

- [11] Die Messungen wurden in verlängerten und versiegelten 5-mm-NMR-Röhrchen ausgeführt, die eine Lösung des Polycyclus in $[D_6]THF$, eine geringe Menge von Benzol als internen Standard und eine mit Dichlormethan gefüllte Kapillare als externen Standard enthielten. Nach der Messung der Diffusionskoeffizienten der ungeladenen Probe wurde das 5-mm-Röhrchen umgedreht, um einen Kontakt zwischen der Lösung und dem Metalldraht (Li, Na) oder Metallspiegel (Kalium) zu ermöglichen; dabei wurde das polycyclische System zu dem entsprechenden geladenen System reduziert. Alle Ionen ergaben ihre bekannten 1H -NMR-Spektren. Alle Diffusionsmessungen wurden mit einem Bruker-500-MHz-ARX-NMR-Spektrometer durchgeführt, das mit einer Z-Gradienten-Einheit und einem inversen Probenkopf für 5-mm-NMR-Röhrchen ausgerüstet war. Die gepulsten Gradienten lagen im Bereich von 0 bis 41.57 G cm^{-1} . Die gesamte Echozeit betrug typischerweise 124 ms, d und D dauerten 2 bzw. 62 ms. Alle Diffusionskoeffizienten sind Mittelwerte von mindestens drei Experimenten. Es wurden nur Daten mit einem Korrelationskoeffizienten (R^2) von mehr als 0.998 berücksichtigt.
- [12] a) A. Ayalon, M. Rabinovitz, P.-C. Cheng, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1636; b) A. Ayalon, A. Sygula, P.-C. Cheng, M. Rabinovitz, P. W. Rabideau, L. T. Scott, *Science* **1994**, *265*, 1065.
- [13] Einige weitere Dimere sind kürzlich vorgeschlagen worden: a) L. O. Paquette W. Bauer, M. Sivik, M. Buhl, M. Feigel, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8776; b) A. Sekiguchi, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *ibid.* **1991**, *113*, 7081.
- [14] Y. Cohen, J. Klein, M. Rabinovitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1071.
- [15] a) M. Walzat, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 313; b) A. Ayalon, Dissertation, The Hebrew University of Jerusalem, **1993**.
- [16] Y. Cohen, A. Y. Meyer, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7039.

Erste Messung der Ionisationsenergie von Americium und Curium**

Rüdiger Deißenberger, Stefan Köhler, Friedhelm Ames, Klaus Eberhardt, Nicole Erdmann, Heike Funk, Günter Herrmann, Heinz-Jürgen Kluge, Martin Nunnemann, Gerd Passler, Joachim Riegel, Franz Scheerer, Norbert Trautmann* und Franz-Josef Urban

Beim Studium chemischer und physikalischer Eigenschaften schwerster Elemente geht es unter anderem darum, festzustellen, ob die Systematik des Periodensystems bis zu den schwersten Elementen aufrecht erhalten bleibt oder ob sie durch relativistische Effekte – das heißt, durch Änderungen der Elektronenstruktur infolge des relativistischen Massenzuwachses innerer Elektronen – mehr oder weniger deutlich durchbrochen wird. Die Ionisationsenergie der neutralen Atome ist eine Eigenschaft, die empfindlich auf relativistische Effekte anspricht.

Plutonium ist das schwerste Element, dessen Ionisationsenergie gemessen ist. Für die am Anfang der Actinoiden stehenden Elemente wurden die Ionisationsenergien mit Methoden wie Oberflächenionisation, Elektronenstoß und Laserspektroskopie bestimmt^[1–6] und außerdem aus thermochemischen Daten mit Hilfe des Born-Haber-Cyclus^[7], aus Rechnungen^[8] und

