

2) Quartäre Ammonium-Ionen, bei welchen am  $\beta$ -ständigen C-Atom kein locker gebundener Wasserstoff vorhanden ist, können nach einem nucleophilen Substitutions-Mechanismus alkylierend wirken, sofern die Abspaltung der zu übertragenden Alkylgruppe durch eine Tendenz zur Bildung eines resonanzstabilisierten Carbenium-Ions unterstützt wird.

3) Die tertiären *Mannich*-Basen des Indols und Pyrrols reagieren nach dem Eliminierungs-Additions-Mechanismus; ihre quartären Salze können prinzipiell sowohl nach dem Eliminierungs-Additions-Mechanismus als auch nach dem Substitutions-Mechanismus alkylierend wirken.

4) Für tertiäre *Mannich*-Basen, welche am  $\beta$ -ständigen C-Atom keinen labilen Wasserstoff besitzen und die außerdem nicht die Voraussetzungen für die Bildung eines resonanzstabilisierten Carbenium-Ions erfüllen, können nach keinem der beiden genannten Mechanismen reagieren: sie besitzen überhaupt keine C-alkylierende Fähigkeit. Bei diesen Aminen ist mit einem Austausch ihrer Dialkylaminomethyl-Gruppe gegen ein H-Atom des Kondensationspartners zu rechnen. Man kann sich diesen Austausch zunutze machen für Synthesen mit Kondensationspartnern, welche selbst nur solche *Mannich*-Basen bilden, die wohl C-alkylierend wirken, aber wegen Instabilität nicht darstellbar sind.

Eingeg. am 16. Juni 1953 [A 509]

## Über die Elektronenkonfiguration der schwersten Elemente

Nach einem Bericht von J. K. DAWSON\*), von Dipl.-Chem. RUDOLF HOPPE,  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster

Auf Grund magnetischer Messungen an verschiedenen Verbindungen der Elemente Th, U, Np und Pu werden die Elektronenhüllen der Elemente mit den Ordnungszahlen 89 bis 98 und ihre Einordnung in das Periodensystem diskutiert. Das Verhalten der niederen Glieder der Reihe entspricht im wesentlichen dem von Übergangselementen, das der höheren weist sie als Actiniden aus.

Eine eindeutige Einordnung der Transurane in das Periodensystem wäre möglich, wenn die Elektronen-Grundzustände der betreffenden Atome und Ionen bekannt wären. Die vorliegenden spektroskopischen Daten sind bisher jedoch so unzureichend, daß auch andere Argumente herangezogen werden müssen. Hier sind besonders magnetochemische Untersuchungen, die zu einem bedeutenden Teil von J. K. Dawson und Mitarbb. ausgeführt wurden, wichtig geworden. Dawson hat alle bis März 1952 vorliegenden Ergebnisse in den *Nucleonics*<sup>1)</sup> zusammengefaßt.

Die schon länger bekannten Elemente Ac, Th, Pa und U wurden früher als echte Übergangsmetalle betrachtet, d. h. es wurde angenommen, daß vom Actinium an 6d-Elektronen — analog wie bei Sc, Y und La — eingebaut werden. Allerdings wurde bereits mehrfach vermutet<sup>2)</sup>, daß bei der Ordnungszahl  $Z = 90^3)$  bis  $Z = 95^4)$  eine den Lanthaniden analoge Elementreihe (Einbau von 5f-Elektronen!) beginnt. Auf Grund neuer Untersuchungen im Rahmen des Manhattan-Projektes stellte Seaborg<sup>5)</sup> dann die bekannte „Actiniden-Hypothese“ auf. Die von ihm angenommenen Elektronenkonfigurationen zeigt Tab. 1.

Da in der Gegend der Ordnungszahlen  $Z = 95$  bis 96 viele der bekannten Eigenschaften für diese Hypothese sprachen, konnten Arbeitsgänge für die Isolierung der damals noch nicht untersuchten Elemente 97 und 98 ausgearbeitet werden, die sich bewährten. Seaborg nahm rücksließend an, daß bereits beim Thorium 5f-Elektronen vorhanden sein könnten.

\*) Der vorliegende Bericht ist eine für den deutschen Leserkreis überarbeitete Wiedergabe eines Berichtes von K. J. Dawson in den *Nucleonics*<sup>1)</sup>. Die *Nucleonics* waren so freundlich, ihr Einverständnis dazu zu erteilen, daß dieser Bericht hier erscheint. Die Verantwortung für die Übersetzung bzw. Bearbeitung liegt bei der Schriftleitung der „Angewandten Chemie“.

<sup>1)</sup> J. K. Dawson, *Nucleonics* 10, 39 [1952].

<sup>2)</sup> N. Bohr, *Nature* [London] 112, 30 [1923].

<sup>3)</sup> J. C. McLennan, A. B. McLay u. H. G. Smith, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 112, 76 [1926].

<sup>4)</sup> Y. Sugira u. H. C. Urey, Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd., 7, No. 13, 3 [1926].

