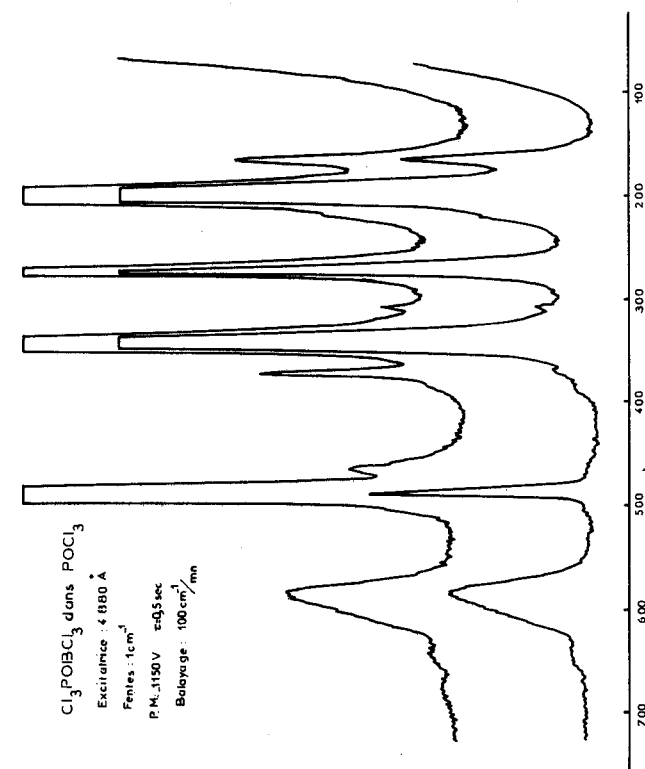


Cl3BOPCl3 fondu
Excitatrice : 4880 Å
Fentes : 4 cm²
Vitesse de balayage : 100 cm²/mn
Tension du P.M. : 1150 V



Excitatrice : 4880 Å
Fentes : 1 cm²
Vitesse de balayage : 50 cm²/mn
Tension du P.M. : 1120 V

Cl3POBCl3 dans POCl3
Excitatrice : 4880 Å
Fentes : 1 cm²
P.M. : 1150 V $\tau = 0.5$ sec
Balayage : 100 cm²/mn



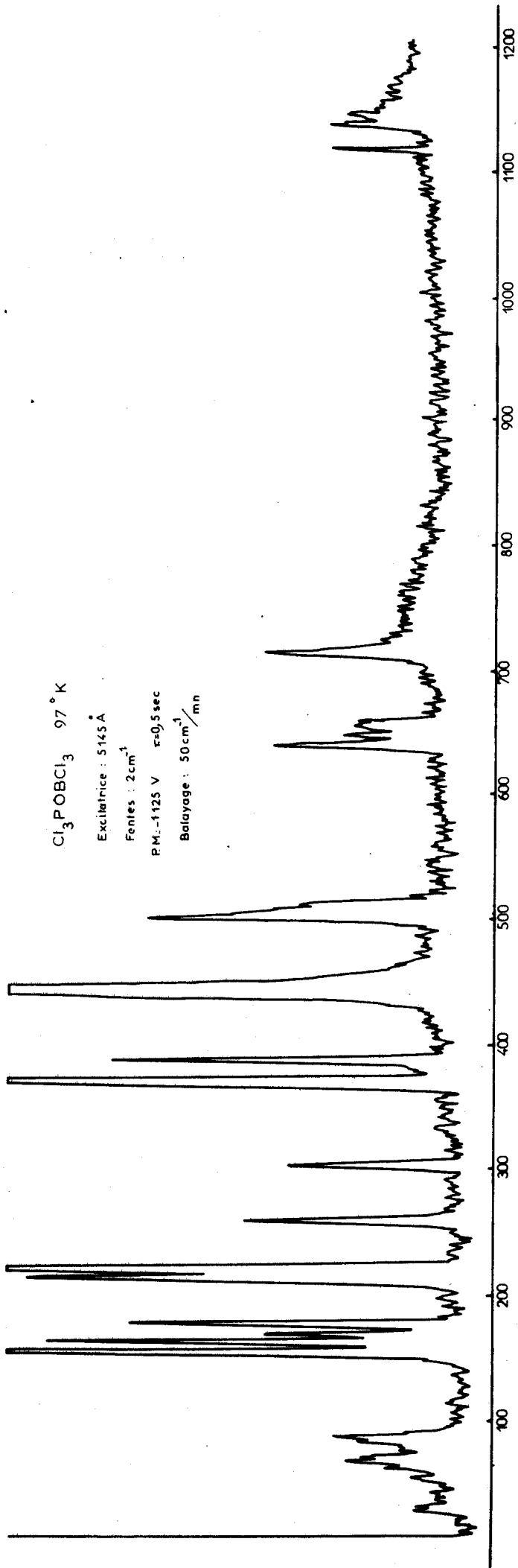
$\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$ 97° K

