

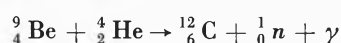
## Die Transuranelemente\*<sup>1</sup>

Von Dr. PETER GRAF

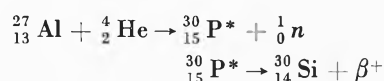
Reaktor AG, Würenlingen\*\*

### 1. Vom Uran zum Mendelewium

Die Suche nach künstlichen Elementen, die das periodische System der Elemente über Uran hinaus erweitern, beginnt mit dem Auffinden des Neutrons durch CHADWICK<sup>2</sup> im Jahre 1932 bei der Bestrahlung von Beryllium mit  $\alpha$ -Teilchen (Heliumkerne) eines Radiumpräparates:



und mit der Entdeckung der künstlichen Radioaktivität durch JOLIOU und CURIE<sup>3</sup> anfangs 1934. Sie bestrahlten leichte Elemente, wie Bor und Aluminium, mit  $\alpha$ -Teilchen von Polonium, wobei Positronen ( $\beta^+$ ), welche kurz zuvor in der kosmischen Strahlung festgestellt wurden<sup>4</sup>, emittiert werden. Da die Positronenemission nach beendeter Bestrahlung nicht abbricht, sondern mit konstanter, charakteristischer Halbwertszeit abklingt, muß sie von instabilen, durch die Kernreaktion gebildeten Atomkernen herrühren:



\* bedeutet  $\beta$ -instabile, radioaktive Atomart

Das einzige stabile Phosphorisotop ist <sup>31</sup>P.

Es war vor allem FERMI, der die Möglichkeit erkannte, durch Neutroneneinfang instabile Atomkerne mit Neutronenüberschuß aufzubauen, die unter Emission eines Elektrons aus dem Kern, eines sogenannten Negatrons ( $\beta^-$ ), in den isobaren Atomkern des Elements nächst-

\* Nach einem Vortrag, gehalten vor der Chemischen Gesellschaft in Bern am 18. Oktober 1956.

\*\* Zurzeit Chemistry Division, Argonne National Laboratory, Lemont, Ill. (USA).

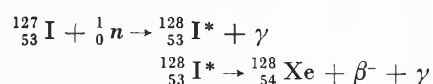
<sup>1</sup> Monographien über Transurane: National Nuclear Energy Series (N.N.E.S.) Div. IV, Vol. 14A, *The Actinide Elements*, Editors: G.T. SEABORG und J.J. KATZ, McGraw Hill Book Co., New York 1954. - National Nuclear Energy Series (N.N.E.S.) Div. IV, Vol. 14B, I und II, *The Transuranium Elements*, Editors: G.T. SEABORG, J.J. KATZ und W.M. MANNING, McGraw Hill Book Co., New York 1949. - *Peaceful Uses of Atomic Energy*. Proceedings of the International Conference in Geneva, August 1955, UNO, New York. - "Nuclear Properties of the Very Heavy Elements", von J.O. NEWTON, in *Progr. Nuclear Physics* 4 (1955) 234-86. - "The Preparation and Chemistry of the Transuranium Elements", von C. MCKAY und J. MILSTED, in *Progr. Nuclear Physics* 4 (1955) 287-329. - "The Transuranium Elements", von E.K. HYDE und G.T. SEABORG, in *Handbuch der Physik*, Bd. 39 (im Druck).

<sup>2</sup> J. CHADWICK, *Nature* 129 (1932) 312; *Proc. Roy. Soc. (London)* A 136 (1932) 692.

<sup>3</sup> F. JOLIOU und I. CURIE, *C. R. Acad. Sci.* 198 (1934) 254, 559.

<sup>4</sup> C. D. ANDERSON, *Science* 76 (1932) 238; *Physic. Rev.* 43 (1933) 491.

höherer Kernladungszahl, d. h. nächsthöherer Ordnungszahl im periodischen System, zerfallen (Isobare = Atomkerne gleicher Massenzahl  $A$  und verschiedener Kernladungszahl  $Z$ , Isotope = Atomkerne gleicher Kernladungszahl und verschiedener Massenzahl). So entsteht z. B. bei der Bestrahlung von Jod mit langsamen Neutronen das Edelgas Xenon:



oder in abgekürzter Schreibweise:



FERMI und seine Mitarbeiter<sup>5</sup> bestrahlten in der Folge praktisch alle Elemente bis hinauf zum Uran mit in Wasser oder Paraffin gebremsten Neutronen von Radium-Beryllium-Quellen und fanden zahlreiche durch Neutroneneinfang gebildete radioaktive Isotope auf. Nach dem Stand der damaligen Beschleunigungsmaschinen für geladene Teilchen war das Neutron das einzige Geschossteilchen, das imstande war, dank seiner Ladungsneutralität, das COULOMB-Feld der schweren Atomkerne zu durchdringen.

Bei der Bestrahlung von Uran mit langsamen Neutronen fanden FERMI und Mitarbeiter mehrere zum Teil sehr kurzlebige  $\beta$ -Aktivitäten, die teilweise genetisch zusammenhängen, so daß man annehmen mußte, es handle sich dabei um Zerfallsprodukte  $\beta$ -instabiler Uranisotope, d. h. um radioaktive Atomkerne von Elementen der Ordnungszahl 93 oder 94, um sogenannte Transurane<sup>6</sup>. Mit Hilfe radiochemischer Tracerexperimente, wie sie seit der Entdeckung der natürlichen Radioaktivität zur Untersuchung unwägbarer Mengen radioaktiver Atomarten angewendet werden, konnten HAHN und MEITNER nachweisen, daß in neutronenbestrahltem Uran eine  $\beta$ -Aktivität mit 23 min Halbwertszeit dem Uranisotop-239 zuzuschreiben ist<sup>7, 8, 8a</sup>, und daß mindestens eines der instabilen von FERMI beobachteten Zerfallsprodukte mit keinem bekannten Element in der Umgebung von Uran

<sup>5</sup> E. AMALDI, O. D'AGOSTINO, E. FERMI, B. PONTECORVO, F. RASSETTI und E. SEGRÈ, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 146 (1934) 483, A 149 (1935) 522.

<sup>6</sup> E. FERMI, *Nature* 133 (1934) 898.

<sup>7</sup> O. HAHN und L. MEITNER, *Naturwiss.* 24 (1936) 158.

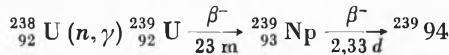
<sup>8</sup> O. HAHN, L. MEITNER und F. STRASSMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 69 (1936) 905.

<sup>8a</sup> O. HAHN, L. MEITNER und F. STRASSMANN, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* 70 (1937) 1374.

chemisch identisch ist. HAHN und Mitarbeiter fanden eine Anzahl weiterer  $\beta$ -aktiver Atomarten, die sich nach ihrer chemischen Ähnlichkeit mit Rhenium und den Platinelementen als Ekarhenium (Element 93) Ekaosmium (94), Ekairidium (95) und Ekaplantin (96) ein-gruppieren ließen<sup>8a,9</sup>. In Wirklichkeit handelte es sich dabei, wie die Entdeckung der Kernspaltung von <sup>235</sup>U mit thermischen Neutronen durch HAHN und STRASSMANN<sup>10</sup> im Jahre 1939 dann aufdeckte, um radioaktive Spalt- oder sogenannte Fissionprodukte, d.h. um instabile Isotope der Palladiumelemente.

11. Element 93: Neptunium

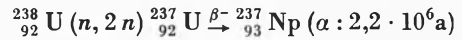
Die Entdeckung des ersten Transuranelementes, das Neptunium (Np) genannt wurde, erfolgte 1940 durch McMILLAN und ABELSON<sup>11</sup>. Sie bestrahlten Uran mit Neutronen des 60-inch-Zyklotrons der University of California. Neben dem bereits durch HAHN identifizierten, durch Neutroneneinfang des häufigeren Uranisotops <sup>238</sup>U gebildeten <sup>239</sup>U, mit einer Halbwertszeit von 23 min, konnten sie dessen Tochtersubstanz <sup>239</sup>Np nachweisen, die ihrerseits ein  $\beta$ -Strahler mit 2,33 Tagen Halbwertszeit ist. Die Kernreaktionen, die zu dem neuen Element führen, sind die folgenden:



Bereits diese ersten Tracereexperimente zeigten, daß sich Neptunium chemisch sehr ähnlich wie Uran verhält;

hinsichtlich der Reduzier- bzw. Oxydierbarkeit der verschiedenen Wertigkeiten weisen die beiden Elemente gewisse Unterschiede auf, wie aus dem Vergleich der Redoxpotentiale in Tab. 1 hervorgeht:

Neben dem erwähnten Einfangprozeß von Resonanzneutronen wird mit energiereichen Neutronen ein Neutron aus dem Kern <sup>238</sup>U ausgestoßen<sup>14</sup>:



und führt zum  $\beta$ -stabilen Neptuniumisotop-237<sup>15</sup>, das sich infolge seiner langen  $\alpha$ -Halbwertszeit von  $2,2 \cdot 10^6$  Jahren in Urankernreaktoren in wägbaren Mengen pro-

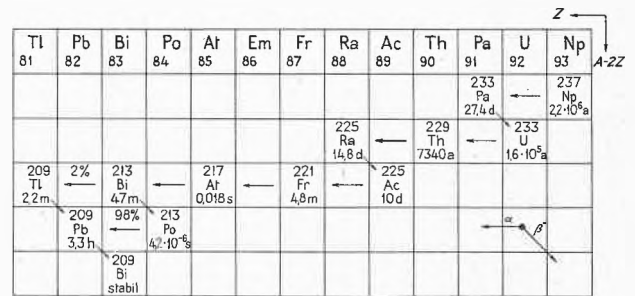
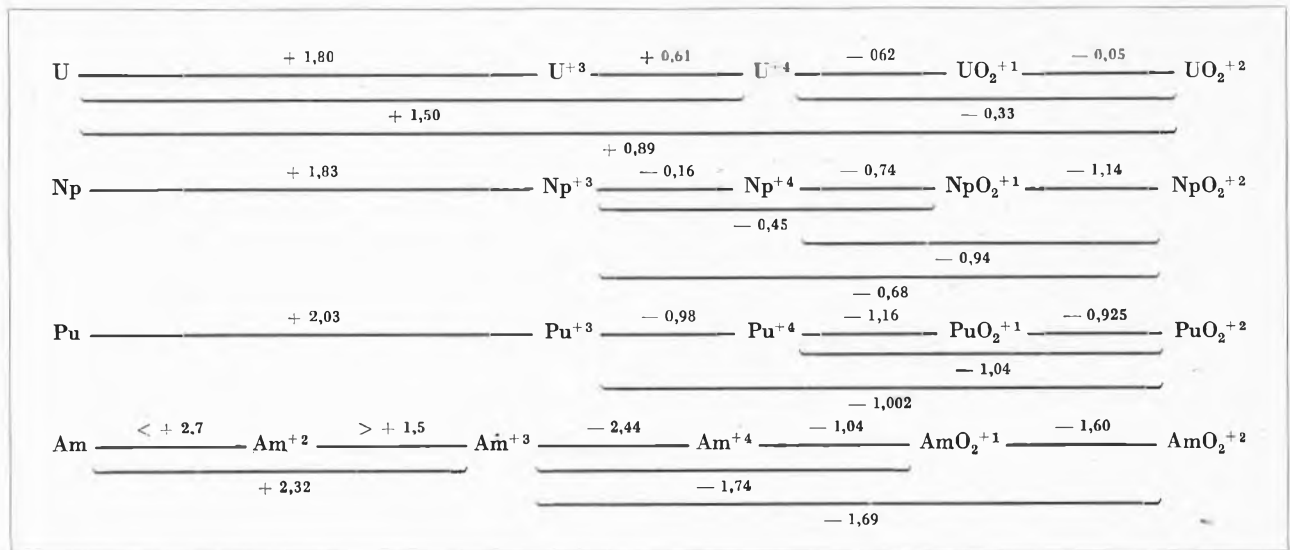


Abb. 1. Schema der (4n + 1)-Zerfallsreihe

duzieren läßt<sup>16</sup>. <sup>237</sup>Np kann als die Muttersubstanz der in der Natur fehlenden (4n + 1)-Zerfallsreihe angesehen werden (Abb. 1). Die andern drei Zerfallsreihen, die Thoriumreihe (4n), die Uran-Radium-Reihe (4n + 2)

Tab. 1. Redoxpotentiale (in Volt) von Uran-<sup>12</sup>, Neptunium-<sup>12b, 13</sup>, Plutonium-<sup>12a</sup> und Americium-Ionen<sup>12c</sup> in Perchlorsäure



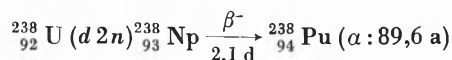
<sup>9</sup> O. HAHN, L. MEITNER und F. STRASSMANN, *Naturwiss.* 26 (1938) 475.  
<sup>10</sup> O. HAHN und F. STRASSMANN, *Naturwiss.* 27 (1939) 11, 89, 163.  
<sup>11</sup> E. M. McMILLAN und P. H. ABELSON, *Physic. Rev.* 57 (1940) 1185.  
<sup>12</sup> H. R. HOEKSTRA und J. J. KATZ, Chap. 6. 6, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14 A (1954).  
<sup>12a</sup> R. E. CONNICK, Chap. 8.3, N.N.E.S., Div IV, Vol. 14 A (1954).  
<sup>12b</sup> B. B. CUNNINGHAM und J. C. HINDMAN, Chap. 12.2, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14 A (1954).

