



**HAL**  
open science

**Spectre Raman et structure moléculaire. Etude  
d'ensemble des chlorobromures. chloriodures,  
bromiodures de silicium, de germanium IV et d'étain  
IV**

M. L. Delwaulle, F. François, M. Delhaye-Butsset

► **To cite this version:**

M. L. Delwaulle, F. François, M. Delhaye-Butsset. Spectre Raman et structure moléculaire. Etude d'ensemble des chlorobromures. chloriodures, bromiodures de silicium, de germanium IV et d'étain IV. Journal de Physique et le Radium, 1954, 15 (3), pp.206-208. 10.1051/jphys-rad:01954001503020600 . jpa-00234890

**HAL Id: jpa-00234890**

**<https://hal.science/jpa-00234890>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**SPECTRE RAMAN ET STRUCTURE MOLÉCULAIRE. ÉTUDE D'ENSEMBLE DES CHLOROBROMURES, CHLOROIODURES, BROMOIODURES DE SILICIUM, DE GERMANIUM IV ET D'ÉTAIN IV**

Par M<sup>lle</sup> M. L. DELWAULLE, M. F. FRANÇOIS et M<sup>me</sup> et M. DELHAYE-BUISSET.  
Faculté des Sciences de Lille (France).

Les tétrahalogénures des éléments de la famille du carbone sont des molécules tétraédriques. Nous nous sommes actuellement limités à l'étude des composés contenant un ou deux des trois halogènes chlore, brome, iode. Les divers types de molécules sont donc AX<sub>4</sub>, AX<sub>3</sub>Y, AX<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>. La théorie permet de prévoir pour chacun de ces types le nombre de fréquences Raman à attendre ainsi que l'état de dépolarisation de chacune d'elles.

**Chlorobromures et chloroiodures de silicium.**

— Ces halogénures mixtes sont isolables à l'état de pureté; nous avons déterminé les spectres Raman des deux séries SiCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>3</sub>X, SiCl<sub>2</sub>X<sub>2</sub>, SiClX<sub>3</sub>, SiX<sub>4</sub>. Ces spectres correspondent bien au type de symétrie des molécules envisagées. L'examen des tableaux I et II et celui du tableau III, relatif aux spectres des chlorobromures de carbone, nous permet de conclure à l'existence d'un mode bien caractéristique d'évolution des fréquences chaque fois qu'on considère une série AX<sub>4</sub>..AY<sub>4</sub>. On note en particulier la fréquence  $\nu_1$  raie fine, forte et pratiquement complètement polarisée qui peut permettre de repérer chaque composé. Ceci nous permettra d'identifier des halogénures mixtes dans le cas où ces molécules cesseront de pouvoir être isolées.

TABLEAU II.

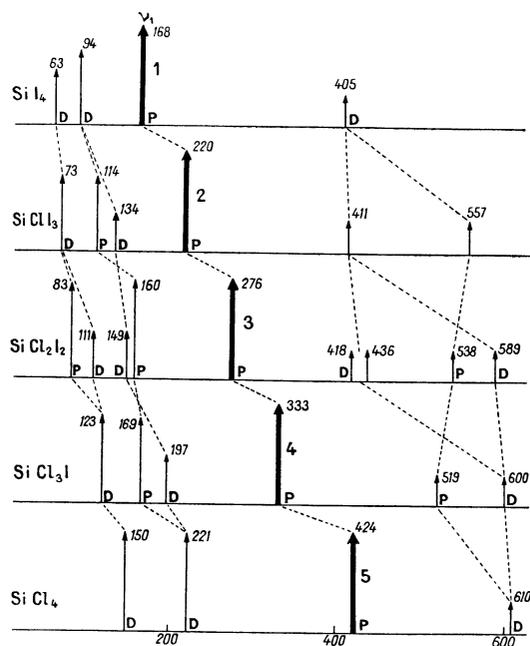


TABLEAU I.

