

ANGEWANDTE CHEMIE

85. Jahrgang 1973

Heft 1

Seite 1–52

Der lose Zusammenhang zwischen Elektronenkonfiguration und chemischem Verhalten der schweren Elemente (Transurane)^[**]

Von Christian Klixbüll Jørgensen^[*]

Einen geradlinigen Zusammenhang zwischen der Elektronen-Grundkonfiguration des neutralen Atoms eines betrachteten Elements und seiner Chemie gibt es nicht. Vor allem hängt die Wahl des Oxidationszustandes von der Bilanz aus den nacheinander am freien Ion aufzuwendenden Ionisierungsarbeiten und der jeweiligen Hydratations- oder Madelung-Energie ab, durch die bevorzugt höhere Oxidationsstufen stabilisiert werden. Besondere Liganden wie das Oxid-Ion vermögen unerwartet hohe Oxidationsstufen auszubilden. Am spezifischen Beispiel der Elemente Vanadium und Thorium werden die Schwerpunktslagen von Elektronenkonfigurationen diskutiert. Eine Betrachtung der Chemie der Elemente mit der Ordnungszahl $Z=101, 102, 103, 104, 105$ und 112 (von denen man bisher nur einige tausend Atome erhalten hat) und der (noch unbekannten) Elemente mit $Z=108, 109, 114, 126, 164$ und 184 schließt sich an.

Mendelejew hat die chemischen Elemente noch in gleich langen Perioden angeordnet, wobei jede Periode vor der Entdeckung der Edelgase sieben und danach acht Elemente umfaßte. Dies erwies sich aus verschiedenen Gründen als unbefriedigend: So gelangen nicht nur mitunter drei „Triaden-Elemente“ auf den Platz eines Edelgases, sondern die Oxidationsstufen von Kupfer(II) und Gold(III) übersteigen auch ihre Gruppennummer im Periodensystem, so daß der Eindruck von „Übergangs-Tetraden“ entsteht. Rydberg hat 1906 als erster Perioden von zunehmender Länge aus 2,2, 8,8, 18,18, 32,32, 50, ... Elementen vorgeschlagen, wobei diese Zahlen die doppelten Quadrate der ganzen Zahlen darstellen^[1]. Diese Ver-

mutung erwies sich mit Ausnahme der beiden „Elemente“ Nebulium und Coronium, die die zweite Periode bilden sollten, als zutreffend; die Spektrallinien von Nebulium und Coronium entsprachen schließlich ganz denen von hoch ionisiertem Sauerstoff bzw. Eisen. Hatte Rydberg recht, so mußten vierzehn überwiegend dreiwertige Seltenerdmetalle auf das Lanthan folgen, während Hafnium vierwertig und Tantal hauptsächlich fünfwertig aufzutreten hat. Die Hypothese erwies sich mit den Entdeckungen der Folgezeit als voll vereinbar. Alle Lanthanoide hatte man sogar schon mit viel Geduld durch fraktionierende Kristallisation^[2] voneinander getrennt; die einzige Ausnahme war das Element 61, das nur radioaktive Isotope hat und heute als Promethium aus Kernspaltungs-Produkten isoliert wird. Rydberg hat mithin dasjenige Phänomen klar herausgestellt, das mit einem Periodensystem aus lauter „kurzen Perioden“ am wenigsten verträglich ist: die Existenz von fünfzehn aufeinanderfolgenden Elementen, die sämtlich – und viel ausgeprägter als die Triaden, z. B. Eisen, Kobalt und Nickel – nahezu die gleichen Eigenschaften aufweisen.

[*] Prof. Dr. C. K. Jørgensen
Département de Chimie physique
Université de Genève
CH-1211 Genf 4 (Schweiz)

[**] Diesem Fortschrittsbericht liegt ein Vortrag zugrunde, der auf Einladung anlässlich der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker am 17. September 1971 in Karlsruhe gehalten wurde [vgl. Angew. Chem. 83, 911 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 837 (1971)].

Die Quantenzahlen, die in *Bohrs* Modell des Wasserstoffatoms von 1913 Eingang fanden und deren Konzeption auf *Sommerfeld* zurückgeht, waren nur für Atome mit einem einzigen Elektron gedacht. Die Regelmäßigkeiten, die *Rydberg* in den Linienspektren der Alkalimetall-Atome und der einfach-positiven Ionen der Erdalkalimetalle aufgefunden hatte, ließen jedoch stark vermuten, daß (Quasi-)Edelgasatome jeweils eine Art von neutralem Untergrund („Atomrumpf“) bilden, dem noch ein äußeres Elektron („Leuchtelektron“) hinzugefügt ist. Der ganze Begriff der *Elektronenkonfiguration* war noch im Jahre 1923 nicht klar umrissen; dies geht aus dem Gedenk-Band der Zeitschrift „Naturwissenschaften“ hervor, der zehn Jahre nach der Formulierung der Bohrschen Postulate erschienen ist.

Wir diskutieren hier die Quantenzahlen n und l im Sinne der quantenmechanischen Theorien *Schrödingers* und *Heisenbergs*^[3]; lehrreich sind aber auch Vergleiche mit den experimentell auf der Grundlage der Atomspektren^[4] erhaltenen Argumente. Nach dem „Aufbauprinzip“ ergibt sich die Elektronenkonfiguration durch das Auffüllen der jeweils tiefsten *Schalen* n, l , von denen jede höchstens $(4l+2)$ Elektronen aufnehmen kann. Die Trivialsymbole s, p, d, f, g, h, \dots für $l=0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ stammen von den früheren Bezeichnungen der sogenannten scharfen, prinzipalen, diffusen und fundamentalen Serien in den Linienspektren der Alkalimetalle. Das Hauptargument für die Existenz innerer Schalen liefern die Ergebnisse der Röntgen- und in neuerer Zeit auch der Photoelektronen-Spektren^[5, 6]. Häufig kommen einem positiven l -Wert zwei deutlich verschiedene Ionisierungsenergien zu, nämlich je eine für Elektronen mit den Quantenzahlen $j=(l+1/2)$ und $j=(l-1/2)$. Für Außenelektronen ist der entsprechende relativistische Effekt („Spin-Bahn-Kopplung“) vergleichsweise schwach.

Das Prinzip der aufeinanderfolgenden Besetzung von Schalen mit $(4l+2)$ Elektronen befindet sich in vorzüglicher Übereinstimmung mit *Rydbergs* Beobachtungen, doch treten im einzelnen noch einige Unregelmäßigkeiten auf. In Chemie-Lehrbüchern neigt man vielleicht zur Überbewertung des Grundzustands eines neutralen Atoms. Erstens ergeben sich nämlich aus einer Konfiguration mit 2 bis 4 l Elektronen in einer unvollständig aufgefüllten (l)-Schale mehrere Energieniveaus, die durch verschiedene Quantenzahlen, insbesondere durch die des Gesamtspins S , charakterisiert werden. Der Hauptgrund für Energieunterschiede zwischen solchen Niveaus liegt in der interelektronischen Abstoßung^[3], und es läßt sich zeigen^[7, 8], daß es einen allgemeinen Ausdruck für die *Spinpaarungsenergie*

$$D[\langle S(S+1) \rangle - S(S+1)] \quad (1)$$

gibt, in dem $\langle S(S+1) \rangle$ einen Mittelwert für die Konfiguration l^q als solche bedeutet. Gl. (1) verdeutlicht eine der *Hundschen Regeln*^[4], nach welcher im Falle verschiedener möglicher Werte für S ($2 \leq q \leq 2l$) der höchste S -Wert der niedrigsten Energie entspricht. Somit ist die mittlere Energie einer Elektronenkonfiguration (d. h. ihr *Schwerpunkt*) mit partiell aufgefüllten Schalen höher als der Grundzustand. Zum Beispiel leitet sich der Grundzustand des freien Nickel-Atoms in der Gasphase von der Konfigura-

tion $[\text{Ar}]3d^8 4s^2$ ab, aber der Schwerpunkt dieser Konfiguration liegt höher als der von $[\text{Ar}]3d^9 4s^1$. Zweitens weisen die Atome vieler Übergangselemente innerhalb eines Bereiches, der nur 10 Prozent ihrer ersten Ionisierungsenergie^[9] ausmacht, Energiezustände aus verschiedenen Konfigurationen auf, und solche Energiedifferenzen sind gegenüber den im folgenden diskutierten chemischen Effekten geringfügig.