<sup>12c</sup> I. PERLMAN und K. STREET, Chap. 14.2, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14 A (1954).  
<sup>13</sup> D. COHEN und J. C. HINDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 4682.  
<sup>14</sup> Y. NISHINA, T. YASAKI, K. KIMURA und M. IKAWA, *Physic. Rev.* 58 (1940) 661.  
<sup>15</sup> A. C. WAHL und G. T. SEABORG, *Physic. Rev.* 73 (1948) 940.  
<sup>16</sup> L. B. MAGNUSON und T. J. LA CHAPELLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 3534.

und die Uran-Actinium-Reihe ( $4n + 3$ ) kommen in der Natur vor, da ihre Muttersubstanzen  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  und  $^{235}\text{U}$  infolge ihrer längeren Halbwertszeiten die geologischen Zeiten überlebt haben. Neptunium ist in Pechblenden in einer Konzentration  $^{237}\text{Np} : ^{238}\text{U} = 1,8 \cdot 10^{-12}$  nachgewiesen<sup>17</sup>; es bildet sich durch Neutronenreaktion in Uran.

### 12. Element 94: Plutonium

Da  $^{239}\text{Np}$  selbst ein  $\beta$ -Strahler ist, der mit einer Halbwertszeit von 2,33 Tagen in das Element 94 zerfällt, war die Brücke zu weiteren Transuranen bereits geschlagen. Es gelang 1941 KENNEDY, SEABORG, SEGRÈ und WAHL<sup>18</sup> in einem starken  $^{239}\text{Np}$ -Präparat dessen Tochtersubstanz  $^{239}_{94}\text{Pu}$ , einen  $\alpha$ -Strahler, zu identifizieren, die infolge der relativ langen Halbwertszeit von 24360 Jahren vorher der Beobachtung entgangen war. Das erste Isotop des Elementes 94, *Plutonium*, wurde kurze Zeit zuvor in Form des kurzlebigen  $^{238}\text{Pu}$  durch Bombardierung von Uran mit beschleunigten Deuteronen entdeckt<sup>19</sup>:



Dank der Spaltbarkeit von  $^{239}\text{Pu}$  mit thermischen Neutronen (Wirkungsquerschnitt =  $750 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ ) hat Plutonium große Bedeutung in der Atomwaffenproduktion und als Brennstoff in den sogenannten Breeder-Kernreaktoren erlangt.

Einen Meilenstein in der Chemie der künstlichen Elemente bildet die Isolierung von Plutonium aus neutronenbestrahltem Uran im Jahre 1942 durch CUNNINGHAM und WERNER<sup>20</sup> in einer Menge von knapp 3  $\mu\text{g}$  unter Anwendung ultramikrochemischer Methoden<sup>21</sup>. Dies war die erste Isolierung eines künstlichen Elementes in sicht- und wägbare Menge, frei von Verunreinigungen und Trägersubstanzen.

In der Natur wird Plutonium in Mengen von  $\text{Pu} : \text{U} = 10^{-11}$  in Pechblenden und Monaziten angetroffen, in Carnotit beträgt das Verhältnis ungefähr  $10^{-14}$ <sup>22, 23, 24</sup>. Die Bildung erfolgt durch Einfang von Neutronen in  $^{238}\text{U}$ , die ihren Ursprung in der kosmischen Strahlung, aus der spontanen Kernspaltung von Uran und aus ( $\alpha, n$ )-Reaktionen in leichten Elementen durch die  $\alpha$ -strahlenden Glieder der drei radioaktiven Zerfallsreihen haben.

<sup>17</sup> D. F. PEPPARD, G. W. MASON, P. R. GRAY und J. F. MECH, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 6081.

<sup>18</sup> J. W. KENNEDY, G. T. SEABORG, E. SEGRÈ und A. C. WAHL, *Physic. Rev.* 70 (1946) 555.

<sup>19</sup> G. T. SEABORG, E. M. McMILLAN, J. W. KENNEDY und A. C. WAHL, *Physic. Rev.* 69 (1946) 366, 367.

<sup>20</sup> B. B. CUNNINGHAM und L. B. WERNER, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 1521.

<sup>21</sup> B. B. CUNNINGHAM, *Nucleonics* 5, Nr. 5 (1949) 62.

<sup>22</sup> G. T. SEABORG und M. L. PERLMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 1571.

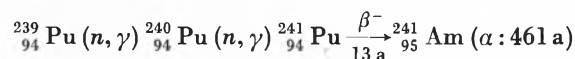
<sup>23</sup> C. A. LEVINE und G. T. SEABORG, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 3278.

<sup>24</sup> D. F. PEPPARD et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2529.

Heute wird Plutonium in großer Menge in Urankernreaktoren produziert, wobei das erste großtechnische Trennverfahren, das in den Hanford Works (Wash. USA) angewendet wird, auf den Experimenten mit wenigen  $\gamma$  basiert. Im sogenannten Wismutphosphatprozeß<sup>25</sup> wird Plutonium als Pu (IV) selektiv durch Wismutphosphat mitgefällt und von Uran und den meisten Spaltprodukten getrennt; nach Oxydation zu Pu (VI) lassen sich die übrigen Spaltprodukte, die unlöslichen Phosphate bilden, entfernen. Die Konzentrierung des Plutoniums erfolgt dann unter gleichzeitiger Reinigung durch Lanthantrifluorid als sogenannten «Carrier». Die neuern Prozesse beruhen meist auf Gegenstromextraktionsverfahren der Nitrats zwischen wäßrigen Salpetersäurelösungen verschiedener Konzentration und Lösungen von Tributylphosphat (TBP) oder Dibutylcarbitol oder der Chelatkomplexe mit  $\alpha$ -Thenoyltrifluoroacetone (TTA)<sup>25, 26, 27</sup>.

### 13. Element 95: Americium

*Americium* (Am), wurde als viertes Transuranelement während des Krieges am Metallurgical Laboratory der University of Chicago im Laufe der Arbeiten unter dem «Manhattan District, Plutonium Project» entdeckt<sup>28</sup>. Das erste identifizierte Isotop  $^{241}\text{Am}$  entsteht durch intensive Neutronenbestrahlung von Plutonium bzw. Uran in Urankernreaktoren:



$^{241}\text{Am}$ , ein  $\alpha$ -Strahler mit 461 Jahren<sup>29</sup> Halbwertszeit, ist 1945 in wägbare Menge isoliert worden<sup>30</sup>. In der Natur kommt Americium nicht vor.  $^{243}\text{Am}$  hat unter den zahlreichen bekannten Am-Isotopen dank seiner Halbwertszeit von 7900 Jahren<sup>31</sup> für chemische Versuche große Bedeutung. Es läßt sich heute in mg-Quantitäten in Kernreaktoren mit sehr hohem Neutronenfluß nach mehrjähriger Bestrahlung von Plutonium durch mehrfachen Neutroneneinfang herstellen (siehe Abb. 5 und Abb. 2).

### 14. Element 96: Curium

*Curium* (Cm) ist das höchste Transuran, das bis heute in wägbare Menge isoliert werden konnte<sup>32</sup>. Es wurde

<sup>25</sup> "Progress in Nuclear Energy", Series 3, Vol. 3: *Process Chemistry*, Editors: F. R. BRUCE, J. M. FLETCHER, H. H. HYMAN und J. J. KATZ, Pergamon Press Ltd. (1956).

<sup>26</sup> E. K. HYDE, Chap. 15, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14 A (1954).

<sup>27</sup> E. K. HYDE, Paper P/728, in *Peaceful Uses of Atomic Energy*, 1955.

<sup>28</sup> A. GHIORSO, R. A. JAMES, L. O. MORGAN und G. T. SEABORG, *Physic. Rev.* 78 (1950) 472.

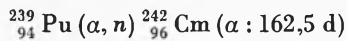
<sup>29</sup> G. R. HALL und T. L. MARKIN, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 2 (1956) 203.

<sup>30</sup> B. B. CUNNINGHAM, Paper 19.2, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14 B (1949).

<sup>31</sup> P. GRAF und J. W. WALLMAN, unveröffentlichte Ergebnisse U. C. R. L. (1956).

<sup>32</sup> L. B. WERNER und I. PERLMAN, Paper 22.5, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14 B (1949).

erstmal bei der Bombardierung von  $^{239}\text{Pu}$  mit beschleunigten  $\alpha$ -Teilchen nachgewiesen<sup>33</sup>:



Größere als Tracermengen bilden sich durch Neutroneneinfang in  $^{241}\text{Am}$  bei intensiver Neutronenbestrahlung von Plutonium in Form der Isotope  $^{242}\text{Cm}$  ( $\alpha$ : 162,5 d) und  $^{244}\text{Cm}$  ( $\alpha$ : 19 a). Nach dem Reaktionsschema in Abb. 5 bilden sich in 350 mg  $^{239}\text{Pu}$  nach Bestrahlung mit insgesamt  $10^{22}$  Neutronen, wofür im zurzeit stärksten Reaktor (MTR in Idaho USA) etwa drei Jahre erforderlich sind, rund 3 mg Curium, vorwiegend  $^{244}\text{Cm}$  (siehe Abb. 2).

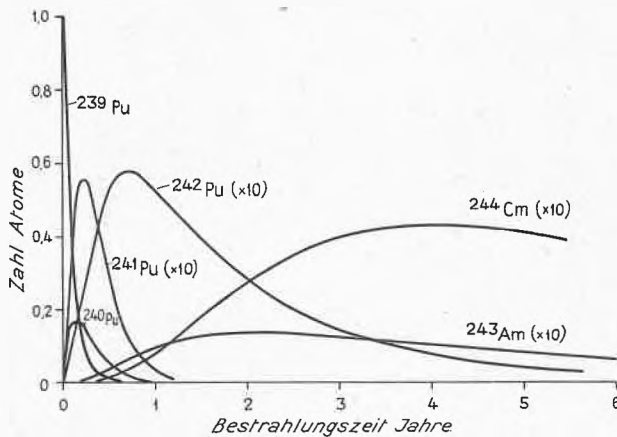
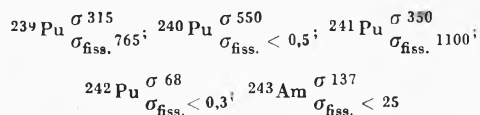


Abb. 2. Produktion von Americium und Curium durch Neutronenbestrahlung von  $^{239}\text{Pu}$  (Neutronenfluß  $3 \cdot 10^{14} \text{ n/s} \cdot \text{cm}^2$ )<sup>56 a</sup>  
Wirkungsquerschnitt in barn ( $= 10^{-24} \text{ cm}^2$ ):

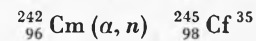
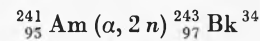


Die Untersuchungen der chemischen Eigenschaften von Curium werden durch die starke  $\alpha$ -Radioaktivität sehr behindert. Die Aktivität von 1 mg  $^{242}\text{Cm}$  beträgt rund  $10^{14}$   $\alpha$ -Zerfälle je min (das entspricht ungefähr 50 Curies oder der Strahlung von 50 g Radium), was zu einer Energieabgabe von 1,2 Watt/mg führt. Deshalb ist die genaue Temperaturkontrolle besonders bei kalorimetrischen Messungen infolge der Selbsterwärmung der Curiumpräparate sehr schwierig; ein kompaktes Curiummetallstück beginnt im Hochvakuum von selbst zu glühen. Wäßrige Lösungen kommen bei einer Konzentration  $> 0,1\text{-m}$  zum Sieden und fluoreszieren durch Selbstanregung im Dunkeln orange bis blaßviolett. Viele Reaktionen in wäßriger Lösung werden durch die strahleninduzierte Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}$  unter Peroxyd- und Radikalbildung stark gestört. Infolge des Rückstoßes der zerfallenden Atome und der starken Anregung der Gitterbausteine durch die herumfliegenden  $\alpha$ -Teilchen wird das Kristallgitter von Curium und seinen festen Verbindungen zerstört, so daß die Kristalle zerstäuben.

<sup>33</sup> G. T. SEABORG, R. A. JAMES und A. GHIORSO, Paper 22.2, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14 B (1949).

