

Verbindungen abzeichnet, bleibt die Frage nach ihrer Einordnung in das Periodische System nicht leicht zu beantworten. Das Verhalten der niederen Glieder der Reihe entspricht im wesentlichen dem von Übergangselementen, das der höheren weist sie als Actiniden aus.

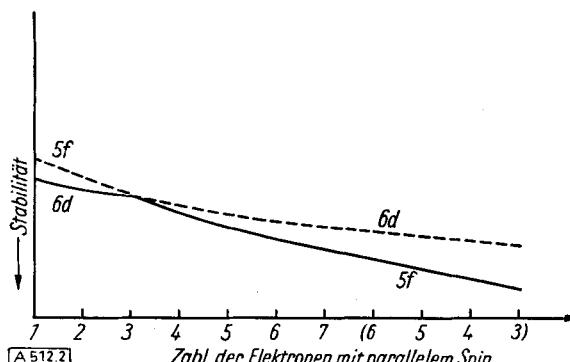


Bild 2

Schematische Darstellung der Stabilität von 5f- und 6d-Energieniveaus¹⁾

Sollten die (bisher unbekannten) höheren Glieder dieser Reihe darstellbar sein, so wäre bei $Z = 103$ die Auffüllung des 5f-Niveaus zu erwarten und das Element 104 wäre wahrscheinlich das wahre Hafnium-Homologe, eine An-

sicht, die *Seaborg* kürzlich befürwortete. Ob man dessen Platz und die beiden folgenden einstweilen mit Thorium, Protactinium und Uran besetzt, soll hier nicht diskutiert werden.

Anmerkung bei der Korrektur: Über die Elektronenkonfiguration von Actiniden haben ganz neuerdings auch *J. O. Rasmussen jun.* und *G. T. Seaborg* bei dem 13. Internationalen Kongreß für Reine und Angewandte Chemie in Stockholm berichtet. Hierbei wird auch zu der vorliegenden Mitteilung von *Dawson* Stellung genommen, nach der nicht so sehr die Ordnungszahl, als vielmehr die Zahl der AußenElektronen dafür verantwortlich ist, ob 5f- oder 6d-Bahnen besetzt werden. In dem Referat über diesen Vortrag heißt es u. a.:

In einer noch unveröffentlichten Arbeit hat *R. J. Elliott* geschlossen, daß NpO_3^+ und PuO_3^+ nicht 6d-Elektronen, sondern ein bzw. zwei 5f-Elektronen besitzen. *Elliott* kommt zu diesem Ergebnis auf Grund einer eingehenden theoretischen Analyse der Daten der magnetischen Suszeptibilität für Neptunyl- und Plutonyl-Ionen in Verbindungen, die mit Natrium-uranylacetat isomorph sind. Dabei hat *Elliott* das stark störende elektrische Feld axialer Symmetrie berücksichtigt, das durch die stark gebundenen Sauerstoffatome hervorgerufen wird.

Wenn die Neptunyl- und Plutonyl-Ionen 5f-Elektronen besitzen, so ist anscheinend doch die Ordnungszahl der dominierende Faktor, der die relative Lage von 5f- und 6d-Bahnen bestimmt. Andererseits dürften weitere Faktoren – z. B. die Zahl der verfügbaren Elektronen, die Symmetrie und Stärke des störenden elektrischen Feldes und der Grad der magnetischen Verdünnung – einen Einfluß auf die Konfiguration haben, besonders in der Nähe der Ordnungszahl 92, wo die 6d- und 5f-Bahnen sich energetisch besonders naheliegen.

Eingeg. am 13. April 1953 [A 512]

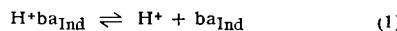
Zuschriften

Protonenfreie Antibasen-Basen-Indikatoren

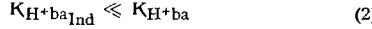
Von *B. SANSONI*, Regensburg*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Philosoph.-Theolog. Hochschule Regensburg

Der Endpunkt von Säure-Basen-Titrationen in wässrigen, nichtwässrigen Protonen-haltigen und darüber hinaus Protonenfreien Lösungsmitteln kann mit Hilfe von Protonen-haltigen Farbindikatoren erkannt werden. Säure-Basen-Indikatoren werden gewöhnlich¹⁾ als schwache Säuren definiert, deren korrespondierende Base deutlich verschiedenfarbig ist von der undissozierten Säure:

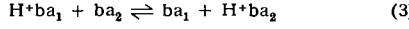


Die Indikatorenäure muß deutlich schwächer dissoziert sein als die zu titrierende Säure H^+ba . Für die zugehörigen Dissoziationskonstanten K muß bei konstantem Lösungsmittel die Bedingung

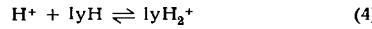


erfüllt sein.