[*] Dr. N. Trautmann, Dipl.-Chem. R. Deißenberger, Dipl.-Phys. S. Köhler, Dr. K. Eberhardt, Dipl.-Phys. N. Erdmann, Dipl.-Chem. H. Funk, Prof. Dr. G. Herrmann, Dr. J. Riegel
Institut für Kernchemie der Universität
Fritz-Straßmann-Weg 2, D-55099 Mainz
Telefax: Int. + 6131/394-488

Dr. F. Ames, Prof. Dr. H.-J. Kluge, Dipl.-Phys. M. Nunnemann, Dr. G. Passler, Dr. F. Scheerer, Dr. F.-J. Urban
Institut für Physik der Universität Mainz

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, vom Bundesamt für Strahlenschutz, vom Bundesministerium für Forschung und Technologie sowie von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

durch Extrapolation atomspektroskopischer Daten^[9, 10] abgeleitet. Die genauesten Ionisationsenergien wurden aus der Konvergenz langer Serien hochangeregter Rydberg-Zustände erhalten^[4, 6], wozu jedoch eine große Anzahl von Daten benötigt wird.

Bei Elementen jenseits des Plutoniums existieren für Ionisationsenergien nur Extrapolationen^[10], denen die Systematik angeregter Zustände zugrunde liegt. Weshalb die experimentellen Daten hier abbrechen, erhellt eine erst kürzlich publizierte, aber schon länger zurückliegende Präzisionsmessung der Ionisationsenergie des Plutoniums^[6] über Rydberg-Serien; um einen Atomstrahl hinreichender Dichte zu erzeugen, mußten bis zu 2 g des radioaktiven Plutoniums-239 eingesetzt werden.

Wir stellen hier ein Verfahren vor, das mit weit weniger Substanz, nämlich mit etwa 10^{12} Atomen ($\approx 0.4 \text{ ng}$), auskommt. Es eröffnet die Möglichkeit, Ionisationsenergien auch bei schweren Actinoidelementen zu bestimmen, die wegen ihrer starken Radioaktivität nur in geringsten Mengen einfach zu handhaben oder überhaupt nur in solchen Mengen herstellbar sind. Wir belegen dies durch die erste Messung der Ionisationsenergie der Elemente Americium und Curium. Um die Brauchbarkeit und Präzision der Methode zu prüfen, haben wir die Ionisationsenergie von Thorium, Neptunium und Plutonium erneut vermessen, für die genaue Werte vorliegen. Ebenfalls zur Kontrolle wurde die Ionisationsenergie des Americiums von uns zusätzlich aus der Konvergenz von Rydberg-Serien ermittelt.

Das neue Verfahren basiert auf der zur Spurenbestimmung von Actinoidelementen durch Resonanzionisations-Massenspektroskopie erarbeiteten Methodik^[11]. Americium diene als Beispiel. Abbildung 1 zeigt das benutzte Anregungsschema. Ein

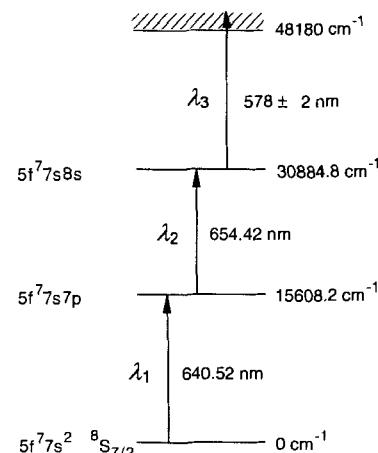


Abb. 1. Anregungsschema des Americiums für die Bestimmung der Ionisationsenergie durch Resonanzionisations-Massenspektroskopie. Die beiden untersten Anregungsschritte λ_1 und λ_2 werden in Resonanz gehalten, der oberste Schritt λ_3 wird über die Ionisationsschwelle hinweg durchgeführt.