## 15. Elemente 97 und 98: Berkelium und Californium

Ende 1950, zehn Jahre nach der Entdeckung des ersten Transurans, umfaßt das periodische System durch das Hinzufügen von *Berkelium* (Bk) und *Californium* (Cf) 98 Elemente. Diese beiden Transurane sind kurz nacheinander bei Bombardierung von Americium bzw. Curium mit 35-MeV- $\alpha$ -Teilchen des 60-inch-Zyklotrons am Radiation Laboratory der University of California identifiziert worden:



Bisher sind die chemischen Eigenschaften von Berkelium<sup>36</sup> und Californium<sup>37</sup> nur durch Tracerexperimente untersucht worden; insbesondere zeigt es sich, daß Elutionsversuche in Anionen- und Kationenaustauschersäulen mit komplexbildenden Agentien, wie  $\text{HCl}$ <sup>38</sup>,  $\text{NH}_4$ -Citrat oder  $\text{NH}_4$ -Lactat<sup>39, 40</sup>, den üblichen Tracermethoden mit «Carrier-Substanzen» stark überlegen sind und neben der selektiven Trennung der chemisch sehr ähnlichen Transplutoniumelemente guten Einblick in ihr chemisches Verhalten liefern. Die Isotope  $^{249}\text{Bk}$  ( $\beta^-$ : 270 d<sup>51</sup>, 290 d<sup>50</sup>),  $^{249}\text{Cf}$  ( $\alpha$ : 400 a<sup>49</sup>, 470 a<sup>50</sup>),  $^{250}\text{Cf}$  ( $\alpha$ : 12 a<sup>49</sup>, 10 a<sup>50</sup>) und  $^{252}\text{Cf}$  ( $\alpha$ : 2,2 a<sup>50</sup>) bilden sich durch multiplen Neutroneneinfang (siehe Reaktionsschema Abb. 5 und Tab. 2) in intensiv bestrahltem Plutonium<sup>41, 50</sup>, so daß dereinst wägbare Mengen davon anfallen und chemische Untersuchungen mit Hilfe ultramikrochemischer Methoden ermöglicht werden.

Californium hat seit kurzem wesentliche Bedeutung in der Astrophysik erlangt: es scheint, daß die spontane Kernspaltung von  $^{254}\text{Cf}$  mit einer Halbwertszeit von 55 Tagen<sup>56</sup> verantwortlich ist für den Kurvenverlauf des Lichtabfalls der Supernovas vom Typ I, der in exponentieller Form mit einer Halbwertszeit von 55 Nächten abklingt<sup>42</sup>.

## 16. Elemente 99 und 100: Einsteinium und Fermium

Die ersten Isotope der Elemente 99 und 100 wurden in einer sorgfältigen Analyse auf Transurane im aktiven Niederschlag der Thermonuklearexplosion vom November 1952 auf dem Bikini-Atoll, bekannt als «Operation Mike», nachgewiesen. Drei Gruppen Kernche-

<sup>34</sup> S. G. THOMPSON, A. GHIORSO und G. T. SEABORG, *Physic. Rev.* 80 (1950) 781.

<sup>35</sup> S. G. THOMPSON, K. STREET, A. GHIORSO und G. T. SEABORG, *Physic. Rev.* 80 (1950) 790.

<sup>36</sup> S. G. THOMPSON, B. B. CUNNINGHAM und G. T. SEABORG, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 2798.

<sup>37</sup> K. STREET, S. G. THOMPSON und G. T. SEABORG, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 4832.

<sup>38</sup> R. M. DIAMOND, K. STREET und G. T. SEABORG, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 1461.

<sup>39</sup> L. WISH, E. C. FREILING und L. R. BUNNEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 3444.

<sup>40</sup> R. A. GLASS, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 807.

<sup>41</sup> H. DIAMOND et al., *Physic. Rev.* 94 (1954) 1083.

<sup>42</sup> G. R. BURBIDGE, F. HOYLE, E. M. BURBIDGE, R. F. CHRISTY und W. A. FOWLER, *Physic. Rev.* 103 (1956) 1145.

miker, am Radiation Laboratory der University of California (U.C.R.L.), am Argonne National Laboratory bei Chicago (A.N.L.) und am Los Alamos Scientific Laboratory (L.A.S.L.), arbeiteten an der Isolierung und Trennung der gebildeten Transurane aus Filter- und Trümmerproben dieses Testes<sup>43</sup>. Die Identifizierung von Plutonium- und Americiumisotopen hoher Massenzahl, wie <sup>246</sup>Pu, <sup>246</sup>Am<sup>44, 45</sup>, ließ vermuten, daß sehr kurzlebige Uranisotope mit hohem Neutronenüberschuß gebildet wurden, aus denen durch mehrfachen  $\beta^-$ -Zerfall höhere

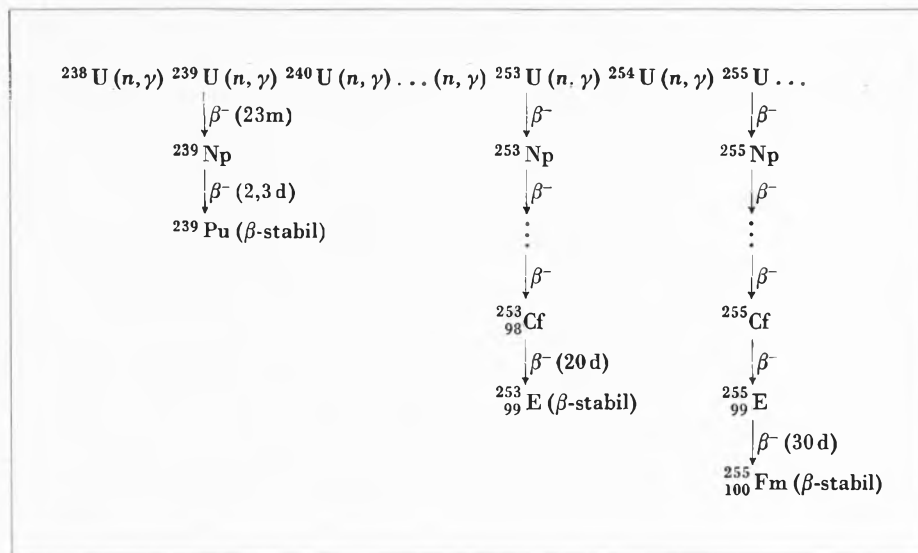


Abb. 4. Bildung der Elemente 99 und 100 im «Mike»-Test<sup>43, 46</sup>

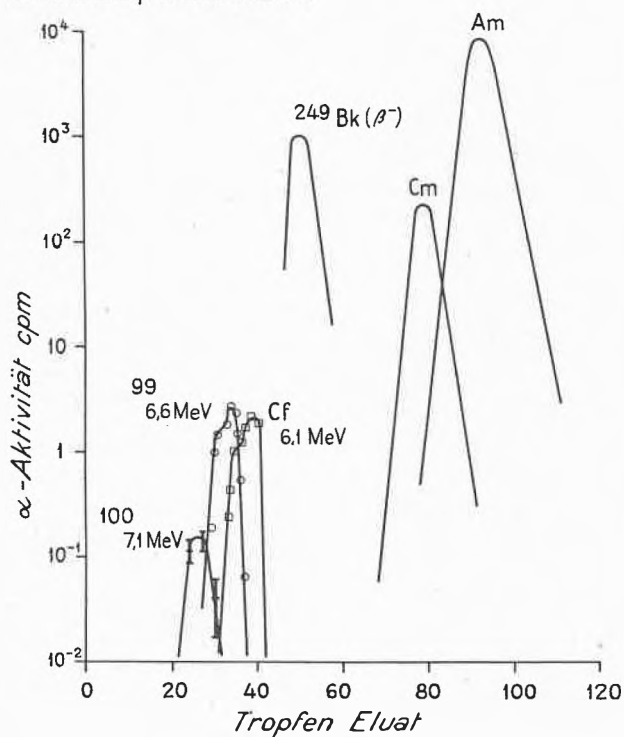


Abb. 3. Elutionskurven von Einsteinium und Fermium von Dowex-50 mit Ammoniumcitrat (nach<sup>43</sup>)

Transurane hervorgehen. Die Transuranfraktion wurde durch Adsorption an Dowex-50-Kationenaustauscher und Elution mit 13-n HCl von den verunreinigenden seltenen Erden gereinigt und von einer zweiten Dowex-50-Säule (2  $\times$  60 mm) mit gepufferter NH<sub>4</sub>-Citratlösung

(pH 3,35) bei 87 °C in die einzelnen Transurane getrennt. Wie Abb. 3 zeigt, ist die Elutionskurve von Cf im Gegensatz zu denen von Am, Cm und Bk aus drei Substanzen zusammengesetzt: die 6,6-MeV- $\alpha$ -Teilchen müssen einem Isotop des Elementes 99 (E), die 7,1-MeV- $\alpha$ -Teilchen einem Isotop des Elementes 100 (Fm) zugeschrieben werden, da die beiden Aktivitäten etwas vor Cf eluiert werden. Über die Wirksamkeit des Ionenaustauschverfahrens und über die Quantitäten der beiden neuen Elemente gibt die Umrechnung der gemessenen Aktivitäten von Abb. 3 in die Anzahl Atome ein eindrückliches Bild: den 12 cpm der integrierten Elutionskurve von <sup>253</sup>E (Halbwertszeit 20 d<sup>46, 47</sup>) entsprechen 10<sup>6</sup> Atome, den rund 0,3 cpm von <sup>255</sup>Fm (Halbwertszeit 21,5 h<sup>48</sup>) nur knapp 10<sup>3</sup> Atome.

Während der Explosion wurde das in der Konstruktion vorhandene Uran in Sekundenbruchteilen einem ungeheuren Neutronenfluß ausgesetzt, so daß sich ein sukzessiver Neutroneneinfang in <sup>238</sup>U während eines im Vergleich zu den Halbwertszeiten der instabilen Neutronenüberschußkerne kurzen Zeitintervalls abspielte, was zum Aufbau von <sup>253</sup>U, <sup>255</sup>U oder noch schwereren Atomkernen führte. Unter sechsmaligem  $\beta^-$ -Zerfall bildet sich aus <sup>253</sup>U über die 253-Isotope der Transurane <sup>253</sup>Cf, das mit einer Halbwertszeit von 20 Tagen<sup>49, 50</sup> in <sup>253</sup>E zerfällt; analog entsteht aus <sup>255</sup>U über <sup>255</sup>Cf <sup>255</sup>E, aus dessen  $\beta^-$ -Zerfall mit 30 Tagen Halbwertszeit<sup>46</sup> <sup>255</sup>Fm hervorgeht (siehe Abb. 4). Der Neutronenüberschuß im Urankern muß so groß sein, da <sup>253</sup>Cf bzw. <sup>255</sup>E die leicht-

<sup>43</sup> A. GHIORSO, S. G. THOMPSON, G. H. HIGGINS und G. T. SEABORG (U.C.R.L.); M. H. STUDIER, P. R. FIELDS, S. M. FRIED, H. DIAMOND, J. M. MECH, G. L. PYLE, J. R. HUIZENGA, A. HIRSCH und W. M. MANNING (A.N.L.); C. I. BROWNE, H. L. SMITH und R. W. SPENCE (L.A.S.L.): *Physic. Rev.* 99 (1955) 1048.

<sup>44</sup> C. I. BROWNE et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1 (1955) 254.

<sup>45</sup> D. ENGELKEMEIR et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1 (1955) 345.

<sup>46</sup> G. R. CHOPPIN, S. G. THOMPSON, A. GHIORSO und B. G. HARVEY, *Physic. Rev.* 94 (1954) 1080.

<sup>47</sup> M. H. STUDIER et al., *Physic. Rev.* 93 (1954) 1428.

<sup>48</sup> B. G. HARVEY et al., unveröffentlichte Ergebnisse, U.C.R.L. (1955).

<sup>49</sup> A. GHIORSO et al., *Physic. Rev.* 94 (1954) 1081.

<sup>50</sup> L. B. MAGNUSON et al., *Physic. Rev.* 96 (1954) 1576.