Bei der Titration einer Säure H^+ba_1 nach der *Brensted*schen Gleichung



werden durch die zutropfende Base ba_2 zuerst infolge (2) ausschließlich alle Protonen, bzw. die nach



solvatisierten Protonen, der stärker dissozierten Säure H^+ba_1 zu H^+ba_2 bzw. $\text{H}^+\text{ba}_2 + \text{lyH}$ abgefangen. Erst dann werden durch einen bereits geringen Überschuß von ba_2 die Protonen bzw. solvatisierten Protonen der Indikatorenäure $\text{H}^+\text{ba}_{\text{Ind}}$ zu H^+ba_2 , bzw. $\text{H}^+\text{ba}_2 + \text{lyH}$, weggefangen und freie ba_{Ind} gebildet, welche den sichtbaren Farbumschlag bewirken.

Seit Einführung des Begriffes „Antibase“ (früher als „spezielle Lewis-Säure“ bezeichnet) durch *Jannik Bjerrum*²⁾ kann das Gedankengut der Lewisschen Säure-Basentheorie (Klassifikation der

„Additionsverbindungen“)^{3,4)} nach Gesichtspunkten der *Brensted*schen Theorie behandelt werden. Formal ist in Gleichung (1) sowie im gesamten Formelapparat für H^+ nur an (Antibase) zu setzen:



Hierach kann die Definition eines Säure-Basenindikators von *Wilhelm Ostwald* verallgemeinert und für Antibasen-Basen-Titrationen in Protonen-freien Systemen nutzbar gemacht werden. Ein Antibasen-Basen-Farbindikator ist eine relativ schwach dissozierte an·ba-Verbindung (vgl. 4)), deren korrespondierende Base ba oder, über *Ostwald* und *Brensted* hinaus, auch Antibase an_{Ind} deutlich verschieden gefärbt ist von der zu titrierenden an·ba-Verbindung sowie deren Komponenten an und ba. Im Sonderfall $\text{an} = \text{H}^+$ geht diese Definition in die *Ostwald-Brensted*sche über, wobei jedoch den Protonen selbst keine unterschiedliche Färbung mehr zukommen kann. Bei der Titration einer Antibase mit einer Base in einem nichtpolaren, Protonen-freien Lösungsmittel unter Verwendung einer Antibase an_{Ind} als Farbindikator soll zunächst nur die korrespondierende an·ba-Verbindung gebildet werden. Erst wenn an vollständig neutralisiert worden ist, wird der Indikatorumschlag durch



bewirkt, sofern an_{Ind} und an_{Ind}·ba deutlich verschieden voneinander gefärbt und die im allgemeinen an Farbindikatoren gestellten Bedingungen erfüllt sind. So darf z. B. an_{Ind}·ba keinen voluminösen Niederschlag darstellen. Ferner muß analog (2) die Antibasen-Basen-Konstante der an_{Ind}·ba-Verbindung deutlich kleiner sein als die der an·ba-Verbindung. In einem polaren Lösungsmittel bilden Antibasen zumeist definierte Solvate⁴⁾, z. B. mit der lösungsmittel-eigenen Base ly⁻ (Lösungsmittel ly·an = an⁺ + ly⁻) zu an·ly⁻. Dadurch kann die Titrationsgleichung kompliziert werden.

Deutlich verschieden von an·ba gefärbte Indikatorbasen ba_{Ind} sind bekannt. Bereits nach *G. N. Lewis*³⁾ ist es wahrscheinlich, daß die bei Antibasen (spez. Lewis-Säuren)-Basen-Titrationen in Protonen-freien Lösungsmitteln teilweise auch verwendbaren

¹⁾ *G. N. Lewis*, *J. Franklin Inst.* 226, Nr. 3 [1938].

²⁾ *J. Bjerrum*, *Tidsskr. Kjemie*, *Bergvesen*, *Metallurgi* 8, 129 [1948].
³⁾ *J. Bjerrum*, *Acta Chem. Scand.* 1, 528 [1947]; vgl. auch diese Ztschr. 63, 527 [1951].

gewöhnlichen Protonen-haltigen Farbstoffindikatoren (Buttergelb, Kristallviolet) mit Antibasen verschieden gefärbte an- ba^{Ind} -Verbindungen bilden.