Atomstrahl des Elements wird in zwei Stufen durch zwei überlagernde, auf Resonanz fest eingestellte Laserstrahlen (Wellenlängen $\lambda_1 = 640.52 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 654.42 \text{ nm}$) angeregt; von der zweiten Anregungsstufe aus tastet ein dritter Laserstrahl ($\lambda_3 \approx 578 \text{ nm}$) die Ionisationsschwelle ab. Sie äußert sich in einem plötzlichen Anstieg der Photoionenzählrate, die mit einem Flugzeit-Massenspektrometer gemessen wird. Dabei wird in der Wechselwirkungszone zwischen Atomstrahl und Laserstrahlen ein elektrisches Feld angelegt, dessen Stärke von Messung zu Messung verändert wird. Mit wachsender Feldstärke E verschiebt sich die Ionisationsschwelle W_{th} zu niedrigeren Werten, wie Abbildung 2a, b für Feldstärken von 108 V cm^{-1} und 120 V cm^{-1} zeigt. Die Pfeile markieren die jeweiligen Ionisationsschwellen. Die Peakstruktur oberhalb der Schwellen wird durch den Stark-Effekt verursacht.

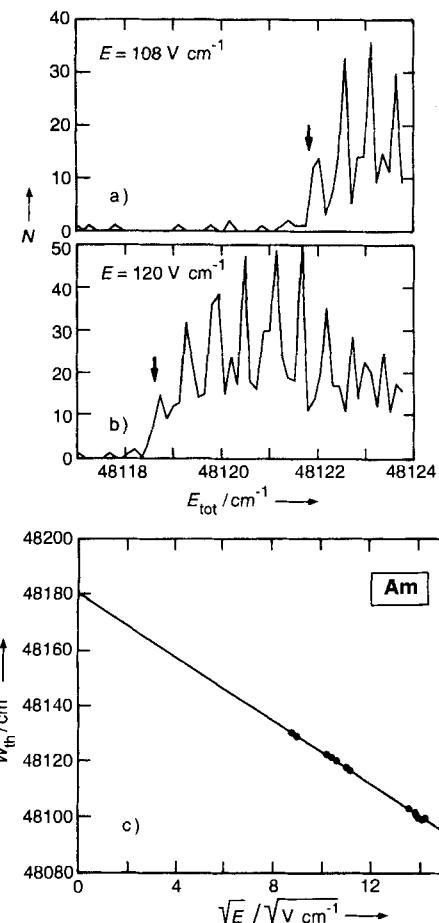


Abb. 2. Ionisationsschwelle (Pfeile) des Americiums beim Anlegen eines elektrischen Felds von a) $E = 108 \text{ V cm}^{-1}$ und b) $E = 120 \text{ V cm}^{-1}$ in der Wechselwirkungszone zwischen Atom- und Laserstrahlen. Gemessen wird die Zahl der Ionen N beim Durchstimmen der Wellenlänge λ_3 des dritten Lasers; N ist aufgetragen gegen die gesamte Photonenenergie E_{tot} der drei Laserstrahlen. In c) sind die erhaltenen Ionisationsschwellen W_{th} gegen die Wurzel aus der Feldstärke E aufgetragen. Wie gemäß Gleichung (a) erwartet resultiert eine Gerade; Extrapolation auf $E = 0$ ergibt die Ionisationsenergie I_{Am} des Americiums.

Zwischen W_{th} , E und der Ionisationsenergie I des neutralen Atoms besteht der durch Gleichung (a) gegebene Zusammenhang^[12]. Abbildung 2c belegt dies für Americium. Durch Extrapolation auf $E = 0$ ergibt sich die Ionisationsenergie zu $I_{\text{Am}} = 48180(3) \text{ cm}^{-1} = 5.9736(3) \text{ eV}$. In der Literatur findet sich nur ein aus der Systematik der $5f^77s^2$ - und $5f^77s8s$ -Zustände in Actinoidelementen extrapolierte Wert^[10] von $I_{\text{Am}} = 5.993(10) \text{ eV}$. Unsere eigene, zusätzliche Messung anhand der Konvergenz von drei Rydberg-Serien^[14] ergibt $I_{\text{Am}} = 5.9739(2) \text{ eV}$ und bestätigt somit den mit der Resonanzionisations-Massenspektroskopie im elektrischen Feld erhaltenen Wert. Alle diese Daten wurden mit 10^{12} Atomen Americium-243, mit 7370 a Halbwertszeit das langlebigste Am-Isotop, gemessen. Typisch sind dabei Zählraten in der Größenordnung von einigen Hertz und Meßzeiten von 10 bis 30 min pro eingesetztem elektrischen Feld.