<sup>5)</sup> G. T. Seaborg, *Nucleonics* 5, No. 5, 16 [1949].

| Element     | Ordnungs-<br>zahl | Actiniden       |  |
|-------------|-------------------|-----------------|--|
|             |                   |                 | Elektronenanordnung  |
| Ac          | 89                | 6d              | 7s <sup>2</sup>  |
| Th          | 90                | 6d <sup>2</sup> | 7s <sup>2</sup> oder 5f 6d 7s <sup>2</sup>                 |
| Pa          | 91                | 5f <sup>2</sup> | 6d 7s <sup>2</sup> oder 5f 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup> |
| U           | 92                | 5f <sup>3</sup> | 6d 7s <sup>2</sup>   |
| Np          | 93                | 5f <sup>5</sup> | 7s <sup>2</sup> oder 5f <sup>4</sup> 6d 7s <sup>2</sup>    |
| Pu          | 94                | 5f <sup>6</sup> | 7s <sup>2</sup> oder 5f <sup>5</sup> 6d 7s <sup>2</sup>    |
| Am          | 95                | 5f <sup>7</sup> | 7s <sup>2</sup>  |
| Cm          | 96                | 5f <sup>7</sup> | 6d 7s <sup>2</sup>   |
| Lanthaniden |                   |                 |  |
| La          | 57                | 5d              | 6s <sup>2</sup>  |
| Ce          | 58                | 4f <sup>2</sup> | 6s <sup>2</sup>  |
| Pr          | 59                | 4f <sup>3</sup> | 6s <sup>2</sup>  |
| Nd          | 60                | 4f <sup>4</sup> | 6s <sup>2</sup>  |
| Pr          | 61                | 4f <sup>5</sup> | 6s <sup>2</sup>  |
| Sm          | 62                | 4f <sup>6</sup> | 6s <sup>2</sup>  |
| Eu          | 63                | 4f <sup>7</sup> | 6s <sup>2</sup>  |
| Gd          | 64                | 4f <sup>7</sup> | 5d 6s <sup>2</sup>   |

Tabelle 1  
Konfiguration der AußenElektronen bei den Actiniden und Lanthaniden nach Seaborg

### Messung der magnetischen Suszeptibilität

Da das magnetische Verhalten von f- und d-Elektronen verschieden ist, sollten Messungen der magnetischen Suszeptibilität von Verbindungen dieser schwersten Elemente Auskunft über die Besetzung der Energieniveaus geben.

Bekanntlich besitzt jedes Atom oder Ion, bei dem sich die Bahn- und Spinnmomente aller vorhandenen Elektronen nicht kompensieren, ein permanentes magnetisches Moment. Gase, deren Moleküle ein magnetisches Moment besitzen, sowie eine kleinere Zahl fester und flüssiger Verbindungen befolgen das bekannte Curiesche Gesetz  $\chi T = C$ , wobei C mit dem magnetischen Moment durch die Gleichung  $\mu = 2,84 \cdot \sqrt{C} \cdot \mu_B$  ( $\mu_B$  = Bohrsches Magneton) verbunden ist. Bei den meisten festen Stoffen wird jedoch das Curie-Weissche Gesetz  $\chi(T + \Delta) = C$  befolgt, wobei C hier gleichfalls die sog. Curiesche Konstante ist.

Das magnetische Moment eines Ions setzt sich aus den Bahn- und Spinnmomenten der Elektronen zusammen, die sich nicht in abgeschlossenen Schalen befinden. Die unter der Annahme von 5f-Elektronen<sup>6)</sup> berechneten magnetischen Momente sind von den für 6d-Elektronen berechneten verschieden. Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit zwischen f- und d-Elektronen ergibt sich auf folgender Grundlage:

Wird das Bahnmoment durch die Felder der im Gitter benachbarten Ionen ganz oder teilweise unterdrückt oder tritt wegen der Heisenbergschen Austausch-Wechselwirkungen eine starke Kopplung zwischen den ungepaarten Elektronen benachbarter Ionen ein (wobei sich die Spins antiparallel oder parallel stellen können), so ist  $\Delta$  der Ausdruck für diese Störungen. „Verdünnung“ der betreffenden paramagnetischen Verbindung mit einer ihr isomorphen, diamagnetischen Substanz führt zu einer Verringerung der Störungen, die auf den zweiten Effekt zurückgehen. Die beobachteten magnetischen Suszeptibilitäten nähern sich dann den für freie Gasionen zu erwartenden. Nach den bisher gemachten Erfahrungen sind derartige Störungen in der Regel stark, wenn Ionen mit d-Elektronen vorliegen, sie sind dagegen bei Ionen mit f-Elektronen viel schwächer.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Wenn die Ionen der schwersten Elemente in festen Verbindungen magnetische Momente besitzen, die den für isolierte Ionen mit 5f-Elektronen berechneten nahekommen, so handelt es sich um Analoga zu den Lanthaniden. Falls die Messungen dagegen Effekte aufweisen, die reinen Spinnmomenten entsprechen (bei denen also das Bahnmoment unterdrückt ist), oder bei denen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Ionen auftreten, die auch die Spinnmomente betreffen, so liegen d-Elektronen und damit Analoga zu den Übergangselementen vor.

Die Interpretation der Meßergebnisse wird allerdings durch drei Umstände erschwert. Erstens ist theoretisch zu erwarten, daß die Abschirmung der 5f-Elektronen durch die 6s<sup>2</sup>-6p<sup>6</sup>-Elektronen wesentlich geringer ist als die entsprechende bei den Lanthaniden. Dann sind aber (wenn auch geringere) Wechselwirkungen auch zwischen Ionen mit 5f-Elektronen zu erwarten. Zweitens muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß dem Grundzustand angeregte Zustände energetisch so dicht benachbart sind, daß selbst bei Zimmertemperatur mehrere Zustände partiell besetzt sind. Eine eindeutige Zuordnung der gemessenen magnetischen Suszeptibilität zur Elektronenkonfiguration ist dann nicht mehr möglich. Drittens kann statt der bei leichteren Elementen auftretenden Russell-Saunders-Kopplung<sup>6)</sup> die j-j-Kopplung vorliegen.