Es sollte im Rahmen dieser Arbeit der zweite, neuartige Fall einer deutlich verschiedenen von an- ba gefärbten, im Extremfall möglichst an-organischen Indikatorantibase an Ind experimentell gefunden werden. Die meisten in Betracht kommenden Antibasen sind farblos. Folgende leicht zugängliche Verbindungen wurden verwendet: Als stark gefärbte Indikatorantibasen an Ind = CrO_2Cl_2 , $VOCl_3$ und J_2 , als Antibasen an = $MgCl_2$, $AlCl_3$, $SiCl_4$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $AsCl_3$, $SbCl_3$, als Basen ba = Butylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, (Tetraäthyl-ammonium-Ion), Guanidin, Äthylendiamin, Anilin, Pyridin, Chinolin und als Lösungsmittel Dimethylformamid, 1-Chlor-dodekan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Tetralin, Thionylchlorid. Da von den in Frage kommenden Systemen kaum Messungen von Antibasen-Basen-Konstanten vorliegen (vgl. jedoch bereits⁴ und⁵), mußte empirisch vorgegangen werden.

Es wurden alle 1701 theoretisch möglichen Kombinationen von Titrationen

Antibase/Base/Indikatorantibase/Lösungsmittel

qualitativ erfaßt. Etwa 1150 Kombinationen schieden von vorne herein wegen unbefriedigender Löslichkeit einzelner Komponenten und weitere 120 wegen störender Redox-Reaktionen zwischen Antibase und Indikatorantibase aus. 160 Kombinationen waren infolge unlöslicher oder ungünstig farbiger Reaktionsprodukte an Ind ba unbrauchbar, weitere 140 wegen stark voluminöser oder stark gefärbter an- ba -Fällungsprodukte. In 100 anderen Fällen reagierte der Indikator (an Ind) zuerst mit der Base ba, weil offensichtlich die Indikatorantibase an Ind eine größere oder zumindest ähnliche Antibasen-Basen-Stärke besitzt wie die zu titrierende Antibase an. Es verbleiben 32 Kombinationen. Auch hier sind weiße Trübungen zu beobachten (unpolare Lösungsmittel!), welche häufig eine scharfe Erkennung des Umschlagpunktes durch Farbüberdeckung oder Adsorption des Indikators erschweren. In dem System $SnCl_4$ /Diäthylamin/ J_2 /1-Chlor-dodekan wurde eine Kombination mit relativ scharfem und reversiblem Farbumschlag von rot (rosa) (antibasische Reaktion⁴) nach gelb (basische Reaktion) gefunden. Mit Hilfe des Farbindikators J_2 ist die quantitative Bestimmung einer $SnCl_4$ -Lösung in 1-Chlordodekan mit 0,7 % Fehler möglich. Bei dem Farbumschlag des Jod-Indikators handelt es sich offensichtlich nicht um einen Redoxvorgang, da der gleiche Farbumschlag auch durch andere, sicherlich unter den Versuchsbedingungen nicht reduzier- oder oxydierbare Basen (z. B. Pyridin, Chinolin) und Antibasen (z. B. $SiCl_4$) hervorgerufen werden kann. Damit ist grundsätzlich die Erweiterung der bisherigen Auffassung eines Säure-Basen-Farbindikators nach Ostwald-Bronsted experimentell bestätigt und gezeigt worden, daß stark gefärbte Antibasen als Antibasen-Basen-Indikatoren in Protonen-freien Systemen analog den bekannten Säure-Basen-Indikatoren zur Erkennung des Endpunktes von Antibasen-Basen-Titrationen anwendbar sind.

Für die Einführung in den modernen Säure-Basenbegriff anlässlich mehrerer Studienaufenthalte 1950/51/53 sowie zahlreiche Diskussionen danke ich Professor Dr. Jannik Bjerrum, Kopenhagen, herzlichst. Stud. chem. G. Michal, Regensburg, danke ich bestens für experimentelle Mithilfe.

Eingeg. am 19. August 1953 [Z 81]

Phosphor-Bestimmung durch Neutronenaktivierung in Papierelektropherogrammen

Von Dr. KURT SCHMEISER und Prof. Dr. DIETRICH JERCHEL

Aus den Instituten für Physik und Chemie im Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, und dem Organisch-chemischen Institut der Universität Mainz

Es wurde über die Möglichkeit des quantitativen Nachweises chemischer Verbindungen mit geeigneten Elementen unter Zuhilfenahme induzierter Radioaktivität, verbunden mit der Papierchromatographie, berichtet¹). Die Methode besteht darin, daß Papierchromatogramme oder auch Elektrophorese-Streifen mit Neutronen bestrahlt werden. Die entstehende Aktivität wird gemessen oder durch Autoradiographie ausgewertet. Phosphor-Ver-

⁴) I. M. Kolthoff, D. Stocesoca u. T. S. Lee, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1834 [1953].