In Tabelle 1 sind die von uns gemessenen Ionisationsenergien zusammengestellt und mit den genauesten bislang bekannten Werten verglichen. Die Übereinstimmung ist vorzüglich. Wir schließen daraus auf eine hohe Zuverlässigkeit auch der von uns erstmals gemessenen Werte.

Tabelle 1. Ionisationsenergie I von Actinoidelementen, gemessen durch Photoionisation in einem elektrischen Feld (PIE), durch Konvergenz von Rydberg-Serien (RSK) und durch Lebensdauermessungen von Rydberg- und autoionisierenden Zuständen (LDM) sowie aus der Niveausystematik extrapolierte Werte (Ext).

Element	diese Arbeit		Literatur		Lit.
	I [eV]	Methode	I [eV]	Methode	
Thorium	6.3067(2)	PIE	6.310(2)	LDM	[5]
Neptunium	6.2655(2)	PIE	6.2657(5)	RSK	[4]
Plutonium	6.0257(2)	PIE	6.0262(1)	RSK	[6]
Americium	5.9736(3)	PIE	5.993(10)	Ext	[10]
	5.9739(2)	RSK			
Curium	5.9914(2)	PIE	6.021(25)	Ext	[10]

Experimentelles^[11]

Die Elemente wurden elektrochemisch als Hydroxide auf dünnen Metallfolien abgeschieden und mit einer reduzierenden Metallschicht überzogen, so auf Rheniumfolien mit Überzügen aus Rhenium oder bleihaltigem Platin [16] oder auf Tantalfolien mit Titanüberzug; für Thorium wurde eine dünne Folie des Metalls verwendet. Durch Erhitzen dieser Filamente im Flugzeitmassenspektrometer wurden Atomstrahlen erzeugt.

Laserstrahlen mit Wellenlängen von 520 bis 850 nm (halbierbar durch Frequenzverdopplung) und Bandbreiten von einigen Gigahertz (mit Intrakavitätsatome $\approx 1 \text{ GHz}$) wurden von Farbstofflasern geliefert, die durch zwei gepulste Kupferdampflaser (6.5 kHz Wiederholungsrate, 30 W Leistung, 30 ns Pulslänge, Wellenlängen 510.6 und 578.2 nm im Intensitätsverhältnis 2:1) gepumpt wurden. Die Wellenlängen wurden mit einem gepulsten Wellenlängenmeßgerät bestimmt, teilweise auch über die Absorptionsbänder des Iodmoleküls. Die Laserstrahlen wurden über Quarzfasern oder Prismen in die Apparatur eingekoppelt und mit dem Atomstrahl gekreuzt. Die dabei erzeugten Ionen wurden auf eine Energie von 2.9 keV beschleunigt und nach einer Driftstrecke von 2.0 m mit einem Kanalplattendetektor registriert.

Thorium wurde dreistufig angeregt und ionisiert ($\lambda_1 = 580.42 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 622.90 \text{ nm}$, $\lambda_3 \approx 568 \text{ nm}$), Neptunium zweistufig [17] ($\lambda_1 = 311.82 \text{ nm}$, $\lambda_2 \approx 544 \text{ nm}$), Plutonium dreistufig ($\lambda_1 = 649.07 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 629.75 \text{ nm}$, $\lambda_3 \approx 579 \text{ nm}$) und Curium dreistufig ($\lambda_1 = 655.64 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 640.74 \text{ nm}$, $\lambda_3 \approx 573 \text{ nm}$).