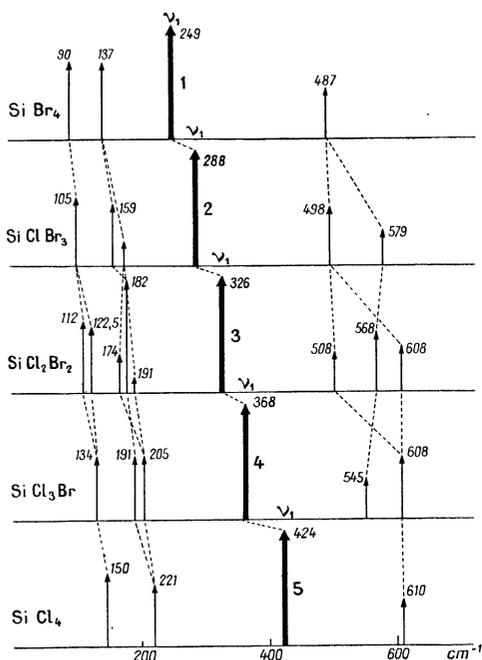
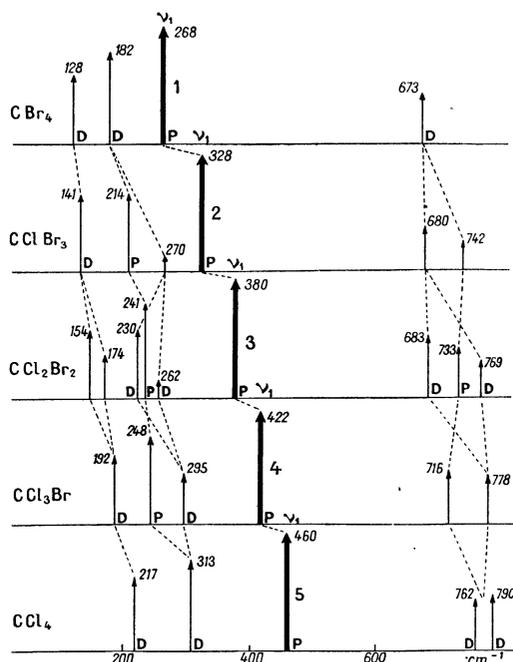


TABLEAU III.



**Bromiodures de silicium.** — Ces composés sont extrêmement difficiles à isoler. Nous avons pu déterminer le spectre complet de  $\text{SiBr}_3\text{I}$  :  $\delta_{1,2}$  79;  $\delta_3$  : 120,5;  $\delta_{4,5}$  : 127;  $\nu_1$  : 225,5;  $\nu_4$  : 443;  $\nu_{2,3}$  vers  $487\text{cm}^{-1}$ .  $\text{SiBr}_2\text{I}_2$  et  $\text{SiBrI}_3$  se caractérisent facilement par leur fréquence  $\nu_1$  : 205 pour  $\text{SiBr}_2\text{I}_2$  et 186 pour  $\text{SiBrI}_3$ .

**Chlorobromures, chloriodures, bromiodures de germanium IV et d'étain IV.** — Ces halogénures mixtes prennent naissance par simple mélange des deux halogénures  $\text{AX}_4$  et  $\text{AY}_4$ . Il est impossible de

TABLEAU IV.

Fréquences en  $\text{cm}^{-1}$   
Modes de vibration  
(Entre parenthèses: intensité relative pour chaque fréquence)

$\text{Ge Cl}_4$	$\delta_{1,2}$ 132 (6) 6/7	$\delta_{3,4,5}$ 172 (5,6) 6/7	$\nu_1$ 396 (10) 0,05	$\nu_{2,3,4}$ 453 (1) 6/7
$\text{Ge Cl}_3\text{Br}$	116 (F) 6/7	160 (F)	309 (F) 0,05	$\nu_{2,3}$ 417 (f) 0,1      450 (f) 6/7
$\text{Ge Cl}_2\text{Br}_2$	94	146    155	281 (F) 0,05	$\nu_{2,3}$ 338 (f) 6/7      420 (f) 0,1      444 (f) 6/7
$\text{Ge Cl Br}_3$	90 (F) 6/7	122 (f)    137 (M)	257 (FF) 0,05	330 (f) 6/7      428 (f) 0,1
$\text{Ge Br}_4$	80 (5,4) 6/7	112 (7) 6/7	235 (10) 0,05	327 (0,6) 6/7

TABLEAU V.

