

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Bosshard*, *Helv.* 55, 37 (1972).  
 [2] *Houben-Weyl*, «Methoden der Organischen Chemie», 4. Aufl., Bd. 9I, S. 175–194, Thieme Verlag, Stuttgart 1952; *J. Goerdeler*, «Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Sulfoniumverbindungen»;  
 Deutsche Bundes-Pat. 1 252 695 (*Crown Zellerbach Corp., USA*); 1 267 216 (*BASF*).  
 [3] Belg. Pat. 740 312 vom 15. 4. 70 (*GEIGY*).  
 [4] *D. Bethell & V. Gold*, «Carbenium Ions», Kap. 6.2, S. 168/169, Acad. Press, London, New York 1967.  
 [5] *A. Hantzsch*, *Z. physik. Chem.* 61, 257 (1907); *R. J. Gillespie*, in «Carbenium Ions», Vol. I, Kap. 3, herausgeg. von *G. A. Olah & P. von R. Schleyer*, Interscience Publ., New York 1968.  
 [6] *H. Bosshard, M. E. Baumann & G. Schetty*, *Helv.* 53, 1271 (1970).  
 [7] *G. A. Olah*, «Friedel-Crafts and Related Reactions», Vol. I, Interscience Publ., New York 1963.  
 [8] *A. Schöberl & G. Lange*, *Liebigs Ann. Chem.* 599, 140 (1956).

## 7. Composés d'addition des chlorures de terres rares avec le méthanol, l'éthanol et le propanol-2. Préparations, solubilités et réactions de transsolvatation

par **A. Merbach, M.-N. Pitteloud**<sup>1)</sup> et **P. Jaccard**

Institut de chimie minérale et analytique, Université de Lausanne

(4 IX 71)

*Summary.* By reaction of hydrated rare earths chlorides ( $M = \text{La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Y}$ ) with orthoformates, the following adducts have been prepared:  $\text{MCl}_3 \cdot 4\text{MeOH}$ ,  $\text{MCl}_3 \cdot 3\text{EtOH}$  ( $M = \text{La, Nd, Sm, Gd, Yb}$ ),  $\text{MCl}_4 \cdot 4\text{EtOH}$  ( $M = \text{Dy, Er, Y}$ ); adducts  $\text{MCl}_3 \cdot 3\text{iso-PrOH}$  have been prepared by successive action of methyl orthoformate and of 2-propanol. The solubilities of these adducts in the corresponding alcohols at 25° (for the lanthanum adducts equally at 0 and 50°) are given. Two examples of the transsolvation of these compounds, yielding adducts with weak ligands, are described.

**1. Introduction.** — Pour la synthèse des organométalliques de terres rares on part en général des chlorures anhydres. Ordinairement on prépare ces derniers par déshydratation des sels hydratés en présence de chlorure d'ammonium qu'on élimine à la fin par sublimation [2]. Cette méthode étant longue, délicate et limitée à de faibles quantités nous proposons une voie nouvelle basée sur l'emploi comme produit de départ de composés d'addition des chlorures anhydres de terres rares, plus faciles à obtenir. Dans ce but nous avons préparé des composés d'addition avec des alcools, et avons précisé les données contradictoires et incomplètes sur leurs solubilités [3] [4]; ces produits ont servi à la préparation, par transsolvatation, de composés d'addition avec des ligands à faible pouvoir donneur.

**2. Solubilités des chlorures de terres rares dans le méthanol, l'éthanol et le propanol-2.** — Les chlorures de terres rares sont des électrolytes faibles dans MeOH et EtOH [5] [6] [7]; la solvatation diminue en passant de H<sub>2</sub>O à MeOH et EtOH [6] [8]; les molécules de solvant sont repoussées de la sphère interne de coordination du cation au détriment des anions chlorures.

<sup>1)</sup> Extrait de la thèse de *M.-N. Pitteloud* [1].

Nous avons déterminé les solubilités à 25° des trichlorures de La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb et Y dans le méthanol, l'éthanol et le propanol-2 (*iso*-PrOH)<sup>2)</sup>; celles du chlorure de lanthane ont aussi été étudiées à 0 et 50° dans le méthanol et l'éthanol. De nos résultats (tableau 1, fig. 1 et 2) nous pouvons tirer les constatations suivantes:

