

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.

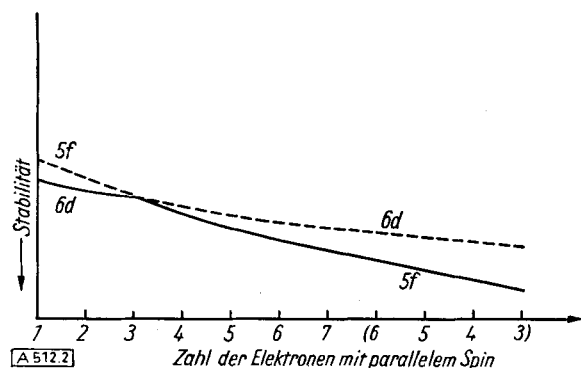


Bild 2  
Schematische Darstellung der Stabilität von 5f- und 6d-Energieniveaus<sup>1)</sup>

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  $\text{NpO}_2^{2+}$  und  $\text{PuO}_2^{2+}$  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 Sauerstoff-Atome 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 – einigen 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]

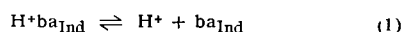
## Zuschriften

### 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 Protonen-freien Lösungsmitteln kann mit Hilfe von Protonen-haltigen Farbindikatoren erkannt werden. Säure-Basen-Indikatoren werden gewöhnlich<sup>1)</sup> als schwache Säuren definiert, deren korrespondierende Base deutlich verschiedenfarbig ist von der undissoziierten Säure:

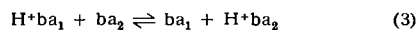


Die Indikatorsäure muß deutlich schwächer dissoziiert sein als die zu titrierende Säure  $\text{H}^+\text{ba}$ . Für die zugehörenden Dissoziationskonstanten  $K$  muß bei konstantem Lösungsmittel die Bedingung

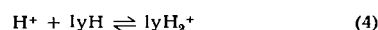
$$K_{\text{H}^+\text{ba}_{\text{Ind}}} \ll K_{\text{H}^+\text{ba}} \quad (2)$$

erfüllt sein.

Bei der Titration einer Säure  $\text{H}^+\text{ba}_1$  nach der Brønstedtschen Gleichung



werden durch die zutropfende Base  $\text{ba}_2$  zuerst infolge (2) ausschließlich alle Protonen, bzw. die nach



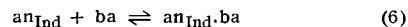
solvatisierten Protonen, der stärker dissoziierten Säure  $\text{H}^+\text{ba}_1$  zu  $\text{H}^+\text{ba}_2$  bzw.  $\text{H}^+\text{ba}_2 + \text{lyH}$  abgefangen. Erst dann werden durch einen bereits geringen Überschuß von  $\text{ba}_2$  die Protonen bzw. solvatisierten Protonen der Indikatorsäure  $\text{H}^+\text{ba}_{\text{Ind}}$  zu  $\text{H}^+\text{ba}_2$  bzw.  $\text{H}^+\text{ba}_2 + \text{lyH}$  weggefangen und freie  $\text{ba}_{\text{Ind}}$  gebildet, welche den sichtbaren Farbumschlag bewirken.

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

„Additionsverbindungen“<sup>3,4)</sup> nach Gesichtspunkten der Brønstedtschen Theorie behandelt werden. Formal ist in Gleichung (1) sowie im gesamten Formelapparat für  $\text{H}^+$  nur an (Antibase) zu setzen:



Hiernach 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 dissoziierte  $\text{an} \cdot \text{ba}$ -Verbindung (vgl. <sup>4)</sup>), deren korrespondierende Base  $\text{ba}$  oder, über Ostwald und Brønsted hinaus, auch Antibase  $\text{an}_{\text{Ind}}$  deutlich verschieden gefärbt ist von der zu titrierenden  $\text{an} \cdot \text{ba}$ -Verbindung sowie deren Komponenten  $\text{an}$  und  $\text{ba}$ . Im Sonderfall  $\text{an} = \text{H}^+$  geht diese Definition in die Ostwald-Brønstedtsche 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  $\text{an}_{\text{Ind}}$  als Farbindikator soll zunächst nur die korrespondierende  $\text{an} \cdot \text{ba}$ -Verbindung gebildet werden. Erst wenn  $\text{an}$  vollständig neutralisiert worden ist, wird der Indikatorumschlag durch



bewirkt, sofern  $\text{an}_{\text{Ind}}$  und  $\text{an}_{\text{Ind}} \cdot \text{ba}$  deutlich verschieden voneinander gefärbt und die im allgemeinen an Farbindikatoren gestellten Bedingungen erfüllt sind. So darf z. B.  $\text{an}_{\text{Ind}} \cdot \text{ba}$  keinen voluminösen Niederschlag darstellen. Ferner muß analog (2) die Antibasen-Basen-Konstante der  $\text{an}_{\text{Ind}} \cdot \text{ba}$ -Verbindung deutlich kleiner sein als die der  $\text{an} \cdot \text{ba}$ -Verbindung. In einem polaren Lösungsmittel bilden Antibasen zumeist definierte Solvate<sup>4)</sup>, z. B. mit der lösungsmittleigen Base  $\text{ly}^-$  (Lösungsmittel  $\text{ly} \cdot \text{an} = \text{an}^+ + \text{ly}^-$ ) zu  $\text{an} \cdot \text{ly}^-$ . Dadurch kann die Titrationsgleichung kompliziert werden.

Deutlich verschieden von  $\text{an} \cdot \text{ba}$  gefärbte Indikatorbasen  $\text{ba}_{\text{Ind}}$  sind bekannt. Bereits nach G. N. Lewis<sup>3)</sup> ist es wahrscheinlich, daß die bei Antibasen (spez. Lewis-Säuren)-Basen-Titrationen in Protonen-freien Lösungsmitteln teilweise auch verwendbaren

\*) Vorgetr. im Chemischen Kolloquium Regensburg am 3. Juni 1953. Zum 100. Geburtstag von W. Ostwald.

<sup>1)</sup> J. M. Kolthoff, *Analyt. Chemistry* 21, 101 [1949].

<sup>2)</sup> J. Bjerrum, *Acta Chem. Scand.* 1, 528 [1947]; vgl. auch diese Ztschr. 63, 527 [1951].

<sup>3)</sup> G. N. Lewis, *J. Franklin Instit.* 226, Nr. 3 [1938].

<sup>4)</sup> J. Bjerrum, *Tidsskr. Kjemie, Bergvesen, Metallurgi* 8, 129 [1948]. diese Ztschr. 63, 527 [1951].

gewöhnlichen Protonen-haltigen Farbstoffindikatoren (Buttergelb, Kristallviolett) mit Antibasen verschieden gefärbte an-ba<sub>Ind</sub>-Verbindungen bilden.

Es sollte im Rahmen dieser Arbeit der zweite, neuartige Fall einer deutlich verschieden von an-ba gefärbten, im Extremfall möglichst anorganischen Indikatorantibase an<sub>Ind</sub> experimentell gefunden werden. Die meisten in Betracht kommenden Antibasen sind farblos. Folgende leicht zugängliche Verbindungen wurden verwendet: Als stark gefärbte Indikatorantibasen an<sub>Ind</sub> = CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, VOCl<sub>3</sub> und J<sub>2</sub>, als Antibasen an = MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, AsCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub>, als Basen ba = Butylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, (Tetraäthyl-ammonium-Ion), Guanidin, Äthylendiamin, Anilin, Pyridin, Chinolin und als Lösungsmittel Dimethylformamid, 1-Chlor-dodekan, Chloroform, Tetraethylkohlenstoff, Benzol, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Tetralin, Thionylchlorid. Da von den in Frage kommenden Systemen kaum Messungen von Antibasen-Basen-Konstanten vorliegen (vgl. jedoch bereits<sup>4)</sup> und <sup>5)</sup>), mußte empirisch vorgegangen werden.