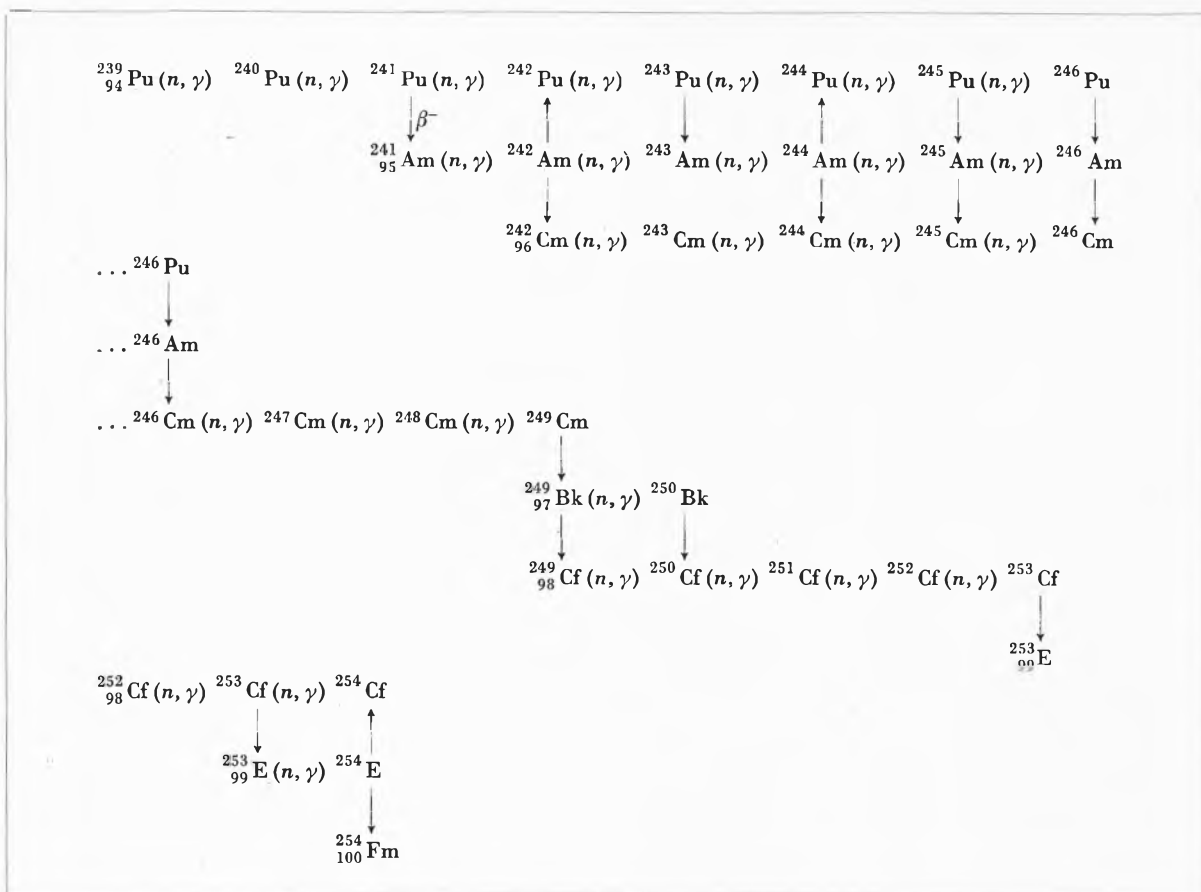


Abb. 5. Produktion höherer Transurane durch intensive Neutronenbestrahlung von Plutonium im MTR<sup>51, 53, 56, 56a</sup> (die durch den  $\alpha$ -Zerfall der  $\beta$ -stabilen Atomarten bewirkten rückläufigen Verzweigungen sind nicht berücksichtigt)

testen  $\beta$ -instabilen Isotope mit Negatronemission dieser Elemente sind.

Später sind stärkere Präparate von Einsteinium<sup>47, 51</sup> durch mehrjährige Bestrahlung von Plutonium im "Materials Testing Reactor" (Arco, Idaho USA) produziert worden, die dann durch weitem Neutroneneinfang über einen isomeren Zustand von  $^{254}\text{E}^{52}$  zu Fermium<sup>46, 53, 54, 55</sup> führen. Es findet in  $^{239}\text{Pu}$  ein sukzessiver Neutroneneinfang statt, wobei infolge der langen notwendigen Bestrahlungszeit nur die Atomarten mit relativ langer Halbwertszeit und hohem Einfangquerschnitt die Kette weiterführen, so daß die in Abb. 5 dargestellte verzweigte Reaktionsreihe entsteht. In Tab. 2

<sup>51</sup> S. G. THOMPSON, A. GHIORSO, B. G. HARVEY und G. R. CHOPPIN, *Physic. Rev.* 93 (1954) 908.

<sup>52</sup> G. R. CHOPPIN, B. G. HARVEY, S. G. THOMPSON und A. GHIORSO, *Physic. Rev.* 98 (1955) 1519.

<sup>53</sup> B. G. HARVEY, S. G. THOMPSON, A. GHIORSO und G. R. CHOPPIN, *Physic. Rev.* 93 (1954) 1129.

<sup>54</sup> P. R. FIELDS *et al.*, *Physic. Rev.* 94 (1954) 209.

<sup>55</sup> B. G. HARVEY, S. G. THOMPSON, G. R. CHOPPIN und A. GHIORSO, *Physic. Rev.* 99 (1955) 337.

<sup>56</sup> P. R. FIELDS, M. H. STUDIER, H. DIAMOND, J. F. MECH, M. G. INGRAHM, G. L. PYLE, C. M. STEVENS, S. FRIED und W. M. MANNING (A.N.L.); A. GHIORSO, S. G. THOMPSON, G. H. HIGGINS und G. T. SEABORG (U.C.R.L.), *Physic. Rev.* 102 (1956) 180.

<sup>56a</sup> W. C. BENTLEY *et al.*, Paper P/809, in *Peaceful Uses of Atomic Energy*, 1955.

sind die aus Plutonium, das als Pu-Al-Legierung während ungefähr drei Jahren einem Neutronenfluß von  $10^{14} \text{ n/s} \cdot \text{cm}^2$  ausgesetzt wurde, isolierten Transurane und ihre Mengen zusammengestellt. Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, bewirkt der größte Teil der Neutronen

Tab. 2. Mengen der durch multiplen Neutroneneinfang (integrierter Fluß  $> 10^{21}$  Neutronen) in  $^{239}\text{Pu}$  (1,5 g) gebildete Transurane im MTR

Element	Menge <sup>48</sup>	Isotopenzusammensetzung <sup>50, 57</sup> Atom %	Halbwertszeit
Am	57 mg	$\left\{ \begin{array}{l} ^{241}\text{Am} \ 13,8 \\ ^{243}\text{Am} \ 86,2 \end{array} \right.$	$\alpha$ : 461 a <sup>29</sup> $\alpha$ : 7900 a <sup>31</sup> $\alpha$ : 162,5 d
Cm	29 mg	$\left\{ \begin{array}{l} ^{242}\text{Cm} \ 16,8 \\ ^{244}\text{Cm} \ 82,1 \\ ^{245}\text{Cm} \ 0,93 \\ ^{246}\text{Cm} \ 0,24 \\ ^{247}\text{Cm} < 0,004 \end{array} \right.$	$\alpha$ : 19 a $\alpha$ : $1,4 \cdot 10^4 \text{ a}^{44}$ $\alpha$ : 2300 a <sup>44</sup> $> 60 \text{ d}^{57}$
$^{241}\text{Bk}$	$11 \cdot 10^{-9} \text{ g}$	$\left\{ \begin{array}{l} ^{249}\text{Cf} \ 4,3 \\ ^{250}\text{Cf} \ 49 \\ ^{251}\text{Cf} \ 11 \\ ^{252}\text{Cf} \ 36 \end{array} \right.$	$\beta^-$ : 270 <sup>51</sup> , 290 d <sup>50</sup> $\alpha$ : 400 <sup>48</sup> , 470 a <sup>50</sup> $\alpha$ : 12 <sup>49</sup> , 10 a <sup>50</sup> $\geq 18 \text{ d}^{50}$
$^{253}\text{E}$	$7,5 \cdot 10^6 \text{ dpm}$		$\alpha$ : 2,2 a <sup>50</sup> $\alpha$ : 19,3 <sup>54</sup> , 20 d <sup>46, 47</sup>

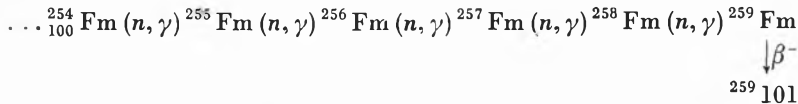
<sup>57</sup> C. M. STEVENS *et al.*, *Physic. Rev.* 94 (1954) 974.

(der über Zeit und Fläche integrierte Fluß beträgt im genannten Experiment zwischen  $10^{21}$  und  $10^{22}$ , d. h. nahezu 1 Mol Neutronen) Kernspaltung, so daß nur rund 5 % des ursprünglich vorhandenen Plutoniums zu Transplutoniumelementen führt.

Neben der Komplexbildung mit Tributylphosphat (TBP)<sup>47</sup> und  $\alpha$ -Thenoyltrifluoracetone (TTA)<sup>58</sup> in Extraktionsversuchen ist besonders das Verhalten von Einsteinium und Fermium in Ionenaustauschern bei Elution mit komplexbildenden Anionen untersucht<sup>59</sup>. Die selektivste Trennung der beiden Elemente von Californium und den niederen Transplutoniumelementen wird durch Adsorption auf Dowex-50-Kationenaustauscher und Elution mit 0,4-m  $\text{NH}_4$ - $\alpha$ -hydroxyisobutyrate (pH 4,25) erreicht<sup>60, 61, 62</sup>. Aus der sehr guten Übereinstimmung der Elutionspositionen mit denjenigen der entsprechenden Elemente der seltenen Erden<sup>63</sup> geht die Homologie von Einsteinium und Fermium mit Holmium und Erbium klar hervor (siehe Abb. 9).

17. Element 101: Mendelevium

Beim Versuch, auf dem Weg des sukzessiven Neutroneneinfangs zu noch höheren Transuranen als Fermium zu gelangen, stößt man bereits für das Element 101 auf unüberbrückbare Schwierigkeiten. Aus der Systematik der Kerneigenschaften der schwersten Atomarten<sup>64</sup> ergibt sich, daß das erste  $\beta$ -instabile Fermiumisotop mit Negatronzerfall die Massenzahl 259 haben wird; es muß demnach durch multiplen Neutroneneinfang mindestens ein Kern der Massenzahl 259 aufgebaut werden, damit durch Negatronzerfall ein Isotop des Elementes 101 gebildet wird:



Aus Abb. 6 geht hervor, daß mit zunehmender Kernladungszahl die Stabilität der Atomkerne rapid abnimmt<sup>64</sup>; insbesondere steigt die Wahrscheinlichkeit, daß ein Kern von selbst zerplatzt, exponential an<sup>65, 66</sup>; der log der Halbwertszeit als Funktion von  $Z^2/A$  nimmt linear ab, wobei bei konstanter Protonenzahl ( $Z$ ) die Kurven der Halbwertszeit ein Maximum aufweisen<sup>67, 68, 69</sup>.

<sup>58</sup> L. B. MAGNUSSON und M. L. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 6207.

<sup>59</sup> S. G. THOMPSON, B. G. HARVEY, G. R. CHOPPIN und G. T. SEABORG, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 6229.

<sup>60</sup> G. R. CHOPPIN, B. G. HARVEY und S. G. THOMPSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 2 (1956) 66.

<sup>61</sup> H. L. SMITH und D. C. HOFFMAN, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 3 (1956) 243.

<sup>62</sup> J. MILSTED und A. B. BEADLE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 3 (1956) 248.

<sup>63</sup> G. R. CHOPPIN und R. J. SILVA, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 3 (1956) 153.

<sup>64</sup> R. A. GLASS, S. G. THOMPSON und G. T. SEABORG, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1 (1955) 3.

<sup>65</sup> W. J. WHITEHOUSE und W. GALBRAITH, *Nature* 169 (1952) 494.

<sup>66</sup> G. T. SEABORG, *Physic. Rev.* 85 (1952) 157.

<sup>67</sup> J. R. HUIZENGA, *Physic. Rev.* 94 (1954) 158.

<sup>68</sup> P. R. FIELDS, M. H. STUDIER, L. B. MAGNUSSON und J. R. HUIZENGA, *Nature* 174 (1954) 265.

<sup>69</sup> A. GHIORSO, Paper P/718, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, 1955.

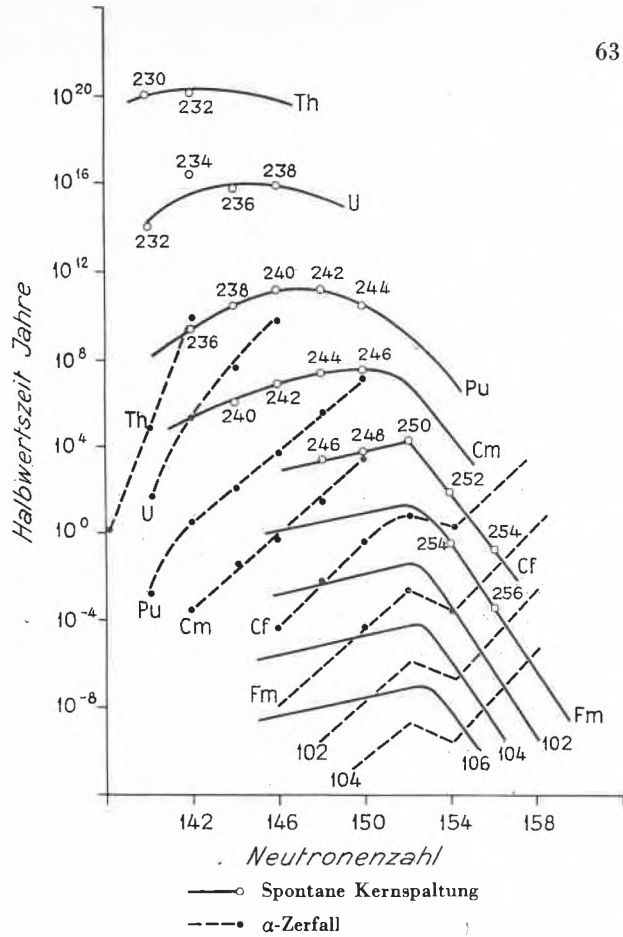
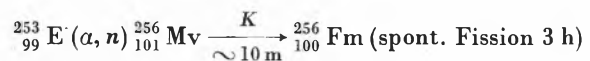


Abb. 6. Halbwertszeit für spontane Kernspaltung und  $\alpha$ -Zerfall der schweren Atomkerne mit gerader Protonenzahl ( $Z$ ) und gerader Neutronenzahl ( $A-Z$ ) (nach <sup>69</sup>)

Die Halbwertszeit für spontane Kernspaltung von  $^{256}\text{Fm}$  beträgt nur mehr 3 h<sup>52</sup>, während  $^{254}\text{Fm}$  noch einen Wert von 200 Tagen<sup>46, 54</sup> aufweist; für  $^{258}\text{Fm}$  wird die Halbwertszeit vermutlich in der Größenordnung von Minuten liegen, so daß bei der notwendigen jahrelangen Bestrahlung im Kernreaktor der Weg zum Isotop 259 blockiert ist.

