

218. Stabilité des carboxylates de terres rares, III¹⁾

Maléates, méthylsuccinates et malates

par **R. Roulet, J. Feuz et T. Vu Duc**

Institut de chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne

(11 VIII 70)

Summary. The stability constants of maleates, methylsuccinates and malates of rare earths have been determined at 25.0°C and at ionic strength 0,100 (NaClO₄) by a potentiometric method. Each ligand forms 1:1 and 1:2 complexes in aqueous solution, the malates being the most stable. The first and the second dissociation constants of the ligand acids were also measured. The 1:2 maleates of La, Pr, Nd, Sm, and Eu have been isolated.

Sans une étude systématique des dicarboxylates des terres rares on ne saurait déduire des constantes de stabilité successives, la denticité des anions dicarboxylates simples. Nous avons donc examiné la stabilité en solution aqueuse des maléates, des méthylsuccinates et des malates de terres rares.

Les constantes de stabilité $\beta_1 = [\text{LnL}^+]/[\text{Ln}^{3+}][\text{L}^{2-}]$ et $\beta_2 = [\text{LnL}_2^-]/[\text{Ln}^{3+}][\text{L}^{2-}]^2$ (Ln = terre rare, L = ligand) ont été déterminées par la méthode potentiométrique de *Fronaeus* [2]: on mesure les pH successifs de séries de solutions contenant une quantité fixe de perchlorate de terre rare et une quantité croissante de ligand qu'on introduit sous la forme d'une solution tampon (NaHL + Na₂L). La force ionique μ est maintenue à 0,100 par addition de NaClO₄; la cellule de mesure est thermostatée à 25,0° ± 0,1°C.

Les résultats sont reportés dans un tableau.

Constantes de stabilité des maléates, méthylsuccinates et malates des terres rares à 25,0°C, $\mu = 0,100$ (NaClO₄)

Maléates de	$(\beta_1 = K_1) \cdot 10^{-3}$	$(\beta_2 = K_1 K_2) \cdot 10^{-5}$	K_2	K_1/K_2	\bar{n}_{\max} atteint
La	2,79 ± 0,01	2,69 ± 0,05	96 ± 2	29 ± 1	1,2
Pr	4,32 ± 0,04	6,28 ± 0,25	145 ± 7	30 ± 2	1,3
Nd	4,61 ± 0,02	6,42 ± 0,14	139 ± 4	33 ± 1	1,3
Sm	6,55 ± 0,06	10,14 ± 0,38	155 ± 7	42 ± 2	1,3
Eu	6,77 ± 0,04	9,46 ± 0,27	140 ± 5	48 ± 2	1,3
Gd	6,24 ± 0,04	7,99 ± 0,24	128 ± 5	48 ± 2	1,3
Tb	5,58 ± 0,03	6,69 ± 0,14	120 ± 3	47 ± 2	1,4
Dy	5,59 ± 0,04	6,82 ± 0,40	122 ± 8	46 ± 3	1,4
Ho	4,67 ± 0,03	4,90 ± 0,14	105 ± 4	44 ± 2	1,2
Er	4,41 ± 0,02	5,04 ± 0,10	114 ± 3	38 ± 1	1,3
Tm	4,19 ± 0,03	4,37 ± 0,14	104 ± 4	40 ± 2	1,3
Yb	4,39 ± 0,02	5,41 ± 0,24	123 ± 7	35 ± 2	1,4
Lu	4,00 ± 0,02	4,83 ± 0,17	120 ± 5	33 ± 2	1,1
Y	4,04 ± 0,02	3,48 ± 0,18	86 ± 5	47 ± 3	1,2

¹⁾ II^e communication, v. [1].

Méthyl-succinates de	$(\beta_1 = K_1) \cdot 10^{-2}$	$(\beta_2 = K_1 K_2) \cdot 10^{-4}$	K_2	K_1/K_2	\bar{n}_{max} atteint
La	$8,9 \pm 0,2$	$3,92 \pm 0,58$	44 ± 7	20 ± 4	1,0
Pr	$16,2 \pm 0,3$	$7,78 \pm 1,04$	48 ± 7	34 ± 6	1,0
Nd	$18,2 \pm 0,3$	$10,2 \pm 1,0$	56 ± 6	33 ± 4	1,0
Sm	$25,9 \pm 0,4$	$11,3 \pm 1,3$	44 ± 6	59 ± 9	1,0
Eu	$23,6 \pm 0,4$	$10,5 \pm 1,4$	45 ± 7	52 ± 9	1,0
Gd	$21,4 \pm 0,6$	$13,2 \pm 2,0$	62 ± 11	34 ± 7	1,1
Tb	$16,4 \pm 0,2$	$11,1 \pm 0,8$	68 ± 6	24 ± 2	1,0
Dy	$14,9 \pm 0,2$	$13,5 \pm 0,7$	91 ± 6	16 ± 2	1,1
Ho	$12,0 \pm 0,3$	$12,4 \pm 1,1$	103 ± 12	12 ± 2	1,0
Er	$12,0 \pm 0,3$	$14,1 \pm 1,3$	117 ± 14	10 ± 2	1,1
Tm	$12,0 \pm 0,5$	$13,7 \pm 2,2$	114 ± 23	11 ± 3	1,0
Yb	$11,8 \pm 0,3$	$14,3 \pm 0,9$	121 ± 11	10 ± 2	1,1
Lu	$11,6 \pm 0,4$	$13,3 \pm 2,0$	115 ± 21	10 ± 2	1,1
Y	$13,3 \pm 0,3$	$8,31 \pm 0,8$	62 ± 7	21 ± 3	1,0