In erster Näherung werden die Schalen der neutralen Atome in der Reihenfolge:

$$1s \ll 2s < 2p \ll 3s < 3p \ll 4s < 3d < 4p \ll 5s < 4d < 5p \ll 6s < 4f < 5d < 6p \ll 7s < 5f \dots \quad (2)$$

aufgefüllt, wobei das doppelte Ungleichheitszeichen jeweils eine Edelgaskonfiguration mit 2, 10, 18, 36, 54, 86, ... Elektronen anzeigt. Viele der Ausnahmen von Beziehung (2) hängen mit der Spinpaarungsenergie zusammen (vgl. (1)), so z. B. der Umstand, daß der Grundzustand des neutralen Chrom-Atoms aus $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$ und nicht aus $[\text{Ar}]3d^4 4s^2$ hervorgeht. Von den zugehörigen Konfigurations-Schwerpunkten liegt der zweite geringfügig tiefer. Eine viel wichtigere Frage ist jedoch, ob innerhalb der Eisen-Gruppe 3d- oder 4s-Elektronen stabiler sind. Man könnte folgern, daß das Vorliegen zweier 4s-Elektronen in den meisten neutralen Atomen einen Hinweis darauf gibt, daß die 3d-Elektronen hier ebensowenig wie im Calcium-Atom energetisch bevorzugt sind. Andererseits werden die 4s-Elektronen bei der Ionisierung als erste entfernt, und wirklich^[9] füllen alle gasförmigen Ionen M^{2+} , M^{3+} und M^{4+} mit den vier Ausnahmen La^{2+} , Gd^{2+} , Ac^{2+} und Th^{2+} ihre Schalen in der Reihenfolge:

$$1s \ll 2s < 2p \ll 3s < 3p \ll 3d < 4s < 4p \ll 4d < 5s < 5p \ll 4f < 5d < 6s < 6p \ll 5f < 6d < 7s \dots \quad (3)$$

auf. Diese offensichtliche Diskrepanz läßt sich durch weitere interelektronische Abstoßungseffekte erklären. Als Beispiel sei Vanadium betrachtet, das als erstes typisches Übergangselement mehrere Oxidationsstufen von vergleichbarer Stabilität ausbildet. Bezogen auf die Energie des Argon-Rumpfes von V^{5+} ergeben sich für die weniger hoch ionisierten Zustände die folgenden Energien in kK (1 Kilokalorie = $1000 \text{ cm}^{-1} = 0.124 \text{ eV} = 2.85 \text{ kcal/mol}$):

		Grundzustand	Schwerpunkt
V^0	$[\text{Ar}]3d^3 4s^2$	-1312	-1306
	$[\text{Ar}]3d^4 4s^1$	-1310	-1292
	$[\text{Ar}]3d^5$	-1292	-1265
V^+	$[\text{Ar}]3d^4$	-1258	-1241
	$[\text{Ar}]3d^3 4s^1$	-1255	-1247
V^{2+}	$[\text{Ar}]3d^3$	-1140	-1126
	$[\text{Ar}]3d^2 4s^1$	-1096	-1087
V^{3+}	$[\text{Ar}]3d^2$	-903	-895
	$[\text{Ar}]3d^1 4s^1$	-807	-797
V^{4+}	$[\text{Ar}]3d^1$	-526	-526
	$[\text{Ar}]4s^1$	-378	-378

Es sei angemerkt, daß sich die Werte für die konsekutiven Ionisierungsenergien mit der Zeit erheblich geändert ha-

ben^[9] und daß insbesondere für die Ionisierungsenergie von V^{3+} heute ein Wert von 377 kK bekannt ist^[10].

Man kann die in der tabellarischen Zusammenstellung (4) enthaltenen Regelmäßigkeiten modellmäßig mit einem phänomenologischen (Konfigurations-)Schwerpunktpolynom^[11] erfassen und so die mittlere Energie einer Konfiguration $(nl)^a(n'l')^b$ mit $(a+b)$ Elektronen außerhalb eines abgeschlossenen Edelgassystems folgendermaßen ausdrücken:

$$-aI_e(nl) - bI_e(n'l') + \frac{a(a-1)}{2} A(nl, nl) + abA(nl, n'l') + \frac{b(b-1)}{2} A(n'l', n'l') \quad (5)$$

$I_e(nl)$ bedeutet darin die Ionisierungsenergie, die an einem System mit nur einem Elektron in der nl -Schale außerhalb der abgeschlossenen Schalen beobachtbar wäre, und die verschiedenen A -Parameter tragen der interelektronischen Abstoßung Rechnung. Unter der Annahme $A(3d, 3d) = 140$, $A(3d, 4s) = 90$ und $A(4s, 4s) = 70$ kK errechnen sich mittels der empirischen Werte $I_e(3d) = 526$ und $I_e(4s) = 378$ kK die in (6) in der Einheit kK zusammengestellten Daten:

V^0	$[Ar]3d^5$	$-2630 + 1400 = -1230$	
	$[Ar]3d^4 4s^1$	$-2482 + 1200 = -1282$	
	$[Ar]3d^3 4s^2$	$-2334 + 1030 = -1304$	
V^{+}	$[Ar]3d^4$	$-2104 + 840 = -1264$	
	$[Ar]3d^3 4s^1$	$-1956 + 690 = -1266$	
	$[Ar]3d^2 4s^2$	$-1808 + 570 = -1238$	
V^{2+}	$[Ar]3d^3$	$-1578 + 420 = -1158$	(6)
	$[Ar]3d^2 4s^1$	$-1430 + 320 = -1110$	
	$[Ar]3d^1 4s^2$	$-1282 + 250 = -1032$	
V^{3+}	$[Ar]3d^2$	$-1052 + 140 = -912$	
	$[Ar]3d^1 4s^1$	$-904 + 90 = -814$	
	$[Ar]4s^2$	$-756 + 70 = -686$	

Dieses Modell berücksichtigt nicht die beim Übergang von V^0 nach V^{4+} zu erwartende Variation der 3d- und 4s-Radialfunktionen. Elektronen-Abstoßungsparameter wie die Größen D aus Gl. (1) und A aus Gl. (5) sollten dem mittleren Erwartungswert des reziproken Radius $\langle r^{-1} \rangle$ der partiell besetzten Schale proportional sein und daher bei sich ausdehnender Elektronendichte abnehmen. Zugleich vermindert sich jedoch auch I_e , und in neutralen I^q -Systemen scheint so etwas wie ein Ausgleich einzutreten: $(q-1)A$ und I_e bleiben etwa vergleichbar groß, und die Elektronenaffinität des neutralen Atoms ist so nahezu gleich Null. Der analog zu (6) für das System V^{1-} $[Ar]3d^6$ berechnete Wert beträgt -1056 kK und läßt daher die spontane Abgabe eines Elektrons erwarten; dies wäre übrigens sogar noch für $[Ar]3d^4 4s^2$ mit -1230 kK der Fall. Die Werte aus (6) verdeutlichen die wichtige Tatsache^[11], daß die Einelektronen-Energien in bezug auf die Konfigurations-Schwerpunkte keineswegs additiv sind. Diese Nicht-Additivität ist nicht notwendigerweise durch Korrelationseffekte zu erklären, wenngleich zu berücksichtigen ist, daß in die hier verwendete Beschreibung der interelektronischen Abstoßung phänomenologische Parameter^[8, 12] eingehen, die infolge einer Art von innerem dielektrischem Effekt um den ungefähren Faktor $(z+2)/(z+3)$ gegenüber denjenigen Werten abnehmen, welche die

Hartree-Fock-Rechnung für ein freies Ion mit der Ladung z liefert.

Die Chemie unterscheidet sich sehr deutlich von der Atom-spektroskopie im Hinblick auf die Art und Weise, wie hohe Oxidationsstufen (als höchste sind Ruthenium(VIII), Osmium(VIII) und Xenon(VIII) bekannt) stabilisiert werden; demgegenüber neigt die q -te Ionisierungsenergie von Systemen $M^{(q-1)+}$ bis M^{q+} dazu, näherungsweise der Zahl q proportional zu sein (und ist gleich $I_e - (k-q)A$, wenn das Ion M^{k+} dem Rumpf entspricht), solange die gleiche nl -Schale die Elektronen abgibt. Die Wahl der Liganden^[13] ist von großem Einfluß auf die jeweils bevorzugte Oxidationsstufe. So bildet Vanadium die zwei Aquo-Ionen $[V(H_2O)_6]^{3+}$ und $[V(H_2O)_6]^{2+}$ (das letztere ist allerdings thermodynamisch instabil in bezug auf Wasserstoffentwicklung in wäßriger Lösung), während Oxo-Liganden vertraute Bestandteile des Vanadat(V)-Ions VO_4^{3-} und des Vanadyl-Ions $[VO(H_2O)_4]^{2+}$ (mit V^{IV}) sind; Kohlenmonoxid stabilisiert schließlich das $3d^5$ -System Vanadium(0) in $V(CO)_6$ sowie auch das $3d^6$ -System Vanadium(-I) in $[V(CO)_6]^-$. Zwischen diesen Fakten und Beziehung (4) besteht kein ersichtlicher Zusammenhang. Eine Erklärung dafür, warum Fluorid- und Oxid-Systeme mit hohen Oxidationszahlen bekannt sind, ist wohl, daß sich freies F_2 bzw. O_2 nur schwer bildet; Kruck^[14] hat andererseits gezeigt, daß Phosphortrifluorid ein hervorragender Ligand für die Ausbildung niedriger Oxidationsstufen wie in $[Ru(PF_3)_4]^{2-}$ und $[Ir(PF_3)_4]^-$, analog zu denen in $[Cr(CO)_5]^{2-}$ und $[Fe(CO)_4]^{2-}$, ist.

Als man die elektrostatische Madelung-Energie von Kristallen zu berechnen verstand^[15], sah man ein, daß die riesigen Ionisierungsenergien aus der Atom-spektroskopie in hohem Maße durch die elektrostatische Anziehung der umliegenden Anionen kompensiert werden. Eingedenk dessen, daß viele Kationen mit abgeschlossenen Schalen wie die von Alkalimetallen M^I , Erdalkalimetallen M^{II} , Al^{III} , Sc^{III} , Zn^{II} , Y^{III} , Zr^{IV} und Th^{IV} die jeweils einzige Oxidationsstufe der betreffenden Elemente in nichtmetallischen Verbindungen repräsentieren, scheinen die „atomaren Ionisierungsenergien“ im Grunde sogar überkompensiert zu werden. Man kann ein Konzept der differentiellen Ionisierungsarbeit^[11, 16] aufstellen und durch Minimieren der vollständigen interatomaren Coulomb-(Madelung-)Energie samt einer (für jedes Atom spezifischen) Größe, deren erste Ableitung eine gewisse Funktion $I(z)$ ergibt, die stabilste „anteilige Atomladung“ („fractional atomic charge“) berechnen. Nach Anpassung an die Daten von Vanadium (4) mit der jeweiligen Ladung z (d. h. mit $(5-z)$ Elektronen in der 3d-Schale) erhält diese Funktion $I(z)$ das Aussehen (in kK):

$$I(z) = -18 + 75z + 10z^2$$

Für viele Verbindungen ergibt sich so ein Energieminimum bei voll ausgeprägtem Ionencharakter eines chemisch gebundenen Metallatoms, d. h. z ist hier gleich der Oxidationszahl, während in anderen Fällen „anteilige Ladungen“ zwischen 1 und 2 vorausgesagt werden. Beim tetraedrischen Molekül Vanadium(IV)-chlorid z. B. liegt diese Größe für das Zentralatom dicht bei 2. Durch die Einbeziehung von Kovalenzeffekten^[11, 16] sowie der sehr wesentlichen Ab-

stoßung zwischen benachbarten Atomen mit abgeschlossenen Schalen läßt sich das Verfahren noch verfeinern; den zuletztgenannten Energiebeitrag haben erstmals *Born* und *Haber* in die Madelung-Energie mit einbezogen.

