

Schnelle und einfache Anreicherung von Spurenelementen in Reinstzink durch partielles Lösen der Matrix in Gegenwart von Quecksilber

Von Ewald Jackwerth (Votr.) und Eva Döring^[*]

Schon beim Lösen von Zink in Salzsäure beobachtet man eine gewisse Spurenanreicherung metallischer Verunreinigungen an der Oberfläche des Löserückstandes. Die Effektivität und Reproduzierbarkeit der in dieser Form allerdings noch wenig brauchbaren Anreicherungs-methode werden entscheidend verbessert, wenn man das Zink vor dem Auflösen mit einer dünnen Quecksilberschicht überzieht: Man erreicht dadurch, daß die als Verunreinigung enthaltenen Spurenelemente Bi, Cu, Cd, Pb, Co, Ni, Sn, Tl, In, Ag, Au und Pd praktisch quantitativ im Rückstand verbleiben. Zum Verquicken des Zinks genügt ein Quecksilberzusatz von 1–2% des Zinks, wobei die Lösegeschwindigkeit durch den Zusatz kaum beeinträchtigt wird.

Zur Analyse des Spurenkonzentrats werden die noch etwa 50–100 mg Zn enthaltenden Quecksilberkugeln in Salpetersäure gelöst. Die angereicherten Elemente werden nach Abtrennung des Quecksilbers mit photometrischen und polarographischen Verfahren bestimmt. Die Richtigkeit der Analysen wurde an spektrochemisch analysiertem Material kontrolliert.

[*] Priv.-Doz. Dr. E. Jackwerth und E. Döring
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
46 Dortmund, Bunsen-Kirchhoff-Straße 11

Der lose Zusammenhang zwischen Elektronenkonfiguration und chemischem Verhalten der Transurane

Von Christian Klixbüll Jørgensen^[*]

Nach dem Aufbau-Prinzip des Periodensystems besetzen die Elektronen nacheinander n l -Schalen, von denen jede höchstens $(4l+2)$ Elektronen aufnehmen kann. Vom quantenmechanischen Standpunkt^[1] aus gesehen sind die winkelabhängigen Anteile der Wellenfunktionen homogene Polynome l -ten Grades im kartesischen Koordinatensystem, und hohe l -Werte (wie 3 für f -Elektronen) gehen mit einer ungewöhnlich großen winkelabhängigen kinetischen Energie einher, die viel größer ist als die Ionisierungsenergie von Seltenerdmetallen. Die Konkurrenz zwischen den Schalen hängt häufig von der Ionenladung ab. So gibt es zwar ab Lanthan ($Z=57$) bis einschließlich Lutetium ($Z=71$) 14 Lanthanoide, doch haben elf von ihnen im neutralen Atom nur zwei Valenzelektronen ($6s$). Klemm leitete aus den physikalischen Eigenschaften der Metalle ab, daß sie jeweils ebensoviele $4f$ -Elektronen wie ihre dreiwertigen Ionen haben; nur Europium und Ytterbium sind zweiwertig.

Schon Goldschmidt nahm an, daß mit Thorium ($Z=90$) eine neue, hauptsächlich vierwertige $5f$ -Reihe beginnt, und Ephraïm bemerkte, daß Uran(IV)-Verbindungen schmale Absorptionsbanden aufgrund von Übergängen zwischen den Energieniveaus zweier $5f$ -Elektronen aufweisen. Nachdem Neptunium und Plutonium erzeugt worden waren, sah es einige Zeit so aus, als ob damit eine überwiegend sechswertige $5f$ -Reihe anfangen würde. Aufgrund der Eigenschaften der nachfolgenden Elemente entwickelte Seaborg die „Actiniden-Hypothese“, nach der bei allen chemischen Systemen mit mehr als 86 Elektronen die $5f$ -Schale