Eingegangen am 10. November 1994 [Z 7467]

Stichworte: Actinoide · Americium · Curium · Ionisationsenergie

- [1] D. H. Smith, G. R. Hertel, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 3105–3107.
- [2] D. L. Hildenbrand, E. Murad, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 5466–5467.
- [3] R. W. Solarz, C. A. May, L. R. Carlson, E. F. Worden, S. A. Johnson, J. A. Paisner, L. J. Radziemski, *Phys. Rev. A* **1976**, *14*, 1129–1136.
- [4] E. F. Worden, J. C. Conway, *J. Opt. Soc. Am.* **1979**, *69*, 733–738.
- [5] S. G. Johnson, B. L. Fearey, C. M. Miller, N. S. Nogar, *Spectrochim. Acta B* **1992**, *47*, 633–643.
- [6] E. F. Worden, L. R. Carlson, S. A. Johnson, J. A. Paisner, R. W. Solarz, *J. Opt. Soc. Am. B* **1993**, *10*, 1998–2005.
- [7] L. R. Morss, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 392–399.
- [8] T. A. Carlson, C. W. Nestor, N. Wasserman, J. D. McDowell, **1970**, *Oak Ridge Nat. Lab. Rep. ORNL-4562*.
- [9] J. Sugar, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 788–791.
- [10] J. Sugar, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 4103.
- [11] W. Ruster, F. Ames, H.-J. Kluge, E.-W. Otten, D. Rehklau, F. Scheerer, G. Herrmann, C. Mühleck, J. Riegel, H. Rimke, P. Sattelberger, N. Trautmann, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **1989**, *281*, 547–558.
- [12] Gleichung (a) ergibt sich wie folgt: Nach dem Sattelpunktsmodell [13] setzt sich die Anregungsenergie W_{tr} eines Atoms mit einem hoch angeregten Elektron relativ zum elektronischen Grundzustand zusammen aus (1) seiner Coulomb-Energie im Kernfeld mit der effektiven Kernladungszahl Z_{eff} , (2) seiner potentiellen Energie im externen Feld der Stärke E und (3) der Ionisationsenergie I . In der eindimensionalen Näherung gilt:

$$W_{\text{tr}} = -\frac{Z_{\text{eff}} e^2}{4\pi \epsilon_0 r} - e E r + I \quad (b)$$

worin r der Abstand des angeregten Elektrons vom Kern, e die Elementarladung und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums sind. Für die Ionisationsschwelle W_{th} , das ist der maximale Wert von W_{tr} , ergibt sich:

$$W_{\text{th}} = I - 2 \sqrt{\frac{Z_{\text{eff}} e^3}{4\pi \epsilon_0}} \sqrt{E} = I - \text{const} \sqrt{E} \quad (c)$$

- [13] B. H. Bransden, C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, Longman, London, 1984, S. 227.
 [14] Die Niveaupenergien E_n von Rydberg-Zuständen der Hauptquantenzahl n lassen sich durch Gleichung (d) anpassen [15], um die Ionisationsenergie I zu erhalten:

$$E_n = I - \frac{R_{\text{El}}}{\{n - [a + b(I - E_n)]\}^2} \quad (\text{d})$$

halten; hierin ist R_{El} die Rydberg-Konstante des betreffenden Elements, und a , b sind Konstanten, die sich aus der Anpassung ergeben. Beim Vermessen der Rydberg-Serien des Americiums wurden diese Zustände durch Durchstimmen des dritten Lasers populiert. Zur Ionisation der Rydberg-Zustände wurde ein elektrisches Feld von 100 V cm^{-1} angelegt, das gegenüber dem Laserpuls um $10 \mu\text{s}$ verzögert war.