### Meßergebnisse

Die ersten orientierenden magnetischen Untersuchungen an wäßrigen Lösungen besitzen hier keine große Bedeutung, da die Temperatur nicht variiert wurde. Sie sollen daher nur kurz angeführt werden.

Calvin und Mitarbeiter haben 1948<sup>7)</sup> die ersten Untersuchungen an Plutoniumsalz-Lösungen ausgeführt. Bild 1 zeigt, daß die qualitative Ähnlichkeit zwischen Meßkurve und der für 5f-Elektronen berechneten Kurve auf die Elektronenkonfiguration 5f<sup>n</sup>-6s<sup>2</sup>-6p<sup>6</sup>, d. h. auf die Anwesenheit von f-Elektronen schließen läßt. Die Werte für Np(VI)-, Np(V)-, Pu(VI)- und U(VI)-Salzlösungen liegen jedoch zwischen beiden berechneten Kurven.

<sup>6)</sup> Bei der Berechnung kann man entweder das Vorliegen der Russell-Saunders-Kopplung oder der j-j-Kopplung annehmen. Im ersten Fall bilden die Spinnmomente der einzelnen Elektronen ein Gesamtspindrehmoment, die einzelnen Bahnmomente ein Gesamtbahndrehmoment, und aus dem Gesamtspin- und dem Gesamtbahndrehmoment bildet sich (vektoriell) das Gesamtmoment. Im zweiten Falle resultiert aus dem Spin- und dem Bahndrehmoment jedes einzelnen Elektrons ein Moment, und das Gesamtmoment ist aus diesen vektoriell zu berechnen.

<sup>7)</sup> M. Calvin, M. Kasha u. G. E. Sheline, National Nuclear Energy Series 14B, 632.

Inzwischen sind zahlreiche Messungen an festen Substanzen ausgeführt worden, bei denen eine starke Variation der Meßtemperatur möglich ist. Außerdem konnte durch Verdünnung mit isomorphen, diamagnetischen Verbindungen die Wechselwirkung zwischen benachbarten Ionen

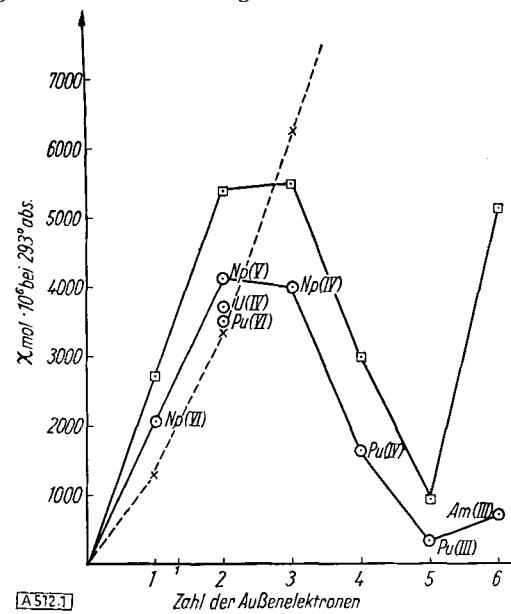


Bild 1

Magnetische Suszeptibilitäten der Ionen der schwersten Elemente in Lösung bei Zimmertemperatur<sup>15)</sup>. ○ gemessene Werte, □ theoretische Werte für f-Elektronen (Russell-Saunders-Kopplung), × theoretische Werte für d-Elektronen (nur Spin)

eliminiert werden. Zunächst sollen die Meßergebnisse kurz besprochen werden, wobei nicht nach Elementen, sondern nach der Zahl der Außenelektronen, die bei der Annahme reiner Ionenzusammensetzung am Metallion vorliegen, geordnet ist.

### I. Ionen mit einem Außenelektron

a) Th<sup>3+</sup>: Nach Calvin<sup>8)</sup> ist Th<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, nach Dawson<sup>9)</sup> ebenfalls Th<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> diamagnetisch. (Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ist dagegen paramagnetisch<sup>10)</sup>). Offenbar bedingen starke Austauschkräfte Antiparallelstellung der Spins. Auch ThJ<sub>3</sub><sup>9)</sup> verhält sich magnetisch nicht wie CeF<sub>3</sub><sup>11)</sup> mit einem f-Elektron, sondern eher wie VCl<sub>4</sub><sup>12)</sup>, MoCl<sub>5</sub><sup>13, 14)</sup> und WCl<sub>5</sub><sup>15)</sup>, die je ein d-Elektron am Metallion besitzen.

b) Np<sup>6+</sup>: Natrium-neptunyl-acetat<sup>14)</sup> zeigt (unterhalb 185° abs.) magnetische Suszeptibilitäten, die etwa dem reinen Spindrehmoment entsprechen; diese vollständige Unterdrückung des Bahndrehmomentes spricht für 6d<sup>1</sup>. In Lösung wurden für das Ion (NpO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> allerdings Werte gefunden<sup>15)</sup>, die eher dem theoretischen Wert für 5f<sup>1</sup> (mit teilweiser Unterdrückung des Bahndrehmomentes durch die Dipole des Lösungsmittels) entsprechen.

### II. Ionen mit zwei Außenelektronen

a) Th<sup>2+</sup>: Vorläufige Untersuchungen am ThJ<sub>2</sub> ergaben eine sehr kleine magnetische Suszeptibilität; ähnlich wie bei ThS und ThSe scheinen starke Austauschkräfte vorzuliegen<sup>9)</sup>.

