

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 14 (1961)
Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Structure et spectre hertzien des halogénures d'alcoyles normaux
Autor: Meinel, J. / Martin, G.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739594>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 17.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Structure et spectre hertzien des halogénures d'alcoyles normaux

J. MEINNEL et G. MARTIN

Groupe de physico-chimie structurale. Faculté des Sciences, Rennes

Summary.

We give here the first results of the study of dielectric properties of n alkyl chlorides and bromides at low frequencies ($< 3 \cdot 10^6$ Hz).

A rapid freezing (10° C per minute) give glassy products for C^4H^7Cl , C^4H^7Br and C^5H^9Br , characterised by a high dielectric constant.

We determined the domain of stability of these glasses which recrystallised during heating.

By slow freezing we obtained crystalline products: these crystals presented also dipolar relaxation phenomena, the activation energies of which are function of the speed of freezing.

These results may be explained by the existence of configurational isomerism for non rigid molecules.

I. INTRODUCTION

L'étude des propriétés diélectriques des halogénures d'alcoyle a déjà fait l'objet de plusieurs travaux.

Ainsi Smyth et coll. ont montré que si les bromures d'isoamyl et d'isobutyl présentent une forte absorption hertzienne à l'état de verre, il n'y a plus d'absorption décelable sous la forme cristallisée [1].

Les composés globulaires du méthane tétrasubstitué présentent à l'état solide une, et parfois deux phases rotationnelles dont les propriétés diélectriques sont voisines de celles du liquide [2, 3, 4].

Dans le cas des monohalogénures d'alcoyles normaux, il faut que la chaîne carbonée possède plus de 18 carbones pour qu'apparaisse une forme rotationnelle stable à l'état solide [5]. Pour les composés plus courts, il y a souvent monotropie [6]: le liquide cristallisant en une forme métastable α qui se transforme lentement en la phase stable β . Mais ces 2 phases croyait-on jusqu'alors [6, 7] ne présentaient aucun phénomène d'absorption dipolaire hertzienne décelable.

Les résultats exposés ci-dessous, font partie d'une étude systématique es propriétés diélectriques des halogénures d'alcoyles normaux. Nous

donnons nos premiers résultats relatifs aux bromures normaux C_3H_5Br , C_4H_7Br , C_5H_9Br et au chlorure C_4H_7Cl pour des fréquences allant de 50 à 3.10^6 Hz et des températures comprises entre -190 à $+20^\circ C$.

