

11. Allan J. R., Brown D. H., Nutall R. H., Sharp D. W. A.: *J. Chem. Soc. (A)* 1966, 1031.
12. Brown D. H., Nuttall R. H., Sharp D. W. A.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 1151 (1964).
13. Frank C. W., Rogers L. B.: *Inorg. Chem.* 5, 615 (1966).
14. Goldstein M., Mooney E. F., Anderson A., Gebbie H. A.: *Spectrochim. Acta* 21, 105 (1965).
15. Vymětal J.: diese Zeitschrift 30, 2134 (1965).
16. Vymětal J., Tvarůžek P.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 351, 100 (1967).
17. Maki A., Decius J. C.: *J. Chem. Phys.* 31, 772 (1959).
18. Valach F., Dunaj-Jurčo M., Garaj J., Gažo J.: *Proc. of the III. Conf. in Coord. Chem., Smolenice 1971*, 357.

Übersetzt von K. Grundfest.

**KOMPLEXE DER DREIWERtigen METALLE
DER DRITTEN GRUPPE DES PERIODENSYSTEMS IV.*
ACETATKOMPLEXE DER ELEMENTE DER SELTENERDEN**

F. VESELÝ

*Chemisches Institut,
Landwirtschaftliche Hochschule, Prag-Suchbát*

Eingegangen 2. Dezember 1970

Die Acetatkomplexe der Elemente der Seltenerden wurden von Sonesson¹ untersucht. Er bestimmte mit Hilfe der potentiometrischen Methode die Stabilitätskonstanten, wobei er annimmt, daß das Stabilitätsmaximum dieser Acetatkomplexe annähernd in der Mitte der Reihe der Seltenerdelemente existiert. Ähnliche Ergebnisse wurden von Kolat und Powell² erreicht. Sowohl von Sonesson als auch von Kolat und Powell wird bei ihrer Berechnung der Stabilitätskonstanten der angeführten Komplexe das Entstehen nur einkerniger Komplexe angenommen. Demgegenüber wurden in den vorhergehenden Arbeiten³⁻⁵ beim Yttrium- und Lanthankation dreikernige Acetatkomplexe festgestellt.

Es war der Zweck dieser Arbeit festzustellen, ob auch bei den übrigen Elementen der Seltenerden dreikernige Acetatkomplexe entstehen, und zu überprüfen, ob die Stabilität dieser Komplexe das Maximum ungefähr in der Mitte der Reihe der Seltenerdelemente aufweist^{1,2}.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Zur Herstellung der Lösungen dienten Verbindungen der Seltenerdelemente, von denen die meisten mit einem Minimalgehalt von 99,5%, einige mit einem solchen von 99,9% zugegen waren. Die übrigen Chemikalien waren analysenreine Präparate. Die Apparatur und der Arbeitsgang für die Papieriontophorese und Dialyse waren die gleichen wie in den Arbeiten³. Die in den Lösungen der Seltenerdelemente herrschende analytische Konzentration wurde durch komplexometrische Titration mit Chelaton III unter Verwendung von Xylenolorange als Indikator bestimmt.

* III. Mitteilung: *Chem. zvesti* 20, 792 (1966).

TABELLE I

Elektrophoretische relative Beweglichkeit von Acetatkomplexen der Seltenerdelemente

Die relative Beweglichkeit der Ionen ist in mm angeführt.

	Acetatanyonkonzentration														
	1,0	0,64	0,4	0,25	0,16	0,125	0,1	0,08	0,064	0,05	0,04	0,032	0,025	0,016	0,01
Me ³⁺	5	10	15	22	31	32	30	31	33	37	39	42	45	52	58
La ³⁺	4	8	13	18	28	30	29	31	32	35	37	40	42	50	56
Ce ³⁺	2	6	12	16	27	29	29	32	31	32	34	36	40	49	55
Pr ³⁺	1	5	10	16	24	27	28	29	30	32	33	36	39	48	55
Nd ³⁺	0	4	10	14	25	28	30	31	31	30	32	36	40	49	54
Sm ³⁺	0	4	8	16	23	26	29	31	31	30	33	35	39	48	54
Eu ³⁺	0	4	9	15	22	26	29	32	31	30	33	36	39	47	54
Gd ³⁺	0	2	7	12	20	24	28	31	32	31	32	36	39	47	53
Tb ³⁺	0	3	8	12	20	23	28	31	30	32	31	35	38	46	54
Dy ³⁺	-1	1	7	11	21	24	26	29	31	32	33	35	37	45	54
Ho ³⁺	0	2	6	12	22	25	27	29	31	31	33	35	38	46	53
Er ³⁺	-1	1	8	11	21	23	27	29	30	30	32	35	38	44	52
Tm ³⁺	0	2	6	12	20	23	26	30	31	30	32	35	37	45	52
Yb ³⁺	-1	2	6	12	19	22	26	29	30	31	32	35	37	45	52
Lu ³⁺	-1	2	6	12	19	22	26	29	30	31	32	35	37	44	51

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die mittels Papieriontophorese bestimmten Werte der bei den Acetatkomplexen der Seltenerd-elemente beobachteten relativen Beweglichkeiten sind in Tabelle I angeführt. Wie durch die Ergebnisse der iontophoretischen Messungen klar aufgezeigt wurde, weist die bei den Acetatkomplexen der Seltenerd-elemente ermittelte Stabilität kein Maximum auf, sondern wächst monoton vom Lanthan zum Lutetium.

