

- l) 1500 g Zinn unter einer Schmelze von 924 g KCl und 4550 g SnCl_2 , in 4 Std. bei 300°C 210 g CH_3Cl eingeleitet, 62 g CH_3Cl unverbraucht (Umsatz 70 %), 106 g $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ gewonnen (Ausbeute 54,5 %, Rest blieb gelöst).
 m) 3800 g Zinn unter 822 g LiCl und 938 g KCl, bei 400°C elektrolysiert, bis 90 g Lithium im Zinn gelöst sind (Stromausbeute 91,2 %), 100 g CH_3Cl mit 100 g CH_3SiCl_3 in 5 Std. eingeleitet, 18 g CH_3Cl , 6 g $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ und 22 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ gewonnen. — Chlorbenzol und Trimethylchlorsilan (1:1) eingeleitet ergaben mit 25 % Ausbeute Phenyltrimethylsilan.
 n) wie m), jedoch mit flüssiger Blei-Kathode, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ eingeleitet ergab mit 28 % Ausbeute $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

VIII. Zusammenfassung

Das Arbeiten mit Salzschmelzen gestattet die einfache, ungefährliche und billige Darstellung von Methyl-Metallverbindungen. Die Handhabung von freiem Alkylaluminium und anderer leicht oxydierbarer metall-organischer Verbindungen entfällt, da diese stets in Lösung vorliegen oder garnicht erst entstehen. Die Reaktionspartner werden meist gasförmig zugeführt, die Endprodukte ebenso abgezogen, so daß während des Betriebes keine Veränderungen am Reaktionsgefäß notwendig sind und die Reaktionen kontinuierlich verlaufen. Lösungsmittel sind in den Endprodukten nicht enthalten. Die aus Vorprodukten geringer Reinheit gewonnenen Metallhalogenide werden bei relativ niedrigen Temperaturen umgesetzt, die Salzschmelze ermöglicht eine quantitative Umsetzung des Akzeptormetallaltes und die Rückgewinnung des gesamten Halogens.

Die Reaktionen liefern meist die permethylierten Metallverbindungen, die zu technisch interessanten Methyl-Metallchloriden kommutiert werden können. Diese, z. B. Methylchlorsilane, lassen sich wahrscheinlich auch direkt erzeugen, wenn man die Reaktion unter Druck, über längere Zeit und in Gegenwart eines Überschusses des Metallhalogenids, dann jedoch halbkontinuierlich, ablaufen läßt [27].

Das Verfahren ist auf die Methylverbindungen beschränkt, da höhere Alkylhalogenide zu Olefinen dehydrohalogeniert werden oder mit Alkylaluminiumdi-

[27] B. Lengyel, T. Székely, S. Jenei u. G. Garzó, Z. anorg. allg. Chem. 323, 65 (1963).

chlorid zu höheren Kohlenwasserstoffen reagieren [28]. Bei der Reaktion von Methylchlorid konnten nur in wenigen Fällen geringe Mengen Äthan nachgewiesen werden. Eine weitere Einschränkung ist dadurch gegeben, daß Metallfluoride durch das $[\text{CH}_3\text{AlCl}_3]^\ominus$ -Ion zwar methyliert werden, daß danach aber die Schmelze nicht mehr elektrolytisch zu regenerieren ist.