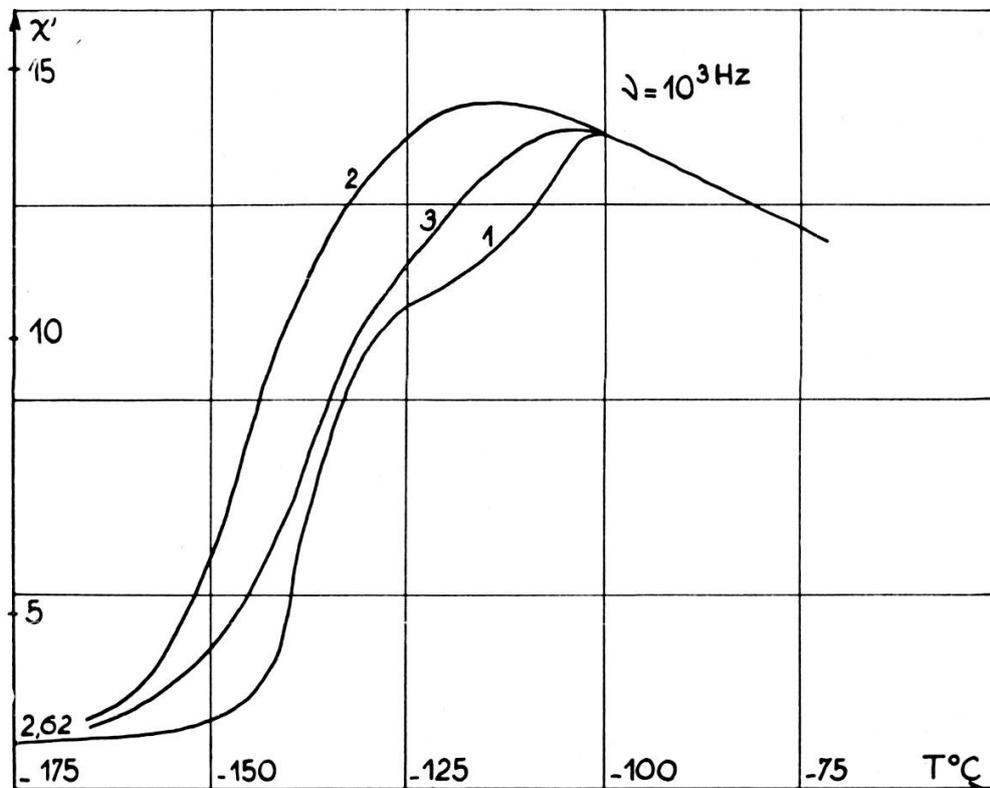


Fig. 1.

II. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nos résultats peuvent être classés en deux catégories suivant que la vitesse de refroidissement au voisinage de la température de cristallisation était inférieure ou supérieure à 5° par minute.

1. Refroidissement rapide : produits vitrifiés.

Dans le cas du chlorure de butyle et des bromures de butyle et d'amylo, un refroidissement brutal (10 à 15° par minute) nous a permis d'obtenir des produits à forte constante diélectrique caractéristique de l'état vitreux.

La courbe 1 de la figure 1 relative à $n-C_4H_7Br$ montre la variation de ϵ' sans discontinuité aux alentours du point de solidification normal.

Les trois courbes de cette même figure précisent l'influence de l'histoire thermique de l'échantillon sur les propriétés diélectriques du verre.

La courbe 1 est relative à un produit refroidi immédiatement après distillation. Ce produit refondu, a été vitrifié 3 h. $\frac{1}{2}$ plus tard (courbe 2).

Fondu à nouveau, il a été vitrifié à nouveau 24 h. après (courbe 3).

L'étude du réchauffement permet de préciser le domaine de température de stabilité du verre.

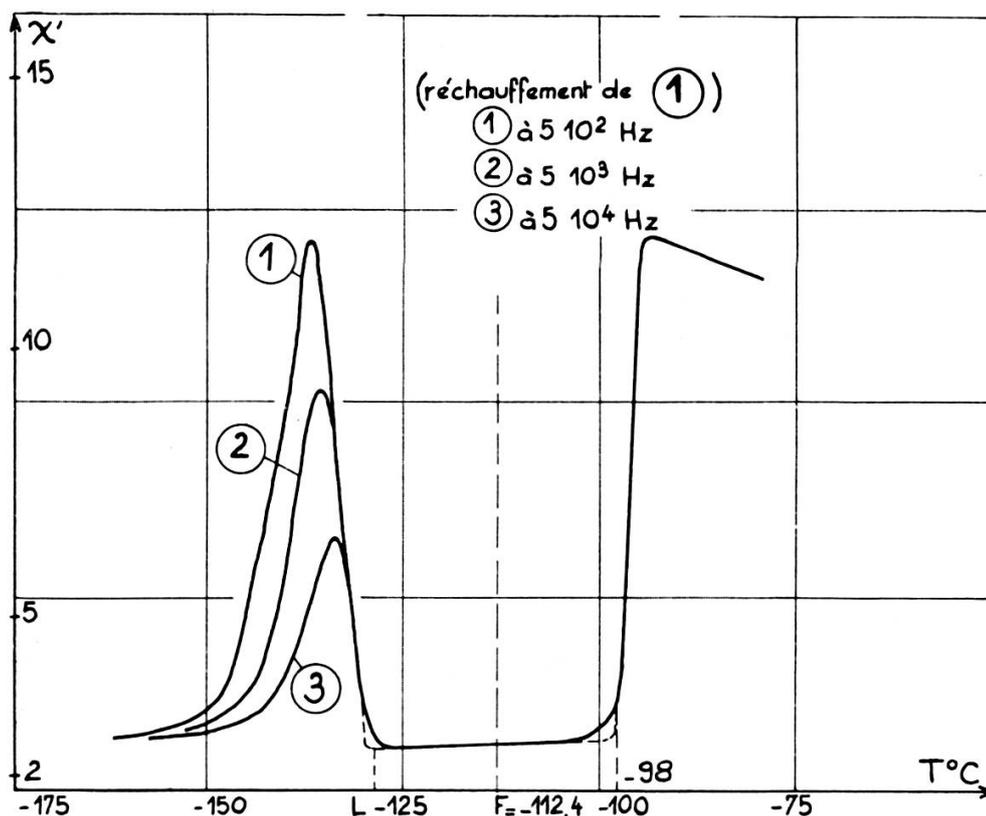


Fig. 2.