In Abb. 1 ist die Abhängigkeit der relativen Beweglichkeit der Acetatkomplexe des Lanthan-, Gadolinium- und Lutetiumkations von der Acetatanionenkonzentration graphisch ausgedrückt. Die analogen Kurven der die relative Beweglichkeit der Acetatkomplexe der übrigen Seltenerd-elemente betreffenden Abhängigkeit liegen zwischen diesen Kurven und zeigen absolut übereinstimmenden Verlauf.

Die angeführten Kurven weisen einen deutlichen Haltepunkt auf, der wahrscheinlich dem Entstehen des dreikernigen Acetatkomplexes vom Typ $[R_3(CH_3COO)_6(H_2O)_2]^{3+}$ entspricht. Bei höheren Acetatanionenkonzentrationen erfolgt bereits Assoziation mit weiteren Acetatanionen und die relative Beweglichkeit sinkt zum Nullwert.

Die durch Dialyse bestimmten Werte der Diffusionsgeschwindigkeiten durch die Membran der Acetatkomplexe der Seltenerd-elemente sind in Tabelle II angeführt. Diese Werte wachsen vollständig gleichmäßig vom Lanthan zum Lutetium und zeigen kein Maximum.

Das in der Literatur^{1,2} angeführte Maximum der Stabilitätswerte der Acetatkomplexe ungefähr in der Mitte der Reihe der Seltenerd-elemente kann damit erklärt werden, daß in den Systemen Acetatanion-Kation der Seltenerd-elemente dreikernige Komplexe entstehen. Die Werte der Stabilitätskonstanten dieser Komplexe^{1,2} wurden unter der Voraussetzung berechnet, daß nur einkernige Komplexe entstehen. Diese Voraussetzung entspricht, wie Versuche bewiesen, nicht den Tatsachen.

Vom Entstehen dreikerniger Komplexe in den Systemen Acetatanion-Kation der Seltenerd-elemente zeugt vor allem die sehr geringe Diffusionsgeschwindigkeit durch die Membran, die bei

TABELLE II

Koeffizienten der Diffusionsgeschwindigkeit durch die Membran von dreiwertigen Ionen der Seltenerd-elemente in 1N Ammoniumacetatlösung

λ_{Me} und $\lambda_{S_2O_3}$ experimentell gemessene Werte der Koeffizienten; λ_{rel} umgerechneter Koeffizient auf $\lambda_{S_2O_3} = 1$.

Me^{3+}	λ_{Me}	$\lambda_{S_2O_3}$	λ_{rel}	Me^{3+}	λ_{Me}	$\lambda_{S_2O_3}$	λ_{rel}
La^{3+}	0,1067	0,2428	0,4396	Tb^{3+}	0,1078	0,2412	0,4469
	0,1012	0,2297	0,4406		0,1029	0,2298	0,4478
Ce^{3+}	0,1143	0,2472	0,4417	Dy^{3+}	0,1136	0,2471	0,4493
Pr^{3+}	0,1064	0,2412	0,4411	Ho^{3+}	0,1086	0,2419	0,4489
Nd^{3+}	0,1020	0,2302	0,4431	Er^{3+}	0,1043	0,2310	0,4515
Sm^{3+}	0,1082	0,2432	0,4449	Tm^{3+}	0,1035	0,2293	0,4514
	0,1013	0,2281	0,4441	Yb^{3+}	0,1118	0,2466	0,4534
Eu^{3+}	0,1103	0,2477	0,4453	Lu^{3+}	0,1038	0,2288	0,4537
Gd^{3+}	0,1117	0,2496	0,4475				

diesen Komplexionen experimentell bestimmt wurde. Die erwähnte geringe Diffusionsgeschwindigkeit zeigt eine merkliche, ungefähr dreifache Größe dieser Komplexionen.

Auch die iontophoretisch bestimmten relativen Beweglichkeiten dieser Acetatkomplexe beweisen das Entstehen dreikerniger Komplexe, denn der Verlauf der Abhängigkeit der relativen Beweglichkeit dieser Komplexe von der Konzentration des Acetatansions (Abb. 1) ist identisch mit den analogen Ergebnissen der iontophoretischen Messungen beim Lanthan- und Eisen(III)-kation, bei dem diese dreikernigen Komplexionen bereits bekannt sind³.