Durch Kernreaktionen mit beschleunigten  $\alpha$ -Teilchen ist es, ausgehend von Einsteinium, möglich, die sich leicht spaltenden Fermiumisotope zu überspringen und direkt zum Element 101 zu kommen, dessen Isotope ungerade Protonenzahl und deshalb erfahrungsgemäß eine um mehrere Zehnerpotenzen größere Stabilität gegen spontane Kernspaltung besitzen. Durch Bombardierung von  $^{253}\text{E}$  mit 48-MeV-Heliumionen des 60-inch-Zyklotrons der University of California wurden Anfang 1955 einige Atome des Elementes 101, das zu Ehren des Begründers des periodischen Systems der Elemente, des russischen Chemikers MENDELEW, den Namen Mendelevium (Mv) trägt, produziert und mit subtilen radiochemischen Methoden nachgewiesen<sup>70</sup>:



<sup>70</sup> A. GHIORSO, B. G. HARVEY, G. R. CHOPPIN, S. G. THOMPSON und G. T. SEABORG, *Physic. Rev.* 98 (1955) 1518.

Damit das Target-Einsteinium nicht durch den Chemieprozeß mitgeschleppt wird, und die Bestrahlung im Zyklotron kontinuierlich aufrechterhalten werden kann, wurden die  $10^9$  Atome  $^{253}\text{E}$  elektrolytisch auf einer Goldfolie abgeschieden und von der Rückseite her mit einem stark fokussierten  $\alpha$ -Strahl bestrahlt. Unter Ausnützung des die Kernreaktion begleitenden Rückstoßes lassen sich die wegfliegenden Produktkerne auf einer zweiten aufgepreßten Goldfolie targetfrei sammeln. Nach Lösen dieser Folie, Extraktion des  $\text{AuCl}_3$  in Äthylazetat und Reinigung der Transuranfraktion durch Elution mit 6-n HCl von Dowex-1-Anionenaustauscher, erfolgte die Trennung der einzelnen Transuranelemente durch Elution mit  $\text{NH}_4\text{-}\alpha$ -hydroxyisobutyrat<sup>60</sup> von Dowex-50-Kationenaustauscher. Abb. 7 zeigt die erhaltenen Elutionskurven. Im ganzen sind in mehreren direkt aufeinanderfolgenden Versuchen 17 spontane Kernspaltungen registriert worden, die von  $^{256}\text{Fm}$ <sup>52</sup>, der Tochtersubstanz von  $^{256}\text{Mv}$  stammen; der größere Teil der spontanen Kernspaltungen liegt in der Fermiumelutionsposition, als Folge bereits vor der chemischen Trennung eingetretenen Zerfalls von  $^{256}\text{Mv}$ , während die restlichen in der Transfermiumposition analog der seltenen Erde Thulium der erwarteten Elutionsposition des Elementes 101 entsprechen. Die schwache, den K-Einfall von  $^{256}\text{Mv}$  begleitende charakteristische Röntgenstrahlung läßt sich bei der enorm kleinen Zahl vorhandener zerfallender Atome nicht beobachten (beim K-Einfallzerfall wird ein Hüllenelektron meist aus der K-Schale in den Atomkern eingefangen), so daß die Identifizie-

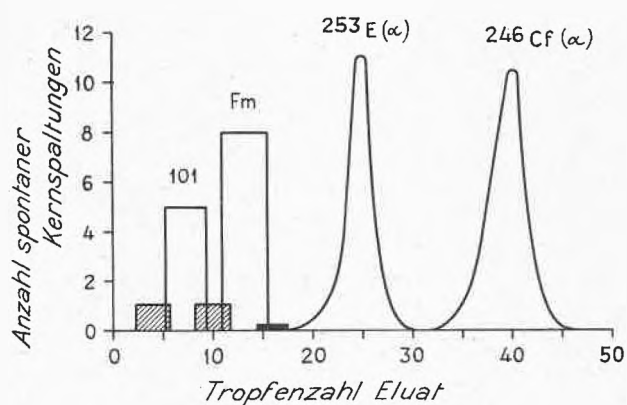


Abb. 7. Elutionskurven der Elemente 98 bis 101 von Dowex-50 mit Ammonium- $\alpha$ -hydroxyisobutyrat (nach <sup>70</sup>)

rung des neuen Transurans Mendelewium nur anhand der spontanen Kernspaltung des Tochterkerns  $^{256}\text{Fm}$  möglich war, die als sehr seltenes Ereignis in der Natur den sichern Nachweis eines einzelnen Atoms gestattet. Die genetischen Zerfalleigenschaften von  $^{256}\text{Mv}$  sowie die Zuordnung der Elutionsposition als Ekathuliumelement sind dann mit stärkeren Präparaten an etwas mehr als 200 Atomen eindeutig bestätigt worden<sup>71</sup>.

<sup>71</sup> A. GHIORSO *et al.*, unveröffentlichte Ergebnisse, U.C.R.L. (1956).

Man kann sich fragen, wie weit die Transuranreihe noch fortgesetzt werden kann. Neben den Schwierigkeiten des chemischen Nachweises der höhern Transurane als Folge der immer kürzer werdenden Halbwertszeiten von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zerfall sowie besonders von spontaner Kernspaltung, wodurch dem chemischen Experimentieren in der Umgebung des Elementes 106 eine Grenze gesetzt wird, müssen neue Wege zu ihrem Aufbau gesucht werden. Große Hoffnungen werden auf Kernreaktionen mit beschleunigten schweren Ionen<sup>76a</sup>, wie Kohlenstoff-, Stickstoff- und Neonionen gesetzt; dadurch wird es möglich sein, ausgehend von Uran oder Plutonium viele Glieder der Reaktionskette zum Transuran zu überspringen, da mit einem einzigen Geschoßteilchen mehrere Nucleonen auf einmal in den getroffenen Kern eindringen<sup>72</sup>. Mit zyklotronbeschleunigten  $^{12}\text{C}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Ionen sind in Uran Californium-Isotope<sup>73</sup>, mit sechsfach geladenen  $^{14}\text{N}$ -Ionen Transurane bis Einsteinium<sup>74, 75a</sup> und mit  $^{16}\text{O}$ -Ionen ein Isotop von Fermium<sup>75, 75a</sup>, vermutlich  $^{250}\text{Fm}$ , produziert und nachgewiesen worden. Die Stromstärken schwerer Ionen genügend hoher Energie, die mit Zyklotronbeschleunigungsanlagen erreicht werden, sind indessen sehr klein, so daß bei dem starken Überwiegen induzierter Kernspaltung<sup>76</sup> die Ausbeuten schwerer Transurane verschwindend klein ausfallen. Am Radiation Laboratory in Berkeley (Calif.) wird demnächst ein riesiger Linearbeschleuniger für schwere Ionen, der sogenannte «Hilac», fertiggestellt, mit dem es möglich sein wird, starke Ionenströme von Elementen bis zu Argon mit einer Energie von etwa 12 MeV pro Nucleon zu erhalten. Mit dieser Maschine hofft man in der Reihe der Transurane weiter vorzustoßen.

## 2. Die Transurane – eine Gruppe chemisch ähnlicher Elemente – und ihre Stellung im periodischen System der Elemente

Bereits die Tracerexperimente mit Neptunium und Plutonium zeigten, daß die Transurane sich deutlich von ihrer damaligen Stellung im periodischen System als Ekarhenium und Ekaplatinelemente unterscheiden. Die chemische Verwandtschaft der Transurane wurde mit der Entdeckung von Americium und Curium und der Untersuchung ihrer chemischen Eigenschaften immer augenscheinlicher, und man erkannte, es mit einer den seltenen Erden ähnlichen Serie zu tun zu haben,

<sup>72</sup> A. GHIORSO, S. G. THOMPSON, K. STREET und G. T. SEABORG, *Physic. Rev.* 81 (1951) 154.

<sup>73</sup> J. H. FREMLIN, K. M. GLOVER und J. MILSTED, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 2 (1956) 265.

<sup>74</sup> A. GHIORSO, G. B. ROSSI, B. G. HARVEY und S. G. THOMPSON, *Physic. Rev.* 93 (1954) 257.

<sup>75</sup> H. ATTERLING, W. FORSLING, L. W. HOLM, L. MELANDER und B. ASTRÖM, *Physic. Rev.* 95 (1954) 585.

<sup>75a</sup> L. I. GUSEVA *et al.*, *J. Nucl. Energy* 3 (1956) 341.

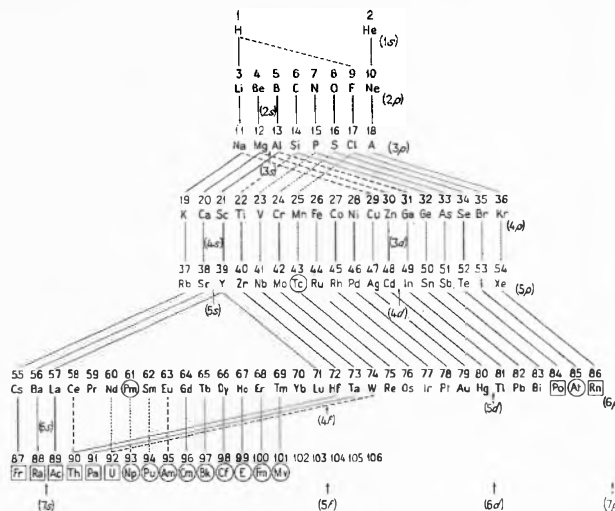
<sup>76</sup> F. BROWN, M. R. PRICE und H. H. WILLIS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 3 (1956) 9.

<sup>76a</sup> D. WALKER, *Prog. Nucl. Physic.* 4 (1955).



wobei Elektronen in die unaufgefüllte 5f-Schale eingebaut werden. Gemäß der BOHRSCHEM Theorie des Aufbaus der Atomhülle<sup>77</sup> ist zu erwarten, daß eine solche 5f-Übergangsserie mit 14 chemisch sehr ähnlichen Elementen in der Umgebung von Uran auftritt. Die Komplexität des theoretischen Problems ließ eine genaue Berechnung des Eintritts des ersten Elektrons in das 5f-Niveau nicht zu, so daß nach den Arbeiten verschiedener Theoretiker sowohl das Element 95 bis hinunter zum Element 90, Thorium, in Frage kommt<sup>78-87</sup>.

Auf Grund des zunehmend dreiwertigen Charakters von Plutonium, Americium und Curium postulierte SEABORG<sup>88-91</sup> die Einordnung der Transurane in eine Actinidenserie analog der Lanthanidenserie der seltenen Erden, wobei das erste 5f-Elektron im Element 90, Thorium, eingebaut würde (die Elektronenkonfiguration über der Radonedelgasschale für Actinium ist:  $7s^2 6d^1$ ). Obschon man über den Begriff einer 5f-Serie für die Transurane einig ist, gehen die Meinungen über ihren Beginn noch auseinander; im Vordergrund stehen die Actiniden-<sup>92,93</sup>, die Thoriden-<sup>94</sup> und die Uranidenserie<sup>95,96</sup>. Dies vor allem, weil die niedern Glieder: Plutonium, Neptunium, Uran, besonders aber Protactinium und Thorium sich in ihrem chemischen Verhalten von Actinium und den seltenen Erden stark unterscheiden. Die abweichenden Eigenschaften der untersten Glieder beruhen darauf, daß die Elektronenbindungsenergien des 5f-, 6d- und 7s-Niveaus in dieser Gegend sehr nahe beieinander liegen und sich überschneiden; für Thorium ist das 6d-Niveau tiefer, während es für Uran gerade etwas höher als das 5f-Niveau zu liegen scheint, so daß in der Nähe der Kreuzungsstelle die Energie zum Elektronenübergang von einer Schale zur andern in den Bereich der chemischen Bindungsenergien fällt<sup>91,97</sup>. So ist die Anzahl 5f-Elektronen für



Verbindungslinien symbolisieren allgemeine chemische Verwandtschaften

- Element mit nur instabilen Isotopen
- Synthetische Elemente

Abb. 8. Das periodische System der Elemente (die Transurane sind als Actinidenserie eingeordnet)

das gasförmige Atom nicht unbedingt dieselbe wie für das gleiche Element im metallischen Zustand; und die Verhältnisse in chemischen Verbindungen, in denen Hydratations- und Gitterenergien von Bedeutung sind, brauchen in keiner direkten Beziehung zu der elementaren Elektronenkonfiguration zu stehen.