Modes de vibration

$\text{Sn Cl}_4$	$\delta_{1,2}$ 104 D	$\delta_{3,4,5}$ 129 D	$\nu_1$ 367 P	$\nu_{2,3,4}$ 403 D
$\text{Sn Cl}_3\text{Br}$	91 D	118 à 125	270 P	$\nu_4$ 375    396 P      D
$\text{Sn Cl}_2\text{Br}_2$	80	123	250 P	287    378    395 D      P      D
$\text{Sn Cl Br}_3$	68 à 74	105 à 120?	235 P	283    380 $\nu_4$ D      P
$\text{Sn Br}_4$	54 D	88 D	220 P	279 D

TABLEAU VI.

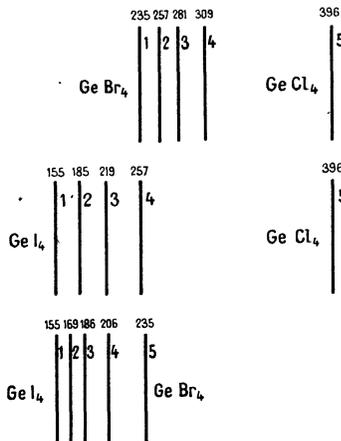


TABLEAU VII.

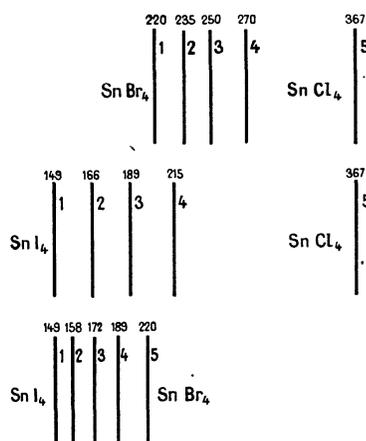


Fig. 1.

les isoler. La figure 1 montre, encadrés par les spectres de  $\text{SnBr}_4$  et  $\text{SnCl}_4$ , les spectres de toute une gamme de mélanges de ces deux halogénures. Les fréquences  $\nu_1$  sont particulièrement nettes et permettent de dénombrer les corps en présence. Les tableaux IV et V

donnent les fréquences qui ont pu être identifiées pour les chlorobromures de germanium et d'étain. Les tableaux VI et VII donnent les fréquences  $\nu_1$  des chlorobromures, chloriodures et bromiodures de germanium et d'étain.

**Évolution de certaines de ces réactions en fonction du temps.** — Lorsqu'on mélange deux halogénures d'étain, l'équilibre s'établit instantanément. Il n'en est pas de même pour le germanium. On peut suivre les échanges d'halogènes entre  $\text{GeCl}_4$  et  $\text{GeBr}_4$  en fonction du temps. Il suffit de prendre des spectres Raman successifs d'un même mélange et de les comparer entre eux. La figure 2 comporte les enregistrements au microphotomètre des fréquences  $\nu_1$  de  $\text{GeBr}_4$  et  $\text{GeCl}_4$  purs puis d'un mélange riche en  $\text{GeBr}_4$ . Le premier spectre de ce mélange montre que la réaction n'est pas commencée. On voit ensuite apparaître les chlorobromures. Finalement il restera surtout  $\text{GeBr}_4$ ,  $\text{GeClBr}_3$  et des traces de  $\text{GeCl}_2\text{Br}_2$ .

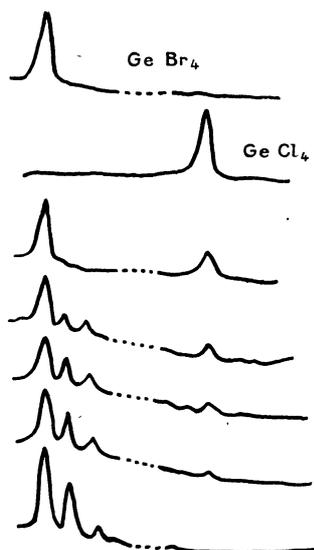


Fig. 2.