<sup>8)</sup> E. D. Eastman, L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles u. N. L. Lofgren, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4019 [1950].

<sup>9)</sup> J. K. Dawson, unveröffentlicht. Die Thorium-Verbindungen wurden von R. W. M. D'Eye hergestellt.

<sup>10)</sup> E. D. Eastman, L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles u. N. L. Lofgren, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2248 [1950].

<sup>11)</sup> W. J. de Haas u. C. J. Gorler, Proc. Kon. Acad. Wetensch. Amsterdam 33, 949 [1930].

<sup>12)</sup> W. Klemm u. E. Hoscsek, Z. anorg. allg. Chem. 226, 359 [1936].

<sup>13)</sup> W. Klemm u. H. Steinberg, Z. anorg. allg. Chem. 227, 193 [1936].

<sup>14)</sup> C. A. Hutchinson Jr., Office of Naval Research, Techn. Rep. Nr. 1, Contract N 6 ori-20, Spring 1951.

<sup>15)</sup> J. J. Howland u. M. Calvin, U. S. Atomic Energy Commission Document, 2440 [1948].

<sup>16)</sup> W. Sucksmith, Philos. Mag. J. Sci. 14, 1115 [1935].

b)  $U^{4+}$ : Nach früheren Messungen von *Sucksmith*<sup>16)</sup> haben  $UO_2$  und  $UCl_4$  magnetische Suszeptibilitäten, die dem Spinnmoment zweier Elektronen entsprechen<sup>17)</sup>. *Lawrence*<sup>18)</sup> fand an wäßrigen Lösungen des  $U(ClO_4)_4$ ,  $UCl_4$  und  $(U-SO_4)_2$  entsprechende Werte. Urandioxyd,  $UO_2$ , wurde in neuerer Zeit mehrfach untersucht<sup>19), 20), 21)</sup>. Das gefundene magnetische Moment liegt zwischen dem für  $5f^2$  (mit *Russell-Saunders-Kopplung*) und für  $6d^2$  (vollständige Unterdrückung der Bahnmomente) berechneten. In Mischkristallen mit  $ThO_2$  steigt die magnetische Suszeptibilität des  $U^{4+}$ -Ions an, für unendliche Verdünnung extrapoliert sich ein dem reinen Spinnmoment entsprechender Wert ( $6d^2$ ). Die spez. Wärme des  $UO_2$  zeigt nach neuesten Messungen<sup>22)</sup> bei  $28,6^\circ$  abs. eine Anomalie, wie sie vom  $MnO$  und  $MnF_2$  (mit d-Elektronen) bekannt ist. Komplexsalze des  $U^{4+}$ -Ions hat *Sacconi*<sup>23)</sup> untersucht. Auch er findet magnetische Suszeptibilitäten, die dem reinen Spinwert entsprechen. Seine theoretischen, auf Arbeiten von *Pauling*<sup>24)</sup> und *Kimball*<sup>25)</sup> bezogenen Argumente gegen die Anwesenheit von 6d-Elektronen sind nicht zwingend<sup>26)</sup>. Im Urantetrafluorid  $UF_4$  liegt Ionenbindung<sup>27)</sup> vor, hier ist die magnetische Suszeptibilität beträchtlich höher als beim  $UO_2$ , ändert sich beim „Verdünnen“ mit isomorphem  $ThF_4$  praktisch nicht und entspricht dem reinen Spinwert<sup>21), 28), 29)</sup>.

c)  $Np^{5+}$ : Messungen an  $Np(V)$ -Perchlorat-Lösungen sprechen für die Anwesenheit von 6d-Elektronen<sup>32)</sup> (vgl. auch Anm. 15)).

d)  $Pu^{6+}$ : Im Natrium-plutonyl-acetat ergibt sich für das  $(PuO_2)^{2+}$ -Ion eine dem reinen Spinwert entsprechende Suszeptibilität<sup>33)</sup>. Zwischen  $90^\circ$  und  $330^\circ$  abs. wird das *Curiesche Gesetz* befolgt. (Über  $Pu(VI)$ -Salzlösungen vgl. Anm. 7).

Weitere Untersuchungen liegen vor am  $UBr_4^{20)}$ ,  $K_2UF_6^{28), 30)}$ ,  $KUF_5^{28})$ ,  $CaUF_6^{28})$ ,  $Na_3UF_7^{28})$ ,  $US_2^8)$ , am wasserfreien  $U(SO_4)_2^{16})$  und seinen Hydraten<sup>14), 16), 31)</sup> sowie am  $U(C_2O_4)_2 \cdot 5H_2O^{31})$ ,  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O^{14})$  und am  $U(IV)$ -acetylacetonat<sup>31)</sup>.

### III. Ionen mit drei Außenelektronen

a)  $U^{3+}$ : Nach *Dawson*<sup>29)</sup> unterscheiden sich die  $U(III)$ -stark von den  $U(IV)$ -Verbindungen. Ihre magnetischen Suszeptibilitäten liegen weit von den für  $5f^3$  - (mit *Russell-Saunders-Kopplung*) und für  $6d^3$ -Konfiguration (reiner Spinwert) berechneten entfernt, die ihrerseits dicht beieinander liegen. Wie wenig auf Grund der bisher vorliegenden Messungen zwischen beiden Möglichkeiten unterschieden werden kann, zeigt z. B.  $UJ_3$ . Dessen magnetische Suszeptibilität ist bei Zimmertemperatur genau gleich der des  $Nd_2O_3^{16})$  (mit  $5f^3$ ) und der des  $CrF_3^{34})$  (mit  $3d^3$ ).