Viele Metallchloride können mit Trimethylaluminium methyliert werden, oft jedoch nur unter Ausnutzung einer Methylgruppe, da sich zwischen beiden Methylverbindungen ein Gleichgewicht einstellt. So reagieren Zink- und Cadmiumchlorid zu den entsprechenden Dimethyl-Verbindungen und Dimethylaluminiumchlorid [29]. Die alkylierende Wirkung wird mit abnehmender Zahl der Methylgruppen am Aluminium schwächer. Durch Methylaluminiumdichlorid kann keines der Chloride von Zn, Cd, Hg mehr methyliert werden [6]. Um so erstaunlicher ist es, daß zwar Zink- und Cadmiumchlorid nach dem hier beschriebenen Verfahren auch nicht zu den Methylverbindungen umgesetzt werden können, daß aber Quecksilber(II)-chlorid mit dem $[\text{CH}_3\text{AlCl}_3]^\ominus$ -Ion zu Dimethylquecksilber reagiert. Damit hat man eine einfache Möglichkeit zur Darstellung großer Mengen dieses Methylierungsmittels. Auch die anderen hier dargestellten permethylierten Verbindungen werden neuerdings zu Ummethylierungen verwendet. Aus Trimethylbor beispielsweise kann man Dimethylquecksilber darstellen [30]. Tetramethylsilan dient zur Methylierung von Galliumchlorid [31], während Tetramethylstannan sowohl zur Darstellung von Methylgalliumdichlorid [31] als auch zur Monomethylierung von Germaniumhalogeniden [32] geeignet ist.

Professor O. Glemser danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Eingegangen am 30. August 1965 [A 483]

[28] A. G. Pozamantir u. M. L. Genusov, J. allg. Chem. (russ.) 32, 1175 (1962).

[29] Brit. Pat. 867986 (12. Jan. 1960), Continental Oil Comp.

[30] J. B. Honnecutt u. J. M. Riddle, J. Amer. chem. Soc. 82, 3051 (1960).

[31] H. Schmidbaur u. W. Findeiss, Angew. Chem. 76, 752 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 696 (1964).

[32] V. F. Mironov u. A. L. Kravcenko, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 158, 656 (1964).

ZUSCHRIFTEN

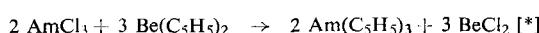
Tri-cyclopentadienyl-americium(III)

Von Prof. Dr. F. Baumgärtner, Prof. Dr. E. O. Fischer, Dr. B. Kanellakopulos und Dipl.-Chem. P. Laubereau

Kernforschungszentrum Karlsruhe,
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München und
Lehrstuhl für Radiochemie der Universität Heidelberg

Herrn Professor W. Klemm zum 70. Geburtstag gewidmet

Durch Umsetzung von AmCl_3 mit geschmolzenem $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bei 65°C gelang uns die Darstellung der ersten metallorganischen Verbindung des Americiums:



0,6 g $^{241}\text{AmO}_2$ wurden in 4 Chargen durch mehrstündigiges Überleiten eines Cl_2/CCl_4 /Argonstromes bei 650°C in rosa-farbenes AmCl_3 übergeführt. Das Chlorid schmolz bei $750-760^\circ\text{C}$ und begann ab 1000°C im Argonstrom spurenhaft zu sublimieren. Eine quantitative Sublimation wie beim PuCl_3 [1] und NpCl_3 [2] konnte nicht erreicht werden.

Mit frisch hergestelltem pulverförmigem AmCl_3 betrug die Ausbeute an $\text{Am}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ nach 12 Std. über 50 %, bezogen auf AmCl_3 . Verwendet man einen erstarrten AmCl_3 -Kuchen oder ein älteres AmCl_3 -Pulver, so ist die Ausbeute wesentlich geringer.

$\text{Am}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ ist eine rosa-fleischfarbene Verbindung, die sich durch fraktionierende Sublimation bei 10^{-5} Torr und 160 bis 205°C analysenrein aus der Reaktionsmischung abtrennen läßt. In der Dunkelheit leuchtet sie in einem fahlen Licht.

Beim Erhitzen in Argon schmilzt sie bis 330 °C nicht. Bei höheren Temperaturen färbt sie sich dunkel. An der Luft zersetzt sie sich nur langsam.

Die Verbindung ist nicht pyrophor wie $\text{Pu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ ^[1], verfärbt sich aber unter reinem Sauerstoff bei der CH-Analyse sehr rasch zu einem schwarzen Zersetzungprodukt. Um das Americium als AmO_2 quantitativ zurückzugewinnen, ist ein sehr vorsichtiges Verglühen erforderlich. Andernfalls treten Verluste durch Verflüchtigung auf.