Im folgenden sei das Actinidenkonzept anhand chemischer und physikalischer Eigenschaften der Elemente oberhalb Actinium näher erläutert.

### 21. Verhalten der Transurane in Ionenaustauscherharzen<sup>98-108</sup>

Ein eindrückliches Bild der Analogie zwischen Actiniden und Lanthaniden gibt das Diagramm der Elutionskurven in einer Kationenaustauschersäule in Abb. 9. Abgesehen davon, daß das «Elutionsspektrum» der Lanthaniden als Ganzes gegenüber den Actiniden verschoben ist (die Lanthaniden treten später aus der

<sup>98</sup> K. STREET und G. T. SEABORG, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 2790.

<sup>99</sup> K. STREET, S. G. THOMPSON und G. T. SEABORG, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 4832.

<sup>100</sup> R. M. DIAMOND, K. STREET und G. T. SEABORG, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 1461.

<sup>101</sup> S. G. THOMPSON, B. G. HARVEY, G. R. CHOPPIN und G. T. SEABORG, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 6229.

<sup>102</sup> S. W. MAYER und E. C. FREILING, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 5647.

<sup>103</sup> L. WISH, E. C. FREILING und L. R. BUNNEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 3444.

<sup>104</sup> R. A. GLASS, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 807.

<sup>105</sup> G. R. CHOPPIN, B. G. HARVEY und S. G. THOMPSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 2 (1956) 66.

<sup>106</sup> G. R. CHOPPIN und R. J. SILVA, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 3 (1956) 153.

<sup>107</sup> H. L. SMITH und D. C. HOFFMAN, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 3 (1956) 243.

<sup>108</sup> J. MILSTED und A. B. BEADLE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 3 (1956) 248.

<sup>77</sup> N. BOHR, *Philos. Mag.* 26 (1913) 1, 476.

<sup>78</sup> Y. SUGIURA und H. C. ÜREY, *Kgl. danske Vidensk. Selsk. mat.-fysiske Medd.* 7, Nr. 13 (1926) 3.

<sup>79</sup> N. BOHR, *Nature* 112 (1923) 29.

<sup>80</sup> V. KARAPETOFF, *J. Franklin Inst.* 210 (1930) 609.

<sup>81</sup> T. Y. WU und S. GOUDSMIT, *Physic. Rev.* 43 (1933) 496, 44 (1933) 727.

<sup>82</sup> M. GOEPPERT-MAYER, *Physic. Rev.* 60 (1941) 184.

<sup>83</sup> V. M. GOLDSCHMIDT, *Travaux du Congrès Jubilaire Mendelew II* (1937) 387.

<sup>84</sup> R. SWINNE, *Z. Elektrochem.* 31 (1925) 417.

<sup>85</sup> J. C. MCLENNAN, A. B. MCFAY und H. G. SMITH, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 112 (1926) 76.

<sup>86</sup> J. PERRIN, *Grains de Matière et de Lumière, II* 30, Hermann & Cie, Paris 1935.

<sup>87</sup> G. E. VILLAR, *J. Chem. Educat.* 19 (1942) 329.

<sup>88</sup> G. T. SEABORG, *Chem. Eng. News* 23 (1945) 2190, 24 (1946) 1192, 25 (1947) 358.

<sup>89</sup> G. T. SEABORG, *Science* 104 (1946) 379; *Record Chem. Progr.* 7 (1946) 1, 8 (1947) 73.

<sup>90</sup> G. T. SEABORG, *Sci. in Progr.* 6 (1949) 80.

<sup>91</sup> G. T. SEABORG, *Nucleonics* 5, Nr. 5 (1949) 16.

<sup>92</sup> G. T. SEABORG, Paper 21.1, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14 B (1949).

<sup>93</sup> G. T. SEABORG, Chap. 17, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14 A (1954).

<sup>94</sup> W. H. ZACHARIASEN, Chap. 18, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14 A (1954).

<sup>95</sup> F. A. PANETH, *Discovery* 9 (1948) 286.

<sup>96</sup> M. HAISSINSKY, *z. B. Experientia* 9 (1953) 117.

<sup>97</sup> K. STARKE, *Naturwiss.* 34 (1947) 69.



daraus darf aber nicht ohne weiteres geschlossen werden, es handle sich bei den zusätzlich abgegebenen innern Elektronen eher um 6*d*- als um 5*f*-Elektronen, da auch

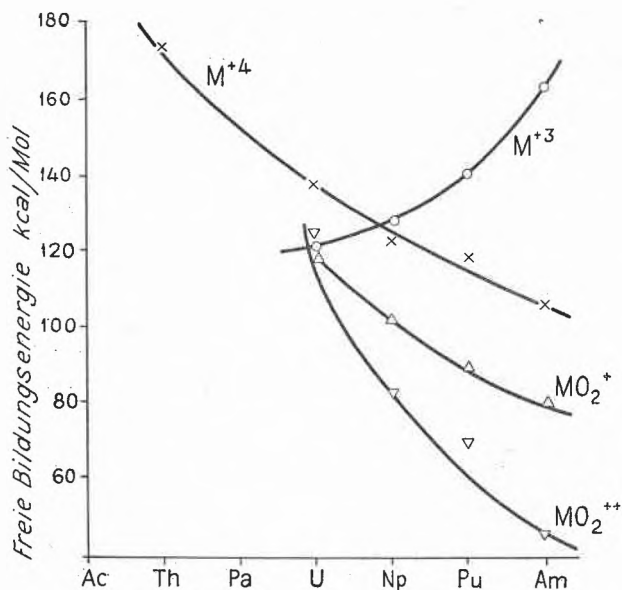


Abb. 10. Freie Bildungsenergie der Ionen von Thorium bis Americium<sup>118</sup>

bei den seltenen Erden 4*f*-Elektronen für Redoxreaktionen verwendbar sind, so daß am Anfang und in der Mitte der Lanthanidenserie Ionen von der Dreiwertigkeit abweichen.

### 23. Kristallchemische Eigenschaften

Trotz der Schwierigkeiten, die die Radioaktivität, besonders die durchdringenden  $\gamma$ -Strahlen der Transurane für die röntgenographische Strukturanalyse mit sich bringen, sind durch ZACHARIASEN<sup>119</sup> und Mitarbeiter viele Verbindungen der Actiniden in ihrer Struktur aufgeklärt worden, wobei die Verbindungen zum Teil in Mengen von einigen wenigen Mikrogramm direkt in den Röntgenkapillaren hergestellt werden<sup>120</sup>.

Viele Kristallverbindungen der Actiniden weisen das gleiche Kristallgitter wie die entsprechenden seltenen Erden auf. So kristallisieren die Trifluoride von Ac, U, Np, Pu, Am<sup>132</sup> und Cm<sup>123</sup>, die Trichloride von Ac, U, Np, Pu und Am hexagonal wie LaF<sub>3</sub>; die Sesquioxyde von Ac<sup>130</sup>, Pu<sup>131</sup> und Am<sup>132</sup> sind in der hexagonalen, diejenigen von Pu<sup>133</sup>, Am<sup>132</sup> und Cm<sup>121</sup> auch in der kubischen Modifikation von La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten worden. Die

<sup>118</sup> B.B. CUNNINGHAM, Paper P/726 in *Peaceful Uses of Atomic Energy*, 1955.

<sup>119</sup> W.H. ZACHARIASEN, Chap. 18, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14 A (1954).

<sup>120</sup> S. FRIED und W.H. ZACHARIASEN, Paper P/730 in *Peaceful Uses of Atomic Energy*, 1955.

<sup>121</sup> L.B. ASPREY, F.H. ELLINGER, S. FRIED und W.H. ZACHARIASEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1707.

<sup>122</sup> D.H. TEMPLETON und C.H. DAUBEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 6069.

<sup>123</sup> L.B. ASPREY und F.H. ELLINGER, U.S.-A.E.C.-Report, A.E.C.D. 3627.

Oxychloride von Ac<sup>124</sup>, Pu<sup>124</sup> und Am<sup>132</sup> zeigen wie viele Lanthaniden<sup>122</sup> die gleiche Struktur wie LaOCl. Alle diese Daten stehen im Einklang mit dem Actinidenkonzept; im Gegensatz dazu bilden die isostrukturellen Reihen der Verbindungen der höherwertigen Ionen eine wichtige Stütze der Thoridenhypothese. So bilden alle Elemente von Th bis zu Cm<sup>121</sup> ein kubisches Dioxid; die monoklinen Tetrafluoride<sup>124</sup> von Th, U, Np, Pu und Am<sup>125</sup> und die tetragonalen Tetrachloride von Th, Pa, U und Np kristallisieren in den gleichen entsprechenden Gittern. Aber auch die Hexafluoride von U, Np<sup>127</sup> und Pu<sup>128, 129</sup> und Verbindungen mit sechswertigen Ionen, wie Na(XO<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (X = U, Np, Pu und Am<sup>126</sup>), zeigen diese enge kristallographische Verwandtschaft, Die aus den Kristallabständen bestimmten Ionenradien der Actiniden weisen eine ähnliche regelmäßige Abnahme mit zunehmendem Einbau von Elektronen in die *f*-Schale auf, wie das bei den seltenen Erden als sogenannte Lanthanidenkontraktion bekannt ist (siehe Tab. 4).

Im Gegensatz zu den Kristallverbindungen haben die Actinidenmetalle strukturell einen ganz eigenen Charakter. Alle Elemente von Actinium bis Curium sind als reine Metalle hergestellt worden, meist durch Reduktion der Fluoride mit den Erdalkalimetallen Mg, Ca und besonders Ba im Hochvakuum bei Temperaturen zwischen 1000 und 1200°C<sup>134, 139</sup>. Die Metalle sind sehr reaktionsfähig und stark elektropositiv, was sie an die Seite der seltenen Erdmetalle stellt.

Mit Ausnahme von Actinium<sup>135</sup> (kubisch flächenzentriert<sup>136</sup>) und Thorium (kubisch flächenzentriert)

Tab. 4. Ionenradien und metallische Radien der Actiniden

Element	Ionenradius (Å)		Metallischer Radius (Å) mit Valenzzustand ( )
	$\times +3$	$\times +4$	
Ac	1,11		1,88 (+3)
Th	1,08	0,99	1,79 (+4)
Pa	(1,05)	0,96	1,63 (+5)
U	1,03	0,93	1,54 (+6)
Np	1,01	0,92	1,50 (+6)
Pu	1,00	0,90	
Am	0,99	0,89	1,82 (+3)
Cm	0,98		

<sup>124</sup> W.H. ZACHARIASEN, *Acta Crystallogr.* 2 (1949) 388.

<sup>125</sup> L.B. ASPREY, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 2019.

<sup>126</sup> L.B. ASPREY, S.E. STEPHANOU und R.A. PENNEMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5715.

<sup>127</sup> W.H. ZACHARIASEN, U.S.-A.E.C.-Report, M.D.D.C. 1151.

<sup>128</sup> J. MALM und B. WEINSTOCK, Paper P/733 in *Peaceful Uses of Atomic Energy*, 1955.

<sup>129</sup> B. WEINSTOCK und J. MALM, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 2 (1956) 380.

<sup>130</sup> W.H. ZACHARIASEN, *Acta Crystallogr.* 2 (1949) 388.

<sup>131</sup> D.H. TEMPLETON und C.H. DAUBEN, U.S.-A.E.C.-Report, U.C.R.L. 1886 (1952).

<sup>132</sup> D.H. TEMPLETON und C.H. DAUBEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4560.

<sup>133</sup> W.H. ZACHARIASEN, U.S.-A.E.C.-Report, C.K. 1530.

<sup>134</sup> S. FRIED und N. DAVIDSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 3539.

<sup>135</sup> J.A. STITES, M.L. SOLUTSKY und B.D. STONE, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 237.

<sup>136</sup> J.D. FARR, A.L. GIORGI, R.K. MONEY und M.G. BOWMAN, U.S.-A.E.C.-Report, L.A. 1545 (1953).