La figure 2 est relative au réchauffement lent ($0^{\circ} 5$ C par minute) du même bromure de butyle: elle indique la dispersion de ϵ' pour trois fréquences; à ces courbes de dispersion sont associées les bandes d'absorption caractéristiques de l'absorption dipolaire Debye.

On note d'autre part que le verre n'est plus stable à partir de $-128^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ} \text{C}$: il se transforme spontanément en une phase cristallisée à faible ϵ' qui fond à $-98^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$. Cette forme cristalline est différente de celle qu'on obtient par refroidissement lent et qui fond à $-112^{\circ} 4$.

Les verres de $n\text{-C}_4\text{H}_7\text{Cl}$ et $n\text{-C}_5\text{H}_9\text{Br}$ n'ont eux aussi que des domaines de stabilité limités. Quant au bromure de propyle, il semble qu'il faille un refroidissement plus rapide pour le vitrifier.

2. Refroidissement lent ($0^{\circ} 5$ à 1° par minute) : produits cristallisés.

Bromure de propyle.

Après une chute brutale de ϵ' à la cristallisation ($\Delta\epsilon' \simeq 11$) on observe pour le solide, des zones de dispersion et d'absorption caractéristiques de réorientation d'origine dipolaire dans le solide (fig. 3).

La variation de ϵ' ($\Delta\epsilon' \simeq 0,8$) est encore importante.

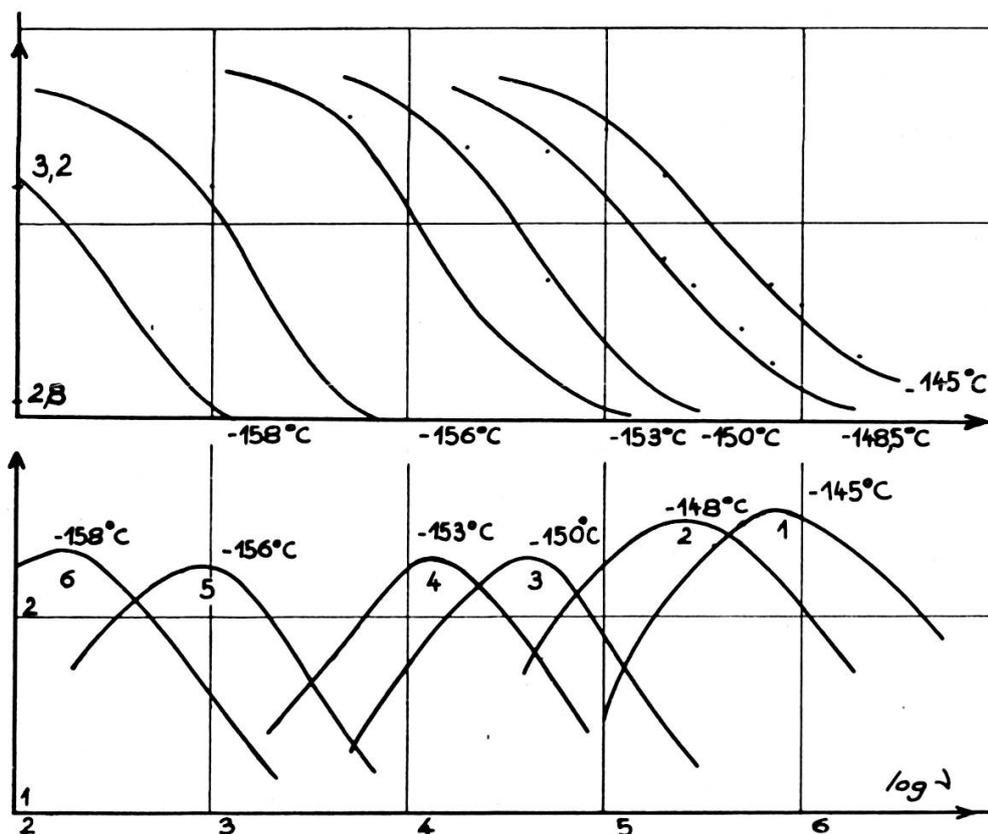


Fig. 3.

