

**SHORT COMMUNICATION****Méthode de préparation de sels anhydres de lanthanides pour la polarographie en solvants non aqueux aprotiques**

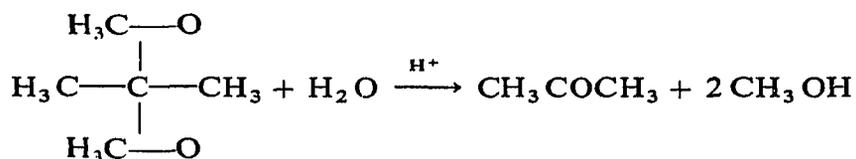
J. MASSAUX\* et G. DUYCKAERTS

*Laboratoire de Chimie Analytique et Nucléaire, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège (Belgique)*

(Reçu le 31 mai 1974)

La polarographie des lanthanides dans les solvants non aqueux, aprotiques et anhydres se heurte à la difficulté de la préparation de sels de lanthanides exempts d'eau et à anion non complexant du type perchlorate. Il est bien connu, en effet, que de très faibles quantités d'eau influencent fortement le potentiel de demi-vague, surtout lorsqu'il s'agit de milieux à faible pouvoir solvatant, comme le carbonate de propylène (C.P.)<sup>1</sup>.

L'obtention de perchlorates anhydres de lanthanides n'est pas simple: par chauffage direct du perchlorate hydraté, on n'obtient pas le sel exempt d'eau<sup>2</sup>; on peut utiliser la méthode proposée par Starke<sup>3</sup> qui consiste à faire réagir chimiquement l'eau résiduelle avec le 2,2-diméthoxypropane selon l'équation suivante:



Ce dernier procédé n'est pas sans danger et il ne conduit pas au résultat escompté, surtout en présence de perchlorates.

On peut obtenir des complexes anhydres du type  $\text{LnS}_x(\text{ClO}_4)_3$  avec certains solvants comme la diméthylformamide (DMF)<sup>4</sup>, la diméthylsulfoxyde (DMSO)<sup>5</sup>, l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT)<sup>6</sup>. Cette méthode aisée ne marche qu'avec des molécules à fort pouvoir solvatant, capables de déplacer l'eau liée.

Nous avons ainsi été amenés à rechercher un acide capable de donner facilement des sels anhydres de lanthanides et possédant des propriétés chimiques voisines de celles des perchloratés. Le réactif que nous proposons est l'acide trifluorométhanesulfonique  $\text{CF}_3\text{SO H}$ ; le mode opératoire pour la préparation de sels anhydres est le suivant: un excès d'oxyde de lanthanide est chauffé dans l'acide en question jusqu'à neutralisation de la solution; celle-ci est filtrée puis évaporée à sec, le sel obtenu est séché sous vide à 100°C durant une nuit.

\* Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique.

Nous avons préparé par cette méthode  $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ ,  $\text{Sm}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ ,  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ ,  $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ .

L'absence d'eau a été vérifiée par titrage compleximétrique du métal<sup>7</sup> d'une part et par titrage Karl Fischer dans l'alcool anhydre d'autre part. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I

## L'ANALYSE DES SELS ANHYDRES DE LANTHANIDES

Nature du sel	% Théor. en métal	% Trouvé	mg $\text{H}_2\text{O}$ $l^{-1}$ dans l'éthanol pur	Conc. en sel dans l'éthanol ( $\cdot 10^{-2}$ M)	mg $\text{H}_2\text{O}$ $l^{-1}$ dans la sol. du sel
$\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	23,71	23,6	73	1,23	85
$\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	25,37	25,5	80	1,10	94
$\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	27,90	27,8	70	0,94	80
$\text{Sm}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	25,17	25,20	96	0,92	110

Les sels obtenus se dissolvent aisément dans des solvants aprotiques tels que le carbonate de propylène, le DMSO, la DMF, le HMPT, l'acétonitrile, nous avons préparé des solutions  $5 \cdot 10^{-2}$  M de  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  dans la DMSO et le carbonate de propylène (CP); ils ont un comportement électrochimique voisin de celui des perchlorates ainsi qu'il ressort des résultats que nous avons obtenus en milieu  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M et qui sont comparés à ceux trouvés dans la littérature pour les perchlorates (tableau II).