Tab. 5. Eigenschaften der Plutonium-Modifikationen<sup>144</sup>

Modifikation	Umwandlungspunkt (°C)	Kristallstruktur (Å)	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )
$\alpha$	$\alpha \rightarrow \beta$ 122 ± 2	?	19,74 (25°C)
$\beta$	$\beta \rightarrow \gamma$ 206 ± 3	?	17,69 (150°C)
$\gamma$	$\gamma \rightarrow \delta$ 319 ± 5	o-rhombisch $a = 3,160$ $b = 5,762$ $c = 10,141$	17,19 (210°C)
$\delta$	$\delta \rightarrow \delta'$ 451 ± 4	kubisch-flächenzentriert $a = 4,637$	15,92 (320°C)
$\delta'$	$\delta' \rightarrow \epsilon$ 476 ± 5	tetraedrisch $a = 4,701$ $b = 4,489$	15,99 (465°C)
$\epsilon$	$\epsilon \rightarrow$ Schmelze 639 ± 2	kubisch-raumzentriert $a = 3,638$	16,48 (500°C)

weichen die Raumtemperaturmodifikationen der Actiniden von den üblichen dichtest gepackten Metallstrukturen ab: Protactinium<sup>137</sup> (tetragonal körpermitriert<sup>138</sup>, Uran (orthorhombisch) und Neptunium<sup>134</sup> (orthorhombisch<sup>140</sup>) haben alle verschiedene, eigene Strukturen, die sich auf mehr oder weniger starke Deformation des kubisch oder hexagonalen Gitters zurückführen lassen. Alle Actinidenmetalle haben eine ausgeprägte Neigung zu Allotropie; das schönste Beispiel liefert Plutonium mit sechs Modifikationen (siehe Tab. 5)<sup>141-144</sup>. Die genauen Umwandlungstemperaturen wurden anhand der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ermittelt<sup>145</sup>. Bemerkenswert ist die starke Dichteabnahme der  $\alpha$ -Modifikation mit nahezu 20 g/cm<sup>3</sup> auf rund 16 der  $\delta$ -Modifikation, ebenso einzigartig ist der negative thermische Ausdehnungskoeffizient zwischen 320 und 475°C. Beide Umstände bewirken bei der Warmverformung von Plutonium erhebliche Volumenänderungen, was mit den stark verschiedenen mechanischen Eigenschaften der vielen Phasen die Metallurgie von Plutonium schwierig gestaltet. Americium<sup>139</sup> ist das erste Actinidenelement mit lanthanähnlichen Eigenschaften im Elementarzustand: es kristallisiert wie La, Pr und Nd<sup>147</sup> in doppelt hexagonaler dichtester Packung ( $a = 36,42$  Å,  $c = 11,76$  Å)<sup>146</sup>; der metallische Radius von 1,82 Å und die magnetische Suszeptibilität von  $1000 \cdot 10^{-6}$  cgs stehen im Einklang mit drei an der Bindung beteiligten Elektronen. Von Curium<sup>148</sup> ist nur die Dichte bekannt, die den erstaunlich kleinen Wert von 7 g/cm<sup>3</sup> hat.

<sup>137</sup> A. V. GROSSE und M. AGRUSS, *J. Amer. Chem. Soc.* 56 (1934) 2200. R. E. ELSON, S. FRIED und P. A. SELLERS, U.S.-A.E.C.-Report, A.N.L. 4593 (1951).

<sup>138</sup> W. H. ZACHARIASEN, U.S.-A.E.C.-Report, A.E.C.D. 3113 (1951).

<sup>139</sup> E. F. WESTRUM und L. EYRING, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 3399.

<sup>140</sup> W. H. ZACHARIASEN, *Acta Crystallogr.* 5 (1952) 660.

<sup>141</sup> C. S. SMITH, *Physic. Rev.* 94 (1954) 1068; *Metal Progr.* 65 (1954) 81.

<sup>142</sup> W. B. H. LORD, *Nature* 173 (1954) 534.

<sup>143</sup> J. G. BALL, J. A. L. ROBERTSON, P. MARDON, J. A. LEE und E. T. ADAMS, *Nature* 173 (1954) 535.

<sup>144</sup> E. R. JETTE, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 365.

<sup>145</sup> J. K. DAWSON, *J. Chem. Soc.* 1954, 3393.

<sup>146</sup> P. GRAF, B. B. CUNNINGHAM *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2340.

<sup>147</sup> F. H. SPEDDING, A. H. DAANE und K. W. HERRMANN, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 559.

<sup>148</sup> J. C. WALLMAN, W. W. T. CRANE und B. B. CUNNINGHAM, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 493.

#### 24. Lichtabsorption, Fluoreszenz und Emissionsspektren

Die Absorptionsspektren wässriger Lösungen von Uran<sup>149</sup>, Neptunium<sup>150</sup>, Plutonium<sup>151-154</sup> und Americium weisen sehr scharfe Banden auf, die bei Kristallen beinahe zu Linien verengert sind. Diese scharfen Absorptionsbanden erlauben die Anwendung spektrophotometrischer Methoden zur quantitativen Analyse der entsprechenden Ionen. Im Gegensatz zu den *d*-Übergangserien der Eisen-, Palladium- und Platingruppe sind ähnliche Spektren mit scharfen Absorptionsbanden bei den Ionen mit mehr als einem 4*f*-Elektron der seltenen Erden bekannt; die scharfen Übergänge beruhen auf der Anregung von *f*-Elektronen, die durch die äußeren *s*- und *p*-Elektronen weitgehend abgeschirmt sind<sup>155 156</sup>.

Das Spektrum von Am(III)<sup>157-159</sup> zeigt bis in die Feinstruktur große Ähnlichkeit mit dem Homologen Eu(III). Analog steht Cm(III) mit einem bedeutend einfacheren, ins UV verschobenen Spektrum<sup>160</sup>, was durch den stabilisierten Grundzustand des halbaufgefüllten *f*-Niveaus mit sieben ungepaarten Elektronen bedingt ist, Gd(III) an der Seite. Uran-, Neptunium- und Plutoniumionen absorbieren stark im sichtbaren Licht, so daß ihre Lösungen alle intensiv gefärbt sind: U<sup>+3</sup> rot, U<sup>+4</sup> grün, UO<sub>2</sub><sup>+2</sup> gelb, Np<sup>+3</sup> blaßpurpur, Np<sup>+4</sup> gelbgrün, NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> grünblau, NpO<sub>2</sub><sup>+2</sup> blaßrosa; Pu<sup>+3</sup> blau, Pu<sup>+4</sup> braun, PuO<sub>2</sub><sup>+</sup> nahezu farblos, PuO<sub>2</sub><sup>+2</sup> schwach braun. Die IR-Spektren der isoelektronischen Ionen U(IV), Np(V), Pu(VI) und U(III), Np(IV), Pu(V) lassen sich auf die Elektronenkonfiguration 5*f*<sup>2</sup> bzw. 5*f*<sup>3</sup> zurück-

<sup>149</sup> J. J. HOWLAND, "Absorption Spectra of Uranium", N.N.E.S., Div. VIII, Vol. 6 (im Druck).

<sup>150</sup> J. C. HINDMAN, L. B. MAGNUSON und T. J. LA CHAPPELLE, Paper 15.2, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14B (1949); *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 687, 73 (1951) 1744.

<sup>151</sup> J. C. HINDMAN, Paper 4.4, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14B (1949).

<sup>152</sup> R. E. CONNICK *et al.*, Paper 4.20, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14B (1949).

<sup>153</sup> G. E. MOORE und K. A. KRAUS, Paper 4.22, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14B (1949).

<sup>154</sup> R. E. BETTS und B. G. HARVEY, *J. Chem. Physics* 16 (1948) 1089.

<sup>155</sup> S. FREED, *Physic. Rev.* 38 (1931) 2122.

<sup>156</sup> J. H. VAN VLECK, *J. Physic. Chem.* 41 (1937) 67.

<sup>157</sup> S. F. STEPHANOU, J. P. NIGON und R. A. PENNEMAN, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 42.

<sup>158</sup> B. J. STOVER, J. G. CONWAY und B. B. CUNNINGHAM, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 491.

<sup>159</sup> S. FREED und F. J. LEITZ, *J. Chem. Physics* 17 (1949) 540.

<sup>160</sup> L. B. WERNER und I. PERLMAN, Paper 22.5, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14B (1949).

führen<sup>161</sup>.  $\text{NpO}_2^+$  und  $\text{PuO}_2^{+2}$  haben analoge Absorptionsbanden, während sie bei  $\text{NpO}_2^{+2}$  mit nur einem Elektron über der Radonkonfiguration fehlen<sup>162</sup>.

Mischkristalle von  $\text{AmCl}_3$  in Lanthantrichlorid<sup>163</sup> und desgleichen von  $\text{PuCl}_3$ <sup>164</sup> fluoreszieren unter Selbstanregung durch die Radioaktivität von  $^{241}\text{Am}$  bzw.  $^{239}\text{Pu}$ ; einige Fluoreszenzlinien stimmen mit Absorptionslinien genau überein und stellen vermutlich Übergänge in den Grundzustand dar.

Obschon gerade die Emissionsspektren in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Bau der Elektronenhülle stehen, lassen sich im Fall der Actiniden infolge der linienreichen, komplizierten Spektren bis jetzt nur wenige sichere Aussagen über die Elektronenkonfiguration machen. Am eingehendsten sind die Thoriumspektren untersucht. Die Elektronenkonfiguration des gasförmigen Thoriumatoms ist nach dem Th-I-Spektrum zu schließen ( $6d^2 7s^2$ ); es besitzt demnach kein 5f-Elektron. Im Th-II-Spektrum<sup>165-167</sup> sind für das einfach geladene Ion die untersten Energiezustände ( $6d 7s^2$ )-, ( $6d^2 7s$ )- und ( $6d^3$ )-Konfigurationen zuzuschreiben; einige niedere Zustände lassen sich indessen auf ( $5f 7s^2$ ) und ( $5f 6d 7s$ ) zurückführen. Die Übergänge in  $\text{Th}^{+2}$  und  $\text{Th}^{+3}$  ergeben sehr kleine Energieunterschiede für 6d- und 5f-Elektronen<sup>168-172</sup>, z. B. liegen  $^3\text{F}_2(6d^2)$  und  $^3\text{H}_4(5f 6d)$  im Th-III-Spektrum nur  $809,9 \text{ cm}^{-1}$  oder rund 2,3 kcal/Mol auseinander<sup>172</sup>. Im Fall von Uran sind im Bogenspektrum gegen 9000 Linien ausgemessen<sup>173, 173a</sup>; die niedrigsten Terme führen alle zu Elektronenzuständen mit drei 5f-Elektronen<sup>174, 175</sup>; dasselbe gilt für das U-II-Spektrum<sup>176, 177</sup>. Die Emissionsspektren der Transurane zeigen Ähnlichkeit mit denjenigen der homologen seltenen Erden. Der Grundzustand von  $\text{Pu}^{+1}$ <sup>178, 179</sup> ist identisch mit dem von  $\text{Sm}^{+1}$ , ebenso

<sup>161</sup> R. ROHMER, R. FREYMAN, A. CHEVET und P. HAMON, *Bull. Soc. Chim. France* 1952 603.

<sup>162</sup> D. M. GRUEN, *J. Chem. Physics* 20 (1952) 1818.

<sup>163</sup> D. M. GRUEN, J. C. CONWAY, R. D. McLAUGHLIN und B. B. CUNNINGHAM, *J. Chem. Physics* 24 (1956) 1115.

<sup>164</sup> B. B. CUNNINGHAM, D. M. GRUEN, J. C. CONWAY und R. D. McLAUGHLIN, *J. Chem. Physics* 24 (1956) 1275.

<sup>165</sup> J. R. McNALLY, G. R. HARRISON und H. B. PARK, *J. Opt. Soc. Amer.* 32 (1942) 334.

<sup>166</sup> J. R. McNALLY, *J. Opt. Soc. Amer.* 35 (1945) 390.

<sup>167</sup> T. L. DE BRUIN, P. SCHUURMANS und P. F. A. KLINKENBERG, *Z. Physik* 121 (1943) 667, 122 (1944) 23.

<sup>168</sup> R. J. LANG, *Canad. J. Res. A* 14 (1946) 43.

<sup>169</sup> T. L. DE BRUIN und P. F. A. KLINKENBERG, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* 43 (1948) 581.

<sup>170</sup> T. L. DE BRUIN, P. F. A. KLINKENBERG und P. SCHUURMANS, *Z. Physik* 118 (1941) 58.

<sup>171</sup> P. A. F. KLINKENBERG und R. J. LANG, *Physica* 15 (1949) 774.

<sup>172</sup> P. A. F. KLINKENBERG, *Physica* 16 (1950) 185, 618.

<sup>173</sup> C. C. KIESS, C. J. HUMPHREYS und D. D. LAUN, *J. Res. Nat. Bur. Standards* 37 (1946) 57.

<sup>173a</sup> J. J. KATZ und E. RABINOWITZ, "The Chemistry of Uranium", in Chap. 22, N.N.E.S., Div. VIII, Vol. 5 (1950).

<sup>174</sup> P. SCHUURMANS, *Physica* 11 (1946) 419.

<sup>175</sup> P. SCHUURMANS, J. C. VAN DEN BOSCH und N. DIJKWEL, *Physica* 13 (1947) 117.

<sup>176</sup> J. R. McNALLY, *Physic. Rev.* 77 (1950) 417.

