

thermostatted chromium trioxide solution was added and the mixture stirred with a glass rod. Liquid samples were added directly by means of a syringe to the chromium trioxide solution in the cell. The concentration of chromium (VI) at the beginning of all kinetic runs was ca. 5×10^{-4} M. At least a ten-fold excess of organic substrate was used for the determination of first-order rate constants.

Under the conditions employed solvent oxidation was found to be negligible. The disappearance of chromium (VI) was followed by continuously measuring the absorbance at 350 nm. Good straight lines were obtained, plotting $\log(A - A_\infty)$ against time. The second-order rate constants were calculated by division of the pseudo-first-order rate constants with the initial concentration of organic substrate. The values given are averages from 3 to 6 runs and were reproducible to $\pm 5\%$.

BIBLIOGRAPHY

- [1] *I. L. Klundt*, Chemical Reviews *70*, 471 (1970).
- [2] *H. Hart, J. A. Harilage, R. W. Fish & R. R. Rafos*, J. org. Chemistry *31*, 2244 (1966).
- [3] *K. B. Wiberg* in 'Oxidation in Organic Chemistry, Part A', pp.159–170, Academic Press, New York 1965.
- [4] *E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal & G. A. Morrison*, in 'Conformational Analysis', pp.81 to 84, 271, Interscience Publishers, Inc., New York N. Y. 1966.
- [5] *J. Schreiber & A. Eschenmoser*, Helv. *38*, 1529 (1955). *J. Roček, F. H. Westheimer, A. Eschenmoser, L. Moldoványi & J. Schreiber*, Helv. *45*, 2554 (1962).
- [6] *H. Kwart & P. S. Francis*, J. Amer. chem. Soc. *81*, 2116 (1959).
- [7] *H. Kwart*, Suomen Kemistilehti, A *34*, 173 (1961).
- [8] *A. K. Awasthy, Jan Roček, & R. M. Moriarty*, J. Amer. chem. Soc. *89*, 5400 (1967).
- [9] *H. G. Kuivila & W. J. Becker*, J. Amer. Chem. Soc. *74*, 5329 (1952).
- [10] *R. Baker & T. J. Mason*, Tetrahedron Letters *57*, 5013 (1969).
- [11] *J. D. Roberts & V. C. Chamber*, J. Amer. chem. Soc. *73*, 5034 (1951).
- [12] *G. L. Hardgrove, L. K. Templeton & D. H. Templeton*, J. physic. Chemistry *72*, 668 (1968).
- [13] *M. P. Cava & D. R. Napier*, J. Amer. chem. Soc. *80*, 2255, (1958).
- [14] *M. P. Cava & D. R. Napier*, J. Amer. chem. Soc. *79*, 1701 (1957).
- [15] *G. Baddley & J. Chadwick*, J. chem. Soc. *1951*, 368.
- [16] *R. Huisgen, W. Rapp, I. Ugi, H. Walz & E. Mergenthaler*, Liebigs Ann. Chem. *586*, 1 (1954).
- [17] *H. Hart & J. A. Harilage*, J. Amer. chem. Soc. *89*, 6672 (1967).
- [18] *D. Bethell & V. Gold*, 'Carbonium Ions', pp.95–98, Academic Press, New York 1967.
- [19] *A. Streitwieser*, 'Molecular Orbital Theory for Organic Chemists', p.365, John Wiley and Sons, Inc., New York 1962.
- [20] *N. C. Deno & A. Schriesheim*, J. Amer. chem. Soc. *77*, 3051 (1965). *N. C. Deno & W. L. Evans*, *ibid.* *79*, 5804 (1957).
- [21] *R. Stewart & D. G. Lee*, Canad. J. Chemistry *42*, 439 (1964).

217. Stabilité des carboxylates de terres rares, II¹⁾

Bis-hydroxyméthyl-2,2-propionates

par R. Roulet et T. Vu Duc

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

(6 VIII 70)

Summary. The stability constants of 2,2-bis-hydroxymethyl-propionates of rare earths have been determined at ionic strength 0,100 (NaClO₄) at 25.0°C by a potentiometric method. The ligand forms 1:1 and 1:2 complexes with all the rare earths and weak 1:3 complexes with light rare earths only. In these last complexes, it binds in a unidentate way. The dissociation constant of the acid has also been measured.

¹⁾ I^e communication, v. [1].