- [15] A. N. Zherikin, V. I. Mishin, V. N. Fedoseev, *Opt. Spectrosc.* **1984**, 57, 476–479.
 [16] H. Wendeler, R. Deissenberger, F.-J. Urban, N. Trautmann, G. Herrmann, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **1993**, 334, 93–95.
 [17] J. Riegel, R. Deissenberger, G. Herrmann, S. Köhler, P. Sattelberger, N. Trautmann, H. Wendeler, F. Arnes, H.-J. Kluge, F. Scheerer, F.-J. Urban, *Appl. Phys. Sect. B* **1993**, 56, 275–280.

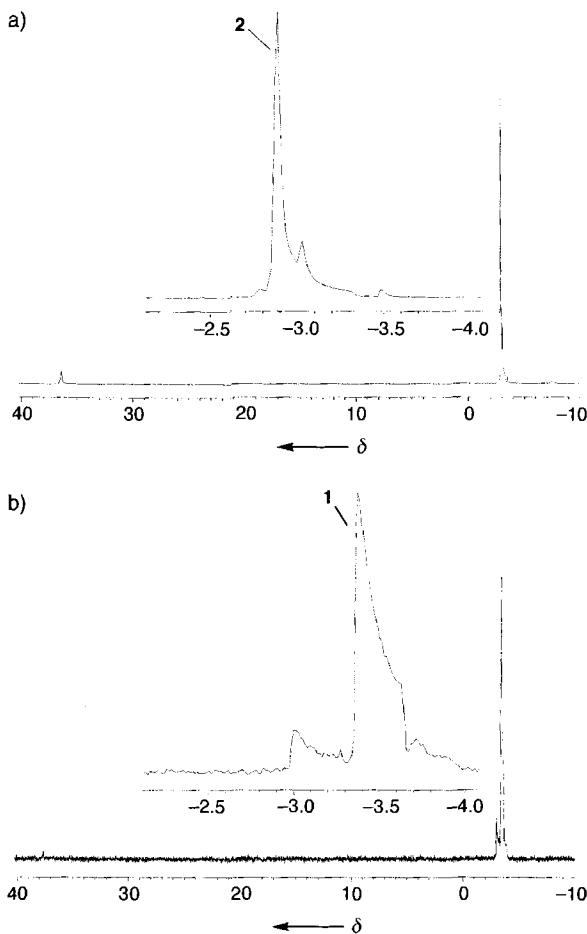


Abb. 1. a) ^{31}P -NMR-Spektrum des dreifach sulfonierten Triphenylphosphans 2 (TPPTS; $\delta = 2.88$, 53.8 Mol-%), hergestellt nach dem herkömmlichen Verfahren von Lit. [4]. b) ^{31}P -NMR-Spektrum des zweifach sulfonierten Triphenylphosphans 1 (TPPDS), hergestellt mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{B}(\text{OH})_3/\text{Oleum}$, vgl. Text. Das Spektrum zeigt den unbedeutenden Anteil an Phosphanoxid ($\delta = 37.68$).

Neues Verfahren zur Sulfonierung von Katalysator-Phosphanliganden**

Wolfgang A. Herrmann*, Guido P. Albanese, Rainer B. Manetsberger*, Peter Lappe und Helmut Bahrmann

Die Zweiphasen-Prozeßführung hat der metallorganischen Homogenkatalyse am Beispiel der Hydroformylierung eine neue Perspektive industrieller Anwendungen eröffnet^[1]. Sulfonierte Phosphan-Liganden haben sich im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozeß bewährt^[1a, 2] und haben auch für andere CC-Aufbaureaktionen ein großes Potential^[3]. Oleum als das oftmals einzig wirksame Sulfonierungsagens für Arylphosphane ist synthesechemisch nicht immer befriedigend^[3d]: Parallel zur Sulfonierung der Arylgruppen bewirkt es nämlich die Bildung der unerwünschten Phosphanoxide, die nach derzeitigem Kenntnisstand für Katalysezwecke unbrauchbar und außerdem nur aufwendig abtrennbar sind^[4].