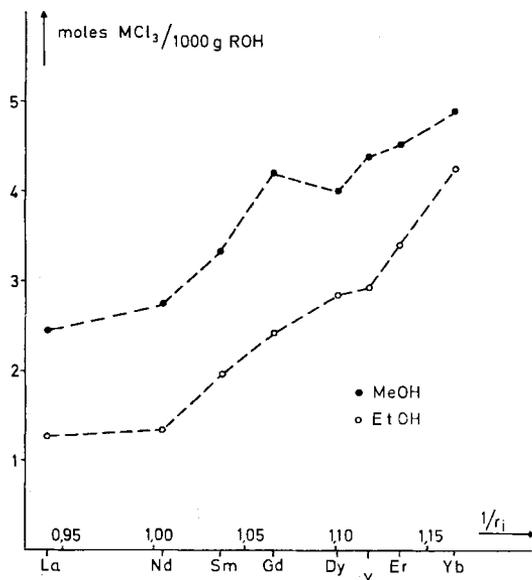


Figure 1. Solubilité à 25° des chlorures de terres rares dans le méthanol et l'éthanol

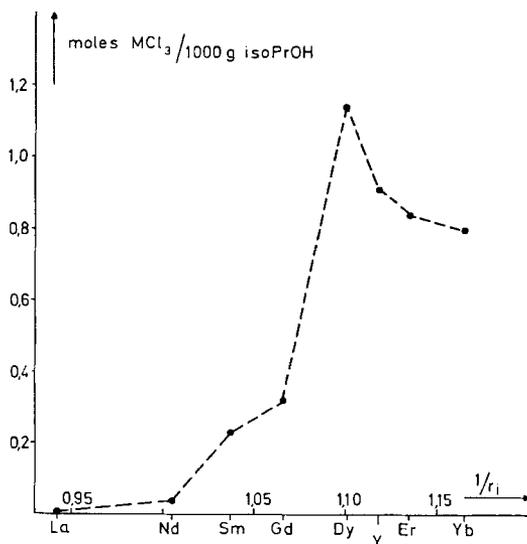


Figure 2. Solubilité à 25° des chlorures de terres rares dans le propanol-2

<sup>2)</sup> Essais effectués par P. Jaccard dans son travail de diplôme [9].

a) La solubilité dans le méthanol et l'éthanol augmente avec *l'inverse du rayon ionique* de la terre rare. Remarquons la solubilité maximum du chlorure de dysprosium dans le propanol-2.

Tableau 1. *Solubilité des chlorures anhydres de terres rares dans les alcools*<sup>a)</sup>

	<i>t</i> (°)	Méthanol		Ethanol		Propanol-2			
		Solution saturée (moles MCl <sub>3</sub> par 1000 g MeOH)	Corps de fond (moles MeOH par mole MCl <sub>3</sub> )	Solution saturée (moles MCl <sub>3</sub> par 1000 g EtOH)	Corps de fond (moles EtOH par mole MCl <sub>3</sub> )	Solution saturée (moles MCl <sub>3</sub> par 1000 g <i>iso</i> -PrOH)	Corps de fond (moles <i>iso</i> -PrOH par mole MCl <sub>3</sub> )		
LaCl <sub>3</sub>	0	–	(2,23)	–	(1,14)	–	–	–	
	25	2,45	(2,44)	4,0	1,26 (1,34)	3,6	0,004 (0,016)	4,6–5,1	
	50	–	(2,98)	–	(1,97)	–	–	–	
NdCl <sub>3</sub>	25	2,75	(2,84)	4,1	1,35 (1,52)	3,3	0,04 (0,06)	3,6–4,4	
	25	3,33	(3,37)	4,1	1,97 (2,03)	3,4	0,23 (0,23)	3,7	
GdCl <sub>3</sub>	25	4,21	–	4,1	2,43	–	0,32	–	3,0–3,1
DyCl <sub>3</sub>	25	4,00	–	5,1	2,85	–	4,0	–	3,4–3,9
ErCl <sub>3</sub>	25	4,53	(4,63)	4,0	3,41 (3,48)	4,1	0,84 (0,83)	3,7	
YbCl <sub>3</sub>	25	4,90	–	3,8	4,26	–	3,6	–	3,5–3,6
YCl <sub>3</sub>	25	4,38	–	4,1	2,92 (2,91)	4,1	0,91 (0,93)	3,3	

a) Les essais de solubilité ont été effectués avec un pilon dans les tubes de charge, à partir des composés d'addition et de l'alcool correspondant. Les valeurs reportées constituent des moyennes ou des valeurs extrêmes de deux à quatre essais. Les solubilités obtenues à partir des chlorures anhydres sont reportées entre parenthèses (corps de fond non analysés).