Die Lösungen in Benzol und Tetrahydrofuran sind gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff sehr empfindlich.

Mit Wasser und verdünnten Säuren zersetzt sich die Substanz unter Gasentwicklung und Abscheidung von weißen Flocken primär zu einer rosaarbenen Am(III)-Lösung.

Die IR-Spektren, aufgenommen an polykristallinen Proben in Nujol und Hostaflon, beweisen das Vorliegen von symmetrischen Fünfringen [intensive, charakteristische Bändern bei 768/788 cm^{-1} (ν_{CH}), 843 cm^{-1} und 1010 cm^{-1} (δ_{CH})]. Die hohe spezifische Radioaktivität des Präparats erforderte bei der Aufnahme der IR-Spektren eine besondere Kompensationstechnik, wodurch in Hostaflon bisher nur Bänder bei ca. 3040 cm^{-1} (ν_{CH}) und ca. 1480 cm^{-1} (ω_{CC}) nachgewiesen werden konnten.

Aus den Ergebnissen ist zu schließen, daß $\text{Am}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ dem $\text{Pu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ analog gebaut ist. Die höhere Sublimationstemperatur, die höhere thermische Stabilität, das Lösungsverhalten und die im Vergleich mit $\text{Pu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ bei niedrigeren Wellenzahlen liegende Absorption bei 768/788 cm^{-1} sprechen dafür, daß $\text{Am}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ den Cyclopentadienylkomplexen der Lanthaniden^[3] ähnlicher ist als $\text{Pu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ ^[1].

Eingegangen am 30. November 1965 [Z 107]

[*] Außerhalb des abgeschirmten Handschuhkastens wurde nur eine unwesentliche Neutronendosis auf Grund der Reaktion $\text{Be}(\text{a},\text{n})^{12}\text{C}$ festgestellt.

[1] F. Baumgärtner, E. O. Fischer, B. Kanellakopoulos u. P. Laubereau, Angew. Chem. 77, 866 (1965).

[2] E. O. Fischer, P. Laubereau, F. Baumgärtner u. B. Kanellakopoulos, J. organometal. Chem., im Druck.

[3] E. O. Fischer u. H. Fischer, J. organometal. Chem. 3, 181 (1965).

Zusammenhänge zwischen Coulomb-Potentialen und Protonenlagen bei kristallinen Hydroxoverbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. H. G. v. Schnering

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster

Herrn Professor Wilhelm Klemm zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei Untersuchungen zur Konstitution komplexer Hydroxide^[1] war es notwendig, Angaben über die Positionen der Protonen zu gewinnen. Die direkte Bestimmung dieser Positionen (Neutronenbeugung, Kernresonanz) ist bei kristallinen Stoffen nicht schnell und einfach durchzuführen. Wir fanden nun, daß man mit einfachen Potentialberechnungen Aussagen über die Protonenlagen bei solchen Verbindungen erhalten kann^[2].

Voraussetzung: In kristallinen Hydroxoverbindungen erzeugen die als Punktladungen dargestellten Gitterbausteine an den Orten der Protonen Minima der elektrostatischen Potentiale. Durch Berechnung der Potentialprofile in der Nachbarschaft der Protonenträger sollten sich die Potentialminima und damit die Lagen der Protonen festlegen lassen.

Einschränkung: Es genügt, das Potentialprofil auf jeweils einer Kugeloberfläche zu berechnen, welche im Abstand r_0 den Protonenträger umgibt, wenn man für r_0 den wahrscheinlichen Abstand $d(\text{O}-\text{H})$ annimmt^[3]. Man verzichtet so auf die schwierige Berechnung des Gleichgewichtsabstandes $d(\text{O}-\text{H})$ zugunsten der Ermittlung des Bindungsvektors $(\text{O}-\text{H})$. Die Position des Protons ergibt sich dann näherungsweise aus r_0 und $(\text{O}-\text{H})$.