La plupart des monocarboxylates des terres rares étudiés à ce jour sont des hydroxy-1-carboxylates [2]. Il a été montré qu'en solution aqueuse ces complexes sont des chélates [3]. Par contre, il n'existe guère d'informations sur les hydroxy-2-carboxylates. *Cefola* et coll. [4] ont examiné les hydroxy-2-propionates de La, Ce, Pr et Nd. Ces auteurs rapportent des constantes de stabilité K_2 supérieures à celles des glycolates, et des rapports K_1/K_2 de l'ordre de 1,2. Ces rapports sont inférieurs au rapport statistique de 2,25, calculé à l'aide de la relation de *Bjerrum* [5] pour un ligand unidenté et le nombre de coordination 9 pour la terre rare. Nous avons choisi le ligand bis-hydroxyméthyl-2,2-propionate dans le but de vérifier cette anomalie et d'examiner l'effet dû à l'introduction d'un deuxième groupe hydroxyle sur la stabilité des complexes formés.

Les constantes de stabilité K_1 et K_2 , déterminées par la méthode potentiométrique de *Fronaesus* [6], sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Constantes de stabilité des bis-hydroxyméthyl-2,2-propionates des terres rares à 25,0°C, $\mu = 0,100$ (NaClO₄)

| | K_1 | K_2 | K_3 | K_1/K_2 | K_2/K_3 | \bar{n}_{max} atteint |
|----|---------|--------|--------|-----------|-----------|----------------------------|
| La | 114 ± 2 | 30 ± 2 | 16 ± 3 | 3,8 ± 0,3 | 1,9 ± 0,5 | 1,7 |
| Pr | 201 ± 4 | 39 ± 3 | 23 ± 4 | 5,2 ± 0,5 | 1,7 ± 0,4 | 2,0 |
| Nd | 236 ± 4 | 39 ± 3 | 21 ± 4 | 6,1 ± 0,6 | 1,9 ± 0,5 | 2,0 |
| Sm | 299 ± 5 | 47 ± 3 | 20 ± 4 | 6,4 ± 0,5 | 2,3 ± 0,6 | 2,0 |
| Eu | 288 ± 3 | 49 ± 2 | 13 ± 2 | 5,9 ± 0,3 | 3,8 ± 0,7 | 1,8 |
| Gd | 236 ± 3 | 43 ± 2 | 17 ± 3 | 5,5 ± 0,3 | 2,5 ± 0,6 | 1,9 |
| Tb | 201 ± 4 | 40 ± 4 | < 10 | 5,0 ± 0,6 | | 1,3 |
| Dy | 186 ± 2 | 44 ± 2 | | 4,2 ± 0,2 | | 1,5 |
| Ho | 191 ± 2 | 44 ± 2 | | 4,3 ± 0,2 | | 1,4 |
| Er | 188 ± 2 | 40 ± 2 | | 4,7 ± 0,3 | | 1,3 |
| Tm | 202 ± 3 | 42 ± 2 | | 4,8 ± 0,3 | | 1,4 |
| Yb | 197 ± 3 | 41 ± 2 | | 4,8 ± 0,3 | | 1,3 |
| Lu | 217 ± 4 | 43 ± 2 | | 5,0 ± 0,3 | | 1,3 |
| Y | 147 ± 3 | 36 ± 3 | | 4,1 ± 0,4 | | 1,6 |

Le mono-anion de l'acide bis-hydroxyméthyl-2,2-propionique forme en solution aqueuse des complexes 1:1 et 1:2 avec toutes les terres rares et des complexes 1:3 avec les terres cériques seulement. C'est un exemple frappant de l'effet de la contraction lanthanidique.

Bien que le ligand possède un groupe nucléophile supplémentaire, les constantes K_1 des bis-hydroxyméthyl-2,2-propionates sont inférieures à celles des hydroxy-2-propionates correspondants [4].

L'introduction d'un deuxième groupe hydroxyle dans le ligand n'augmente donc pas la stabilité des complexes formés. L'acide bis-hydroxyméthyl-2,2-propionique est plus faible que l'acide glycolique. L'attraction électrostatique $-\text{COO}^- \dots \text{Ln}^{3+}$ devrait être plus forte dans les bis-hydroxyméthyl-2,2-propionates que dans les glycolates. Ces derniers sont cependant plus stables. Ceci est probablement dû au fait que la denticité des deux ligands est différente.

Pour un ligand unidenté (et le nombre de coordination 9 pour la terre rare), les rapports statistiques valent: $K_1/K_2 = 2,25$ et $K_2/K_3 = 1,71$. Pour un ligand bidenté, *Powell* [3] a calculé $K_1/K_2 = 3,27$ et $K_2/K_3 = 4,13$. L'examen des rapports K_1/K_2 ne

permet pas de décider de la denticité de ce ligand dans les deux premiers complexes formés. Les rapports K_2/K_3 sont tous inférieurs à 4,13, donc le dernier ligand entrant est unidenté, puisque les facteurs stérique et électrostatique tendent toujours à augmenter le rapport observé respectivement au rapport statistique. Les rapports K_1/K_2 inférieurs à 2,25, rapportés par Cefola et coll. [4], pourraient provenir du fait que ces auteurs ont négligé la formation de complexes 1:3.