Fajans hat als erster hervorgehoben, daß sich die Alkalimetallhalogenide (mit Ausnahme von Salzen des Lithiums) in Wasser nur schwach exotherm oder endotherm lösen. Dies erlaubt die wichtige Schlußfolgerung, daß die Hydratationsenergien von Anion und Kation zusammen nahezu gleich der Madelung-Energie des Kristalls sei. Entropiebeiträge, welche die Differenz zwischen der Enthalpie und der Freien Enthalpie ausmachen, sind in diesem Zusammenhang vernachlässigbar, und man kann hier für die Spezies, die ein Elektron verliert, eine *chemische Ionisierungsenergie* I_{chem} als die Summe aus 36 kK (oder 4.5 eV) und dem Produkt aus 0.07 kK und dem *Normalpotential* U_0 definieren. Somit ist I_{chem} für $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ mit $U_0 = -0.25$ V gleich 34 kK. Man kann auch von einer *Hydratations-Energiedifferenz*^[17] als der Differenz aus der Ionisierungsenergie des gasförmigen $\text{M}^{(z-1)+}$ -Systems und dem I_{chem} -Wert des Aquo-Ions sprechen, dessen Oxidationsstufe von $(z-1)$ in z übergeht. Diese Hydratations-Energiedifferenz läßt sich in guter Näherung ausdrücken als:

$$I_z - I_{\text{chem}} = \kappa(2z - 1) \quad (7)$$

Der Parameter κ liegt nahe bei 45 kK für Beryllium(II) und Aluminium(III), bei 43 kK für die 3d-Reihe, 35 kK für die 4f-Reihe und etwa bei 31 kK für die 5f-Reihe. Ausdrücke vom Typ (7) ergäben sich (auch) für die Hydratation, die als das Einbringen eines Ions mit dem Radius r_{ion} in ein perfektes Dielektrikum zu verstehen wäre. In diesem Fall gilt: $\kappa = 57 \text{ kK}/r_{\text{ion}}$, wenn r_{ion} in Å-Einheiten gegeben ist und differentielle Effekte im Sinne einer Veränderung des Ionenradius während der Ionisierung vernachlässigt werden. *Latimer*^[18] hat darauf hingewiesen, daß für Anionen eine derartige Interpretation brauchbar ist, doch daß für das Auffinden geeigneter r_{ion} -Werte von Kationen die konventionellen Ionenradien offenbar um 0.8 Å zu erhöhen sind. Jedenfalls nimmt κ bei den schwereren Elementen mit zunehmendem Radius ab. So ist die Größe I_{chem} für $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (36 kK) kleiner als für Cer(III)-Aquo-Ionen (51 kK), obwohl I_4 für Ti^{3+} 349 kK und für Ce^{3+} nur 296 kK beträgt. Die Aufspaltung der Unterschale ist in oktaedrischen Komplexen der 3d-Elemente groß genug (8 bis 20 kK), um aus der scheinbar regellosen Variation der U_0 -Werte der Hexaquo-Ionen „Ligandenfeld-Stabilisierungseffekte“ herauslesen zu können^[19, 20].

Man könnte meinen, Hydroxo- und Oxo-Komplexe bilden sich durch Deprotonierung bekannter oder hypothetischer Aquo-Ionen, und die Theorie der Hydratations-Energiedifferenzen sei unschwer auch auf solche Systeme übertragbar. Angesichts der bekannten I_{chem} -Werte von 41 kK für RuO_4^{2-} und von 44 kK für RuO_4^- in wäßriger Lösung ist es jedoch nicht leicht, einen echten Zusammenhang mit den sehr großen Ionisierungsenergien I_7 und I_8 von Ruthenium in der Gasphase aufzufinden, und es erscheint zweifelhaft, ob sich mit dieser Argumentation die Existenz des Perxenat-Ions XeO_6^{4-} hätte voraussagen lassen.

Zumindest besteht wohl nicht der geringste Zweifel daran, daß sich keine einfache Beziehung zwischen der Elektro-

nenkonfiguration eines neutralen Atoms im Grundzustand und der Chemie des betreffenden Elements aufstellen läßt.

So ist der Unterschied in der Chemie von Eisen und Ruthenium größer als in der von Nickel, Palladium und Platin, obwohl im ersten Fall analoge $[\text{Ar}]3d^64s^2$ und $[\text{Kr}]4d^65s^2$, im zweiten jedoch verschiedene $[\text{Ar}]3d^84s^2$, $[\text{Kr}]4d^{10}$ und $[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$ Konfigurationen vorliegen. Das Mißverhältnis zwischen dem Periodensystem aus spektroskopischer und chemischer Sicht wird vor allem dadurch augenfällig, daß Helium vom Standpunkt der Atomspektroskopie die Rolle eines Erdalkalielements zufällt, da seine Grundkonfiguration nicht wie bei den anderen Edelgasen mit np^6 abschließt. Somit überrascht es auch nicht allzu sehr, daß die nahezu ausschließliche Dreiwertigkeit der Elemente der Lanthanreihe kaum etwas mit den Grundzuständen der neutralen Atome zu tun hat.

Hund^[4] glaubte, diese Atome hätten drei Valenzelektronen gemäß $[\text{Xe}]4f^q5d^16s^2$. Dies trifft tatsächlich jedoch nur für Lanthan, Cer, Gadolinium und Lutetium zu^[21] (die man ohne weiteres als erste Glieder der 5d-Reihe betrachten kann), während die Atome der elf übrigen Lanthanoiden Grundzustände aus der Konfiguration $[\text{Xe}]4f^{q+1}6s^2$ aufweisen und unter diesem Aspekt echte „Baride“ (Baroide) darstellen. Die Ursache der fast konstanten Dreiwertigkeit innerhalb der 4f-Reihe deckt sich nicht mit der für die Dreiwertigkeit von Aluminium, wo die Madelung-Energie^[15] oder andere Möglichkeiten der Stabilisierung nicht die sehr große Ionisierungsarbeit $I_4 = 968$ kK zu kompensieren vermögen, die zum Entfernen eines 2p-Elektrons aus dem Neon-Rumpf erforderlich ist, während ein hinzugefügtes Elektron das nur locker bindende 3s-Orbital besetzen müßte. *Connick*^[22] hat als erster aufgrund einer vergleichenden Betrachtung der Normalpotentiale darauf hingewiesen, daß die *Elektronenaffinität* einer teilweise besetzten 4f-Schale infolge interelektronischer Abstoßungseffekte, die mit der Größe $A(4f, 4f)$ von Gl. (5) zusammenhängen, kleiner als die Ionisierungsenergie ist. Damit wird verständlich, warum einer bestimmten Zahl von 4f-Elektronen analog zu (6) eine ganz besondere Stabilität zukommen kann, und daß die Ausbildung besonders niedriger Ionenladungen die Anwesenheit eines oder zweier 5d- bzw. 6s-Elektronen erfordert. So wird das Cer-Atom von seinem Grundzustand der Konfiguration $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$ zum freien Ce^{2+} -Ion mit $[\text{Xe}]4f^2$ ionisiert, obgleich in geringer Konzentration in einer CaF_2 -Matrix erhaltenes Ce^{II} die Grundkonfiguration^[23] $[\text{Xe}]4f^15d^1$ und angeregte Zustände aus der Konfiguration $[\text{Xe}]4f^2$ erkennen läßt. Solche festen Lösungen von Ce^{II} sowie Gd^{II} gehören übrigens in der Chemie zu den seltenen Fällen mit zwei partiell besetzten Schalen. Weitere Beispiele sind gasförmige Moleküle wie TiO , dessen Grundzustand^[24] eng mit der Konfiguration $[\text{Ar}]3d^14s^1$ zusammenhängt. Am Ende der 4f-Reihe bildet das abgeschlossene System $[\text{Xe}]4f^{14}$ den Grundzustand (der deutlich vom ersten angeregten Zustand abgesetzt liegt) von freiem Yb^{2+} , Lu^{3+} , Hf^{4+} , ... sowie auch der entsprechenden Ytterbium(II)-, Lutetium(III)-, Hafnium(IV)-, Tantal(V)-... etc. -Verbindungen. Andere $[\text{Xe}]4f^{14}$ -Systeme lassen sich zwar hinschreiben^[68], doch die enge Analogie zu (6) läßt aufgrund eines hohen $A(4f, 4f)$ dem neutralen Erbium-Atom die Konfiguration $[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$, dem freien Er^{2+} -Ion wie auch dem Er^{III} im

Fluorit-Gitter $[\text{Xe}]4f^{12}$, und dem freien Tm^+ -Ion $[\text{Xe}]4f^{13}6s^1$ zukommen.