<sup>17)</sup> H. Haraldsen u. R. Bakken, Naturwiss. 28, 127 [1940]. R. Stoermer, Z. anorg. allg. Chem. 247, 249 [1941]. H. Bommer, Z. anorg. allg. Chem. 247, 249 [1941].

<sup>18)</sup> R. W. Lawrence, J. Amer. Chem. Soc. 56, 776 [1934].

<sup>19)</sup> J. K. Dawson u. M. W. Lister, J. Chem. Soc. [London] 1950, 2181.

<sup>20)</sup> W. Trzebiatowski u. P. W. Selwood, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4504 [1950].

<sup>21)</sup> J. K. Dawson, J. Chem. Soc. [London] 1951, 2889; 1952, 1185.

<sup>22)</sup> A. E. Long, W. M. Jones u. J. Gordon, J. Chem. Physics 20, 695 [1952].

<sup>23)</sup> L. Sacconi, Atti accad. naz. lincei. Rend. classe sci. fis. mat. e nat., 6. Sem. 1 (5), 639 [1949].

<sup>24)</sup> L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc. 53, 1367 [1931].

<sup>25)</sup> G. E. Kimball, J. Chem. Physics 8, 188 [1940].

<sup>26)</sup> Vgl. hierzu J. K. Dawson, Nucleonics 10, 39 [1952], Anm. 30).

<sup>27)</sup> W. H. Zachariasen, Nat. Nuclear Energy Series, 14 A, Kap. 18.

<sup>28)</sup> N. Elliott, Physic. Rev. 76, 431 [1949].

<sup>29)</sup> J. K. Dawson, J. Chem. Soc. [London] 1951, 429.

<sup>30)</sup> J. K. Dawson u. A. E. Truswell, unveröffentlicht.

<sup>31)</sup> C. A. Hutchinson jr. u. N. Elliott, J. Chem. Physics 16, 920 [1948].

<sup>32)</sup> C. A. Hutchinson jr. u. N. Elliott, U. S. Atomic Energy Commission Document 1896 [1948].

<sup>33)</sup> J. K. Dawson, U. K. Atomic Energy Res. Establishment C/R. 876 [1952].

<sup>34)</sup> W. Klemm u. E. Kroese, Z. anorg. allg. Chem. 253, 226 [1947].

Die magnetischen Suszeptibilitäten des  $UBr_3$  und  $UCl_3$  zeigen zwischen  $90^\circ$  und  $400^\circ$  abs. einen ähnlichen Verlauf wie die des  $Nd_2O_3$ , aber die Weißschen Konstanten  $\Delta$  sind hier positiv, und die  $\chi$ -T-Kurve entspricht auch dem Verhalten einer Reihe antiferromagnetischer Verbindungen. (Über Messungen an wäßrigen Lösungen vgl. Anm. 18).

b)  $Np^{4+}$ : Die spez. Wärme des  $NpO_2$  zeigt bei  $25^\circ$  abs. ein Maximum<sup>35)</sup>. Im Hinblick auf das analoge Verhalten von  $Mn(II)$ -Verbindungen (vgl. oben) könnte dieser Effekt als Folge eines unterhalb  $25^\circ$  auftretenden Antiferromagnetismus gedeutet und als Argument für die Anwesenheit von 6d-Elektronen gewertet werden.

### IV. Ionen mit vier Außenelektronen

a)  $Pu^{4+}$ : Die Messungen von *Howland* und *Calvin*<sup>15)</sup> an wäßrigen  $Pu(IV)$ -Salzlösungen wurden von ihnen als Hinweis auf die Konfiguration von  $5f^4$  gedeutet. *Elliott* und *Lewis*<sup>39)</sup> haben die magnetischen Suszeptibilitäten von  $PuF_4$ ,  $Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Rb_4Pu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$  und  $Pu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  zwischen  $76^\circ$  und  $300^\circ$  abs. gemessen. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten war im einzelnen sehr verschieden; die Suszeptibilitäten selbst waren beträchtlich kleiner als die nach *Hund* für  $5f^4$ -Konfiguration (mit *Russell-Saunders-Kopplung*) berechneten. *Dawson*<sup>36)</sup> hat das Verhalten von  $PuF_4$  und  $PuO_2$  in Mischkristallreihen mit  $ThF_4$  und  $ThO_2$  untersucht. Die Suszeptibilität des  $PuF_4$  wächst mit steigender Verdünnung. Man findet bei Zimmertemperatur:

$$\chi_g\text{-Ion } (Pu^{4+}) \text{ gemessen, auf unendl. Verdünnung extrapol.:} \dots + 3020 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_g\text{-Ion } (Pu^{4+}) \text{ berechnet für } 5f^4 \text{ (Russell-Saunders-Kopplung):} \dots + 3010 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_g\text{-Ion } (Pu^{4+}) \text{ berechnet für } 5d^4 \text{ (nur Spin):} \dots + 10500 \cdot 10^{-6}$$

Der Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität des  $KPuF_3^{37})$  ist sehr ähnlich. Die Verhältnisse beim  $Cs_2(PuCl_6)^{37})$  sind dagegen, wohl wegen der komplexen Natur<sup>38)</sup> des  $(PuCl_6)^{2-}$ -Ions, viel komplizierter. Die magnetische Suszeptibilität des  $PuO_2$  ist viel kleiner als die für  $5f^4$  berechnete. Beim Verdünnen mit  $ThO_2$  ändert sie sich bemerkenswerterweise zunächst kaum. Erst bei 10 Mol-%  $PuO_2$  steigt sie stark an. Der für 0 Mol-% extrapolierte Wert entspricht allerdings wie beim  $PuF_4$  dem für  $5f^4$  (*Russell-Saunders-Kopplung*) berechneten. Die Konstanz und Kleinheit der magnetischen Suszeptibilität oberhalb 10 Mol-% weist andererseits auf kooperative Effekte hin, die sonst nur bei Gegenwart von d-Elektronen auftreten.