Excitatrice : 5145 Å

Fentes : 2 cm^{-1}

P.M. - 1125 V $\tau = 0,5\text{ sec}$

Balayage : $50\text{ cm}^{-1}/\text{mn}$



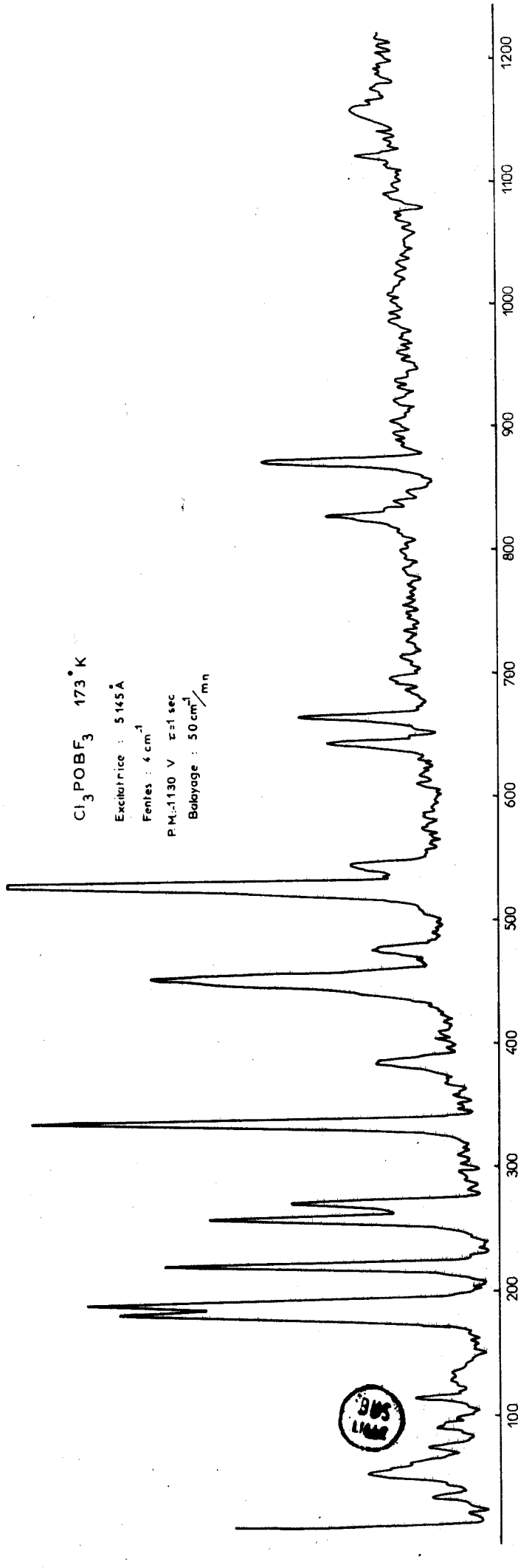
Cl_3POBF_3 173° K

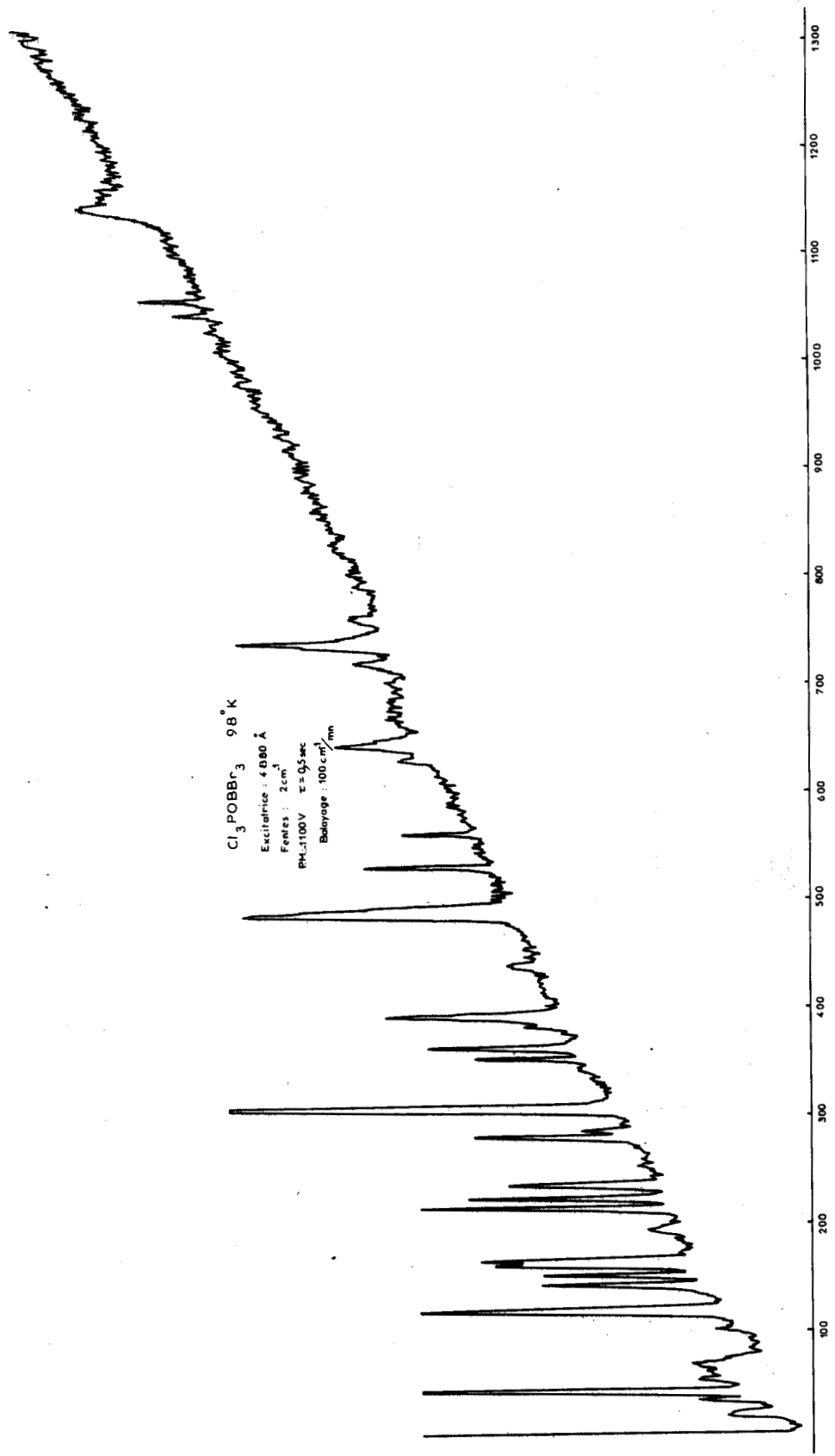