Die bei der Messung der Geschwindigkeit der Diffusion durch die Membran gewonnenen Ergebnisse bei den Acetatkomplexen der Seltenerdelemente sind jedoch, auch wenn durch sie die Nichtexistenz des Maximums der Stabilitätswerte dieser Komplexe bewiesen wird, nach einer Richtung hin überraschend. Auf Grund der allgemein anerkannten Beziehung

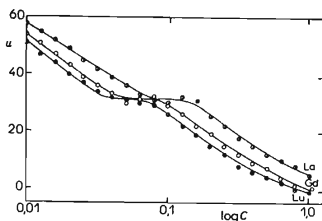
$$\lambda \cdot \sqrt{M} = \text{Konstante} \quad (1)$$

sollte nämlich der Wert des Dialysierungskoeffizienten beim leichtesten Acetatkomplex des Lanthankations am höchsten sein und zum schwersten Acetatkomplex des Lutetiumkations hin sukzessive sinken, wie dies der wachsenden Ionenmasse der angeführten Komplexionen entspricht. Wie jedoch aus Tabelle II ersichtlich ist, wächst im Gegenteil der Wert des Dialysierungskoeffizienten bei den Acetatkomplexen der Seltenerdelemente vom Lanthan zum Lutetium. Diese Tatsache kann auf zweierlei Art erklärt werden.

Einerseits kann in Erwägung gezogen werden, daß die Stabilität dieser Acetatkomplexe in der Reihe der Seltenerdelemente vom Lanthan zum Lutetium sinkt. Dann würde das Lanthankation im Komplexion mehr Acetat anionen binden und wäre schwerer als der analoge Komplex beim Lutetiumkation, welcher weniger Acetat anionen bände und im Gegenteil leichter wäre. In diesem Fall sollte der Dialysierungskoeffizient des schwereren Lanthankomplexes tatsächlich einen kleineren Wert haben als der analoge leichtere Lutetiumkomplex. Dagegen allerdings sprechen die Ergebnisse der iontophoretischen Versuche, durch die eindeutig bewiesen wird, daß die Stabilität dieser Komplexionen in umgekehrter Richtung, also vom Lanthan zum Lutetium wächst.

Die zweite wahrscheinlichere Möglichkeit, das Anwachsen des Wertes des Dialysierungskoeffizienten bei den erwähnten Komplexionen in der Reihenfolge vom Lanthan zum Lutetium zu erklären, beruht auf der Voraussetzung, daß die allgemein anerkannte Beziehung (1) hier keine Gültigkeit hat. Dies führt zu der Annahme, daß die Geschwindigkeit der Stoffdiffusion in der Lösung nicht von der Masse, sondern vom Volumen des diffundierenden Teilchens abhängig ist.

ABB. 1
Abhängigkeit der relativen Beweglichkeit des Lanthan-, Gadolinium- und Lutetiumkations (in mm) in verschiedenen konzentrierten Acetat anionenlösungen



LITERATUR

1. Sonesson A.: Acta Chem. Scand. 12, 165, 1937 (1958).
2. Kolat R. S., Powell J. E.: Inorg. Chem. 1, 193 (1962).
3. Veselý F.: diese Zeitschrift 28, 444 (1963).
4. Veselý F.: *Dissertation*. Technische Hochschule für Chemie, Prag 1962.
5. Veselý F., Petruš F., Mader K.: Chem. zvesti 20, 792 (1966).

Übersetzt von K. Grundfest.

CHEMISTRY OF BORANES. XXIV.*
THE CRYSTAL STRUCTURE OF $B_9H_{12}OCH_3S(CH_3)_2$

V. ŠUBRTOVÁ

*Institute of Solid State Physics**,
Czechoslovak Academy of Sciences, Prague 6*

Received April 22nd, 1970

The objective of this study was to determine the structure of methoxy-6-dimethylsulphido-dodecahydrononaborane*** by X-ray analysis and to specify the position of the methoxy group with respect to the boron skeleton.

EXPERIMENTAL AND RESULTS

Colourless, transparent, cylindrical crystals (diameter 0.2 mm, length 0.5 mm) were measured in a Weissenberg goniometer (Nonius, Niederländische Roentgenapparatenfabrik Evershed Enraf - Delft - Holland). As a source of unfiltered copper radiation Mikrometa 2 (Chirana, Czechoslovakia) was employed. From the rotational, oscillation and Weissenberg photographs, taken in the directions of the three crystallographic axes, the crystals have been found to be monoclinic and have the following lattice constants: $a = 12.94 \text{ \AA}$, $b = 9.10 \text{ \AA}$, $c = 11.40 \text{ \AA}$, $\beta = 97.80^\circ$. From the systematic absence of reflexions of the types $h0l$ for $l = 2n + 1$ and $0k0$ for $k = 2n + 1$ the space group has been determined as $P2_1/c$. The calculated density $d_{calc} = 1.014 \text{ g cm}^{-3}$, the density determined experimentally by the method of heavy liquids (a mixture of bromoform and hexane) $d_{exp} = 1.015 \text{ g cm}^{-3}$, which corresponds to four molecules in a unit cell.

* Part XXIII: This Journal 36, 1794 (1971).

** The greater part of this work was performed at the Institute of Inorganic Syntheses, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague - Řež.

*** Monocrystals of this compound were prepared by J. Plešek and B. Štíbr, Department of the Chemistry of Boron, Institute of Inorganic Syntheses, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague - Řež.