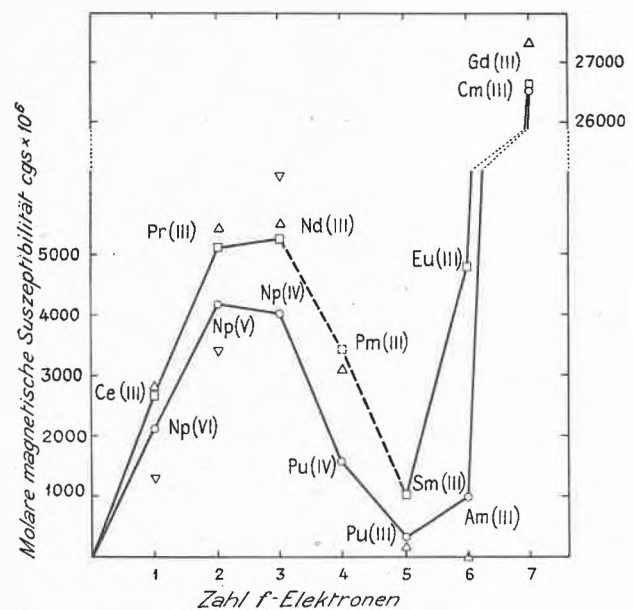
<sup>177</sup> J. C. VAN DEN BOSCH, *Physica* 15 (1949) 503; *Physic. Rev.* 80 (1950) 100.

<sup>178</sup> P. M. GRIFFIN und J. R. McNALLY, *J. Opt. Soc. Amer.* 45 (1955) 63.

scheint aus dem Am-I-Spektrum der Grundzustand für das gasförmige Americium in enger Analogie zu Eu zu stehen<sup>180</sup>. Von Curium ist das Spektrum beobachtet, aber nicht analysiert worden<sup>181</sup>.

## 25. Magnetische Eigenschaften

Die ungepaarten Elektronen in den Actiniden führen zu Paramagnetismus, so daß man aus der magnetischen Suszeptibilität Aufschluß über die Elektronenverhältnisse erhält. Jedes ungepaarte Elektron führt ungeachtet der Elektronenschale, in der es sich befindet, zu paramagnetischem Verhalten des Atoms oder Ions; infolge der verschieden starken Abschirmung des d- und f-Niveaus durch die Außenelektronen ergeben sich indessen quantitative Unterschiede. Die magnetische Suszeptibilität läßt sich für gasförmige Atome berechnen<sup>182</sup>, wobei sie im Fall eines f-Elektrons eine Funktion des gesamten Drehimpulses des Atoms ist, während sie sich im Fall eines d-Elektrons fast ausschließlich aus dem Anteil des Elektronenspins zusammensetzt. Während diese vereinfachte Theorie bei den meisten seltenen Er-



- ▽ theoretischer Wert für d-Elektronen
- △ theoretischer Wert für f-Elektronen
- experimenteller Wert für Lanthaniden
- experimenteller Wert für Actiniden

Abb. 11. Molare magnetische Suszeptibilität von Ionen der Actiniden und Lanthaniden<sup>163-186</sup> (nach<sup>93</sup>)

<sup>179</sup> J. R. McNALLY, *J. Opt. Soc. Amer.* 45 (1955) 901.

<sup>180</sup> M. FRED und F. S. TOMKINS, *J. Opt. Soc. Amer.* 44 (1954) 824.

<sup>181</sup> J. G. CONWAY, M. F. MOORE und W. W. T. CRANE, *J. Opt. Soc. Amer.* 73 (1951) 1308.

<sup>182</sup> F. HUND, *Z. Physik* 33 (1925) 855.

<sup>183</sup> J. J. HOWLAND und M. CALVIN, *J. Chem. Physics* 18 (1950) 239.

<sup>184</sup> W. W. T. CRANE, J. C. WALLMANN und B. B. CUNNINGHAM, U.S.-A.E.C.-Report, U.C.R.L. 846 (1950).

<sup>185</sup> W. W. T. CRANE und B. B. CUNNINGHAM, U.S.-A.E.C.-Report, U.C.R.L. 1220 (1951).

<sup>186</sup> P. GRAF, B. B. CUNNINGHAM et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2340.

den recht gut die experimentellen Daten wiedergibt, sind die Einflüsse der Lösungs- und Kristallumgebung auf die innern Elektronen bei den Actiniden nur unvollständig abgeschirmt. Obschon, wie man aus Abb. 11 sieht, zum Teil große Abweichungen von den theoretischen Werten vorliegen, ist der Kurvenverlauf der magnetischen Suszeptibilität von Ionen gleicher Elektronenzahl über der entsprechenden Edelgaskonfiguration für die Actiniden und Lanthaniden recht ähnlich; die Punkte für Am(III) und Gd(III) decken sich nahezu. Die starken Abweichungen von Sm(III) und Eu(III) vom theoretischen Wert kommen bei Anwendung einer verbesserten Theorie von VAN VLECK und FRANCK<sup>187</sup> zu guter Übereinstimmung, besonders auch das verlangte Minimum in der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität.

Die experimentellen Arbeiten und Interpretationen über das magnetische Verhalten der Actiniden sind sehr zahlreich<sup>188, 189</sup>; im allgemeinen stehen die magnetischen Eigenschaften in besserem Einklang mit dem Actinidenkonzept, als man dies aus dem generellen chemischen Verhalten erwartet hätte. ThS und Th<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sind im Gegensatz zu den Cervverbindungen nicht paramagnetisch, sondern leicht diamagnetisch<sup>190, 191</sup>, was auf das Vorhandensein von 6*d*-Elektronen schließen läßt. Eine große Zahl magnetischer Messungen sind an U(III)- und U(IV)-Verbindungen vorgenommen worden<sup>192-204</sup>, wobei die meisten auf 6*d*-Elektronenkonfigurationen zurückgeführt werden<sup>199, 200, 203, 204</sup>; einzelne Ergebnisse, so die Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität von U(IV)-Sulfat und -Oxalat und Messungen von paramagnetischer Resonanzabsorption an UCl<sub>3</sub> in Lanthantrichlorid<sup>213</sup>, deuten indessen auf das Vorhandensein von 5*f*-Elektronen<sup>196</sup>. Die magnetische Suszeptibilität der untersuchten Plutonium-<sup>205</sup> und Neptuniumverbindungen läßt sich größtenteils mit reinen 5*f*-Konfigurationen erklären: Pu<sup>3+</sup> (5*f*<sup>5</sup>)<sup>206</sup>, Pu<sup>4+</sup> (5*f*<sup>4</sup>)<sup>207</sup>;

<sup>187</sup> J. H. VAN VLECK und A. FRANCK, *Physic. Rev.* 34 (1929) 1494, 1625.

<sup>188</sup> J. K. DAWSON und G. R. HALL, Paper P/440, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, 1955.

<sup>189</sup> J. K. DAWSON, *Nucleonics* 10, Nr. 9 (1952) 39.

<sup>190</sup> M. CALVIN, in E. D. EASTMAN et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 4019, 2248.

<sup>191</sup> J. K. DAWSON und R. D'EYE in <sup>189</sup>.

<sup>192</sup> R. LAWRENCE, *J. Amer. Chem. Soc.* 56 (1934) 776.

<sup>193</sup> W. SUCKSMITH, *Philos. Mag.* 14 (1935) 1115.

<sup>194</sup> H. HARALDSEN und R. BAKKEN, *Naturwiss.* 28 (1940) 127.

<sup>195</sup> H. BOMMER, *Z. anorg. Chem.* 247 (1941) 249.

<sup>196</sup> C. A. HUTCHISON und N. ELLIOTT, *J. Chem. Physic.* 16 (1948) 920; *Physic. Rev.* 73 (1948) 1229.

<sup>197</sup> L. SACCONI, *Atti. Accad. naz. Lincei* 6 (1949) 639.

<sup>198</sup> N. ELLIOTT, *Physic. Rev.* 76 (1949) 431.

<sup>199</sup> J. K. DAWSON und M. W. LISTER, *J. Chem. Soc.* 1950, 2181.

<sup>200</sup> W. TRZEBIATOWSKI und P. W. SELWOOD, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 4504.

<sup>201</sup> J. K. DAWSON, *J. Chem. Soc.* 1951, 429.

<sup>202</sup> R. STOENNER und N. ELLIOTT, *J. Chem. Physic* 19 (1951) 950.

<sup>203</sup> J. K. DAWSON, *J. Chem. Soc.* 1951, 2889, 1952, 1185.

<sup>204</sup> J. K. DAWSON und M. W. LISTER, *J. Chem. Soc.* 1952, 5041.

<sup>205</sup> M. CALVIN et al., Paper 4.23, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14B (1949).

<sup>206</sup> J. K. DAWSON, C. J. MANDLERBERG und D. DAVIES, *J. Chem. Soc.* 1951, 2047.

<sup>207</sup> J. K. DAWSON, *J. Chem. Soc.* 1952, 1882.

NpO<sub>2</sub><sup>+1</sup>, PuO<sub>2</sub><sup>+2</sup> (5*f*<sup>2</sup>)<sup>208, 209</sup>, NpO<sub>2</sub><sup>+2</sup> (5*f*<sup>1</sup>)<sup>208</sup>, wobei paramagnetische Resonanzversuche an Mischeinkristallen<sup>210-213</sup> die Theorie der Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität<sup>214, 215</sup> bestätigen. In PuF<sub>6</sub> sind, nach der kleinen, nahezu temperaturunabhängigen Suszeptibilität zu schließen, die beiden an der Bindung beteiligten Elektronen im Gegensatz zu den isoelektronischen Ionen U<sup>+4</sup>, NpO<sub>2</sub><sup>+1</sup> und PuO<sub>2</sub><sup>+2</sup> gepaart<sup>216</sup>.

Zusammenfassend bestätigen sehr viele chemische und physikalische Eigenschaften die Actinidenhypothese; vor allem verkörpert Curium ohne Zweifel das Element mit sieben 5*f*-Elektronen, d. h. mit halbaufgefüllter 5*f*-Schale, und die Transcuriumelemente sind direkte Homologe der seltenen Erden der zweiten Hälfte der Lanthanidenserie. Die niederen Elemente der Actiniden lassen sich indessen nicht ohne weiteres mit den entsprechenden Gliedern der Lanthaniden vergleichen, auch wenn gerade die neuern Interpretationen der magnetischen Eigenschaften und die Analysen der Emissions- und Absorptionsspektren auf das Vorhandensein von 5*f*-Elektronen in Plutonium-, Neptunium- und einzelnen Uranverbindungen schließen lassen; denn die Elektronenkonfiguration hängt hier, wie dies deutlich aus den Elektronenzuständen der Thoriumspektren hervorgeht, infolge der geringen Energieunterschiede zwischen dem 6*d*- und 5*f*-Niveau vom Ionisationszustand und den chemischen Bindungsverhältnissen ab. In Anbetracht dieser komplexen Elektronenverhältnisse und der Tatsache, daß das chemische Verhalten der Elemente wohl im allgemeinen von den Außenelektronen bestimmt ist, aber nicht vollständig durch sie beherrscht wird, ist ein Vorschlag CORYELLS<sup>217</sup> noch erwähnenswert, der die Elemente oberhalb Radon rein nach der allgemeinen chemischen Verwandtschaft ins periodische System einordnet (vgl. Abb. 8): Radium gehört in die Gruppe der Erdalkalien; Actinium ist wie Yttrium verwandt mit Lanthan und der Gruppe der seltenen Erden; Thorium hat wohl gemeinsame Eigenschaften mit Cer, es steht indessen Hafnium viel näher, und Protactinium kann nur als ein Homologes der *d*-Übergangselemente Niob und Tantal zwanglos eingeordnet werden; Uran, Neptunium und Plutonium bilden eine eigene, eingeschobene Übergangsguppe zwischen der begonnenen 6*d*-Serie von Thorium und Protactinium und der bei Curium rein dastehenden 5*f*-Serie.

<sup>208</sup> D. M. GRUEN und C. A. HUTCHISON, *J. Chem. Physic* 22 (1954) 386.

<sup>209</sup> J. K. DAWSON, *J. Chem. Soc.* 1952, 2705.

<sup>210</sup> B. BLEANEY, P. M. LLEWELLYN, M. H. L. PRYCE und G. R. HALL, *Philos. Mag.* 45 (1954) 773, 992.

<sup>211</sup> C. A. HUTCHISON und W. B. LEWIS, *Physic. Rev.* 95 (1954) 1096.

<sup>212</sup> S. N. GOSH, W. GORDY und D. G. HILL, *Physic. Rev.* 96 (1954) 36.

<sup>213</sup> C. A. HUTCHISON, P. M. LLEWELLYN, E. WONG und P. DORAIN, *Physic. Rev.* 102 (1956) 292.

<sup>214</sup> R. J. ELLIOTT, *Physic. Rev.* 89 (1953) 659.

<sup>215</sup> J. C. EISENSTEIN und M. H. L. PRYCE, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 229 (1955) 20.

<sup>216</sup> D. M. GRUEN, J. G. MALM und B. WEINSTOCK, *J. Chem. Physic* 24 (1956) 905.

<sup>217</sup> C. D. CORYELL, *Record Chem. Progr.* 12 (1951) 55.