

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. — Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. — Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. — The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Zum Problem der Aktinidengruppe

Das Problem der Existenz einer beim Aktinium beginnenden Gruppe von Elementen mit chemisch nahezu gleichen Eigenschaften wurde bereits von mehreren Autoren¹ beleuchtet; die Existenz einer Gruppe von transuranischen Elementen, bei denen die 5f-Schale aufgefüllt wird, scheint nun zweifelsfrei festzustehen, doch ist noch nicht klar, wie die transthorischen Elemente einzuordnen sind und ob sich die sukzessive Auffüllung der 5f-Schale als Aktiniden-, Thoriden- oder Uraniden-Gruppe manifestiert.

Da wir in der Schrödingerschen Wellenmechanik eine bewährte und exakte Beschreibung der Atomhülle besitzen und da dem Verfasser außer der Arbeit von MAYER¹ keine theoretischen Arbeiten über dieses Problem bekannt wurden, schien es nicht uninteressant zu sein, die Elektronenkonfiguration der transaktinischen Elemente wellenmechanisch zu untersuchen. Die nach dem bekannten Verfahren von HARTREE² am Protaktinium von HARENDAZ, Innsbruck, durchgeföhrten Untersuchungen konnten noch nicht abgeschlossen werden; über sie soll später berichtet werden. Hier sollen nur kurz einige Ergebnisse zur Diskussion gestellt werden, die nach dem Abschätzungsverfahren von SLATER³ gewonnen werden konnten. Die Genauigkeit des Verfahrens wird auf etwa 5 bis 8 Elektronenvolt geschätzt; immerhin soll darauf hingewiesen werden, daß die nach SLATER berechneten Ionisierungsspannungen bei den Elementen 58, 59 und 60, bei denen experimentelle Werte der Ablösungsarbeiten zugänglich waren, eine Genauigkeit von durchschnittlich 3 eV besaßen.

Nach SLATER ergaben sich folgende Werte für die Gesamtenergie der neutralen Atome (in eV; vor jede Zahl ist ein Minuszeichen zu setzen).

90 Th:	$6s^2p^6d^27s^2$:	652439;
	$\underline{5f^1}6s^2p^6d^7s^2$:	652422 (Aktinid)
91 Pa:	$6s^2p^6d^37s^2$:	669653;
	$\underline{5f^2}6s^2p^6d^7s^2$:	669626 (Aktinid)
92 U:	$6s^2p^6d^57s^1$:	687780;
	$\underline{5f^3}6s^2p^6d^7s^2$:	687766 (Aktinid)
93 Np:	$6s^2p^6d^57s^2$:	705725;
	$\underline{5f^6}6s^2p^4d^7s^2$:	705699 (Aktinid)

Selbst unter Berücksichtigung eines Fehlers von 8 eV würden demgemäß die unterstrichenen Konfigurationen vom theoretischen Standpunkt vorzuziehen sein. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem von MAYER, die für das erste Auftreten eines 5f-Elektrons die Ordnungszahl 93 oder 92 nach der THOMAS-FERMISCHEN Methode errechnet. Dieses Ergebnis deckt sich ferner mit dem experimentellen Befund von HAYEK über das Thorium (Thoriumtrijodid). Das Element 94 (eventuell schon 93)

¹ W. MEGGERS, Science 105, 507 (1947). — M. GOEPPERT-MAYER, Phys. Rev. 60, 184 (1941). — G. T. SEABORG, Science 104, 379 (1946). — E. HAYEK, Exper. 5, 114 (1949).

² D. HARTREE, Proc. Cambr. Phil. Soc. 24, 89 (1928).

³ J. C. SLATER, Phys. Rev. 36, 57 (1930) und H. HELLMANN, Quantenchemie (Deuticke Wien 1937).

scheint das Übergangselement zu sein; ab dem Plutonium sind jedenfalls auch nach dem SLATERSCHEN Verfahren (nach Berücksichtigung der Fehlergrenzen) 5f-Elektronen anzunehmen (Neptunidengruppe?). Es gilt:

$$\begin{array}{ll} 94 \text{ Pu: } & 6s^2p^6d^67s^2: 724167; \\ & 5f^66s^2p^6d^7s^2: 724151 \text{ (Aktinid)} \\ \text{und} & 5f^26s^2p^6d^47s^2: 724153 \end{array}$$

Die dritte Konfiguration zeigt, daß die möglichen Energiewerte eng nebeneinander liegen, so daß man daran denken könnte, daß bei chemischen Prozessen schon die Reaktionsenergie zur Verschiebung der Elektronen genügt (siehe auch später die Bemerkung über Ce). Entscheidend werden daher vor allem spektroskopische Untersuchungen sein. Ab 95 sind die Verhältnisse eindeutig und durchsichtig (nach SLATER). Man erhält:

$$\begin{array}{ll} 95 \text{ Am: } & 6s^2p^6d^77s^2: 742914 \text{ und} \\ & \underline{5f^6}6s^2p^6d^7s^2: 742917 \text{ (Aktinid)} \\ 96 \text{ Cm: } & \underline{6s^2p^6d^8}7s^2: 762349 \text{ und} \\ & \underline{5f^7}6s^2p^6d^7s^2: 762377 \text{ (Aktinid)} \\ 97 \text{ Bk: } & \underline{6s^2p^6d^9}7s^2: 783453 \text{ und} \\ & \underline{5f^8}6s^2p^6d^7s^2: 783513 \text{ (Aktinid)} \\ 98 \text{ Cf: } & \underline{6s^2p^6d^{10}}7s^2: 801327 \text{ und} \\ & \underline{5f^9}6s^2p^6d^7s^2: 801428 \text{ (Aktinid)} \end{array}$$