Zwar lässt sich diese Nebenreaktion durch niedrige SO_3 -Konzentrationen und kurze Reaktionszeiten zurückdrängen, doch bilden sich dann Produkte mit unterschiedlichem Sulfonierungsgrad. Niedrig sulfonierte Phosphane aber weisen aufgrund ihrer geringeren Wasserlöslichkeit erhöhte Verluste des katalytisch aktiven (Edelmetall-)Komplexes durch Austragung auf^[1a]. Beide Nachteile – Phosphanoxidbildung und niedriger, uneinheitlicher Sulfonierungsgrad – stehen einem industriellen Einsatz sulfonierter Phosphane häufig entgegen. Nachfolgend zeigen wir, wie sich diese Probleme vermeiden lassen.

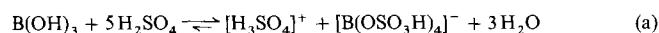
Behandelt man den Standardliganden Triphenylphosphan (TPP) nach der bisher üblichen Vorgehensweise bei 20°C mit 30proz. Oleum (30 Gew.-% SO_3), so enthält das Gemisch der sulfonierten Produkte nach 24 h Reaktionszeit unter Laborbedingungen 12.4 Mol-% Phosphanoxide (Abb. 1a; ^{31}P -NMR: $\delta = 36.45$), die durch Mehrstufenextraktion von den sulfonierten Derivaten abgetrennt werden müssen^[4].

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. R. B. Manetsberger, G. P. Albanese
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/3209-3473

Dr. P. Lappe, Dr. H. Bahrmann
Hoechst AG, Werk Ruhrchemie, D-46128 Oberhausen

[**] Wasserlösliche Metallkomplexe und Katalysatoren, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. – 7. Mitteilung: W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, R. B. Manetsberger, H. Bahrmann, H. Kottmann, *J. Mol. Catal.*, im Druck.

Wir haben nun gefunden, daß der Zusatz von Orthoborsäure zu Sulfonierungsansätzen die Phosphan-Oxidation mindert oder gänzlich unterdrückt. Dazu wird Borsäure zunächst in 96proz. Schwefelsäure gelöst. Das dabei entstehende Wasser [Gl. (a)] wird dann quantitativ mit Oleum zu H_2SO_4 „titriert“ [Gl. (b)]. Dadurch wird das Schwefeltrioxid entfernt und gleich-



zeitig ein superacides Medium erzeugt [Gl. (a)]^[5a], das offensichtlich keine nennenswerte Oxidationswirkung mehr aufweist. Nach Gillespie et al. steigt die Hammett-Acidität H_0 des Systems $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{B}(\text{OH})_3/\text{SO}_3$ bei niedrigen SO_3 -Konzentrationen wesentlich schneller als die des Systems $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$ mit der gleichen SO_3 -Konzentration. Bei Zugabe von $\text{B}(\text{OH})_3$ zu 96proz. H_2SO_4 beobachtet man im ^{11}B -NMR-Spektrum neben dem Signal einer dreifach koordinierten Borspezies ($h_{1/2} = 425 \text{ Hz}$, $\delta = -0.11$) ein Signal einer hochsymmetrischen, vierfach koordinierten ($h_{1/2} = 61 \text{ Hz}$, $\delta = -3.21$), bei der es sich sehr wahrscheinlich um das Borat $[\text{B}(\text{OSO}_3\text{H})_4]^-$ handelt. Die Signalzuordnung stützt sich auf die Vergleichssysteme $\text{B}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ und $[\text{B}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4]^-$ mit 198 bzw. 53 Hz Halbwertsbreite (CH_2Cl_2 ; ^{11}B -NMR: $\delta = -1.11$ bzw. -3.55)^[6].