Bromure de butyle.

On relève des propriétés analogues pour le bromure de butyle. Mais pour toute fréquence inférieure à 5.10^4 Hz on observe deux bandes d'absorption dans le spectre hertzien (fig. 4). La bande « haute température » (A) conduit à un demi-cercle presque parfait dans la représentation de Cole et Cole, la bande basse température (B) donne un arc de cercle de 90° indiquant une forte distribution des temps de relaxation.

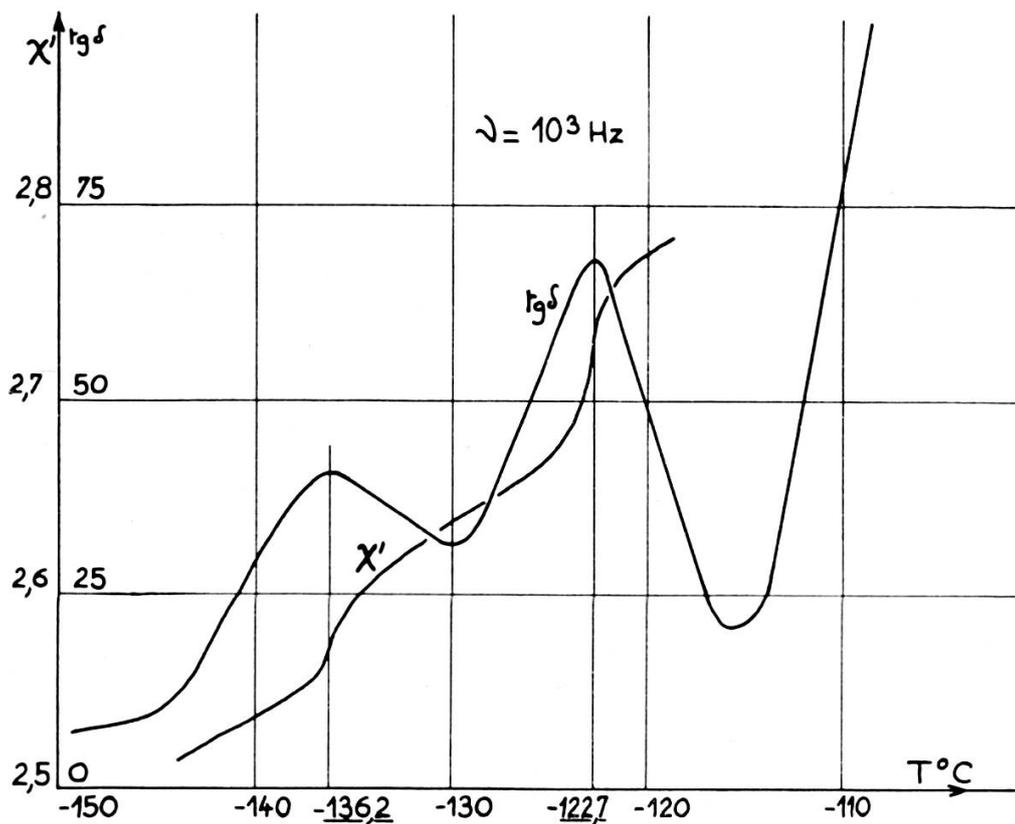


Fig. 4.