Die bisher bekanntgewordenen experimentellen Ergebnisse decken sich mit dieser Anschauung. Da nach diesen Rechnungen die Elemente 90–93 nicht als Aktiniden anzusprechen wären, die Elemente (94) 95–98 aber als Aktiniden (Thoriden?) anzusprechen sind, findet also mit steigender Ordnungszahl ein Zurückgreifen der chemischen Eigenschaften auf vorhergehende Elemente statt, und zwar in einer Weise, wie es bisher wohl nicht beobachtet werden konnte.

Der Verfasser hat sich daher die Frage vorgelegt, ob vielleicht bei den seltenen Erden eine ähnliche Erscheinung zu bemerken sei. Für den Beginn der Serie der seltenen Erden ergab sich nach SLATER:

$$\begin{array}{ll} 58 \text{ Ce: } & \underline{4d^{10}}s^2p^6d^6s^2: 227776 \text{ (Bau analog} \\ & \text{dem Th!) } \\ & 4f5s^2p^6d^6s^2: 227766 \text{ und} \\ & 4f^25s^2p^6d^6s^2: 227757 \\ 59 \text{ Pr: } & \underline{5s^2p^6d^3}6s^2: 237252 \text{ und} \\ & 4f^25s^2p^6d^6s^2: 237241 \\ 60 \text{ Nd: } & \underline{5s^2p^6d^4}6s^2: 246238 \text{ und} \\ & 4f^35s^2p^6d^6s^2: 246235 \\ 61 \text{ Pm: } & \underline{5s^2p^6d^5}6s^2: 256147 \text{ und} \\ & 4f^45s^2p^6d^6s^2: 256162 \text{ und} \\ & 4f^55s^2p^6d^6s^2 \text{ gibt: } 256166 \end{array}$$

Auch für Nd ergibt sich für $4f^45s^2p^6d^6s^2$ mit 246236 ein «besserer» Wert als für die Seltene-Erde-Konfiguration d^6s^2 !

Die obigen Ergebnisse würden bedeuten, daß Ce in die 4. Spalte und Pr in die 5. Spalte des periodischen Systems gehört und daß diese Elemente vier- bzw. fünfwertig auftreten und Homologe des Th bzw. Pa wären. Tatsächlich scheint bereits das Pr (fünfwertiger Zustand nicht sicher nachgewiesen) das Übergangselement, also eine echte seltene Erde zu sein, während das

Ce (dessen Vierwertigkeit dem Verfasser bei Beginn der Untersuchung gar nicht bekannt war) vielleicht doch als Th-Homolog zu rechnen wäre, im dreiwertigen Zustand ist Ce wohl als seltene Erde anzusehen. Nimmt man eine solche Deutung an, dann gäbe es auch bei den seltenen Erden – allerdings nur über ein Element – ein «Zurückgehen auf die Eigenschaften der 3. Spalte», wie es bei den transuranischen Elementen über mehrere Elemente (90 bis 92 oder 93) der Fall zu sein scheint.

F.CAP

Institut für theoretische Physik der Universität Innsbruck, den 24. April 1950.

Summary

Using the method of SLATER, we investigate which transthoric element shows the first $5f$ electron. It is found that the first $5f$ electron appears at plutonium. Furthermore the hypothesis is discussed that the chemical properties of the rare earth elements are going "back" in the same way as the properties of the "actinid group", beginning at Pu. We infer that Ce IV is to be placed in the 4th column and the Ce III ion in the 3rd column of the periodic table.

Thioharnstoff-Einschlußverbindungen

Wie vor einiger Zeit mitgeteilt wurde¹, hat man in den von F. BENGEN entdeckten aliphatischen Harnstoffverbindungen einen grundsätzlich neuartigen Typ von Verbindungen höherer Ordnung kennengelernt. Diese Addukte, die angesichts der Gültigkeit des Gesetzes der konstanten Proportionen als echte Verbindungen angesehen werden müssen, weisen in der Regel nicht-ganzzahlige Molverhältnisse der Komponenten auf. Für ihre Bildung ist die chemische Natur der Addenden von untergeordneter, dagegen die Gestalt der zu addierenden Moleküle von ausschlaggebender Bedeutung. Die meisten der neuen Harnstoff-Additionsverbindungen besitzen die gleiche Kristallstruktur: in prismatischen Hohlräumen eines von den Harnstoffmolekülen gebildeten invariablen Grundgitters sind die Moleküle der Verbindungspartner eingelagert.