b) Le rôle de la *nature de l'alcool*, déjà constaté par *Grigorovitch* [4] et *Misra* [7], est marquant: d'une part la solubilité diminue lorsque la longueur de la chaîne de l'alcool augmente, d'autre part, pour les alcools à même nombre d'atomes de carbone, la solubilité est beaucoup plus faible dans les alcools secondaires et tertiaires que dans les alcools primaires. En outre, le rapport des solubilités des chlorures de la terre rare la plus lourde à la plus légère étudiées dépend considérablement de l'alcool:  $\sim 2$  pour MeOH,  $\sim 4$  pour EtOH et  $> 100$  pour *iso*-PrOH.

c) Pour LaCl<sub>3</sub>, la solubilité dans le méthanol, l'éthanol et dans l'eau [10] croît avec la *température*. Sa variation est plus grande entre 25 et 50° qu'entre 0 et 25°, et augmente dans l'ordre suivant: H<sub>2</sub>O  $\ll$  MeOH < EtOH.

La concordance des valeurs des solubilités obtenues à partir des chlorures anhydres<sup>3)</sup> ou à partir des composés d'addition avec les alcools<sup>4)</sup> est satisfaisante, à l'exception des valeurs pour le lanthane et le néodyme dans le propanol-2. Nous expliquons les chiffres légèrement supérieurs obtenus à partir des chlorures anhydres

<sup>3)</sup> Les chlorures anhydres ont été utilisés pour une première série d'essais seulement, car outre la difficulté de leur préparation il s'ajoute le fait que la réaction entre alcool et chlorure anhydre est fortement exothermique avec prise en masse du milieu réactionnel.

<sup>4)</sup> Essais effectués avec un pilon dans les tubes de charge. De nombreux essais, non reportés, effectués sans pilon à partir des composés d'addition ont donné des résultats analogues, mais plus disparates. Cependant quatre de ces essais diffèrent nettement quant à la composition du corps de fond: ErCl<sub>3</sub>·5,05 MeOH, GdCl<sub>3</sub>·7,01 EtOH, DyCl<sub>3</sub>·7,04 EtOH et GdCl<sub>3</sub>·7,49 *iso*-PrOH.

par la formation de faibles quantités de chloroalcoolates. Les solubilités reportées dans la littérature [3] [4] diffèrent d'avec les nôtres; en l'absence de données précises concernant les techniques de préparation des charges et de mise à l'équilibre de solubilité, ainsi que la pureté des produits utilisés, on ne peut expliquer ces différences.

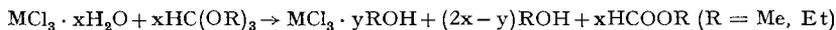
La composition des corps de fond  $MCl_3 \cdot xROH$  dépend de l'alcool et de la terre rare. La concordance de la composition des composés d'addition obtenus respectivement lors des essais de solubilité et lors des synthèses (tableau 2) est excellente dans le cas du méthanol, moins bonne dans celui de l'éthanol; pour le propanol-2, les composés d'addition obtenus comme corps de fond contiennent un peu plus d'alcool que les composés d'addition préparés par transsolvatation (voir sous 3).

Tableau 2. *Stoechiométrie et phase cristalline* (déterminée par diffractogramme aux rayons X) *des composés d'addition*  $MCl_3 \cdot xROH$

		La	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb	Y
$MCl_3 \cdot xMeOH$	$x =$	4 (I)	4 (I)	4 (I)	4 (I)	4 –	4 (I)	4 (II)	4 (I)
$MCl_3 \cdot xEtOH$	$x =$	3 (III)	3 (III)	3 (III)	3 (III)	4 –	4 (IV)	3 (V)	4 (IV)
$MCl_3 \cdot x_{iso}\text{-}PrOH$	$x =$	3 (VI)	3 (VI)	3 (VI)	3 (VI)	3 –	3 (VII)	3 (VII)	3 (VII)

**3. Préparation de composés d'addition des chlorures de terres rares avec les alcools.** – Les composés d'addition  $MCl_3 \cdot xROH$  sont habituellement préparés soit par action directe de l'alcool sur les chlorures anhydres [11] [4] [7], soit par dissolution du chlorure hydraté dans l'alcool puis élimination de l'eau par distillation azeotropique [5]. Le diméthoxy-2,2-propane réagit quantitativement avec l'eau, avec formation de méthanol; il a été employé pour la préparation des composés d'addition  $MCl_3 \cdot 4MeOH$  ( $M = La, Nd, Pr, Gd$ ) [12].