Excitatrice : 5145 Å

Fentes : 4 cm^{-1}

P.M. - 1130 V $\tau = 1\text{ sec}$

Balayage : $50\text{ cm}^{-1}/\text{mn}$





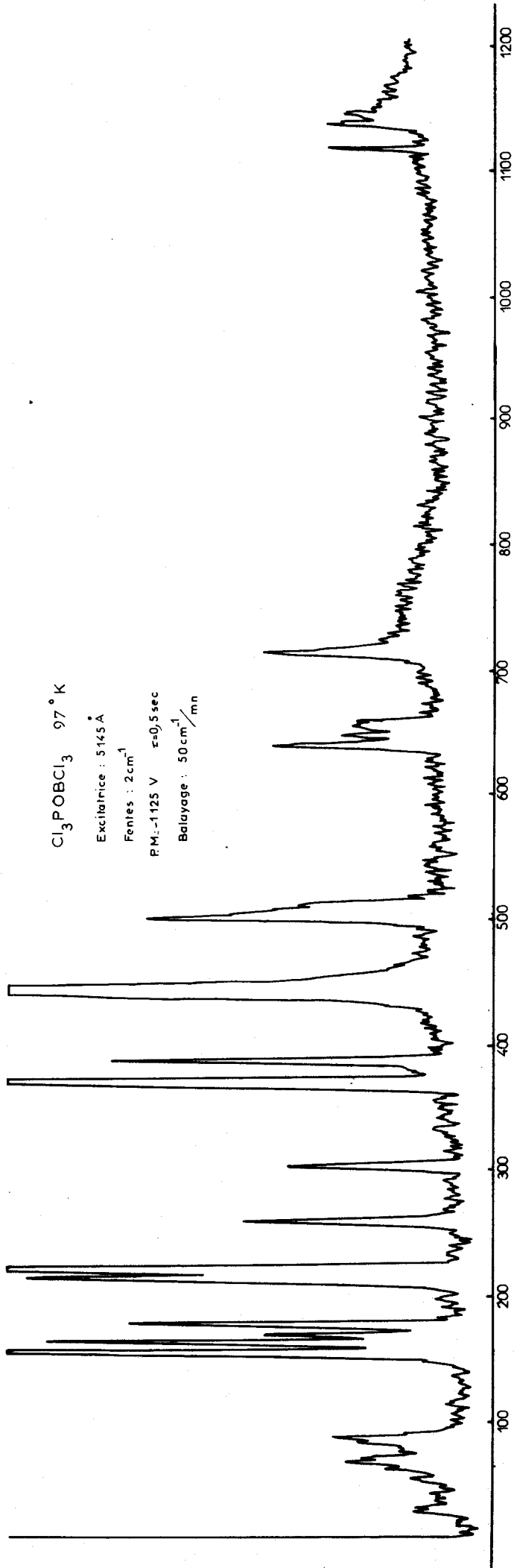
$\text{Cl}_3\text{POBCl}_3$ 97° K

Excitance : 5145 Å

Fentes : 2 cm^{-1}