Die Addition eines 4f-Elektrons zu einem M^{III} -System im Sinne des Übergangs $\text{M}^{\text{III}} \rightarrow \text{M}^{\text{II}}$, aber auch das Entfernen eines 4f-Elektrons unter Bildung von M^{IV} , erfordern eine Energie, deren Betrag in Abhängigkeit von der Anzahl q der 4f-Elektronen charakteristisch variiert. Diese Variation läßt sich durch Erweiterung des Ausdrucks (1) unter Einschluß kleinerer Zusatzglieder erfassen, die sich auf interelektronische Abstoßungs- und auf relativistische Effekte erster Ordnung zurückführen lassen. Die erste Anwendung^[125] diente der Deutung von charakteristischen Eigenschaften der Elektronenüberführungs-Spektren^[126] (ausgelöst durch einen Elektronentransfer von den reduzierenden Liganden in die 4f-Schale) von in nahezu wasserfreiem Äthanol gelösten Metallbromiden und von Dialkyl-dithiocarbamato-Komplexen. Weitere Studien galten der Variation der $4f^q \rightarrow 4f^{q-1}5d^1$ -Übergänge in M^{II} ,^[127] und M^{III} -Systemen^[28] im Fluorit-Gitter, von Normalpotentialen^[29] und von Elektronenüberführungs-Spektren der Hexachloro-, Hexabromo^[30]- und Hexajodo-Komplexe^[31] der dreiwertigen Lanthanoide. Alle diese Anwendungsbeispiele beziehen sich auf die Zu- oder Abnahme um je ein 4f-Elektron; jedoch ein direkter Hinweis auf eine schwache Veränderung chemischer Eigenschaften durch die beträchtliche Spinpaarungsenergie (1) mit einem Minimum bei $q=7$ und $S=7/2$ (mit $D=6.5$ kK) ergibt sich^[32, 33] aus dem „Tetradeneffekt“, der erstmals von *Fidelis* und *Siekierski* aufgrund sorgfältiger Untersuchungen von Gleichgewichtskonstanten entdeckt worden ist. Erst kürzlich wurde die Bestimmung der Ionisierungsenergien von 4f-Elektronen aus Verbindungen der Seltenerdmetalle^[34, 35] und der nachfolgenden Elemente^[36] Hf, Ta, W, Re, ... durch die Photoelektronen-Spektroskopie möglich, wobei feste Proben dem Beschluß von 1486.6 eV-Photonen aus einer Aluminium-Antikathode ausgesetzt wurden. Obgleich durch den *nephelauxetischen Effekt*^[11, 37] (die interelektronische Abstoßung verschiebt sich nur um 5% beim Übergang vom freien Pr^{3+} -Ion zu Praseodym(III)-Verbindungen, und generell nur um 1–2% innerhalb von Verbindungen desselben M^{III} -Systems, das zwei bis zwölf 4f-Elektronen aufweisen kann) wohl belegt ist, daß die kovalenten Anteile der Bindung durch 4f-Orbitale nur eine sehr schwache (Radial-)Ausdehnung und Delokalisierung bewirken (die sich im Rahmen des „angular-overlap“-Modells^[38, 39] erfassen läßt), besteht das überraschende Ergebnis darin, daß die Ionisierungsenergie der 4f-Schale (mit Werten zwischen 11 und 18 eV) mit der der Ligandenorbitale vergleichbar ist oder sie knapp übertrifft. Dieser Befund birgt nichts Widersprüchliches in sich, wenn man bedenkt, daß die Elektronenaffinität der 4f-Schale wegen der interelektronischen Abstoßung erheblich kleiner ist; er läßt allerdings einige Zweifel daran aufkommen, ob die Diagonalelemente in Ansätzen vom Hückel-Wolfsberg-Helmholz-Typ noch als den Orbital-Ionisierungsenergien identisch anzurechnen sind^[8].

Mit dem nunmehr besseren Verständnis für die Verhältnisse innerhalb der Lanthanreihe erweist sich ihre Dreiwertigkeit in gewissen Grenzen als das Zufallsergebnis für bestimmte numerische Werte der Hydratationsenergie (7), während sich eine fast unveränderliche Oxidationszahl

(und dies gilt gleichermaßen für Beryllium und Aluminium) als die allgemeinere Auswirkung einer großen Differenz aus Elektronenaffinität und Ionisierungsenergie ergibt.

Im spezifischen Fall einer teilweise besetzten Schale übertrifft die Größe A aus Gl. (5) die Größe 2κ von Gl. (7) erheblich.

Die Chemie von Protactinium und von Uran unterscheidet sich zwar in gewisser Hinsicht von der des Tantals bzw. Wolframs, zumindest bilden diese Elemente jedoch bevorzugt die Oxidationsstufen Pa^{V} und U^{VI} mit der von Radium(II) und Actinium(III) her bekannten Konfiguration aus 86 Elektronen in sämtlich abgeschlossenen Schalen aus. Um 1925 gab es kaum Zweifel daran, daß die 5f-Gruppe irgendwo bei einem der noch unbekannten, auf das Uran folgenden Elemente beginnen müsse. Genauso wie im Hinblick auf die drei Valenzelektronen der Lanthanoiden-Atome hatte man (ohne direkte spektroskopische Hinweise) das Gefühl, das sehr linienreiche Bogenspektrum des Urans sei einem Atom mit der Grundkonfiguration $[\text{Em}]6d^47s^2$ zuzuschreiben (Em symbolisiert „Emanation“; „Radon“ ist wie auch „Deuterium“ für den Verfasser nur der Name eines bestimmten Isotops). Der Geochemiker *Goldschmidt* vermutete allerdings, daß das Thorium eine neue Serie von hauptsächlich vierwertigen Seltenerdelementen einleite. Gegründet war dieses Konzept auf die Existenz von Oxiden des Typs MO_2 (inzwischen bekannt für $\text{M} = \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}, \text{Bk}$ und Cf), die in dem besonders stabilen Fluorit-Gitter mit einer hohen Madelung-Energie kristallisieren. Noch interessanter ist für uns, daß *Ephraïm*^[40] die scharfen Absorptionsbanden mehrerer Uran(IV)-Verbindungen in enger Analogie zu den Verbindungen von Praseodym(III)^[11] als Hinweise auf die Konfiguration $[\text{Em}]5f^2$ aufgefaßt hat. Leider ließ sich damals noch nicht schlüssig begründen, daß nur teilweise aufgefüllte f-Schalen bei Proben in kondensiertem Zustand (also von Kristallen, Gläsern oder Flüssigkeiten) scharfe Absorptionsbanden hervorrufen. Bestimmte 3d-Systeme, deren angeregte Zustände wie der Grundzustand aus der gleichen Unterschalen-Besetzung hervorgehen, z. B. der Chromophor $\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6$ des Rubins oder das isoelektronische MnF_6^{2-} -Ion, zeigen scharfe Absorptions- (und häufig auch Lumineszenz-)Banden. Die Anregungsenergie rührt somit hauptsächlich daher, daß die interelektronische Abstoßung im angeregten Zustand (wie bei den f-Gruppen) ausgeprägter wird, während die Elektronendichteverteilung im dreidimensionalen Raum praktisch unverändert bleibt. Es erscheint heute amüsant, daß *Finkelstein* und *Van Vleck*^[41], die als erste *Bethes* Ansatz für ein elektrostatisches Ligandenfeld (also die Behandlung des nicht-sphärischen Anteils im Madelung-Potential) auf Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich anwandten, die scharfen, spin-verbotenen ($S=3/2 \rightarrow S=1/2$)-Übergänge innerhalb der tiefsten Unterschale des Rubins fanden und beklagten, daß die spin-erlaubten Übergänge zwischen den nicht energiegleichen Unterschalen von anderen, breiten Absorptionsbanden verdeckt seien. *Tanabe* und *Sugano*^[42] wiesen später darauf hin, daß diese Übergänge gerade solche breiten Banden bedingen müßten, da die Gleichgewichts-Kernabstände in den angeregten Zuständen wegen des Vorliegens eines antbindenden 3d-Elektrons vergrößert sind. In diesem Fall tritt ja das Franck-Condon-Prinzip in Kraft, das die Über-

lagerung des Elektronenübergangs mit zugleich angeregten Schwingungsübergängen beschreibt^[8].

Wie auch im ersten Gmelin-Band „Uran“ dargelegt, herrschte eine Zeitlang die Meinung, daß die durch Neutronenbeschuß von Uran erzeugten Spaltprodukte Transuran-Elemente seien. Als jedoch *McMillan* und *Abelson* 1940 das Neptunium identifiziert hatten, erschienen dessen chemische Eigenschaften denen des Urans so ähnlich, daß man nunmehr den Beginn einer als „Uranide“ bezeichneten 5f-Serie vermutete. *Seaborg*, der an der Entdeckung der acht nachfolgenden Elemente beteiligt war, gelangte schließlich zu der Überzeugung, daß die Transuran-Elemente wie die Seltenerdmetalle die Dreiwertigkeit anstreben müßten, und er schlug für die 5f-Elemente die Bezeichnung „Actinide“ (nach den neuesten IUPAC-Nomenklaturrichtsätzen: Actinoide) vor. Während des Zweiten Weltkrieges entwickelte *Spedding* die Ionenaustauscher-Technik zu einer gegenüber der fraktionierenden Kristallisation wesentlich bequemeren und rascheren Trennmethode für die Elemente der Lanthanreihe. Unter der Annahme, daß die neuen Elemente Am, Cm, Bk, Cf, Es und Fm in Lösung ebenfalls als M^{III} -Aquo-Ionen vorliegen, gelang damit auch deren Identifizierung. Man sollte sich daran erinnern, daß diese Elemente bei ihrer Entdeckung nur in Mengen von 10^{16} Atomen (entsprechend einigen Mikrogrammen) bis hinunter von nur 10^6 Atomen zur Verfügung standen.