aufgefüllt wird. Außer bei Elementen und Legierungen ließen sich diese Vorstellungen durch spektrochemische Studien vollständig bestätigen. Einen zwingenden Grund für einen Zusammenhang zwischen ausschließlicher Dreiwertigkeit und der Anwesenheit von f -Elektronen gibt es allerdings nicht. In der Tat sind auch nur etwa sechs Transplutonium-Elemente vorwiegend dreiwertig; das Wort „Actinoid“ ist also nicht besonders glücklich gewählt. Mendelevium ($Z=101$) und Nobelium ($Z=102$) sind gewöhnlich zweiwertig. Eine genauere theoretische Analyse^[2,3] lehrt, daß diese Abweichung mit einem Parameter ($E-A$) und der Hydratations- oder Madelung-Energie zusammenhängt, welche die chemischen Einflüsse repräsentiert. Die Elemente, die Schalen wie $3d$, $4f$ und $5g$ mit kleinen durchschnittlichen Radien enthalten, bevorzugen eine niedrige und ziemlich konstante Oxidationsstufe, während die Elemente mit anderen Schalen wie $4d$, $5d$ und $5f$ zu Beginn der Füllung mit Elektronen höhere und stärkere variable Oxidationsstufen, jedoch kurz vor vollständiger Füllung niedrigere Oxidationsstufen aufweisen (vgl. V, Cr, Mn, Fe mit Nb, Mo, Tc, Ru sowie Cu mit Ag).

Inzwischen sind einige Atome mit $Z=103$, 104 und 105 in Californien sowie in der UdSSR und vielleicht einige Atome mit $Z=112$ bei CERN in Genf hergestellt worden; diese Elemente sollten wie das Element 114 normale Nach-Übergangselemente sein, während die Elemente mit viel höheren Ordnungszahlen, die nach dem Kernschalenmodell von Maria Goeppert-Mayer und Hans Jensen darstellbar sein sollten, zu den Übergangselementen gehören. Das Element mit $Z=126$ ist mit seinen vier $5g$ -Elektronen ausschließlich vierwertig. Dwi-Blei ($Z=164$) ist palladium-ähnlich und hat acht $7d$ -Elektronen (und je zwei $8s$ - sowie $8p$ -Elektronen, die aus relativistischen Gründen stark stabilisiert sind). Das Element mit $Z=184$ sollte ein Super-Ruthenium mit Oxidationsstufen zwischen 4 und 12 sein und acht bis null $6g$ -Elektronen mit großen durchschnittlichen Radien aufweisen^[3].

[1] C. K. Jørgensen: Orbitals in Atoms and Molecules. Academic Press, London 1962.

[2] C. K. Jørgensen: Oxidation Numbers and Oxidation States. Springer-Verlag, Berlin 1969.

[3] C. K. Jørgensen: Modern Aspects of Ligand Field Theory. North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1971.

Neuere Methoden zur Synthese an fester Phase und zur Analytik von Polypeptiden

Von Günther Jung (Votr.), Eberhard Breitmaier, Wolfgang Voelter und Ernst Bayer^[*]

Durch die Verwendung alkylsubstituierter Träger auf Polystyrolbasis können bei bestimmten Schutzgruppenkombinationen auftretende Schwierigkeiten umgangen werden. Die Zahl der oft bei Festphasensynthesen gebildeten Fehler- und Rumpfsequenzen sowie die Syntheszeit lassen sich durch ein Säulenverfahren unter Verwendung eines Silicatträgers in manchen Fällen verringern. Dieser neue Trägertyp mit kovalenten $Si-O-C$ - bzw. $Si-C$ -Bindungen läßt sich an der Oberfläche beliebig modifizieren und kann außer zu Biopolymersynthesen auch bei präparativen und analytischen chromatographischen Verfahren eingesetzt werden.

[*] Prof. Dr. C. K. Jørgensen
Institut für Physikalische Chemie der Universität
CH-1211 Genf 4 (Schweiz)

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Jung, Priv.-Doz. Dr. E. Breitmaier, Priv.-Doz. Dr. W. Voelter und Prof. Dr. E. Bayer
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33