Die ungewöhnliche Mannigfaltigkeit der neuen Verbindungsklasse, die Merkwürdigkeit ihrer Struktur und die neuartigen Möglichkeiten zu technisch einfacher Trennung von Gemischen, zu denen die Entdeckung BENGENS den Weg wies, luden natürlich dazu ein, nach weiteren, analogen Verbindungsklassen Ausschau zu halten. So haben wir schon in einem frühen Stadium unserer 1940 begonnenen Arbeiten auch den Thioharnstoff in die Untersuchung einbezogen.

Im Jahre 1947 hat B. ANGLA², offensichtlich ohne Kenntnis unserer damals nur in Patentschriften niedergelegten Befunde über die Harnstoffaddition, über die Darstellung einer Anzahl bis dahin nicht beschriebener Thioharnstoff-Additionsverbindungen berichtet, die Kampfer, Cyclohexan, Dekahydronaphthalin, Cyclohexanon, Cyclohexanol, Tetrachlorkohlenstoff und einige weitere, chemisch verwandten Verbindungen als Komponenten enthalten. Versuche ANGLAS, Vertreter andersartiger Verbindungsklassen, wie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Terpene an Thioharnstoff zu addieren, führten zu negativem Ergebnis. Die von ANGLA dargestellten Produkte wiesen eine Zusammensetzung auf, aus der die Formel $M \cdot 3CS(NH_2)_2$ abgeleitet wurde.

Unsere eigene Untersuchung ergab, daß Thioharnstoff Additionsverbindungen in einer Mannigfaltigkeit bildet, die der bei der Harnstoffaddition entdeckten um nichts nachsteht. Wir konnten Addukte von aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Ketonen, Estern, Halogeniden, von 5-, 6- und 8-Ringverbindungen und von kondensierten Ringsystemen verschiedenster Art darstellen. Wie bei der Harnstoffaddition spielt auch für die Thioharnstoff-Addition die chemische Natur der Partner eine untergeordnete Rolle. Ausschlaggebend für die Affinität der Additionsreaktion ist in erster Linie die Gestalt und Größe der Moleküle. Die Maße, die diese aufweisen müssen, um zur Addition geeignet zu sein, sind verschieden von denen, die zur Harnstoffaddition befähigen. Werden von Harnstoff unverzweigte Aliphaten, nicht dagegen die verzweigten und die zyklischen Verbindungen addiert, so lagert umgekehrt Thioharnstoff vorzugsweise stark verzweigte Aliphaten, zyklische Verbindungen mit nicht ebenen Ringen sowie Aromaten mit verzweigten oder zykloparaffinischen Seitenketten an. Pulverdiagramme von Thioharnstoff-Addukten der verschiedenen Art erwiesen sich als identisch. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß analog wie bei den Harnstoff-Einschlußverbindungen, ein invariables, von den Molekülen des Thioharnstoffs gebildetes Grundgitter vorliegt, das Hohlräume aufweisen muß, die den Partnermolekülen Platz bieten. Zweifellos sind die Hohlräume kanalförmig, da auch recht lange Moleküle, und zwar besonders begierig, ohne Änderung des Grundgitters aufgenommen werden; zum Beispiel 1,9-Dicyclohexyl-nanon, Isododecylcyclohexan oder p-Dicyclohexylbenzol. Wie bei den Harnstoffaddukten gilt das Gesetz der konstanten Verbindungsgewichte. Wie dort ist die pro Mol des Partners gebundene Menge Thioharnstoff annähernd proportional zur Länge des Moleküls. Die von ANGLA gefundene Zusammensetzung $M \cdot 3CS(NH_2)_2$ trifft nur für solche Addukte zu, deren eingelagerte Moleküle eine Länge von 5 bis 6 Å haben. Unter bestimmten Bedingungen gelingt es, auch lineare oder ebenflächige Moleküle wie n-Paraffine oder Benzol an Thioharnstoff zu addieren.

Wir haben bisher über 80 verschiedene Thioharnstoff-addukte der neuen Art dargestellt und untersucht. Ein ausführlicher Bericht wird in Kürze an anderer Stelle gegeben werden¹.

W. SCHLENK jr.

Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-fabrik, Ludwigshafen am Rhein, den 9. April 1950.

Summary

Thiourea has been found to form additional compounds with a great number of aliphatic, aromatic, and other cyclic compounds of various kind. More than eighty complexes have been prepared and examined. Most of these additional products have been recognized to have the same structure: the molecules of the organic compounds lay in channels of the lattice built by the thiourea molecules. The diameter of the channels is greater than that found in the urea complexes formerly described. Preferably substances with a branched chain structure or with unplanar cyclic molecules are added by thiourea, but under certain conditions it is also possible to prepare complexes which contain unbranched or planar molecules such as normal paraffins or benzene respectively. The mole ratio of the explored thiourea compounds is proportional to the length of the molecules enclosed, just as is the case with the urea enclosure compounds.

¹ Exper. 5, 200 (1949); Liebigs Ann. Chemie, 565, 204 (1949).

² C. r. Acad. Sci. 224, 402 (1947).

¹ Liebigs Ann. Chemie (1950).