### V. Ionen mit fünf Außenelektronen

a)  $Pu^{3+}$ : Die Messungen von *Howland* und *Calvin*<sup>15)</sup> an  $Pu(III)$ -Salzen in wäßriger Lösung und die von *Elliott* und *Lewis*<sup>39)</sup> an festem  $PuF_3$  und  $Pu_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$  (zwischen  $90^\circ$  und  $300^\circ$  abs.) waren schwierig zu deuten. Die bei Zimmertemperatur gemessenen Werte liegen beträchtlich unterhalb der für  $5f^5$ -Konfiguration zu erwartenden. *Dawson*, *Mandleberg* und *Davies*<sup>40)</sup> haben die Messungen an  $PuF_3$  und  $PuCl_3$  bis  $600^\circ$  abs. ausgedehnt. Sie fanden ein Minimum der  $\chi$ -T-Kurve, wie es von Samarium-Verbindungen bekannt ist.

Es darf erwähnt werden, daß die *Hundschen Berechnungen* der magnetischen Momente der Seltenen Erden

<sup>35)</sup> E. F. Westrum jr., J. B. Hatcher u. D. W. Ostborne, Amer. Chem. Soc. Meeting, Chicago, September 1950.

<sup>36)</sup> J. K. Dawson, J. Chem. Soc. [London] 1952, 1882.

<sup>37)</sup> J. K. Dawson, unveröffentlicht.

<sup>38)</sup> W. H. Zachariasen, Acta crystallogr. [London] 1, 268 [1948].

<sup>39)</sup> N. Elliott u. W. B. Lewis, Heft 90, Symposium: Chemie d. Actiniden, Amer. Chem. Soc. Meeting, Chicago, Sept. 1950.

<sup>40)</sup> J. K. Dawson, S. J. Mandleberg u. D. Davies, J. Chem. Soc. [London] 1951, 2047.

beim  $\text{Sm}^{3+}$ - und  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion nicht mit der Erfahrung übereinstimmen. Nach van Vleck<sup>41)</sup> ist hier der Energieabstand vom Grundzustand zum nächsten angeregten so klein gegen die Temperaturenergie ( $k \cdot T$ ), daß bei Zimmertemperatur mehrere Zustände partiell besetzt sind. Die Besetzungsstärken und damit die magnetischen Momente bzw. Suszeptibilitäten sind dann temperaturabhängig, jedoch in anderer Weise als dem Curie-Weisschen Gesetz entspricht. Berücksichtigt man dies, so kann man unter Benutzung einer plausiblen effektiven Kernladung die gemessenen Werte theoretisch berechnen und quantitativ wiedergeben.

Die  $\chi$ -T-Kurve der Pu(III)-Salze ist der der Sm(III)-Salze sehr ähnlich. Nimmt man die effektive Kernladung zu  $Z_{\text{eff.}} = 58$  an, so können die experimentellen Kurven ganz gut wiedergegeben werden.

## VI. Ionen mit sechs und sieben Außenelektronen

Crane, Wallmann und Cunningham<sup>42)</sup> haben an 1 mg  $\text{AmF}_3$  Messungen ausgeführt. Die gefundene magnetische Suszeptibilität ist zwar kleiner als die für  $5f^6$  (Russell-Saunders-Kopplung) berechnete, doch halten die Autoren das Ergebnis für vereinbar mit dieser Konfiguration.

Crane<sup>43)</sup> hat verdünnte feste Lösungen des  $\text{CmF}_3$  in  $\text{LaF}_3$  untersucht. Besitzt das Ion  $\text{Cm}^{3+}$  die Elektronenkonfiguration  $5f^7$ , so entspricht es dem  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion der Lanthaniden; wegen der halbabgeschlossenen Schale liegt ein S-Zustand vor. Unsicherheiten infolge teilweiser Unterdrückung von Bahnmomenten sind nicht zu erwarten und die Ähnlichkeit beider Ionen sollte sehr groß sein. Die Messungen bestätigen die Erwartung, denn man findet als magnetische Suszeptibilität des  $\text{Cm}^{3+}$ -Ions  $+ 26550 \cdot 10^{-6}$  ( $\text{Gd}^{3+}$ :  $+ 24600 \cdot 10^{-6}$ ). Mit Sicherheit liegt daher die  $5f^7$ -Konfiguration vor.

## Diskussion

Bei Ionen mit einem Valenzelektron ( $\text{Th}^{3+}$ ,  $\text{Np}^{6+}$ ) sind die Verhältnisse noch ungeklärt. Das Verhalten der Th-Verbindungen und des  $\text{Na}(\text{NpO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3$  (unterhalb  $185^\circ$  abs.) spricht für die  $6d^1$ -Elektronenkonfiguration, die Messungen am letzteren oberhalb  $185^\circ$  abs. und an  $(\text{NpO}_2)^{2+}$ -Salzen in Lösung für  $5f^1$ . Hier sind neue Untersuchungen, z. B. an U(V)-Verbindungen, notwendig, zumal nach De Bruin, Klinkenberg und Schuurmann<sup>44)</sup> spektroskopische Daten für die  $5f^1$ -Konfiguration des  $\text{Th}^{3+}$ -Ions sprechen.