P.M.: 1125 V ± 0.5 sec

Balayage : 50 cm^{-1}/mn



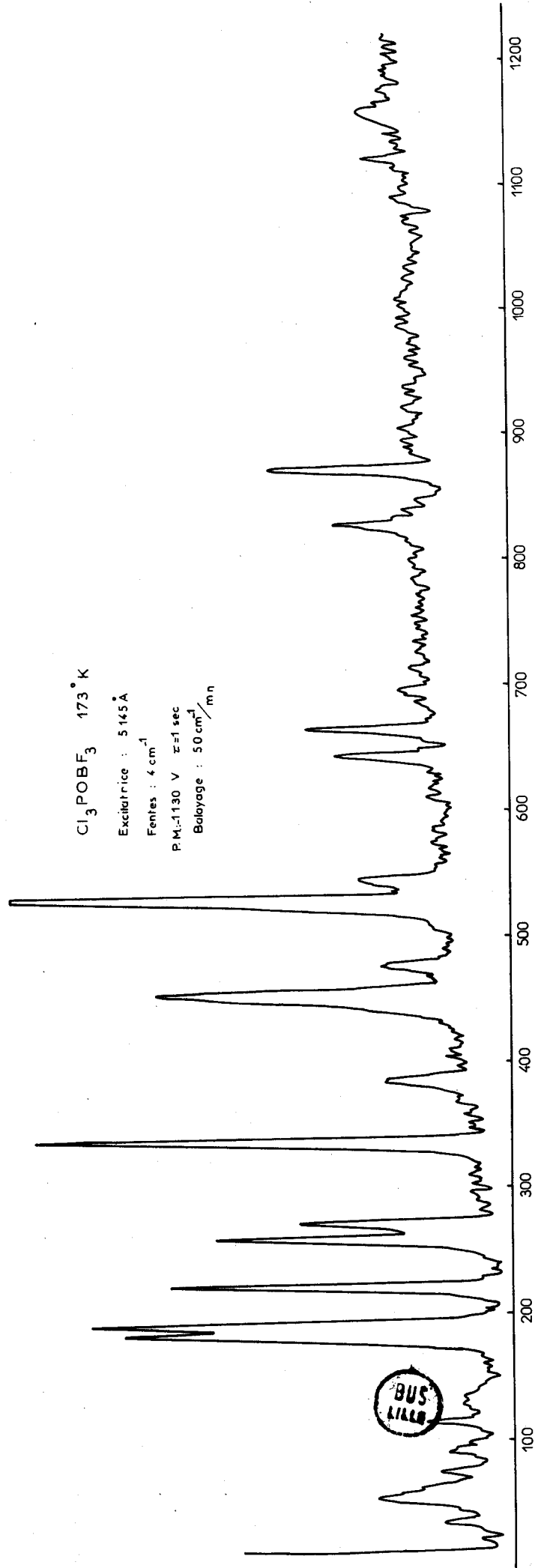
Cl_3POBF_3 173° K

Excitance : 5145 Å

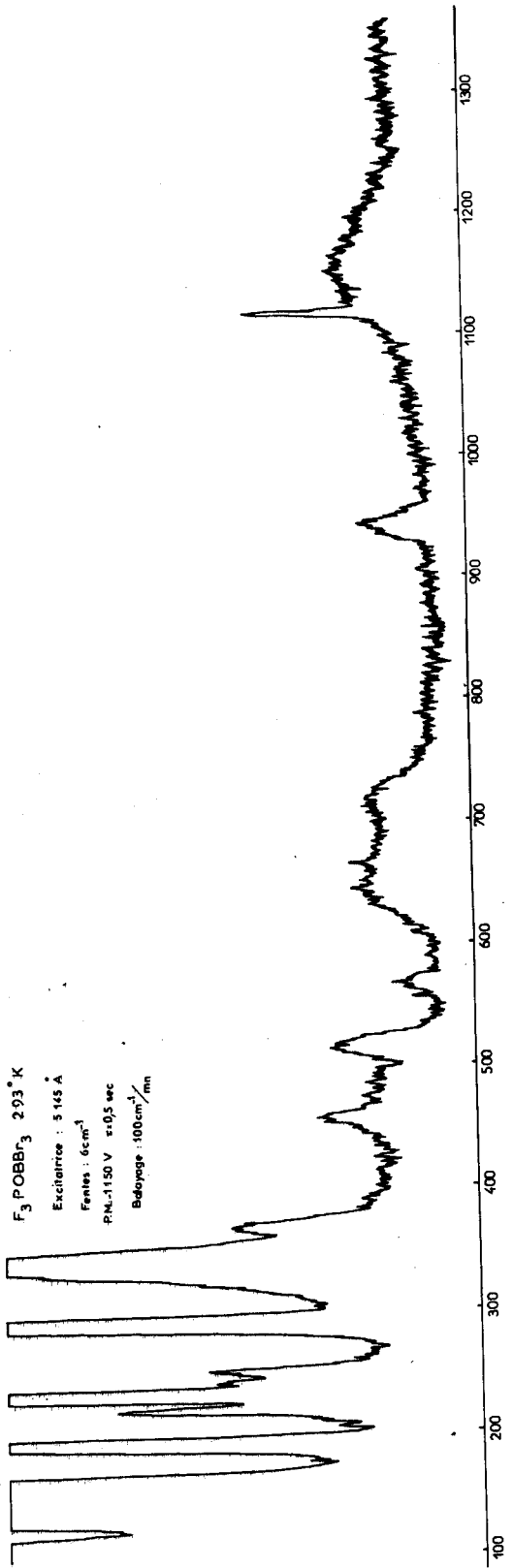
Fentes : 4 cm^{-1}

P.M.: 1130 V ± 1 sec

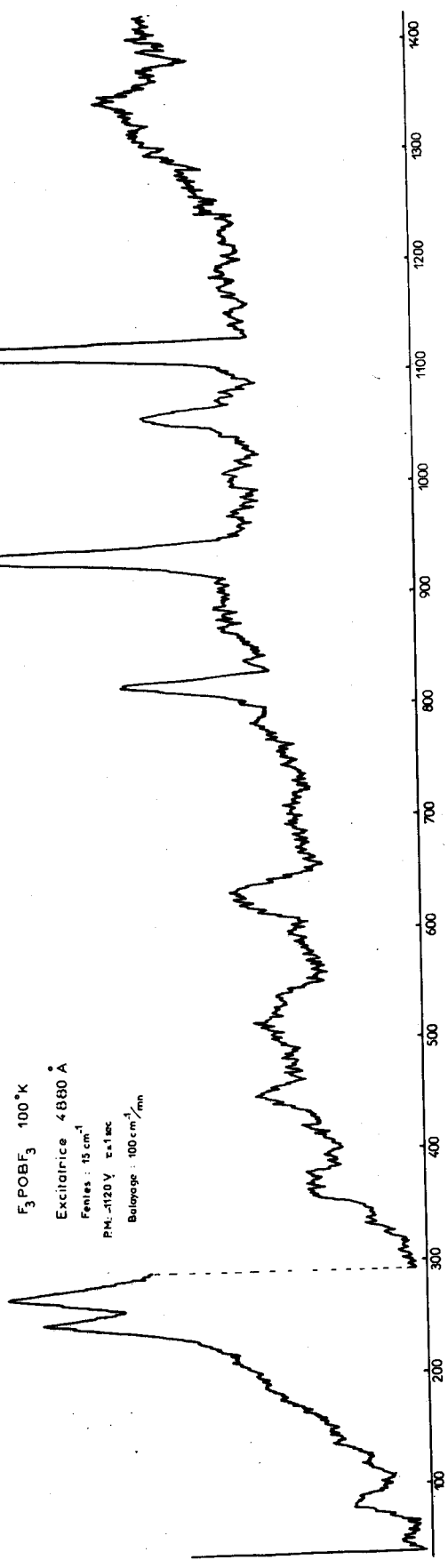
Balayage : 50 cm^{-1}/mn



F_3POBF_3 293°K
Excitance : 5.145 Å
Fentes : 6cm²
P.M.-1150 V ±0.5 sec
Balayage : 100cm²/mm



F_3POBF_3 100°K
Excitance 4880 Å
Fentes : 15 cm²
P.M.-1120 V ±1 sec
Balayage : 100cm²/mm