Récemment, l'orthoformiate d'éthyle a été utilisé pour l'obtention de composés d'addition de sels de métaux de transition bivalents [13]. Nous avons tiré parti des propriétés déshydratantes ainsi que de la production simultanée d'alcool, des orthoformiates de méthyle ou d'éthyle, pour la synthèse en une seule étape de composés d'addition des chlorures de terres rares à partir des sels hydratés:



La quantité d'alcool formé est en excès par rapport à la stœchiométrie des composés d'addition. Afin d'optimiser les conditions de cristallisation, une partie de cet alcool doit donc être éliminée. Théoriquement, on peut améliorer les rendements (voir 5.5.2 à 5.5.4) par distillation d'une grande quantité d'alcool, mais pratiquement on augmente alors la viscosité de la solution et diminue par là la vitesse de cristallisation.

Les dérivés du propanol-2 ont été obtenus par réaction des chlorures hydratés avec l'orthoformiate de méthyle, élimination partielle du méthanol et transsolvatation avec le propanol-2.

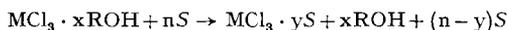
Soulignons que la déshydratation, par les orthoformiates, des chlorures hydratés est très rapide, et que les composés d'addition cristallisent facilement. La stœchiométrie des composés ainsi préparés (tableau 2) est toujours entière, contrairement à celle des corps de fond obtenus lors des essais de solubilité. Cette méthode de prépara-

tion s'applique aussi à d'autres sels, par exemple les nitrates et perchlorates de terres rares [14].

$MCl_3 \cdot 4MeOH$  cristallise sous forme d'hexagones dont la diagonale peut atteindre 5 mm. Les spectres de diffraction de rayons X montrent un système de cristallisation (I) identique pour les éléments étudiés, à l'exception de l'yttrium qui présente un spectre différent (II).  $MCl_3 \cdot xEtOH$  est de stoechiométrie variable selon la nature de la terre rare. Avec le dysprosium, l'erbium et l'yttrium, il y a cristallisation de très fines aiguilles de  $MCl_3 \cdot 4EtOH$  qui présentent le même spectre (IV) de diffraction de rayons X. Les dérivés des autres terres rares cristallisent sous forme de petits cristaux contenant trois molécules d'éthanol seulement; leurs diffractogrammes sont identiques (III) à l'exception de celui (V) de l'ytterbium.  $MCl_3 \cdot 3iso-PrOH$  se présente sous forme d'aiguilles brillantes et soyeuses. Les spectres de diffraction de rayons X des composés des terres légères (VI) diffèrent de ceux des terres lourdes (VII). La couleur des hydrates de chlorures de terres rares est conservée dans leurs composés d'addition avec les alcools. Toutefois, l'intensité des teintes rose des composés de l'erbium, violette de ceux du néodyme et jaune de ceux du samarium, diminue selon la séquence  $H_2O$ ,  $MeOH$ ,  $EtOH$ ,  $iso-PrOH$ .

Les composés  $MCl_3 \cdot xROH$  sont hygroscopiques (après quelques heures à l'air, les dérivés du méthanol sont transformés en une masse déliquescente) et leur stabilité vis-à-vis de l'humidité de l'air augmente lorsque l'on passe à l'éthanol puis au propanol-2. Nous avons examiné leur stabilité<sup>5)</sup> en présence d'agents dessiccants et dans la vide. Placés dans un dessiccateur contenant du  $P_2O_5$ ,  $NdCl_3 \cdot 4MeOH$  et  $NdCl_3 \cdot 3EtOH$  perdent de l'alcool et se stabilisent après environ 100 heures à la formule  $NdCl_3 \cdot 2ROH$ . Les composés d'addition du chlorure d'ytterbium placés sous vide maintenu à 26 Torr, sont transformés après 20 heures en  $YbCl_3 \cdot 3MeOH$ ,  $YbCl_3 \cdot 2,5EtOH$  et  $YbCl_3 \cdot 2iso-PrOH$ . Quill [12], dans des essais analogues, a obtenu, après 4 heures,  $MCl_3 \cdot 3MeOH$  ( $M = La, Nd$ ).

**4. Préparation de composés d'addition des chlorures de terres rares par transsolvation de dérivés d'alcools.** – Pour les sels de terres rares, la facilité de former des composés d'addition avec différents ligands dépend de leur pouvoir donneur: dans le cas de donneurs très forts, la préparation peut être effectuée directement à partir du sel hydraté [15], mais lorsque le ligand est un donneur moyen ou faible, on utilise les sels anhydres [16] [17] [18]. Dans ce dernier cas, nous proposons de remplacer les sels anhydres par leurs composés d'addition avec les alcools, plus faciles à préparer, et de procéder par transsolvation selon le schéma suivant:



De la sorte, nous avons obtenu quantitativement le composé nouveau  $NdCl_3 \cdot 3Et_3N$  par réaction de la triéthylamine avec le composé d'addition  $NdCl_3 \cdot 3EtOH$ .

