

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 zerstellt 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 Banden 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 Banden 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 $\text{Be}(\alpha, n)^{12}\text{C}$ festgestellt.

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

[2] E. O. Fischer, P. Laubereau, F. Baumgärtner u. B. Kanellakopulos, 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	$(xyz)_H$ exp.	$(xyz)_H$ ber.	
LIOH	$z \approx 0,42$ [4]	$z = 0,42$	symmetr. bedingt
Ca(OH) ₂	$z \approx 0,425$ [5]	$z = 0,42$	
Al(OH)	0,909 [6]	0,91	Potent. bei OI ungünstiger
Diaspor	0,412 0,750	0,42 0,75	
KH ₂ PO ₄	0,1880 [7]	0,20	
ferroelektr.	-0,0375	-0,02	
Form	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 $(xyz)_H = 0,75; 0,18; 0,61$. — 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 O—H···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 granatische, plättchenförmige Kristalle an. Die Darstellung analysenreiner, nicht