Malates de	$(\beta_1 = K_1) \cdot 10^{-4}$	$(\beta_2 = K_1 K_2) \cdot 10^{-7}$	$K_2 \cdot 10^{-2}$	K_1/K_2	\bar{n}_{max} atteint
La	$2,36 \pm 0,05$	$1,44 \pm 0,06$	$6,13 \pm 0,39$	38 ± 3	1,7
Pr	$4,50 \pm 0,11$	$5,53 \pm 0,19$	$12,3 \pm 0,7$	37 ± 3	1,8
Nd	$5,85 \pm 0,10$	$8,72 \pm 0,20$	$14,9 \pm 0,6$	39 ± 2	1,6
Sm	$7,72 \pm 0,44$	$14,5 \pm 1,2$	$18,7 \pm 2,6$	41 ± 8	1,7
Eu	$7,11 \pm 0,46$	$12,8 \pm 1,2$	$18,0 \pm 2,9$	39 ± 9	1,6
Gd	$5,79 \pm 0,22$	$9,9 \pm 0,5$	$17,1 \pm 1,5$	34 ± 4	1,7
Tb	$5,88 \pm 0,22$	$10,8 \pm 0,5$	$18,3 \pm 1,5$	33 ± 4	1,8
Dy	$5,96 \pm 0,41$	$12,7 \pm 1,4$	$21,3 \pm 3,8$	28 ± 7	1,9
Ho	$7,97 \pm 0,33$	$17,7 \pm 1,1$	$22,3 \pm 2,3$	36 ± 5	1,7
Er	$9,15 \pm 0,52$	$22,3 \pm 1,8$	$24,4 \pm 3,4$	38 ± 7	1,7
Tm	$10,1 \pm 0,6$	$31,3 \pm 2,4$	$31,1 \pm 4,2$	32 ± 6	1,7
Yb	$11,3 \pm 0,7$	$38,3 \pm 2,8$	$33,8 \pm 4,6$	33 ± 6	1,8
Lu	$12,0 \pm 0,7$	$46,8 \pm 3,5$	$38,9 \pm 5,2$	31 ± 6	1,8
Y	$8,04 \pm 0,13$	$15,3 \pm 0,4$	$19,1 \pm 0,8$	42 ± 2	1,7

Les trois ligands forment des complexes 1:1 et 1:2 avec toutes les terres rares. Les maléates $\text{NH}_4[\text{Ln}(\text{mal})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln: La, Pr, Nd, Sm, Eu) ont pu être isolés à l'état solide. Leurs thermogrammes indiquent que les $3\text{H}_2\text{O}$ ne sont pas de l'eau de cristallisation. Les terres cériques semblent donc avoir un nombre de coordination de 7 au minimum dans ces chélates. Bien que l'ordre de grandeur des constantes de stabilité (Tableau, 1re partie) le suggère, leurs rapports ne permettent pas d'affirmer que la denticité du ligand est conservé en solution. *Powell* [3] a observé dans le cas des malonates des terres lourdes (Tb à Lu) une curieuse variation en zig-zag des constantes de stabilité en fonction du numéro atomique de la terre rare. Cet effet apparaît également dans les constantes β_2 des maléates du Tb au Lu.

Les méthylsuccinates sont moins stables que les maléates. Une attraction électrostatique $\text{Ln}^{3+} \dots \text{L}^{2-}$ moindre en est l'une des causes, puisque l'acide méthylsuccinique a une constante de dissociation K_{a2} plus grande que celle de l'acide maléique.