Partie expérimentale. – 1. *Mesure des constantes*: selon la technique décrite dans [1]. La référence de pH était une solution de HClO_4 $10^{-3,8}\text{M}$ à $\mu = 0,100$ (NaClO_4), à laquelle on a assigné le pH de 3,800; les constantes $K_n = [\text{LnL}_n]/[\text{LnL}_{n-1}][\text{L}]$ (les charges sont omises) sont des constantes de concentration.

2. *Détermination de la constante de dissociation de l'acide bis-(hydroxyméthyl-2,2-propionique)*: $K_a = 4,07 \cdot 10^{-5} - (7,83 \cdot 10^{-5}[\text{L}^-])$; $\text{p}K_a = 4,39$ (à $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ et $\mu = 0,100$, NaClO_4). En corrigeant cette valeur à l'aide de la relation de Davies [7], on obtient la constante thermodynamique ($\mu \rightarrow 0$): $\text{p}^tK_a = 4,61$.

3. *Calculs*: Les constantes $\beta_n = \prod K_n$ sont calculées par un ajustage non linéaire (méthode des moindres carrés pondérés) d'un polynôme dont les coefficients sont égaux aux β_n successifs (calculatrice IBM 7040). Le programme d'itération est analogue à celui de Powell [8]. Pour chaque terre rare, les valeurs de $\bar{n} = (c_L - [\text{L}^-])/c_{\text{Ln}}$ (c_L et c_{Ln} : concentration totale du ligand et de la terre rare, respectivement) et celles de \bar{n} calculées à l'aide de la relation $\bar{n} = \frac{\sum_{n=0}^N n \beta_n [\text{L}^-]^n}{\sum_{n=0}^N \beta_n [\text{L}^-]^n}$ diffèrent entre elles de moins de 2%. Le nombre N de complexes formés, qui est une des options du calcul statistique utilisé, était inconnu. Aussi, les ensembles (β_1, β_N) correspondent chaque fois aux résultats statistiques donnant les plus petites déviations standard (on a doublé celles-ci pour calculer les erreurs absolues des constantes reportées au tableau). Pour les terres lourdes, les ensembles (β_1, β_2) sont les mêmes pour $N = 2$ et $N = 3$, sans que les déviations standard soient plus grandes dans le premier cas. Les incertitudes relatives sont de l'ordre de grandeur de celles pour les terres cériques. De plus, les valeurs de β_3 sont sans signification. Il semble donc que les terres rares lourdes ne forment pas de complexes 1:3. Pour les terres cériques (La à Gd), les ensembles (β_1, β_3) sont identiques pour $N = 3$ et $N = 4$, avec des déviations standard du même ordre de grandeur. Pour $N = 2$, les valeurs de β_1 et de β_2 sont respectivement plus grandes (ce qui montre qu'on néglige un paramètre) et leurs déviations standard sont 5 fois plus grandes que pour $N = 3$. De plus, les courbes de formation $\bar{n} = f([\text{L}^-])$ extrapolées pour des concentrations de ligand légèrement supérieures coupent l'horizontale $\bar{n} = 2$.

Les terres cériques semblent donc former un complexe 1:3.

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 sincèrement de son aide précieuse.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. Roulet, J. Feuz & T. Vu Duc, *Helv.* 52, 2154 (1969).
- [2] T. Moeller, D. F. Martin, L. C. Thompson, R. Ferrus, G. R. Feistel & W. J. Randall, *Chem. Reviews* 65, 1 (1965); T. Moeller, E. R. Birnbaum, J. H. Forsberg & R. B. Gayhart, «Progress in the Science and Technology of the Rare Earths», Ed. Le Roy Eyring, Vol. 3, p. 61, Pergamon Press, Oxford 1968.
- [3] J. E. Powell & D. L. G. Rowlands, *Inorg. Chemistry* 5, 819 (1966); J. E. Powell, A. R. Chughtai & J. W. Ingemanson, *ibid.* 8, 2216 (1969).
- [4] M. Cefola, A. S. Tompa, A. V. Celiano & P. S. Gentile, *Inorg. Chemistry* 1, 290 (1962).
- [5] J. Bjerrum, «Metal Ammine Formation in Aqueous Solution», p. 24, P. Haase and Son, Copenhagen 1941.
- [6] S. Fronaeus, «Komplexsystem hos kopper», Gleerupska Universitets-Bokhandeln, Lund 1948.
- [7] C. W. Davies, *J. chem. Soc.* 1938, 2093.
- [8] J. E. Powell, J. L. Farrell, W. F. S. Neillie & R. Russell, *J. inorg. nucl. Chemistry* 30, 2223 (1968).