Par le même procédé, nous avons obtenu à l'état cristallisé divers composés d'addition des terres légères avec l'acétonitrile. Ici encore la transsolvation est complète, mais la quantité d'acétonitrile fixée peut dépasser trois moles par  $MCl_3$  et semble dépendre de l'excès d'acétonitrile utilisé lors de la préparation (tableau 6). Des variations analogues ont déjà été observées pour des composés d'addition des chlo-

<sup>5)</sup> Une étude de la décomposition thermique des composés d'addition des chlorures de terres rares paraîtra ultérieurement.

rures [17] et des bromures [18] de terres rares avec l'acétonitrile. Nous avons constaté que ces composés, placés dans un récipient fermé, perdent de l'acétonitrile et qu'après quelques jours, ils répondent à la formule  $MCl_3 \cdot 3MeCN$  pour les terres légères. Dans un dessiccateur sur  $P_2O_5$ , le composé d'addition se stabilise à la formule  $MCl_3 \cdot 2MeCN$ .

### 5. Partie expérimentale

5.1. *Produits utilisés.* Les chlorures hydratés de terres rares  $MCl_3 \cdot xH_2O$  ont été obtenus par attaque des oxydes (pureté > 99,9%) par l'acide chlorhydrique concentré (*Merck*), puis élimination de l'excès au bain-marie. Le dosage de la terre rare et de l'ion chlorure a permis de vérifier l'absence d'oxychlorure et de déterminer le degré d'hydratation.

Les chlorures anhydres ont été obtenus par déshydratation des hydrates, sous vide, en présence de chlorure d'ammonium, selon la méthode de *Taylor & Carter* [2] simplifiée par *Carrard* [19]. L'absence d'ammonium a été vérifiée.

Le méthanol a été purifié et séché selon *Vogel* [20]. L'éthanol et le propanol-2 ont été utilisés directement (*Fluka*). La RMN. a permis de contrôler leur pureté ainsi que l'absence d'eau (présence d'un multiplet pour le proton hydroxylique).

5.2. *Travail à l'abri de l'humidité.* Nous avons soit opéré rapidement à l'air ambiant, soit utilisé une boîte à gants lors de manipulations prolongées.

5.3. *Méthodes d'analyses.* - 5.3.1. La terre rare a été dosée par complexométrie, avec  $(NH_4)_3H(EDTA)$  0,01 M, en présence du tampon d'urotropine et avec le xylène-orange comme indicateur [21]. L'ion chlorure a été déterminé potentiométriquement avec  $AgNO_3$ . Les substances organiques ont été identifiées et éventuellement dosées par  $^1HRMN$ . (spectromètre *Varian A-60 A*).

5.3.2. Pour la détection de traces d'oxychlorures, une prise de 100 mg de chlorure anhydre ou d'un de ses composés d'addition est dissoute dans 1 ml d'éthanol absolu. L'absence de trouble permet d'affirmer que la teneur en oxychlorures est inférieure à 1 $^0$ / $_{100}$ .

Pour déceler des traces d'orthoformiate [22] on dissout environ 100 mg du composé d'addition dans 1 ml d'une solution de chlorure de mercure(II) à 5%. On chauffe à ébullition pendant deux à trois minutes. Si la solution reste limpide, on conclut à l'absence d'orthoformiate (teneur en  $HCOOH$ , résultant de l'hydrolyse de l'orthoformiate éventuellement présent, inférieure à 1 $^0$ / $_{100}$ ).

5.3.3. *Diffractogrammes X* des composés d'addition avec les alcools. Générateur à haute tension *Enraf*, tube à rayons *X Philips*, anticathode de Cu, caméra *Debye-Scherrer*.

Tableau 3. Préparation et analyse de  $MCl_3 \cdot 4MeOH$

	La	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb	Y	
<i>Préparation:</i>									
$MCl_3 \cdot xH_2O$	hydratation, x	7,47	5,41	5,94	6,79	5,97	5,96	5,95	6,10
	poids en g	3,80	3,48	3,63	3,85	3,76	3,81	3,86	3,05
Orthoformiate de méthyle									
poids en g	8,32	6,03	6,62	7,56	6,65	6,64	6,63	6,80	
Après	{ $[MeOH]/[LnCl_3]$	~8,0	~7,0	~6,5	~6,0	~5,8	~5,5	~5,0	~5,3
distillation	{ poids total en g	5,00	4,74	4,50	4,55	4,50	4,38	4,18	3,66
Température de cristallisation (°)		5	20	20	5	20	20	20	5
Rendement (%)		70	60	82	89	87	80	82	88
<i>Analyse de:</i>									
$MCl_3 \cdot 4MeOH$ a) b)	% M calculé	37,29	38,08	39,05	40,17	40,93	41,74	42,66	27,49
	% M trouvé	36,94	37,70	38,96	39,91	40,41	41,44	43,20	27,14

a) Absence d'oxychlorures, de formiate et d'orthoformiate de méthyle, et d'eau (*Karl-Fischer*). De plus, les spectres de RMN. des composés du lanthane, du néodyme, du samarium et de l'yttrium dissous dans l'eau indiquent la présence de méthanol uniquement.