**Réaction d'échanges entre  $\text{SnX}_4$  et  $\text{GeY}_4$ .** — La figure 3 montre les positions respectives des fréquences  $\nu_1$  des composés  $\text{SnBr}_4, \dots, \text{SnCl}_4$  et  $\text{GeBr}_4, \dots, \text{GeCl}_4$ ; ces raies sont fines et pratiquement complètement polarisées. On a fait aussi figurer les autres fréquences de valeurs de ces molécules. On voit que les fréquences  $\nu_1$  de  $\text{SnClBr}_3$  et de  $\text{GeBr}_4$

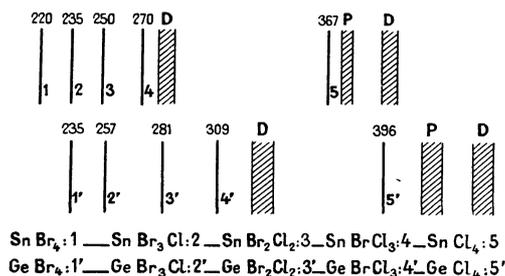


Fig. 3.

coïncident. On pourra identifier tous les autres chlorobromures. Les échanges d'halogènes finissent toujours par se produire. Ici encore les réactions évoluent avec le temps, mais beaucoup plus lentement que lors de la réaction entre  $\text{GeBr}_4$  et  $\text{GeCl}_4$ .

**Réaction entre  $\text{GeCl}_4$  et  $\text{SnBr}_4$ .** — Dans la figure 4, le cliché 1 est pris aussitôt après le mélange.

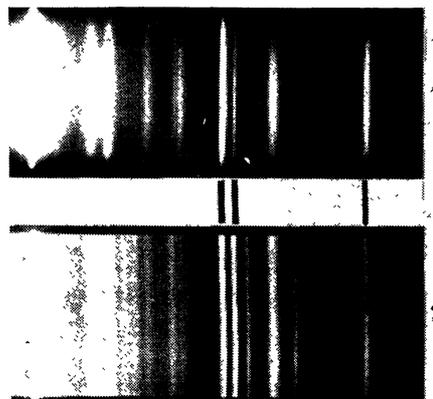


Fig. 4.

On a repéré les fréquences  $\nu_1$  de  $\text{SnBr}_4$  (FF) de  $\text{GeCl}_4$  (F) de  $\text{SnClBr}_3$  (f). Le cliché 2 pris au bout de 3 ans donne  $\text{SnBr}_4$  (F),  $\text{SnClBr}_3$  (F),  $\text{GeCl}_4$  (f). On voit, en outre,  $\text{SnCl}_2\text{Br}_2$  (f),  $\text{GeCl}_3\text{Br}$  (f), une étude de la polarisation des raies démontre l'existence de  $\text{GeCl}_2\text{Br}_2$ .

**Réactions entre  $\text{GeBr}_4$  et  $\text{SnCl}_4$ .** — Dans la figure 5, le cliché 1 pris aussitôt après le mélange

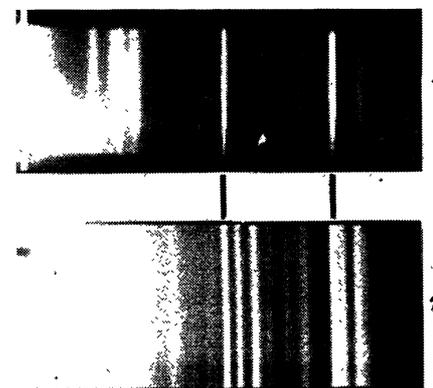


Fig. 5.

montre que la réaction n'est pas commencée : on ne repère que les fréquences  $\nu_1$  de  $\text{GeBr}_4$  et  $\text{SnCl}_4$ . Une série de photos prises au cours de la première semaine avait fait conclure [1] à l'impossibilité d'échange d'halogènes dans ce cas. Le cliché 2 pris au bout de 3 ans montre que des échanges se sont produits. On repère l'apparition de  $\text{SnCl}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{SnCl}_3\text{Br}$  et  $\text{GeCl}_4$ .

[1] DELWAULLE M. L. — C. R. Acad. Sc., 1951, 232, 54.