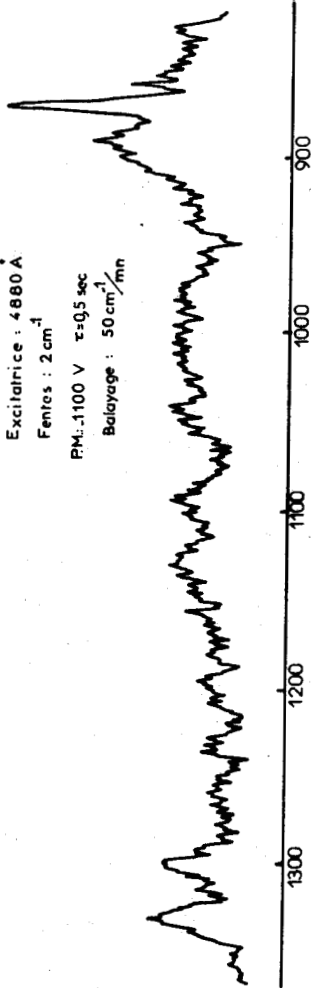
F_3 POBCl₃ après fusion

Excitatrice : 4880 Å

Fentes : 2 cm⁻¹

PM : 1100 V $\tau = 0.5$ sec

Balayage : 50 cm⁻¹/mn



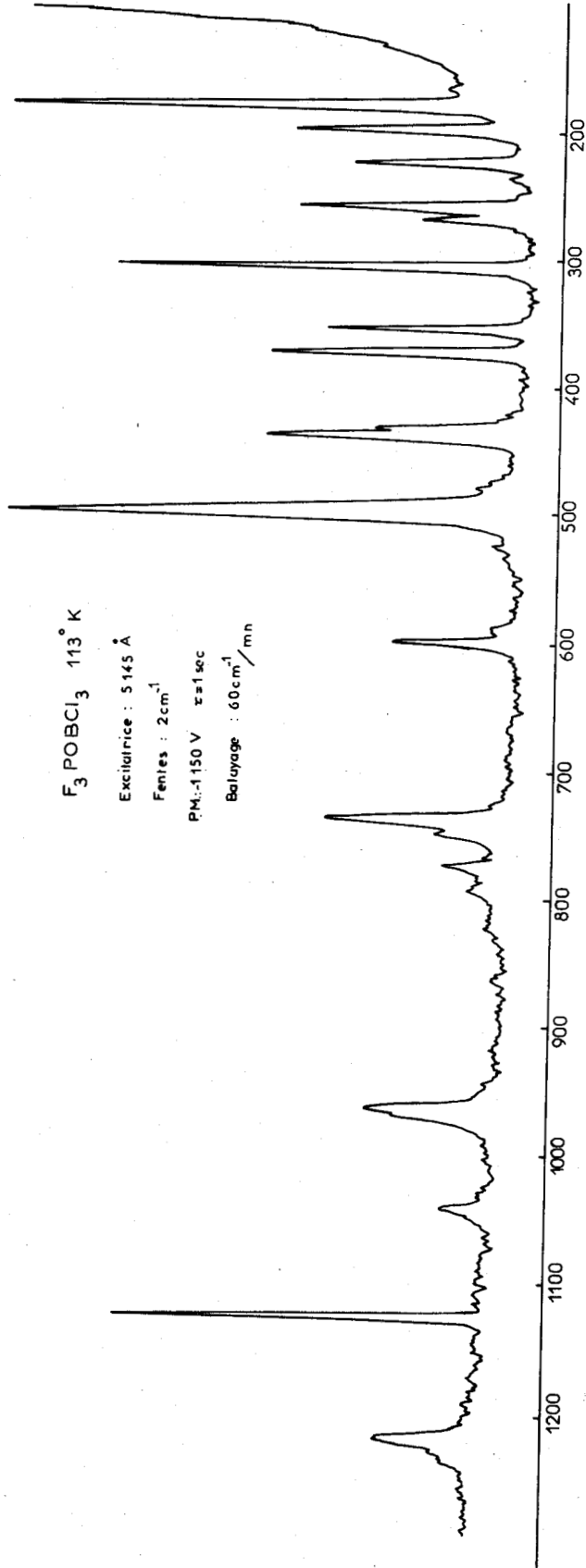
F_3 POBCl₃ 113° K

Excitatrice : 5145 Å

Fentes : 2 cm⁻¹

PM : 1150 V $\tau = 1$ sec