b) Une seule fois, les composés du dysprosium et de l'erbium ont été obtenus avec la stoechiométrie  $MCl_3 \cdot 5MeOH$ .

5.4. *Détermination des solubilités.* La préparation des charges, la mise à l'équilibre au thermostat (quatre jours au minimum), le prélèvement des solutions saturées et des corps de fond ont été faits selon des techniques décrites [21] [23].

5.5. *Préparation des composés d'addition.* – 5.5.1. *Technique d'isolement.* Après cristallisation, les composés d'addition sont essorés avec un léger vide sur un creuset filtrant de porosité P<sub>3</sub>. Les composés d'addition avec les alcools sont lavés avec de petites portions d'un mélange anhydre d'éther de pétrole (Eb. 27–30°) et d'éther éthylique; les autres composés d'addition sont lavés avec de petites portions du ligand correspondant. On termine par une centrifugation de 5 min. à l'abri de l'air.

5.5.2. *Composés d'addition avec le méthanol* (tableau 3). On dissout 0,01 mole de  $MCl_3 \cdot xH_2O$  dans un léger excès d'orthoformiate de méthyle (*Fluka*). On distille le formiate de méthyle formé (Eb. 32°) ainsi qu'une partie du méthanol déterminée selon la solubilité du chlorure dans cet alcool. On laisse cristalliser à température ambiante ou, s'il y a lieu, au réfrigérateur (5°).

5.5.3. *Composés d'addition avec l'éthanol* (tableau 4). On dissout 0,01 mole de  $MCl_3 \cdot xH_2O$  dans un léger excès (5%) d'orthoformiate d'éthyle (*Fluka*). On distille le formiate d'éthyle formé (Eb. 54,3°) ainsi qu'une partie de l'éthanol déterminée selon la solubilité du chlorure dans cet alcool. On laisse cristalliser à température ambiante (pour l'yttrium à 5°).

Tableau 4. *Préparation et analyse de  $MCl_3 \cdot xEtOH$* 

	La	Nd	Sm	Gd	Dy	Er <sup>a)</sup>	Yb <sup>a)</sup>	Y
<i>Préparation:</i>								
$MCl_3 \cdot xH_2O$	hydratation	7,47	5,41	5,94	6,79	5,97	5,96	6,10
	poids en g	3,80	3,41	3,63	3,85	3,76	3,81	3,86
Orthoformiate d'éthyle								
poids en g	11,62	8,42	9,24	10,57	9,28	9,27	9,26	9,49
Après distillation	{ [EtOH]/[LnCl <sub>3</sub> ]	~9,6	~8,6	~6,8	~6,2	~6,0	~5,0	~4,0
	{ poids total en g	6,79	6,20	5,67	5,47	5,45	4,73	4,60
Température de cristallisation (°)	20	20	20	20	20	20	20	5
Rendement (%)	63	47	55	63	67	40	62	69
<i>Analyse de:</i>								
$MCl_3 \cdot xEtOH$ <sup>b)</sup> , x ==	3	3	3	3	4	4	3	4
% M calculé	36,22	37,23	38,06	39,15	35,86	36,62	41,43	23,43
% M trouvé	36,18	37,24	38,06	39,15	35,78	36,77	41,58	24,01

a) Ces préparations ont été répétées plusieurs fois et les résultats de leurs analyses concordent.

b) Absence d'oxychlorures, de formiate et d'orthoformiate d'éthyle, et d'eau (*Karl-Fischer*). Les spectres de RMN. des composés du lanthane, du néodyme, du samarium et de l'yttrium dissous dans l'eau indiquent la présence d'éthanol uniquement.

5.5.4. *Composés d'addition avec le propanol-2* (tableau 5). On dissout 0,01 mole de  $MCl_3 \cdot xH_2O$  dans un léger excès (5%) d'orthoformiate de méthyle. On distille le formiate de méthyle et la plus grande partie du méthanol formés. On ajoute 20 ml de propanol-2 (*Fluka*), on distille à petit volume; on élimine ainsi le méthanol sous forme du mélange azéotrope méthanol-propanol-2. Cette opération est répétée encore deux fois. On arrête la dernière distillation à un volume résiduel d'environ 10 ml (5 ml pour le dysprosium, l'erbium, l'ytterbium et l'yttrium), et on laisse cristalliser à température ambiante. Les quantités de chlorures de terres rares hydratés et d'orthoformiate utilisés pour ces synthèses sont identiques à celles données dans le tableau 3.