Klarer ist das Bild bei Ionen mit zwei Valenzelektronen. Beim  $\text{Th}^{2+}$ -Ion sprechen die Messungen am  $\text{ThJ}_2$  und spektroskopische Daten<sup>44)</sup>, beim  $\text{U}^{4+}$ -Ion die Messungen am System  $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ , an U(IV)-Komplexen der Koordinationszahl 8, am  $\text{UF}_4$  und am System  $\text{UF}_4\text{-ThF}_4$  für die Elektronenkonfiguration  $6d^2$ . Die Anomalie der spez. Wärme des  $\text{UO}_2$  bei  $28,6^\circ$  abs. ist im gleichen Sinne zu werten, wenngleich das magnetische Verhalten des reinen  $\text{UO}_2$  noch ungeklärt ist. Vielleicht spielen hier kovalente Bindungen<sup>27)</sup> eine Rolle. Die Messungen am Natrium-plutonyl-acetat, die hier (im Gegensatz zu analogen Lanthanid-Verbindungen) nicht auftretende Fluoreszenz und die magnetischen Suszeptibilitäten der  $\text{Np(V)}$ -Perchlorat-Lösungen führen zum gleichen Ergebnis.

Bei Ionen mit drei Valenzelektronen liegen anscheinend komplizierte Verhältnisse vor. Das magnetische

Verhalten von  $\text{UCl}_3$ ,  $\text{UBr}_3$  und  $\text{UJ}_3$  unterscheidet sich wesentlich von dem der Urantetrahalogenide. Die gemessenen magnetischen Suszeptibilitäten liegen von beiden theoretischen Grenzwerten weit entfernt. Die Anomalie der spez. Wärme des  $\text{NpO}_2$  deutet allerdings auf die Konfiguration  $6d^3$ . Es ist zu vermuten, daß bei diesen Ionen das  $6d$ - und das  $5f$ -Niveau energetisch sehr dicht beieinander liegt. In diesem Falle würden aber auch die (noch nicht ausgeführten) Messungen an verdünnten festen Lösungen der  $\text{UX}_3$ -Salze kaum weiterführen, da mit einer gemischten Besetzung verschiedener Energieniveaus zu rechnen ist.

Bei Ionen mit vier Außenelektronen kann man auf Grund der Messungen am  $\text{PuF}_4\text{-ThF}_4$ -System und am  $\text{KPUF}_5$  mit einiger Sicherheit auf die Elektronenkonfiguration  $5f^4$  schließen. Wie bei den U(IV)-Verbindungen ist das magnetische Verhalten des reinen  $\text{PuO}_2$  kompliziert, die Messungen am System  $\text{PuO}_2\text{-ThO}_2$  sprechen aber bei starker Verdünnung des  $\text{PuO}_2$  für die gleiche Konfiguration.

Das Verhalten des  $\text{Pu}^{3+}$ -Ions mit fünf Außenelektronen ist zwar in Einzelheiten noch nicht geklärt, aus der qualitativen Analogie zu den Sm(III)-Salzen und halbempirischen Berechnungen kann aber mit einiger Sicherheit geschlossen werden, daß hier die  $5f^5$ -Konfiguration vorliegt.

Die Messungen am  $\text{AmF}_3$  mit sechs Außenelektronen pro Metallion deuten zwar auf die  $5f^6$ -Konfiguration hin, doch sind hier weitere Messungen zur Bestätigung abzuwarten.

Für das  $\text{Cm}^{3+}$ -Ion mit sieben Außenelektronen schließlich kann aus den Messungen am System  $\text{CmF}_3\text{-LaF}_3$  und aus der Analogie zum  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion mit Sicherheit auf die Halbbesetzung  $5f^7$  geschlossen werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden: Wenn ein oder zwei Außenelektronen pro Metallion vorhanden sind ( $\text{Th}^{2+}$ ,  $\text{Th}^{3+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Np}^{5+}$ ,  $(\text{PuO}_2)^{2+}$ ), liegen in den bisher untersuchten Verbindungen vermutlich  $6d$ -Elektronen ( $6d^1$ ,  $6d^2$ ) vor. Ungeklärt sind die Verhältnisse bei Ionen mit drei Außenelektronen ( $\text{U}^{3+}$ ,  $\text{Np}^{4+}$ ). Möglicherweise liegt hier eine gemischte Besetzung von  $5f$ - und  $6d$ -Niveau vor. Sind dagegen mehr als drei Außenelektronen pro Metallion vorhanden, so ist — in einigen Fällen mit Sicherheit, in anderen wahrscheinlich — nur das  $5f$ -Niveau besetzt, es handelt sich also um echte Actinid-Verbindungen, vgl. Tab. 2. Bild 2 zeigt eine schematische Darstellung der Stabilität der  $5f$ - und  $6d$ -Energieniveaus.