Mit der Weiterentwicklung der Chemie der Transuran-Elemente^[43, 44] zeigte sich, daß die Verhältnisse in Wahrheit nicht ganz so einfach sind. Uran, Neptunium und Plutonium können sämtlich die Oxidationsstufen M^{III} , M^{IV} , M^V und M^VI annehmen. Gleiches gilt auch noch für Americium, obschon hier kein Hexafluorid, sondern lediglich das Americyl-Ion AmO_2^{2+} erhältlich ist. Solchen linear gebauten Dioxo-Komplexen muß eine besondere Stabilität zukommen; die Elektronenüberführungs-Bande erscheint bei keineswegs sehr niedrigen Wellenzahlen (nicht viel unterhalb der im blauen Bereich liegenden Elektronenüberführungs-Bande von UO_2^{2+} , die gewöhnlich luminesziert und 1896 zu der recht zufälligen Entdeckung der Radioaktivität beigetragen hat). Curium, Berkelium und Californium sind als M^{III} am stabilsten, jedoch kann in Form von Oxiden sowie Fluoriden auch M^{IV} auftreten. Die Lage der Elektronenüberführungs-Bande des orangefarbenen $BkCl_6^{3-}$ -Ions ist bereits bestimmt worden^[29]. Einsteinium und Fermium sind mit Sicherheit zwar nur als M^{III} bekannt, doch kann man heute nicht mehr behaupten, daß lediglich Abweichungen von M^{III} nach oben am Anfang der 5f-Reihe möglich sind. Aus Tracer-Experimenten^[45] geht hervor, daß Mendelevium(III) zu einer dem Europium(II) ähnlichen Spezies reduzierbar ist^[4], wobei allerdings das entsprechende Normalpotential $U_0 = -0.1$ V beträgt. Dies steht in krassem Gegensatz zum Am^{II} -System, das noch erheblich stärker reduzierend wirken dürfte. Dieser Trend gegen Ende der 5f-Reihe ließ sich voraussagen, nachdem die Elektronenüberführungs-Banden der in Äthanol gelösten Bromo-Komplexe von Californium(III) und Einsteinium(III) aufgefunden worden waren^[46]. Nobelium(II)-Aquo-Ionen ($Z=102$) sind in wäßriger Lösung in der Tat außerordentlich schwer zu oxidieren. Demgegenüber sind die grünen

Neptunium(VII)- und die dunkelblauen Plutonium(VII)-Oxo-Komplexe (vom Typ MO_3^- , oder eventuell in Form gemischter Hydroxo-Oxo-Komplexe mit zusätzlichem Konstitutions-Wasser) Beispiele für unerwartet hohe Oxidationsstufen^[47] am Anfang der 5f-Reihe; inzwischen sind auch die Kristallstrukturen von Systemen mit solchen Anionen^[48] sowie die von Li_5MO_6 ^[49] bestimmt worden, das mit dem schon länger bekannten Orthoperrhenat(VII) Li_5ReO_6 isotyp ist.

Die jüngste Entwicklung der Chemie der Transuran-Elemente zeigt deutlich, daß sich die 5f-Reihe zur 4f-Reihe analog verhält wie die 4d-(Palladium-)Gruppe zur 3d-(Eisen-)Gruppe^[17]. Anfangs findet man Spezies wie MoO_4^{2-} und TcO_4^- , die weit schwächere Oxidationsmittel sind als CrO_4^{2-} bzw. MnO_4^- , sowie die flüchtigen Verbindungen RuF_6 , RuO_4 und RhF_6 , für die es keine Analoga in der Eisen- und Kobalt-Chemie gibt. Am Schluß der Gruppe erweist sich die Oxidation von Silber(I) gegenüber der von Kupfer(I) als erheblich schwieriger. Dieser Unterschied zwischen einer Gruppe mit einer recht niedrigen und konstanten Oxidationsstufe (wie im Fall der 3d- und 4f-Elemente mit $n=l+1$, wo die Radialfunktion noch keine Knoten hat) und einer Gruppe, innerhalb der sich die Oxidationsstufe stark von anfangs hohen zu niedrigen Werten am Schluß hin verschiebt (wie im Fall der 4d-, 5d- und 5f-Elemente mit $n>l+1$), läßt sich mit einem Parameter ($E-A$) beschreiben^[50]. Der Parameter ist erstmals^[25, 26] zur Charakterisierung des mehr oder weniger steil anwachsenden Oxidationsvermögens von Zentralmetall-Ionen einer Übergangsreihe mit konstantgehaltener Oxidationsstufe eingeführt worden. ($E-A$) ergibt sich als Differenz zwischen der stärker negativen Einelektronen-Energie E , die im Sinne einer Änderung des Zentralfeldes bei Erhöhung der Kernladungszahl Z um eine Einheit frei wird, und der Zunahme der interelektronischen Abstoßung A infolge Aufnahme eines weiteren Elektrons in die unvollständig besetzte Schale. Anders ausgedrückt: In stark abgeschirmten Systemen ist ($E-A$) klein und liegt für Komplexe der dreiwertigen Lanthanoide mit mannigfachen Liganden bei 2.9 kK; aus den Normalpotentialen der M^{II} -Hexaquo-Ionen der 3d-Elemente ergibt sich ein Wert von 8 kK^[19] und für die M^{III} -Aquo-Ionen der 5f-Elemente ein Wert von 8.5 kK^[29]. Ist ($E-A$), wie für die 3d- und 4f-Gruppen, klein, so besteht eine ausgeprägte Neigung zur invarianten Oxidationsstufe, während große ($E-A$)-Werte am Anfang einer gegebenen Übergangsreihe eine hohe, und am Schluß eine niedrige Oxidationsstufe bedingen. Aus diesem Grunde möchte ich die Bezeichnung „Actinide“ nicht befürworten, sondern lieber von der Gruppe der 5f- oder „Transthorium“-Elemente sprechen.

Zwischen dem Vorliegen von 5f-Elektronen und den hohen sowie auch variablen Oxidationsstufen der Elemente mit Z zwischen 91 und 98 besteht kein eigentlicher Widerspruch^[51, 52]. Die spektroskopischen Eigenschaften chemisch gebundener M^{III} -Systeme und auch solcher höherer Oxidationsstufen sprechen uneingeschränkt für die Gegenwart von 5f-Elektronen außerhalb der abgeschlossenen Emanation-Schale. Die deutlichen Unterschiede zwischen der Chemie des Protactiniums und des Praseodyms, oder etwa der des Urans und Neodyms, sind von gleicher Art wie aus der Sicht des Spektroskopikers die „chemische“

[*] Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen ist auch schon der Nachweis von Mendelevium(II) gelungen [73].

Verschiedenheit von Beryllium und Helium. Zwischen neutralen Thorium- und Cer-Atomen besteht insofern ein Unterschied, als der Th-Grundzustand^[53] der Konfiguration $[\text{Em}]6d^2 7s^2$ entspricht, wodurch das Element zu einem höheren Homologen des Zirkoniums wird. Ein besonders interessantes System ist Th^{2+} ^[54, 55], auf dessen Grundzustand aus der Konfiguration $[\text{Em}]6d^2$ im Abstand von nur 0.81 kK der erste Zustand aus der Konfiguration $[\text{Em}]5f^1 6d^1$ folgt. Im einzelnen ergeben sich hier die folgenden Schwerpunkts-Energien (in kK, bezogen auf den Grundzustand):

$[\text{Em}]6d^2$	6.6	$[\text{Em}]6d^1 7s^1$	7.2
$[\text{Em}]5f^1 6d^1$	9.5	$[\text{Em}]5f^1 7s^1$	5.4
$[\text{Em}]5f^2$	24.4	$[\text{Em}]7s^2$	11.9

(8)

Es besteht Grund^[56] zur Annahme, daß die Ionisierungsenergie von Th^{2+} 150 kK beträgt. Kombiniert man diesen Schätzwert mit den für Th^{3+} bekannten I_e -Werten von 228 kK für 5f, 219 kK für 6d und 208 kK für 7s, so erhält man die folgenden, in Ausdruck (5) eingehenden Elektronenabstoßungs-Parameter:

A(5f, 5f)	102	A(5f, 7s)	63
A(5f, 6d)	78	A(6d, 7s)	56
A(6d, 6d)	67	A(7s, 7s)	50

(9)

Die Zunahme der mittleren Radien gemäß $5f < 6d < 7s$ hat auf die tabellarische Zusammenstellung (9) den gleichen Einfluß wie die Reihenfolge $3d < 4s$ auf (6). Man vermag nunmehr einzusehen, warum 5f-Elektronen im Falle von Thorium erst bei höheren Ionenladungen stabilisiert werden. Noch deutlicher ist die Situation beim Uran, wo sich der Grundzustand des freien Atoms von $[\text{Em}]5f^3 6d^1 7s^2$ ableitet und die drei 5f-Elektronen in Uran(III)-Verbindungen zurückbleiben. Heute ist man allgemein der Auffassung, daß die Grundzustände von neutralem Pa, U, Np und Cm aus $[\text{Em}]5f^6 6d^1 7s^2$ hervorgehen und die von Pu, Am, Bk einschließlich der darauf folgenden Elemente aus $[\text{Em}]5f^{9+1} 7s^2$. Dies hat jedoch, wie wir gesehen haben, sehr wenig Bedeutung für das chemische Verhalten und ohne Zweifel rühren die scharfen Absorptionsbanden der M^{III} -Verbindungen von Übergängen innerhalb der Konfiguration $[\text{Em}]5f^4$ her, während intensive, breite Banden als Folge von bereits an Verbindungen mit Pa^{IV} , U^{III} , U^{IV} , Np^{III} , Np^{IV} , Pu^{III} , Pu^{IV} , Am^{III} , Bk^{III} etc.^[11, 29, 46, 51, 57] beobachteten $5f \rightarrow 6d$ -Übergängen auftreten.