*Remarques concernant le tableau II*

$E_{\frac{1}{2}}$ (SCE) représente le potentiel de demi-vague rapporté à l'électrode au calomel saturée en KCl, tandis que  $E_{\frac{1}{2}}(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})$  exprime le potentiel de demi-vague rapporté au  $E_{\frac{1}{2}}$  du couple perchlorate de cobalticinium-cobaltocène déterminé dans le même milieu.

On peut constater en général une concordance très satisfaisante: les  $E_{\frac{1}{2}}$ (SCE) que nous obtenons avec les trifluorométhanesulfonates sont systématiquement plus négatifs par rapport à ceux donnés dans la littérature pour les perchlorates; il est vraisemblable que cette différence soit partiellement attribuable au système de jonction utilisé pour l'électrode de référence. En effet, si nous comparons les  $E_{\frac{1}{2}}$  obtenus pour les deux types de sels dans la DMSO dans nos conditions expérimentales, on peut constater que la concordance est très satisfaisante.

Si enfin l'on compare les valeurs de  $\Delta E_{\frac{1}{2}}$ , c'est-à-dire la différence entre les  $E_{\frac{1}{2}}$  des deux vagues polarographiques ( $\text{M}^{3+} \rightarrow \text{M}^{2+}$  et  $\text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}^0$ ), on peut observer que les différences trouvées entre les perchlorates et les trifluorométhanesulfonates sont beaucoup plus faibles et on peut affirmer que, dans les limites des erreurs expérimentales, les deux sels se comportent de façon identique.

En conclusion, ces sels de lanthanides offrent une possibilité intéressante pour l'étude polarographique des lanthanides en milieu non-aqueux aprotique parfaitement anhydre.

TABLEAU II  
COMPOTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES SELS OBTENUS

Solvant	Espèce dissoute	$E_1^{\text{I}}(\text{SCE}, V)$ (III/II)	$E_2^{\text{I}}(\text{SCE}, V)$ (II/0)	$E_1^{\text{I}}(\text{Co}^{3+/2+}, V)$	$E_2^{\text{I}}(\text{Co}^{3+/2+}, V)$	$(E_2^{\text{I}} - E_1^{\text{I}})$	Réf.
DMSO	Eu(DMSO) <sub>7</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-0,877	-2,185	+0,051	-1,257	1,308	<sup>a</sup>
	Eu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-0,85	-2,15	—	—	1,30	8
	Eu(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,871	-2,180	+0,049	-1,262	1,311	<sup>a</sup>
	Yb(DMSO) <sub>7</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-1,551	-2,286	-0,618	-1,353	0,735	<sup>a</sup>
	Yb(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-1,550	-2,284	-0,622	-1,356	0,734	<sup>a</sup>
	Eu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	+0,05	-1,72	—	—	1,77	1
CP	Eu(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,01	-1,76	+1,02	-0,73	1,75	<sup>a</sup>
	Yb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-0,68	-1,76	—	—	1,08	1
	Yb(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,685	-1,80	+0,345	-0,77	1,115	<sup>a</sup>
	Sm(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-1,13	-1,70	—	—	0,57	1
	Sm(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-1,126	-1,74	-0,096	-0,71	0,614	<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Indiquent nos mesures.

Nous remercions le F.N.R.S. pour l'intérêt apporté à nos travaux et le soutien financier accordé à notre laboratoire.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Peychal-Heiling et V. Gutmann, *Z. Anal. Chem.*, 248 (1969) 6.
- 2 I. M. Kolthoff et J. F. Coetzee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 1852.
- 3 K. Starke, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 11 (1959) 77.
- 4 C. E. Higgins et W. H. Baldwin, *Chem. Div. Ann. Progr. Rep. ORNL-4791*, May 20, 1972, p. 46.
- 5 V. N. Krishnamurthy et S. Soundarajan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 517.
- 6 J. T. Donoghue, E. Fernandez, J. A. McMillan et D. A. Peters, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 1431.
- 7 *Méthodes d'analyses complexométriques par les Titriplex*, Merck, Darmstadt, R.F.A., p. 45.
- 8 V. Gutmann et G. Peychal-Heiling, *Monatsh. Chem.*, 100 (1969) 1423.