Quant à l'acide malique, sa constante K_{a2} est plus grande que celle des deux autres acides. Il forme cependant des complexes plus stables; il semble donc que son groupe hydroxyle se coordine à une terre rare, ce qui stabilise le chélate formé, par effet entropique. *Brezina* [4] reporte deux séries de valeurs pour les constantes de stabilité des malates de certaines terres rares. Nos valeurs concordent de manière satisfaisante avec la première série (faite à 20°C et $\mu = 0,11$, NaNO_3). Par contre, nous infirmons les constantes β_3 obtenues par *Cefola* [5] pour les malates de La, Ce, Pr et Nd, car il ne semble pas possible d'atteindre expérimentalement des valeurs de \bar{n} permettant d'affirmer qu'un chélate 1:3 existe en solution aqueuse.

Les acides maléique, méthylsuccinique et malique ne présentent pas d'intérêt comme composants d'éluants pour la séparation chromatographique de toutes les terres rares.

Partie expérimentale. – 1. *Détermination des constantes de dissociation des acides maléique, méthylsuccinique et malique* ($t = 25^\circ \pm 0,1^\circ \text{C}$; $\mu = 0,100$, NaClO_4): L'acide maléique a un $\Delta pK_a > 4$, aussi a-t-on pu mesurer séparément ses constantes K_{a1} et K_{a2} à l'aide de séries de dilutions d'un tampon équimolaire ($\text{H}_2\text{L} + \text{NaHL}$) et ($\text{NaHL} + \text{Na}_2\text{L}$), respectivement. Pour les deux autres acides, les ΔpK_a sont trop petits pour qu'on puisse déterminer les constantes séparément. La méthode de *Speakman* [6] n'a pas donné de résultats précis. Nous l'avons améliorée de la façon suivante: on prépare une solution d'acide H_2L d'une concentration calculée de manière que la fonction expérimentale $Y = (X/K_{a2}) + (1/K_{a1} K_{a2})$ coupe l'axe des ordonnées. On ajoute à cette solution le tampon équimolaire ($\text{NaHL} + \text{Na}_2\text{L}$) par portions successives. On fixe chaque fois la force ionique à la valeur désirée par addition de NaClO_4 , et mesure le pH. La technique de calcul est celle de *Powell* [3].

a) Acide maléique: $K_{a1} = 1,69 \cdot 10^{-2}$; $pK_{a1} = 1,77$; $p^tK_{a1} = 1,99$ (pour $\mu \rightarrow 0$, en utilisant la relation de *Davies* [7]). Comme c'est le cas pour les acides malonique et dialkylmaloniques [3], le K_{a2} de l'acide maléique varie significativement en fonction de $[\text{L}^{2-}]$: $K_{a2} = 1,399 \cdot 10^{-6} - (1,357 \times 10^{-8}[\text{L}^{2-}])$, $pK_{a2} = 5,85$; $p^tK_{a2} = 6,29$ (selon les auteurs – voir [8] –, $p^tK_{a1} = 1,94$ et $2,00$; $p^tK_{a2} = 6,22$ et $6,26$).

b) Acide méthylsuccinique: $K_{a1} = 1,32 \cdot 10^{-4}$; $pK_{a1} = 3,88$; $p^tK_{a1} = 4,10$ (4,07 selon [9]). $K_{a2} = 4,50 \cdot 10^{-6}$; $pK_{a2} = 5,35$; $p^tK_{a2} = 5,79$ (5,80 selon [9]).

c) Acide malique: $K_{a1} = 5,90 \cdot 10^{-4}$; $pK_{a1} = 3,23$; $p^tK_{a1} = 3,45$ (3,46 selon *Eden & Bates* [10]). $K_{a2} = 1,70 \cdot 10^{-6}$; $pK_{a2} = 4,77$; $p^tK_{a2} = 5,21$ (5,10 selon [10]).

2. *Mesure et calcul des constantes β_n* : Le système de mesure et le programme de calcul ont déjà été décrits [11]. La référence de pH est une solution de HClO_4 $10^{-3,8} \text{M}$ à $\mu = 0,100$ (NaClO_4) à laquelle on assigne le pH 3,800. De ce fait, les constantes reportées dans le tableau sont des constantes de concentration. Leurs erreurs relatives sont calculées à partir du double des déviations standard fournies par le traitement statistique des données [11]. On a traité l'acide maléique comme un monoacide HL^- de $pK_a = 5,85$ et supposé qu'un tampon équimolaire ($\text{NaHL} + \text{Na}_2\text{L}$) ne contenait pas de H_2L . Cette approximation est valable, car elle ne cause qu'une erreur inférieure à 0,4% dans le calcul de $[\text{L}^{2-}]$ des solutions tampons contenant la terre rare. Pour les deux autres acides, on a tenu compte des deux constantes de dissociation dans le calcul de $[\text{L}^{2-}]$. Pour chaque détermination des β_n , on ajoute à 40 ml $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ 0,01M du tampon (NaHL 0,03M + Na_2L 0,03M) par portions successives, en fixant chaque fois la force ionique à 0,100 (NaClO_4), et on mesure les pH correspondants (mesures sous azote pour les malates).