Obwohl sich auf Grund der oben referierten magnetischen Messungen ein verhältnismäßig klares Bild der Elektronenkonfigurationen der schwersten Elementen in ihren

| Element | Ordnungs-<br>zahl | Elektronenanordnung |         |    |    |    |    |
|---------|-------------------|---------------------|---------|----|----|----|----|
|         |                   | 5f                  | 5f, 6d* | 6s | 6p | 6d | 7s |
| Fr      | 87                |                     |         | 2  | 6  |    | 1  |
| Ra      | 88                |                     |         | 2  | 6  |    | 2  |
| Ac      | 89                |                     |         | 2  | 6  | 1  | 2  |
| Th      | 90                |                     |         | 2  | 6  | 2  | 2  |
| Pa      | 91                |                     |         | 2  | 6  | 3  | 2  |
| U       | 92                |                     |         | 2  | 6  | 4  | 2  |
| Np      | 93                |                     | 5       | 2  | 6  |    | 2  |
| Pu      | 94                | 5                   |         | 2  | 6  | 1  | 2  |
| Am      | 95                | 6                   |         | 2  | 6  | 1  | 2  |
| Cm      | 96                | 7                   |         | 2  | 6  | 1  | 2  |
| Bk      | 97                | 8                   |         | 2  | 6  | 1  | 2  |
| Cf      | 98                | 9                   |         | 2  | 6  | 1  | 2  |

Tabelle 2

Konfiguration der äußeren Elektronen bei den schwersten Elementen nach Dawson

\* ) 5f, 6d bedeutet, daß die hier eingetragenen Elektronen nicht mit einiger Sicherheit einem der beiden Energieniveaus zugeordnet werden können.

<sup>41)</sup> J. H. Van Vleck: The theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford University Press, 1932, Chapter IX.

<sup>42)</sup> W. W. Crane, J. C. Wallmann u. B. B. Cunningham, U. S. Atomic Energy Commission Document, UCRL-846, August 1950.

<sup>43)</sup> W. W. T. Crane, U. S. Atomic Energy Commission Document, URCL-1220, April 1951.

<sup>44)</sup> T. L. de Bruin, P. F. A. Klinkenberg u. P. Schuurmanns, Z. Physik. 122, 23 [1944]; 118, 58 [1941].

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.

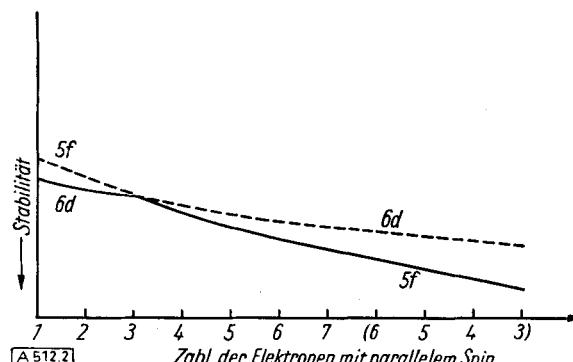


Bild 2  
Schematische Darstellung der Stabilität von 5f- und 6d-Energieniveaus<sup>1)</sup>

Sollten die (bisher unbekannten) höheren Glieder dieser Reihe darstellbar sein, so wäre bei  $Z = 103$  die Auffüllung des 5f-Niveau 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  $\text{NpO}_3^{+}$  und  $\text{PuO}_3^{2+}$  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 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]

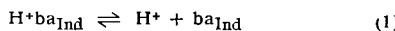
## Zuschriften

### 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 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 undissozierten Säure:

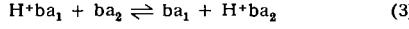


Die Indikatorsäure muß deutlich schwächer dissoziert sein als die zu titrierende Säure  $\text{H}^+\text{ba}$ . Für die zugehörigen Dissoziationskonstanten  $K$  muß bei konstantem Lösungsmittel die Bedingung

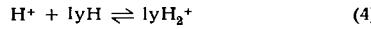
$$K_{\text{H}^+\text{ba}_{\text{Ind}}} \ll K_{\text{H}^+\text{ba}} \quad (2)$$

erfüllt sein.

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



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



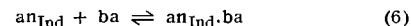
solvatisierten Protonen, der stärker dissozierten Säure  $\text{H}^+\text{ba}_1$  zu  $\text{H}^+\text{ba}_2$  bzw.  $\text{H}^+\text{ba}_2 + \text{lyH}$  abgefangen. Erst dann werden durch einen bereits geringen Überschuß von  $\text{ba}_2$  die Protonen bzw. solvatisierten Protonen der Indikatorsäure  $\text{H}^+\text{ba}_{\text{Ind}}$  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 Brønsted'schen Theorie behandelt werden. Formal ist in Gleichung (1) sowie im gesamten Formelapparat für  $\text{H}^+$  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 Brønsted hinaus, auch Antibase an<sub>Ind</sub> 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-Brønsted'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<sub>Ind</sub> 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  $\text{an}_{\text{Ind}}$  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 an·ba-Verbindung. In einem polaren Lösungsmittel bilden Antibasen zumeist definierte Solvate<sup>4)</sup>, z. B. mit der lösungsmittel-eigenen Base ly<sup>-</sup> (Lösungsmittel ly·an =  $\text{an}^+ + \text{ly}^-$ ) zu  $\text{an}\cdot\text{ly}^-$ . Dadurch kann die Titrationsgleichung kompliziert werden.

Deutlich verschieden von an·ba gefärbte Indikatorbasen ba<sub>Ind</sub> sind bekannt. Bereits nach G. N. Lewis<sup>5)</sup> ist es wahrscheinlich, daß die bei Antibasen (spez. Lewis-Säuren)-Basen-Titrationen in Protonen-freien Lösungsmitteln teilweise auch verwendbaren

<sup>1)</sup> G. N. Lewis, J. Franklin Inst. 226, Nr. 3 [1938].

<sup>2)</sup> J. Bjerrum, Tidsskr. Kjemie, Bergvesen, Metallurgi 8, 129 [1948]. Diese Ztschr. 63, 527 [1951].