5.5.5. *Composé d'addition du chlorure de néodyme avec la triéthylamine.* On ajoute 20 ml de triéthylamine (*Fluka*), distillée sur tamis moléculaire, à 1 g de  $NdCl_3 \cdot 3EtOH$ . Après deux jours d'agitation magnétique de la suspension en vases clos, on filtre, lave avec de petites portions de triéthylamine et centrifuge. Le rendement est de 71%. Le produit final est exempt d'éthanol (RMN.).

$NdCl_3 \cdot 3Et_3N$  Calc. Nd 26,02 Et<sub>3</sub>N 54,77% Tr. Nd 24,38 Et<sub>3</sub>N 56,28% (*Parnas*)

Tableau 5. Préparation et analyse de  $MCl_3 \cdot 3\text{iso-PrOH}$ 

	La	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb	Y
Rendement (%)	93	94	83	86	37	55	59	66
<i>Analyse de: <math>MCl_3 \cdot 3\text{iso-PrOH}</math> a) b)</i>								
% M calculé	32,64	33,48	34,40	35,45	36,18	36,95	37,64	23,60
% M trouvé	32,58	33,89	34,61	35,31	36,13	36,87	37,71	23,63

a) Absence d'oxychlorures, de formiate et d'orthoformiate de méthyle et d'eau (*Karl Fischer*).

b) Les spectres de RMN. des solutions aqueuses de tous les composés indiquent la présence de propanol-2 et l'absence de méthanol (< 0,5 mole-%); pour les composés des terres rares fortement paramagnétiques, la solution a été distillée, et le distillat, analysé.

5.5.6. *Composés d'addition avec l'acétonitrile* (tableau 6). On ajoute environ 20 ml d'acétonitrile à 0,3–0,9 g de  $MCl_3 \cdot 3\text{EtOH}$ . Le composé d'addition avec l'éthanol ne se dissout pas. Après un jour d'agitation magnétique de la suspension, on filtre, lave avec de petites portions d'acétonitrile et centrifuge à l'abri de l'humidité pendant 5 min.

Tableau 6. Préparation de  $MCl_3 \cdot xCH_3CN$ 

	La	Pr	Nd	Nd	Nd	Nd
<i>Préparation: <math>MCl_3 \cdot 3\text{EtOH}</math> (g)</i>	0,70	0,82	0,35	0,75	0,83	0,46
$[\text{CH}_3\text{CN}]/[\text{MCl}_3]$	230	230	420	250	230	240
Rendement (%)	100	92	38	91	100	96
<i>Analyse de: <math>MCl_3 \cdot x\text{MeCN}</math>, x =</i>						
% M calculé	33,9	31,1	24,9	38,6	38,6	34,8
% M trouvé	33,9	33,5	25,6	36,9	38,8	35,8
% MeCN calculé	40,1	45,4	56,7	32,9	32,9	39,6
% MeCN trouvé (RMN.)	40,6	46,5	58,0	32,8	32,5	39,4

Ce travail fait partie d'un projet de recherche subventionné par la *Lonza S.A.*, Bâle, que nous remercions très chaleureusement de son aide précieuse.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] *M. N. Pitteloud*, thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne 1971.
- [2] *M. D. Taylor & C. P. Carter*, J. inorg. nucl. Chemistry **7**, 224 (1958).
- [3] *B. S. Hopkins & L. L. Quill*, Proc. natl. Acad. Sci. USA, **19**, 64 (1933); *B. S. Hopkins & L. F. Audrieth*, Trans. Electrochem. Soc. **66**, 135 (1934).
- [4] *Z. I. Grigorovitch*, Russian J. inorg. Chemistry **8**, 986 (1963).
- [5] *A. M. El-Aggan, D. C. Bradley & W. Wardlaw*, J. chem. Soc. **1958**, 2092.
- [6] *D. O. Johnston, J. R. Boone & R. F. Kimberlin*, J. inorg. nucl. Chemistry **32**, 1501 (1970).
- [7] *S. N. Misra, R. C. Mehrotra & T. N. Misra*, J. inorg. nucl. Chemistry **27**, 105 (1965).
- [8] *E. D. Romanenko, N. A. Kostromina & T. V. Ternovaya*, Russian J. inorg. Chemistry **12**, 365 (1967).
- [9] *P. Jaccard*, travail de diplôme, Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne 1971.
- [10] *G. Brunisholz & M. Nozari*, Helv. **52**, 2304 (1969).
- [11] *Z. A. Sheka & E. E. Kriss*, Russian J. inorg. Chemistry **4**, 816 (1959); *U. D. Tripathi, J. M. Batwara & R. C. Mehrotra*, J. chem. Soc. (A) **1967**, 991; *R. C. Mehrotra, T. N. Misra & S. N. Misra*, J. Indian chem. Soc. **42**, 351 (1965).
- [12] *L. L. Quill & G. L. Clink*, Inorg. Chemistry **6**, 1433 (1967).
- [13] *P. W. N. M. van Leeuwen*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **86**, 247 (1967).
- [14] *M. Treboux*, travail de diplôme, Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne 1970.