Herrmann und Seyb^[58] sowie Keller^[44] erörtern Möglichkeiten der Darstellung von schwereren Elementen. In praxi hat man bis vor kurzem in elektrostatischen Beschleunigern Gramm-Mengen an Plutonium oder Curium mit Sauerstoff- oder Neon-Ionen beschossen. Die führenden Forschergruppen in Berkeley (USA) und Dubna (USSR) erhielten so einige tausend bzw. auch nur hundert Atome der Elemente 103, 104 und 105. Die Untersuchung dieser Elemente erfordert eine so ausgefeilte Technik, wie sie noch nie zuvor in der Chemie, auch nicht im Ultramikro-Maßstab, entwickelt worden ist. Trotz der sehr kurzen Halbwertszeiten von oft nur wenigen Sekunden hat man unter gleichzeitiger Verwendung der wasserfreien Chloride anderer Elemente Experimente über die Flüchtigkeit angestellt.

Es besteht kein Zweifel daran, daß 102^{II} , 103^{III} , 104^{IV} und 105^V die Konfiguration $[\text{Em}]5f^{14}$ mit abgeschlossenen Schalen aufweisen, analog der Konfiguration von [68], wie sie von Hafnium(IV)-Verbindungen etc. her bekannt ist. Höchstwahrscheinlich werden die Elemente 106, 107 und 108 auch in ihren höchsten Oxidationsstufen VI, VII bzw. VIII auftreten können; der größere Ionenradius von Element 108 spricht für die Ausbildung eines oktaedrisch koordinierten MO_6^{4-} -Systemes oder von gemischten Hydroxo-Oxo-Komplexen, wie sie bereits vom Osmat(VI)-System $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ geläufig^[13] sind. Schwieriger ist die Frage, ob das Element mit $Z = 109$ die bisher noch nicht bekannte Oxidationsstufe IX erreichen könnte.

Vor einigen Jahren schien die Aussicht auf die Darstellbarkeit von Trans-105-Elementen angesichts der drastisch abnehmenden Ausbeuten (nach Extrapolationen: weniger als ein Atom pro Experiment) und Halbwertszeiten noch sehr vage. Die Hauptschwierigkeit ist in dem beträchtlichen Neutronenunterschuß im Fall von normalen Kernreaktionen begründet, aber auch Hochfluß-Neutronenquellen oder unterirdische Kernexplosionen scheinen nicht weiter über das Fermium hinauszuführen. Seitdem Maria Goeppert-Mayer und Hans Jensen^[59] 1948 ihr Kernschalen-Modell publiziert haben, weiß man jedoch, daß bei bestimmten Neutronenzahlen N und Protonenzahlen Z ganz besonders stabile Atomkerne zustandekommen; wohlbekannte Beispiele sind Sauerstoff 16, Calcium 40, Zirkonium 90 und Blei 208, wo sowohl N als auch Z einen der Werte 8, 20, 40, 50, 82 oder 126 für eine abgeschlossene Kernschale annimmt. Alle Isotope der gleich auf das Blei folgenden Elemente Po, At, Em und Fr haben besonders kurze Halbwertszeiten, während mehrere Isotope zwischen Th und Cm weit längere Halbwertszeiten aufweisen. Die nächsterreichbare abgeschlossene Protonenschale wäre bei $Z = 114$, und die Theoretiker meinen, daß einigen Isotopen der Elemente 112, 113 und 114 Halbwertszeiten (die entscheidende Zerfallsart wäre hier die spontane Spaltung) in der Größenordnung von 10^{5+4} Jahren zukommen könnten, wobei die obere Grenze bereits geochemisch interessante Systeme mitefassen sollte.

Vor kurzem hat man bei CERN in der Nähe von Genf Wolframklötze untersucht, die zum Abbremsen der dort erzeugten 24-GeV-Protonen dienen^[60], und in einer beigegebenen Spur von anfangs inaktivem Quecksilber fand sich ein höchst ungewöhnliches Isotop, das spontane Spaltung und die Emission hochenergetischer α -Teilchen zeigte. Der Frage, ob es sich hier wirklich um ein Eka-Quecksilber-Isotop ($Z = 112$) handele, stand man allerdings skeptisch gegenüber, und jüngst^[61] gelang der Nachweis, daß zwei Drittel der Aktivität von Californium 252 stammen. Noch weiß man nicht, ob dieser Befund auf eine unerwartete Verunreinigung oder auf eine sich ansammelnde Folgegeneration zurückzuführen ist. Der Ursprung der restlichen Aktivität läßt sich jedoch nicht auf diese Weise deuten, und man muß ihr ungewöhnliche Eigenschaften zuschreiben: Die Spaltung scheint nicht von binärer, sondern von ternärer oder noch höherer Ordnung zu sein. Einige Vorsicht ist allerdings geboten, denn mehrere Isotope von Elementen zwischen Thorium und Curium besitzen metastabile Isomere mit einer gegenüber dem Grundzustand erheblich größeren Kern-Elliptizität, woraus auch kürzere

Halbwertszeiten bezüglich der Spontanspaltung folgen^[62]. Zum Glück beläuft sich die vermutliche Halbwertszeit von Eka-Quecksilber auf mindestens sechs Monate, möglicherweise sogar auf einige hundert Jahre. In allerletzter Zeit hat man im Laboratorium von Orsay bei Paris Thorium mit Kr^{24+} -Ionen von 500 MeV beschossen und dabei bisher unbekannte α -Aktivitäten von 13 bis 15 MeV beobachtet^[63].

Es besteht Einigkeit^[64, 65] darüber, daß Eka-Blei ($Z=114$) ein erheblich flüchtigeres Metall als Blei und daß das 114^{II} -Aquo-Ion in wäßriger Lösung stabil sein müsse, obgleich „weiche“ schwefelhaltige Liganden und Jodid fest koordiniert werden sollten und auch die Ausbildung höherer Oxidationsstufen wie die des $6d^8$ -Systems 114^{VI} begünstigen könnten. Das Element 118 wäre nach *Rydberg* ein Edelgas, doch wie bereits *Grosse*^[66] hervorgehoben hat, gibt es auch die Möglichkeit, daß dieses Element in festem und flüssigem Zustand als Metall auftritt, das wie Quecksilber beim Verdampfen in ein atomares Gas übergeht. Angesichts der jüngsten Entwicklung der Chemie des Xenons^[67, 68] besteht kaum ein Zweifel, daß die Oxidationsstufe 118^{IV} recht beständig sein dürfte. Leider stehen die Kerneigenschaften dieses Elements seiner Beobachtung noch im Wege.

Im hier betrachteten Bereich des Periodensystems wird für die Chemie ein relativistischer Effekt bedeutsam, demzufolge s-Orbitale (und mit kleinerer Wahrscheinlichkeit auch $p_{1/2}$ -Orbitale), die ja eine endliche Dichte am Kernort aufweisen, eine elektrodynamische Stabilisierung erfahren. Dieser Effekt trägt möglicherweise schon dazu bei, daß bekanntlich die Oxidationsstufen Tl^{I} , Pb^{II} und Bi^{III} bevorzugt werden, und äußert sich am deutlichsten in dem spektroskopischen Befund, daß die Ionisierungsenergien von Ra und Ra^+ in der Gasphase die von Ba und Ba^+ geringfügig übertreffen. Entsprechend sind die beiden 8s-Elektronen des Atoms mit $Z=120$ wieder fester als die äußersten s-Elektronen von Radium gebunden.

Obwohl die Zahl 126 mit gutem Grund einer abgeschlossenen Neutronenschale entsprechen dürfte, ist die Annahme einer gleich großen abgeschlossenen Protonenschale weniger wahrscheinlich. Es liegen schon viele Dirac-Fock-Berechnungen für neutrale Atome mit Z -Werten zwischen 121 und 130 vor, und für die relativen Besetzungszahlen der Schalen 8s, 8p, 7d, 6f und 5g haben sich voneinander recht abweichende Schätzungen ergeben^[69]. Ein für den Chemiker hervorzuhebender Gesichtspunkt bleibt allerdings, daß der mittlere Radius der 5g-Schale sehr klein und die Differenz aus Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität zugleich recht groß ausfällt. Wir haben vorher gesehen, daß dies in der Verbindungen infrage kommender Elemente eine feste Oxidationsstufe begünstigt, und es ist zu vermuten^[50], daß es sich um 126^{IV} mit der Elektronenkonfiguration $[118]5g^4$ handeln könnte. Aufgrund dieses Modells ergäbe sich eine thorium(IV)-verwandte Chemie; makroskopische Substanzmengen sollten indessen angesichts der vielen, tiefliegenden Anregungszustände aus der Konfiguration $[118]5g^36f^1$ tief-farbig sein.