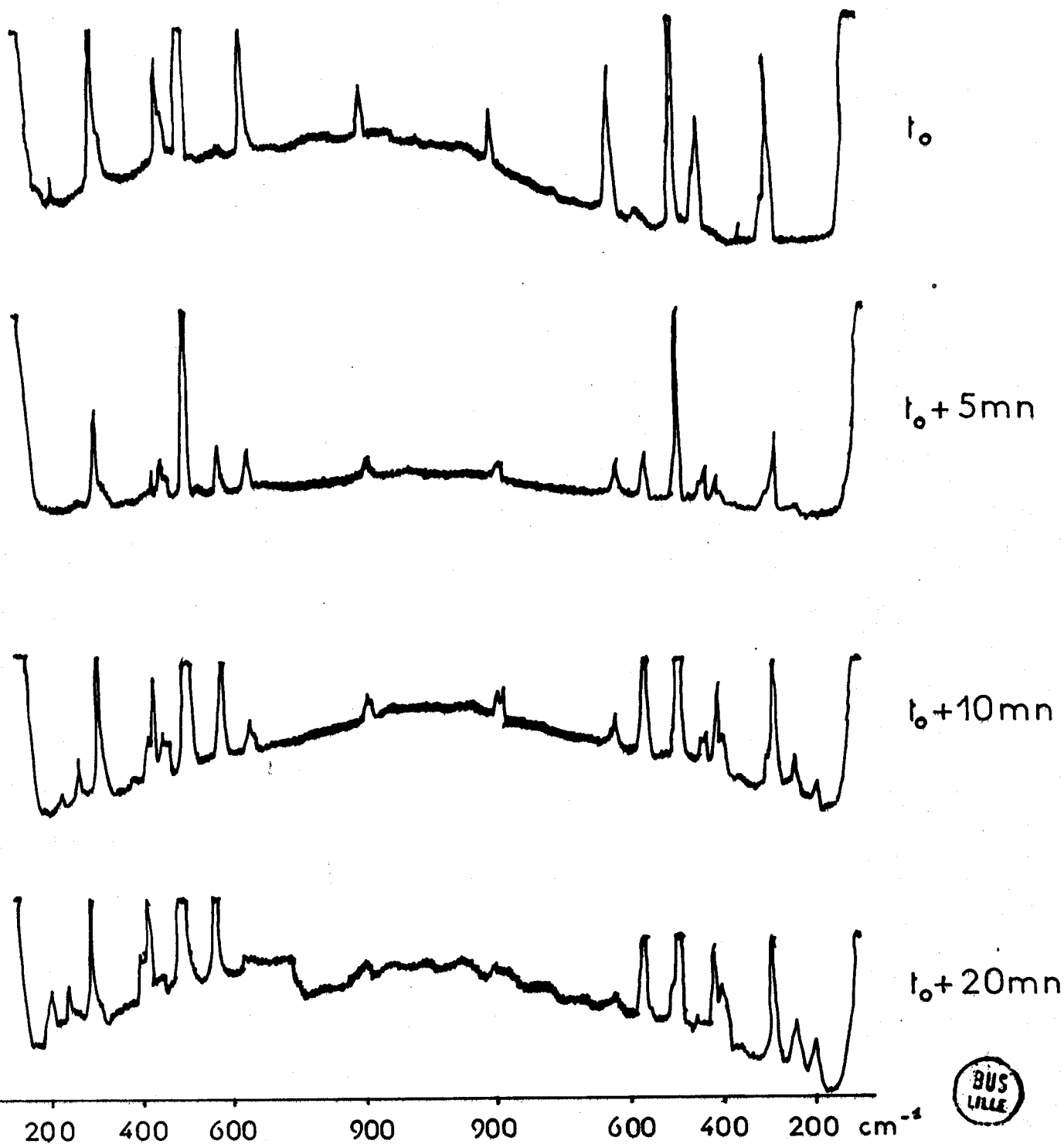
Balayage : 60 cm⁻¹/mn

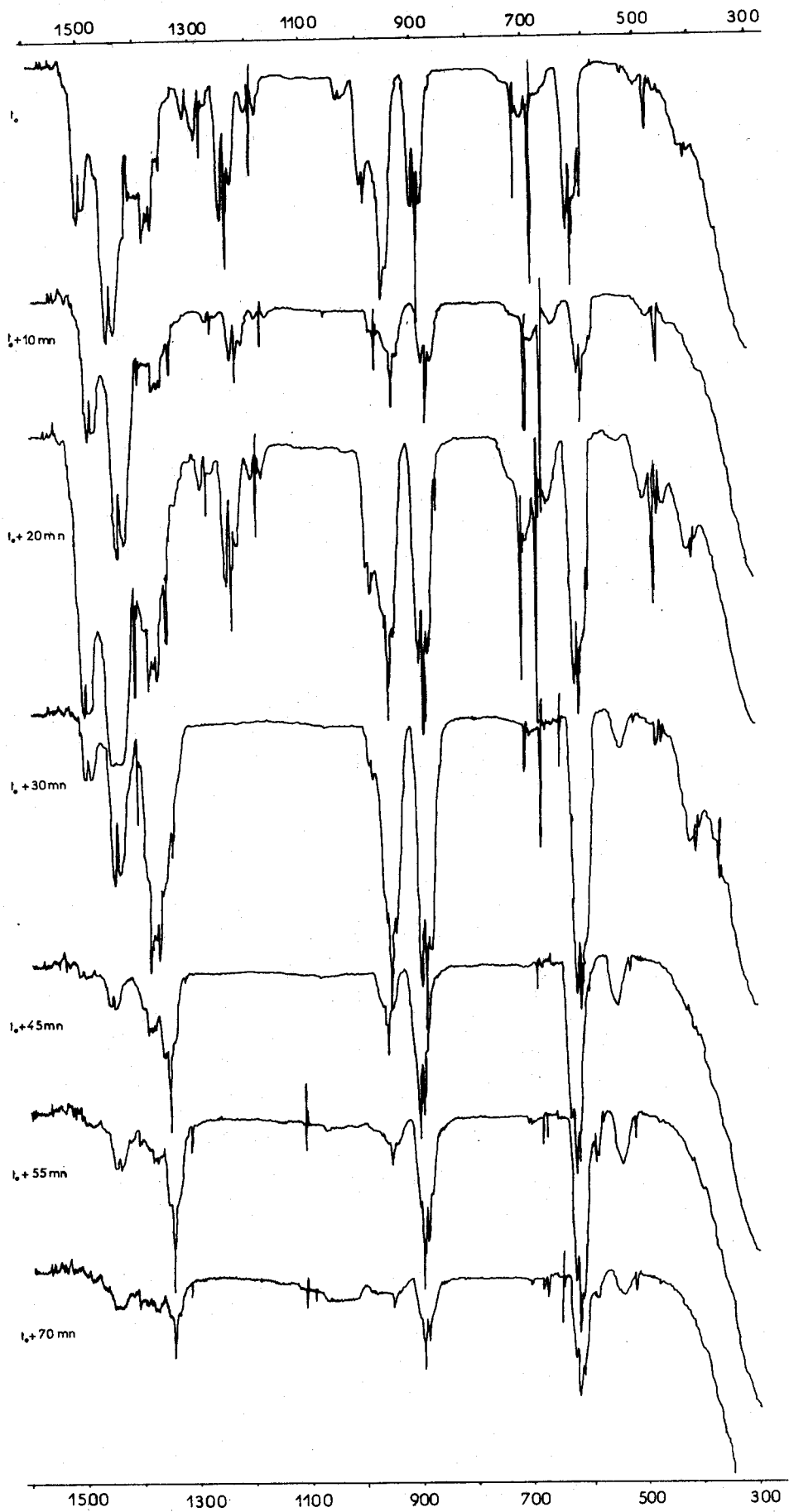


Décomposition de F_3POBCl_3

Spectrométrie Raman à balayage rapide

Durée d'un cycle : 10 secondes





Décomposition de F_3POBCl_3

Spectrométrie Infra-Rouge de la phase vapeur.

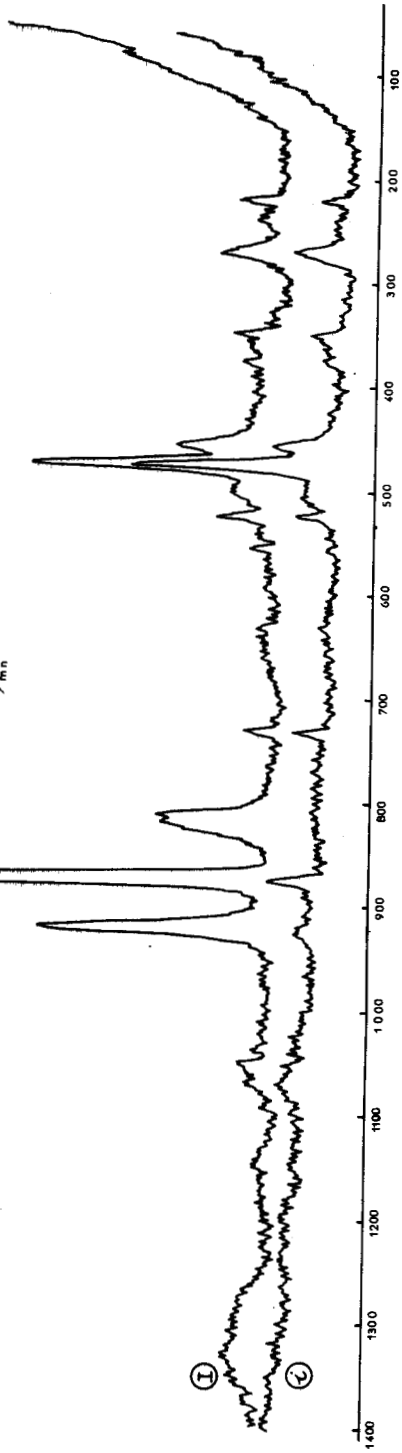
$\text{BF}_3 + \text{POF}_3$ 193° K

Excitatrice : 4880 Å

Fentes : 4 cm^{-1}

P.M. : 1150 V $\tau = 1 \mu\text{sec}$

Balayage : 50 cm^{-1}/mn



$\text{BF}_3 + \text{POF}_3$ 223° K

Excitatrice : 4880 Å

Fentes : 4 cm^{-1}

P.M. : 1150 V $\tau = 1 \mu\text{sec}$

Balayage : 50 cm^{-1}/mn