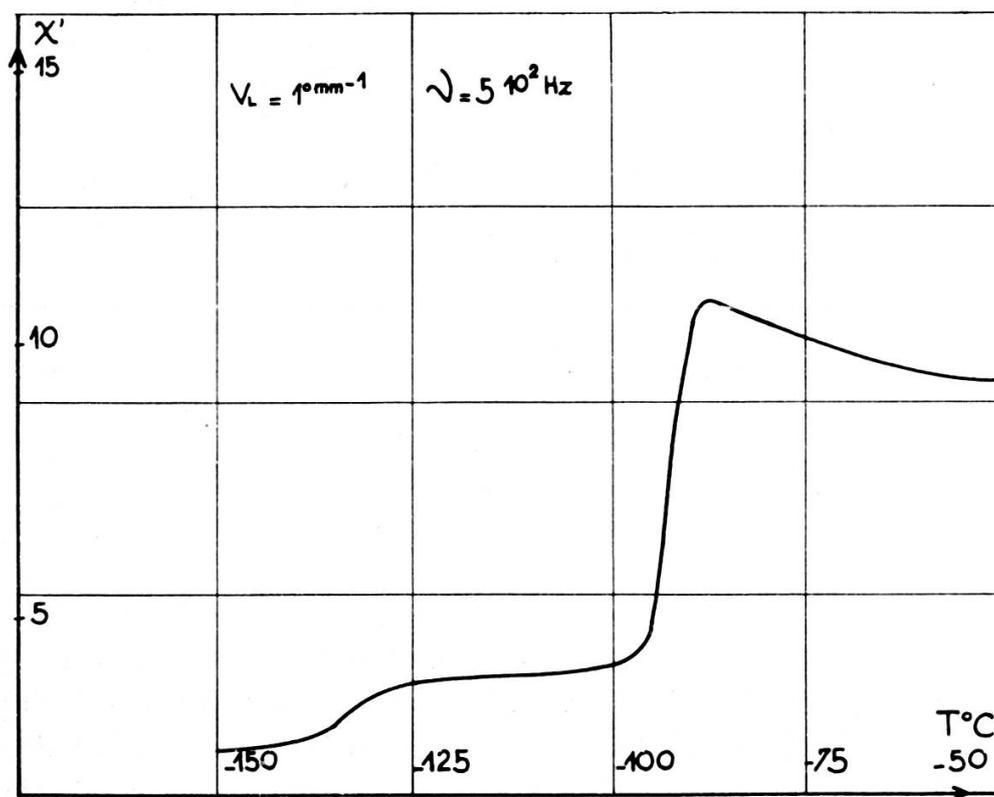


Fig. 5.

Bromure d'amyle.

Après une chute brusque de ε' à la cristallisation le solide présente une bande d'absorption Debye (fig. 5) pour laquelle il y a distribution des temps de relaxation.

Ainsi le spectre hertzien de chacun des bromures sous forme cristalline permet de mettre en évidence l'existence d'au moins une bande Debye, donc d'au moins un processus de réorientation dipolaire.

III. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

L'interprétation de nos résultats semble particulièrement facilitée par l'examen des spectres infra-rouges des hydrocarbures et bromures d'alcoyles normaux obtenus par d'autres auteurs [8].

Ces résultats tendent à prouver que les composés existent sous plusieurs formes isomères de configuration à l'état liquide. Ainsi [8]: il a été montré que dans $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ liquide existaient des molécules sous la forme trans et sous l'une des deux formes gauches. Dans la forme solide obtenue par refroidissement lent, l'infra-rouge permet d'affirmer qu'il n'existe pratiquement que des molécules sous la forme trans. Néanmoins, il subsiste toujours un certain nombre de molécules sous la forme gauche: la réorientation de ces isomères de conformation provoque l'existence des phénomènes d'absorption hertzienne.

Un refroidissement brusque au contraire, provoque la trempe dans la phase vitreuse des diverses formes moléculaires existant dans le liquide et l'existence de propriétés diélectriques voisines de celles du liquide.

Nous poursuivons l'étude des autres halogénures et entreprenons une étude simultanée de leurs propriétés diélectriques et infra-rouges.

BIBLIOGRAPHIE

1. BAKER, W. O. et C. P. SMYTH, *J.A.C.S.*, 61, 2063 (1939).
2. — et C. P. SMYTH, *J.A.C.S.*, 61, 2798 (1939).
3. POWLER, J. G., C. P. SMYTH et WILLIAMS, *J. chem. Physics*, 21, 136 (1954).
4. CLEMETT, C. et M. DAVIES, Colloque Ampère, 1960.

5. HOFFMANN, J. D. et C. P. SMYTH, *J.A.C.S.*, 72, 171 (1950).
6. CROWE, R. W. et C. P. SMYTH, *J.A.C.S.*, 72, 1091 (1950).
7. REINISCH, *Thèse*, Paris, 1958.
8. BROWN, J. K. et N. SHEPPARD, *Trans. Farad. Soc.*, 50, 1164 (1954).

DISCUSSION

R. Freymann: En ce qui concerne les propriétés diélectriques des composés organiques, voir: M^{me} M. FREYMANN, *C.R. Ac. Sc.* 253, 2061 (1961).