Für einen punktförmigen Kern würde das Verfahren nach *Dirac* oberhalb $Z=137$, d. h. der reziproken Feinstruktur-Konstanten, zur Divergenz führen. Berücksichtigt man

jedoch den endlichen Radius des Kerns und seine näherungsweise invariante spezifische Dichte^[70], so findet man endliche Ionisierungsenergien, die ein wenig über den Werten aus nicht-relativistischen Hartree-Fock-Rechnungen liegen. Der nächste Anwärter auf eine abgeschlossene Protonenschale hat $Z=164$. Für dieses sogenannte Dwi-Blei (in New Mexico spricht man von „zwei-blei“) ergibt die Extrapolation der Reihe (2) in Übereinstimmung mit Dirac-Fock-Rechnungen^[71, 72] die Grundkonfiguration $[118]5g^{18}6f^{14}7d^{10}8s^28p^2$. Einen wesentlichen Unterschied zu Blei macht aber die relativistische Stabilisierung der 8s- und $8p_{1/2}$ -Elektronen aus, deren Ionisierungsenergie die einiger anderer Orbitale übertreffen sollte. Nach eigener Auffassung hätte das 164^{II} -Aquo-Ion die unvollständig aufgefüllte Schale $7d^8$ und sonst noch sämtliche übrigen Elektronen des freien Atoms. Hieraus würde sich eine weitgehend zu Palladium(II) analoge Chemie ableiten, wobei sich die Hydratationsenergie-Differenzen aus den Ionisierungsenergien der schrittweisen Entfernung von Elektronen aus der 7d-Schale ergäben^[72]. Die Atome sollten sich zu einem recht edlen Metall aneinanderlagern können, ähnlich den Palladium-Atomen in der Konfiguration $[\text{Kr}]4d^{10}$ mit gleichfalls abgeschlossenen Schalen.

Die Extrapolation nach *Rydberg* läßt das nächste Edelgas bei $Z=168$ erwarten. Es gilt jedoch als sicher, daß sich eine solche Situation nicht vor $Z=172$ einstellen wird, da die nachfolgenden Orbitale 9s und $9p_{1/2}$ aufgrund relativistischer Effekte wiederum besonders stabilisiert werden. Eine abgeschlossene Protonenschale mag bei $Z=184$ erreicht werden, wo eine unvollständig besetzte 6g-Schale vorliegt. Unter der Annahme, die Extrapolation^[8] von den niedrigeren Übergangsreihen mit $n=l+2$ aus sei zulässig, sollte man eine Reihe verschiedener Oxidationsstufen zwischen 184^{IV} mit der Konfiguration $[172]6g^8$ (die möglicherweise stabilisiert würde, falls die relativistisch bedingte Energiedifferenz zwischen den acht $6g_{7/2}$ - und den zehn $6g_{9/2}$ -Elektronen groß ist) und 184^{XII} mit der Konfiguration $[172]$ im Sinne abgeschlossener Schalen erwarten. Im letztgenannten Fall könnten sich vielleicht ein flüchtiges Hexoxid oder Fluoro-Kationen wie z. B. $[(184)\text{F}_8]^{4+}$ bilden. Träfe diese Hypothese zu, so wäre das Element 184 ein „Super-Ruthenium“, da es seine Oxidationsstufe über einen ähnlich weiten Bereich verändert wie das zwischen Ru^{II} mit $[\text{Kr}]4d^{10}$ und Ru^{VIII} mit $[\text{Kr}]4d^0$ variable Ruthenium. *Fricke* und *Waber* halten hingegen einen kleineren, mittleren Radius der 6g-Schale für wahrscheinlicher, wodurch eher eine konstante Oxidationsstufe begünstigt würde. Die Frage wird letztlich durch Gl. (7) entschieden, wenngleich starke Polarisierungseffekte und Van-der-Waals-Anziehungen (vgl. etwa die hohe Sublimationstemperatur von WCl_6) sowie große Bildungskonstanten von Komplexen mit „weichen“ Liganden nach *Pearson* eine Modifikation dieser einfachen Beschreibung erfordern könnten.

Fricke, *Greiner* und *Waber*^[71] haben zur Frage Stellung genommen, ob das Diracsche Verfahren zur Divergenz gelangt, wenn sich die Eigenwerte E im Einelektronenbild (sie liegen in leichten Atomen etwas unterhalb mc^2 , und zwar um Beträge, die größenordnungsmäßig den röntgen- oder photoelektronen-spektroskopisch bestimmten Ionisierungsenergien entsprechen) für das 1s-Orbital bei $Z \approx 174$

und für das $2p_{1/2}$ -Orbital bei $Z \approx 190$ dem Wert $-mc^2$ annähern. Entscheidend ist, daß für den „Dirac-See“, ein überall gleich dichtes Kontinuum aus Eielektronen-Funktionen, sämtliche E-Werte unterhalb $-mc^2$ liegen. Nach Dirac stellt ein Positron ein Loch in diesem Kontinuum dar, das zur Vernichtung eines Elektrons unter Ausbildung des konventionellen Vakuums befähigt ist. Die Frage hier ist dem Problem verwandt, ob in der Natur für die Stärke elektrischer Felder eine obere Grenze existiert, dadurch gegeben, daß durch Ausbildung von Positron-Elektron-Paaren eine dielektrische Abschirmung ins Spiel käme. Zwar nicht Experte auf diesem abgründigen Gebiet, möchte ich doch die Vermutung äußern, daß das Divergenz-Risiko nur für solche viel höheren Z^* -Werte bestehen dürfte, für die die totale Energie (letztlich die Größe, die auch in Ansätzen vom Hartree-Typ minimisiert wird) den Wert $-Z^*mc^2$ praktisch erreicht. Für leichtere Atome ergibt sich die totale Energie einschließlich der Elektronen-Ruhmassen näherungsweise zu:

$$(2 \cdot 137^2 Z - Z^{2.4}) \text{ Rydberg-Einheiten} \quad (10)$$

Dieses Ergebnis ist noch nicht-relativistisch und gilt nur für Z unterhalb 100. Die Elektronenhülle unterscheidet sich mithin insofern völlig vom Atomkern, als hier die beiden $1s$ -Elektronen mit dem erheblichen Anteil von nahezu $-2Z^2$ Rydberg-Einheiten zur Gesamtbindungsenergie beitragen

Von seiten der Theoretiker unter den Kernphysikern ist die Frage angeschnitten worden, ob die sehr schweren Kerne die Kugel-oder Ellipsoid-Form zu bewahren vermögen^[62]. Es erscheint denkbar, daß Kerne Hohlräume ausbilden und in positiv geladene Blasen übergehen könnten. Dann wäre das gewöhnliche Nucleonen-Schalen-Modell^[59] zwar nicht mehr anwendbar, aber dennoch wäre möglich, daß ganz bestimmten Kombinationen von Z und N wiederum besonders lange Halbwertszeiten zukämen.

Im Hinblick auf die praktisch orientierte Frage: Wie sollte man versuchen, ein Element mit $Z > 120$ darzustellen?, bleibt der Neutronenunterschuß des Ausgangsmaterials das Hauptproblem, und es ist immerhin möglich, daß der Weg zu seiner Lösung nur über eine Supernova-Explosion oder durch das Abschneiden einer Scheibe von einem Neutronenstern führt. Für die konventionelle Anorganische Chemie bedeutet es auf jeden Fall eine lehrreiche Erkenntnis, daß nur eine sehr lose und sehr weit hergeholte Beziehung zwischen der Elektronen-Grundkonfiguration und den chemischen Eigenschaften eines gegebenen Elements besteht. Sollten wir also einem der Trans-105-Elemente nachjagen, so tun wir dies keineswegs in der vorteilhaften Lage derer, die nach Promethium suchten, nachdem seit Moseley längst bekannt gewesen war, daß die chemischen Eigenschaften dieses Elements sehr genau zwischen denen des Neodyms und des Samariums liegen würden. Die höheren Ionenladungen sind schon im Hinblick auf Gl. (7) von größerem Interesse als das neutrale Atom, und die ganze Frage nach der Selektion von Oxidationsstufen^[11] läßt sich heute besser beantworten als noch vor wenigen Jahren.

Die Diskussion zwischen den Physikern, die schöne, doch allzu vereinfachte Ansätze lieben, und den Chemikern, die

in einem Meer von Details zu schwimmen haben, trägt bisweilen doch Früchte.

Eingegangen am 7. Januar 1972 [A 923]
Übersetzt von Prof. Dr. R. D. Fischer, Erlangen