3. *Préparation des malates des terres cériques*: On ajoute lentement à une solution d'acide maléique (80 mmoles), neutralisée partiellement par NH_3 conc. jusqu'à pH 5 (40 ml), une solution de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ (10 mmoles dans 5 ml H_2O), puis 20 ml d'alcool isopropylique par petites portions sous forte agitation. La précipitation est terminée après une heure. On filtre sous vide, lave par l'alcool isopropylique et sèche à l'air (rendement: 70 à 95% suivant la terre rare). Les complexes sont stables et non hygroscopiques. Ce mode opératoire permet d'éviter la formation de $\text{Ln}_2(\text{mal})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{HLn}(\text{mal})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, mais ne permet pas d'obtenir les complexes des terres lourdes.

$\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{mal})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (mal = $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$)	Calc. Eu 33,61	C 21,25	H 3,12	N 3,10%
	Tr. „ 33,65	„ 21,34	„ 3,22	„ 3,17%
$\text{NH}_4[\text{Sm}(\text{mal})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Calc. Sm 33,27%	Tr. Sm 33,49%		
$\text{NH}_4[\text{Nd}(\text{mal})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Calc. Nd 32,46	N 3,15%	Tr. Nd 32,54	N 3,11%
$\text{NH}_4[\text{Pr}(\text{mal})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Calc. Pr 31,94%	Tr. Pr 31,87%		
$\text{NH}_4[\text{La}(\text{mal})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Calc. La 31,64	N 3,19%	Tr. La 31,71	N 3,16%

Nous remercions le Dr. J. E. Powell de son aide concernant le programme, ainsi que le Centre de Calcul électronique de l'EPFL.

Ce travail fait partie d'un projet subventionné par le *Fonds National suisse de la recherche scientifique*, que nous remercions de son aide précieuse.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. Roulet & T. Vu Duc, *Helv.* **53**, 1873 (1970).
- [2] S. Fronaeus, «Komplexsystem hos kopper», Gleerupska Universitets-Bokhandeln, Lund 1948.
- [3] J. E. Powell, J. L. Farrell, W. F. S. Neillie & R. Russell, *J. inorg. nucl. Chemistry* **30**, 2223 (1968).
- [4] F. Brezina, *Coll. czechosl. chem. Commun.* **33**, 2405 (1968); *F. Brezina*, *Mh. Chem.* **94**, 772 (1963).
- [5] M. Cefola, A. S. Tompa, A. V. Celiano & P. S. Gentile, *Inorg. Chemistry* **1**, 290 (1962).
- [6] J. C. Speakman, *J. chem. Soc.* **1940**, 855.
- [7] C. W. Davies, *J. chem. Soc.* **1938**, 2093.
- [8] G. Kortüm, W. Vogel & K. Andrussov, «Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution», p. 267, Ed. IUPAC, Butterworths, London 1961.
- [9] W. Ostwald, *Z. physikal. Chem.* **3**, 285 (1889); W. A. Smith, *ibid.* **25**, 233 (1898).
- [10] M. Eden & R. G. Bates, *J. Res. Nat. Bur. Standards* **62** [4], 161 (1959).
- [11] R. Roulet, J. Feuz & T. Vu Duc, *Helv.* **52**, 2154 (1969).

219. Arsenomethane Polymer: A Ladder Structure

by J. J. Daly and F. Sanz

Monsanto Research S.A., Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich, Switzerland

(11. IX. 70)

Summary. Purple arsenomethane crystallises in the orthorhombic system, space group $Ima2$ (C_{2v}^{22}) with $a = 5.81$, $b = 5.79$, $c = 13.64$ Å and 8 units of CH_3As in the cell. The structure is polymeric, the arsenic atoms lying on infinite coplanar ladders parallel to a . The distance between two arsenic atoms on one rung of the ladder is 2.4 Å, the distance between two arsenic atoms on the same upright and adjacent rungs is 2.9 Å, and the shortest distance between two arsenic atoms in neighbouring ladders is 3.4 Å. Each arsenic atom is bonded to one methyl group (1.97 Å), and along the ladder upright or on any one rung these methyl groups lie on alternate sides of the ladder.

Two recent papers describe the synthesis of a purple, insoluble, form of arsenomethane $(\text{CH}_3\text{As})_x$, m.p. 204° [1]. The platelike crystals of this form, typical size $0.15 \times 0.15 \times 0.05$ mm, appear black in polarised light and dark red when viewed between crossed Nichols.

An X-ray analysis [2] of the yellow (m.p. 12°) form of arsenomethane showed that the crystals are built up from discrete $(\text{CH}_3\text{As})_5$ molecules containing non-planar equilateral five-membered arsenic rings. However, an X-ray powder investigation [3]