⁵) K. Schmeiser u. D. Jerchel, diese Ztschr. 65, 366 [1953].

bindungen erwiesen sich als besonders geeignet. Hier sei das Phosphoproteid Casein, das wir im Zusammenhang mit Papierelektrophorese-Versuchen an Eiweißkörpern²) untersuchten, behandelt.

Bild 1 zeigt die zeitlichen Abfallskurven einiger radioaktiver Isotope, die durch Neutronenbestrahlung am Cyclotron von ausgewählten Elementen erhalten wurden. Die oberste Kurve betrifft die ^{31}Si -Aktivität, welche aus ^{31}P durch die Kernreaktion $^{31}P(n,p)$, ^{31}Si entsteht. Als Bezugseinheit wird die Anfangsaktivität bei Bestrahlungsende gleich 100 gesetzt (Ordinate). Die weiteren aufgeführten Elemente sind in ihrer induzierten Aktivität vergleichbar, da gleiche Mengen von ihnen mit gleicher Neutronenintensität und Zeitdauer bestrahlt wurden. Die Kurve zeigt, daß die Anfangsaktivitäten kleiner sind als diejenige von ^{31}Si . Schon diese Beobachtung ermöglicht häufig eine Unterscheidung von z. B. Phosphor und Schwefel enthaltenden Verbindungen, sofern man einen Anhaltspunkt über die verwendeten Mengen besitzt. Die Halbwertzeiten der einzelnen Elemente sind gegenüber ^{31}Si so verschieden, daß eine Unterscheidung selbst im Falle gleicher Anfangsaktivitäten möglich ist, vorausgesetzt, daß eine Messung bald nach Bestrahlungsende vorgenommen wird.

Dem Nachweis von Casein auf den Elektrophorese-Streifen mit Hilfe der Neutronenaktivierung stellen sich zunächst erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Zur definierten Wanderung der Eiweißkörper im elektrischen Feld ist es nötig, die dabei verwendeten Papierstreifen mit Pufferlösung zu befeuchten. Die hierfür üblichen Mischungen enthalten Elemente, deren Anwesenheit in kleiner Menge die Auswertung nicht stören würde (siehe Na und Cl in Bild 1). Da aber für die Papierelektrophorese relativ viel

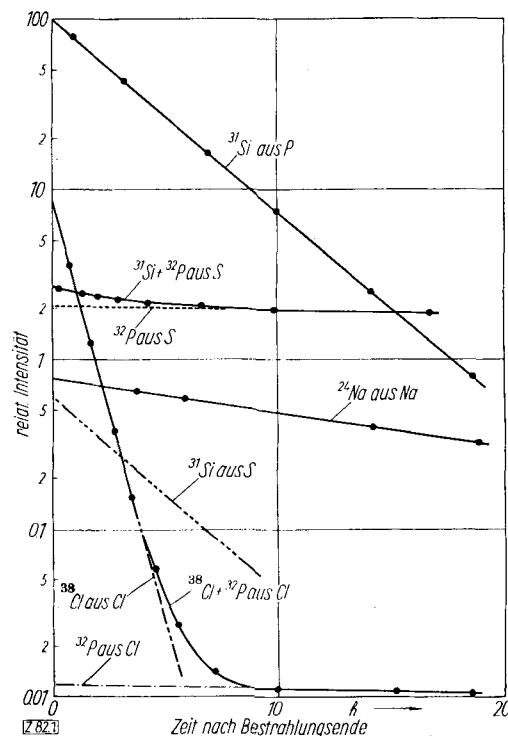


Bild 1
Vergleich einiger Abfallskurven bei gleichen Bestrahlungsbedingungen

Pufferlösung erforderlich ist, wird unter unseren Bedingungen die hierdurch entstehende Untergrundaktivität im Verhältnis zur nachzuweisenden ^{31}Si -Aktivität untragbar groß. Zudem ist eine gleichmäßige Befeuchtung des Streifens schwierig. Man muß daher Pufferlösungen benutzen, deren Bestandteile nach Neutronenbestrahlung keine störenden Aktivitäten aufweisen. Für unsere Versuche bei pH 8,3 erwies sich eine dem Veronal-Puffer nach Michaelis angeglichenen Mischung von 0,1 m-Veronal-Lithium mit 0,1 n- HNO_3 als brauchbar.

Bild 2 zeigt die Aktivitätsverteilungskurve und das Papierelektropherogramm von Casein (nach Hammarsten, Merck u. Co., Darmstadt). Man findet zwei anodische Zonen verschiedener

²) D. Jerchel u. H. Scheurer, Z. Naturforsch., im Druck.