- [1] J. R. Rydberg, J. Chim. Phys. 12, 585 (1914); Phil. Mag. 28, 144 (1914).
- [2] G. v. Hevesy: Die Seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaues. Springer-Verlag, Berlin 1927.
- [3] E. U. Condon u. G. H. Shortley: The Theory of Atomic Spectra. Cambridge University Press, London 1953.
- [4] F. Hund: Linienspektren und Periodisches System der Elemente. Springer-Verlag, Berlin 1927.
- [5] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne u. Y. Baer: ESCA Applied to Free Molecules. North-Holland, Amsterdam 1969.
- [6] C. K. Jørgensen, Chimia 25, 213 (1971); 26, 252 (1972).
- [7] C. K. Jørgensen: Orbitals in Atoms and Molecules. Academic Press, London 1962.
- [8] C. K. Jørgensen: Modern Aspects of Ligand Field Theory. North-Holland, Amsterdam 1971.
- [9] C. E. Moore: Atomic Energy Levels. Nat. Bur. Stand. (U. S.) Circ. No. 467. Washington D. C. 1949, 1952 u. 1958.
- [10] L. Iglesias, J. Res. Nat. Bur. Stand. (A) 72, 295 (1968).
- [11] C. K. Jørgensen: Oxidation Numbers and Oxidation States. Springer-Verlag, Berlin 1969.
- [12] C. K. Jørgensen, Solid State Phys. 13, 375 (1962).
- [13] C. K. Jørgensen: Inorganic Complexes. Academic Press, London 1963.
- [14] Th. Kruck, Angew. Chem. 79, 27 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 53 (1967).
- [15] E. Rabinowitch u. E. Thilo: Periodisches System, Geschichte und Theorie. Ferdinand Enke, Stuttgart 1930.
- [16] C. K. Jørgensen, S. M. Hörner, W. E. Hatfield u. S. Y. Tyree, Int. J. Quantum Chem. 1, 191 (1967).
- [17] C. K. Jørgensen, Chimia 23, 292 (1969).
- [18] W. M. Latimer, J. Chem. Phys. 23, 90 (1955).
- [19] C. K. Jørgensen, Acta Chem. Scand. 10, 1505 (1956).
- [20] P. George u. D. S. McClure, Progr. Inorg. Chem. 1, 382 (1959).
- [21] L. J. Nugent u. K. L. Vander Sluis, J. Opt. Soc. Amer. 61, 1112 (1971).
- [22] R. E. Connick, J. Chem. Soc. (S) 1949, 235.
- [23] R. C. Alig, Z. J. Kiss, J. P. Brown u. D. S. McClure, Phys. Rev. 186, 276 (1969).
- [24] C. K. Jørgensen, Mol. Phys. 7, 417 (1964).
- [25] C. K. Jørgensen, Mol. Phys. 5, 271 (1962).
- [26] C. K. Jørgensen, Progr. Inorg. Chem. 12, 101 (1970).
- [27] D. S. McClure u. Z. J. Kiss, J. Chem. Phys. 39, 3251 (1963).
- [28] E. Loh, Phys. Rev. 147, 332 (1966).
- [29] L. J. Nugent, R. D. Baybarz, J. L. Burnett u. J. L. Ryan, J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 2503 (1971).
- [30] J. L. Ryan u. C. K. Jørgensen, J. Phys. Chem. 70, 2845 (1966).
- [31] J. L. Ryan, Inorg. Chem. 8, 2053 (1969).
- [32] C. K. Jørgensen, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 3127 (1970).
- [33] L. J. Nugent, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 3485 (1970).
- [34] G. K. Wertheim, A. Rosenzweig, R. L. Cohen u. H. J. Guggenheim, Phys. Rev. Lett. 27, 505 (1971).
- [35] C. K. Jørgensen, Struct. Bonding (Berlin) 13, im Druck.
- [36] C. K. Jørgensen, Theor. Chim. Acta 24, 241 (1972).
- [37] C. K. Jørgensen, R. Pappalardo u. E. Rittershaus, Z. Naturforsch. 20a, 54 (1965).
- [38] C. K. Jørgensen, R. Pappalardo u. H. H. Schmidtke, J. Chem. Phys. 39, 1422 (1963).
- [39] C. E. Schäffer, Pure Appl. Chem. 24, 361 (1970).
- [40] F. Ephraïm u. M. Mezener, Helv. Chim. Acta 16, 1260 (1933).
- [41] R. Finkelstein u. J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys. 8, 790 (1940).
- [42] Y. Tanabe u. S. Sugano, J. Phys. Soc. Jap. 9, 753, 766 (1954).
- [43] J. J. Katz u. G. T. Seaborg: The Chemistry of the Actinide Elements. Methuen, London 1957.
- [44] C. Keller: The Chemistry of the Transuranium Elements. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1971.

- [45] E. K. Hulet, R. W. Lougheed, J. D. Brady, R. E. Stone u. M. S. Coops, *Science* 158, 486 (1967).
- [46] L. J. Nugent, R. D. Baybarz u. J. L. Burnett, *J. Phys. Chem.* 73, 1177 (1969).
- [47] V. I. Spitsyn, A. D. Gelman, N. N. Krot, M. P. Mefodiyeva, F. A. Zakharova, Y. A. Komkov, V. P. Shilov u. I. V. Smirnova, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 2733 (1969).
- [48] M. Pagès, F. Nectoux u. W. Freundlich, *Radiochem. Radioanal. Lett.* 7, 155; 8, 147 (1971).
- [49] C. Keller u. H. Seiffert, *Angew. Chem.* 81, 294 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 279 (1969).
- [50] C. K. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* 2, 549 (1968).
- [51] C. K. Jørgensen, *Mol. Phys.* 2, 96 (1959).
- [52] M. Haüssinsky u. C. K. Jørgensen, *J. Chim. Phys.* 63, 1135 (1966).
- [53] R. Zalubas, *J. Opt. Soc. Amer.* 58, 1195 (1968).
- [54] P. F. A. Klinkenberg, *Physica* 16, 618 (1950).
- [55] G. Racah, *Physica* 16, 651 (1950).
- [56] C. K. Jørgensen: *Lanthanides and Elements from Thorium to 184*. Academic Press, im Druck.
- [57] J. L. Ryan u. C. K. Jørgensen, *Mol. Phys.* 7, 17 (1963).
- [58] G. Herrmann u. K. E. Seyb, *Naturwissenschaften* 56, 590 (1969).
- [59] J. H. D. Jensen, *Angew. Chem.* 76, 69 (1964).
- [60] A. Marinov, C. J. Batty, A. I. Kilvington, G. W. A. Newton, V. J. Robinson u. J. D. Hemingway, *Nature* 229, 464 (1971).
- [61] A. Marinov, C. J. Batty, A. I. Kilvington, J. L. Weil, A. M. Friedman, G. W. A. Newton, V. J. Robinson, J. D. Hemingway u. D. S. Mather, *Nature* 234, 212 (1971).
- [62] D. D. Clark, *Physics Today*, 23 (December 1971).
- [63] R. Bimbot, C. Deprun, D. Gardès, H. Gauvin, Y. Le Beyec, M. Lefort, J. Péter u. B. Tamain, *Nature* 234, 215 (1971).
- [64] C. K. Jørgensen u. M. Haüssinsky, *Radiochem. Radioanal. Lett.* 1, 181 (1969).
- [65] O. L. Keller, J. L. Burnett, T. A. Carlson u. C. W. Nestor, *J. Phys. Chem.* 74, 1127 (1970).
- [66] A. V. Grosse, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 509 (1965).
- [67] J. G. Malm, H. Selig, J. Jortner u. S. A. Rice, *Chem. Rev.* 65, 199 (1965).
- [68] C. K. Jørgensen, *Halogen Chem. I*, 265 (1967).
- [69] B. Fricke u. J. T. Waber, *Actinide Rev. I*, 433 (1971).
- [70] T. C. Tucker, L. D. Roberts, C. W. Nestor, T. A. Carlson u. F. B. Malik, *Phys. Rev.* 174, 118 (1968).
- [71] B. Fricke, W. Greiner u. J. T. Waber, *Theor. Chim. Acta* 21, 235 (1971).
- [72] R. A. Penneman, J. B. Mann u. C. K. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* 8, 321 (1971).
- [73] N. B. Mikheev et al., *Dubna-Report Nr. 6-6341* (1972); vgl. auch *Nachr. Chem. Tech.* 20, 433 (1972).

Experimentelle Prüfung von Näherungsansätzen für Chiralitätsfunktionen am Beispiel der optischen Aktivität von Allen-Derivaten im Transparenzgebiet

Von Ernst Ruch, Wolfgang Runge und Günter Kresze^[*]

Die optische Aktivität von Phenylallencarbonsäuren ist mit dem verkürzten „Polynom-Ansatz“^[12] quantitativ sehr gut beschreibbar, wie sich dem Vergleich von errechneten und gemessenen Daten von bekannten oder zu diesem Zweck synthetisierten Verbindungen entnehmen läßt. Die „T_d-Komponente“ des Drehwinkels, die nach der Theorie der Chiralitätsfunktionen^[11] bei Methan-Derivaten mit T_d-symmetrischen Bindungswinkeln und Liganden geeigneter Symmetrie und Fixierung allein maßgebend ist, kann bei Allen-Derivaten vernachlässigt werden. Aus diesem Grund und da Allen-Derivate zu einer a-Klasse gehören^[16], liefert bereits die Sequenz der Parameterwerte für die vier Liganden das Vorzeichen der optischen Drehung und zugleich das Konfigurationsmerkmal.

1. Theoretische Problemstellung

Die Drehung der Polarisationssebene eines linear polarisierten Lichtstrahls beim Durchtritt durch ein nicht-racemisches Gemisch chiraler Moleküle in einem achiralen Lösungsmittel ist ein spezielles Beispiel für eine Chiralitätsbeobachtung. Unter „Chiralitätsbeobachtung“ sei per definitionem^[1a] die Messung eines Zahlenwertes an chiralen Objekten oder einem Gemisch solcher Objekte verstanden, die für spiegelbildliche Objekte den gleichen Betrag, aber entgegengesetztes Vorzeichen liefert.

Die Chiralität erweist sich als ein Phänomen mit aufschlußreicher Struktur, und Chiralitätsfunktionen^[1a] als die mathematischen Ausdrücke für Chiralitätsbeobachtungen repräsentieren diese Struktur in übersichtlicher Form, wenn wir die Chiralität jeweils an Molekülklassen folgender Definition untersuchen.

Die Klasse umfasse ein Molekül mit achiralem Molekülgerüst und seine Derivate. Die einzelnen Vertreter der Klasse, das Stammolekül und seine Derivate, unterscheiden sich durch Art und Verteilung von Liganden auf vorgegebene Gerüstplätze, und das gemeinsame Klassenmerkmal bestehe in dem achiralen Molekülgerüst.

Die Möglichkeit zu einer systematischen theoretischen Analyse des Chiralitätsphänomens an einer solchen Klasse basiert auf einer Idealisierung. Sie besteht in der Annahme, daß die Art der Fixierung eines Liganden nicht von der Natur der Nachbarliganden abhängt und Moleküle mit

[*] Prof. Dr. E. Ruch
Institut für Quantenchemie der Freien Universität
1 Berlin 45, Holbeinstraße 48
Prof. Dr. G. Kresze und Dr. W. Runge
Organisch-chemisches Laboratorium der
Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21