Die rechnerische Prüfung erfolgte an Verbindungen, deren Protonenlagen bekannt sind. Die Übereinstimmung zwischen der Lage der Potentialminima im Abstand r_0 vom Protonenträger und dem Experiment ist erstaunlich gut (vgl. Tabelle).

Verbindung	$(\text{xyz})_{\text{H}}$ exp.	$(\text{xyz})_{\text{H}}$ ber.	
LIOH	$z \approx 0,42$ [4]	$z = 0,42$	symmetr. bedingt
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$z \approx 0,425$ [5]	$z = 0,42$	
Al(OH) Diaspor	0,909 [6]	0,91	Potent. bei O I ungünstiger
	0,412 0,750	0,42 0,75	
KH_2PO_4 ferroelektr. Form	0,1880 [7]	0,20	
	-0,0375	-0,02	
	0,1355	0,14	

Weitere Rechnungen wurden für Azurit $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ ^[8] und für $\alpha\text{-KNH}_2$ ^[9] durchgeführt. Nach Messungen mit polarisierter IR-Strahlung^[10] liegt beim Azurit der Bindungsvektor $(\text{O}-\text{H})$ in der Ebene (010) und ist gegen [100] um $138 \pm 5^\circ$ geneigt. Die Rechnung ergibt eine sehr geringe Neigung aus der Ebene (010) heraus (etwa 5° in Richtung [010]) und eine Neigung gegen [100] von $140 \pm 5^\circ$. Mit $r_0 = 0,98 \text{ \AA}$ folgt daraus $(\text{xyz})_{\text{H}} = 0,75; 0,18; 0,61$. – Für $\alpha\text{-KNH}_2$ ergibt sich Übereinstimmung mit den Annahmen von Juza und Mitarbeitern^[9].

Somit scheint bei kristallinen Hydroxoverbindungen zwischen dem Verlauf der elektrostatischen Potentiallinien in der Nachbarschaft der protonentragenden Teilchen und den Positionen der Protonen ein direkter Zusammenhang zu existieren, mit dessen Hilfe man die Lage der Protonen abschätzen kann. Darüber hinaus läßt sich das Auftreten „geknickter“ Wasserstoffbrückenbindungen auf die Wechselwirkungen der Protonen mit den anderen Gitternachbarn zurückführen und der Winkel $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ recht genau berechnen.

Eingegangen am 18. November 1965 [Z 110]

[1] H. G. Schnering, Angew. Chem. 77, 1090 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1094 (1965).

[2] H. G. Schnering, Habilitationsschrift, Universität Münster, 1963.

[3] Vgl. G. E. Bacon: Neutron Diffraction. University Press, Oxford 1962.

[4] H. Dachs, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik Kristallchem. 112, 60 (1959).

[5] W. R. Busing u. H. A. Levy, J. chem. Physics 25, 742 (1956).

[6] W. R. Busing u. H. A. Levy, Acta crystallogr. 11, 798 (1958).

[7] H. A. Levy, S. W. Peterson u. J. H. Simonsen, Physic. Rev. 93, 1120 (1954).

[8] G. Gattow u. J. Zemann, Acta crystallogr. 11, 866 (1958).

[9] R. Juza, H. Jacobs u. W. Klose, Z. anorg. allg. Chem. 338, 171 (1965).

[10] W. Gebert, E. Tillmanns u. J. Zemann, Tagung Sektion Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Marburg 1965.

Kalium-, Rubidium- und Cäsiumthiomanganat(II)

Von Dr. W. Bronger

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster

Herrn Professor Wilhelm Klemm zum 70. Geburtstag gewidmet

Nach dem Erhitzen eines Gemisches von Manganpulver, Schwefel und Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumcarbonat auf 750 bis 850 °C in einer Stickstoffatmosphäre und Erkalten der Schmelze ließen sich durch Behandlung mit Wasser die drei ternären Verbindungen $\text{K}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$ ^[1], $\text{Rb}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$ und $\text{Cs}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$ isolieren. Sie fallen als granatrote, plättchenförmige Kristalle an. Die Darstellung analysenreiner, nicht