- [15] *E. Giesbrecht & L. B. Zinner*, Inorg. nucl. Chemistry Letters 5, 575 (1969); *C. Vicentini & R. Najjar*, *ibid.* 6, 571 (1970); *L. J. Charpentier & T. Moeller*, *ibid.* 32, 3575 (1970).
- [16] *A. I. Popov & W. W. Wendlandt*, J. Amer. chem. Soc. 77, 857 (1955).
- [17] *J. MacCordick & C. Brun*, Chem.-Ztg., Chem. App. 1970, 94 (21), 848 [Chem. Abstr. 74, 49118 m (1971)].
- [18] *T. Moeller & G. Giffin*, AFSOR Document No TN 58–589 (1958) [Chem. Abstr. 54, 10623 i (1960)].
- [19] *J. P. Carrard*, thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne 1970.
- [20] *A. I. Vogel*, «Practical Organic Chemistry», third edition, Longmans, London 1956.
- [21] *G. Brunisholz, J.-P. Quinche & Abdel Magid Kalo*, Helv. 47, 14 (1964).
- [22] *E. Bamann & E. Ullmann*, «Chemische Untersuchung von Arzneigemischen, Arzneispezialitäten und Giftstoffen», p. 86, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1960.
- [23] *R. Flatt*, Chimia 6, 62 (1952).

## 8. Metal Complexes of Free Radicals. Part II: Identification and Structures of Radical Complexes of Alkaline Earth Metals and Zinc<sup>1)</sup>

by **P. Clopath** and **A. v. Zelewsky**<sup>2)</sup>

Institute of Inorganic Chemistry, University of Fribourg, CH-1700 Fribourg, Switzerland

(4. XI. 71)

*Summary.* The formation of chelate complexes between free radicals and closed-shell metal ions is observed by ESR. spectroscopy. High resolution spectra of 1:1 complexes formed between the radical anion of glyoxal-bis-(*N-t*-butylimine) (GLIR) and  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  are completely analysed. The complexes formed in dimethoxyethane or tetrahydrofuran solutions are  $Ca(GLIR)^+$ ,  $Mg(GLIR)X$ ,  $Zn(GLIR)X$  and  $Zn(GLIR)Y_2^-$ , where  $X = Cl^-, Br^-, I^-$ , and  $Y = CN^-, NCS^-$ . The formation of the heterometallic, binuclear cyanide-bridged complex  $Zn(GLIR)Fe(CN)_6^{3-}$  is also described. Isotropic coupling constants are given for protons and  $^{14}N$  in GLIR as well as for the metal nuclei and magnetic nuclei in the groups X and Y. Stabilities, structures and ESR. parameters of these radical complexes are discussed.

Complexes of chelating ligands like  $\alpha, \alpha'$ -dipyridyl with metals in unusually low formal oxidation states have been studied extensively by *Herzog* and his coworkers [2]. Many of these complexes can undoubtedly be considered as complexes of the radical anion ligand with the metal in a normal oxidation state [2] [3]. These complexes contain however more than one radical ligand per metal atom and their magnetic and spectroscopic behaviour is complicated by interactions between the radical ligands [4]. We have therefore attempted to prepare complex species with one radical ligand per metal ion only, in order to have the possibility of applying high resolution ESR. spectroscopy to study the structure and bonding in such complexes. Furthermore, for these studies ligands with a smaller number of non-equivalent magnetic nuclei than those of the  $\alpha, \alpha'$ -dipyridyl are more suitable, owing to the much simpler ESR. spectra of the radical anions.

Complex formation of closed-shell metal ions with free radicals has been observed in solution with semiquinones and nitroxides as the radical ligands. *Eaton* [5] and

<sup>1)</sup> For part I, see [1].

<sup>2)</sup> Author, to whom correspondence should be addressed.