Es wurden alle 1701 theoretisch möglichen Kombinationen von Titrationen

Antibase/Base/Indikatorantibase/Lösungsmittel

qualitativ erfaßt. Etwa 1150 Kombinationen schieden von vorneherein 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<sub>Ind</sub>-ba unbrauchbar, weitere 140 wegen stark voluminöser oder stark gefärbter an-ba-Fällungsprodukte. In 100 anderen Fällen reagierte der Indikator (an<sub>Ind</sub>) zuerst mit der Base ba, weil offensichtlich die Indikatorantibase an<sub>Ind</sub> 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<sub>4</sub>/Diäthylamin/J<sub>2</sub>/1-Chlor-dodekan wurde eine Kombination mit relativ scharfem und reversiblen Farbumschlag von rot (rosa) (antibasische Reaktion<sup>4)</sup>) nach gelb (basische Reaktion) gefunden. Mit Hilfe des Farbindikators J<sub>2</sub> ist die quantitative Bestimmung einer SnCl<sub>4</sub>-Lösung in 1-Chlor-dodekan 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<sub>4</sub>) 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, berichtet<sup>1)</sup>. 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-

bindungen erwiesen sich als besonders geeignet. Hier sei das Phosphorprotein Casein, das wir im Zusammenhang mit Papierelektrophorese-Versuchen an Eiweißkörpern<sup>2)</sup> 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 <sup>31</sup>Si-Aktivität, welche aus <sup>31</sup>P durch die Kernreaktion <sup>31</sup>P(n,p)<sup>31</sup>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 <sup>31</sup>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 Halbwertszeiten der einzelnen Elemente sind gegenüber <sup>31</sup>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 stellten 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

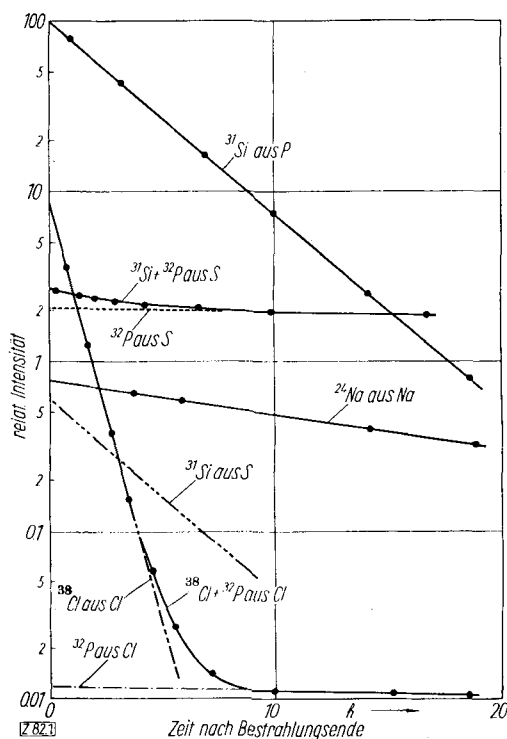


Bild 1

Vergleich einiger Abfallskurven bei gleichen Bestrahlungsbedingungen

Pufferlösung erforderlich ist, wird unter unseren Bedingungen die hierdurch entstehende Untergrundaktivität im Verhältnis zur nachzuweisenden <sup>31</sup>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 angelegene Mischung von 0,1 m-Veronal-Lithium mit 0,1 n-HNO<sub>3</sub> als brauchbar.

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

<sup>5)</sup> I. M. Kolthoff, D. Stocesca u. T. S. Lee, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1834 [1953].

<sup>1)</sup> K. Schmeiser u. D. Jerchel, diese Ztschr. 65, 366 [1953].

<sup>2)</sup> D. Jerchel u. H. Scheurer, Z. Naturforsch., im Druck.