

## Bemerkung zu der Arbeit von E. Hayek, Th. Rehner und A. Frank: Halogenide des zwei- und dreiwertigen Thoriums.

Von  
P. W. Schenk.

Aus dem Zentrallaboratorium der Kali-Chemie A. G., Hannover.

(Eingelangt am 6. Juni 1952. Vorzulegen in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Am Schluß der in der Überschrift genannten Arbeit<sup>1</sup> nehmen *Hayek*, *Rehner* und *Frank* im Anschluß an die von ihnen mitgeteilte Darstellung niederwertiger Thoriumverbindungen Stellung zur Aktinidentheorie der Transurane und deren Einordnung ins Periodensystem der Elemente. Sie erheben hierbei die Forderung, daß aus dem System „möglichst alle bestehenden Analogien herausgelesen werden können, andererseits die Gefahr von Fehlschlüssen möglichst vermieden wird“ und fahren dann fort: „Das letztere ist z. B. bei der Anordnung der Lanthanide in c-Gruppen 1 bis 7 nach *Schenk*<sup>2</sup> nicht der Fall, welche daher unzweckmäßig erscheint.“

Diese von *Hayek*, *Rehner* und *Frank* als unzweckmäßig abgelehnte Anordnung unterscheidet sich von der altbewährten Form des Periodensystems nach *Mendelejew* lediglich dadurch, daß die bisher mit dem Lanthan zusammengefaßten und daher als Lanthaniden bezeichneten Elemente 58 bis 71 nicht mehr wie bisher als samt und sonders an diese Stelle gehörige Elemente mit einer Fußnote unter das System geschrieben sind, sondern im System selbst in 2 Reihen von je 7 Elementen zwischen Lanthan und Hafnium entsprechend den 7 Gruppen des Systems ihre Plätze in den Haupt- und Nebengruppen entsprechenden c-Gruppen ihre Plätze finden. Das System enthält dann wie bisher in den Hauptgruppen — hier a-Gruppen genannt — die Elemente, bei denen die s- und p-Elektronenniveaus aufgefüllt werden, in den b-Gruppen die „Übergangselemente“, bei denen die d-Elektronenschalen ausgebaut werden, und die c-Gruppen enthalten die Lanthaniden und Aktiniden, bei denen

<sup>1</sup> E. Hayek, Th. Rehner, und A. Frank, Mh. Chem. 82, 575 (1951).

<sup>2</sup> P. W. Schenk, Österr. Chemiker-Ztg. 50, 52 (1949); Angew. Chem. 63, 141 (1951).

die f-Elektronenniveaus aufgefüllt werden. Diese Einordnung der Lanthaniden ergibt zwanglos die aus den Untersuchungen *Klemms* und seiner Schüler<sup>3</sup> sowie *Jantschs*<sup>4</sup> und seiner Mitarbeiter bekannte Periodizität der Lanthaniden, wobei sich mancherlei Parallelen zwischen den Eigenschaften dieser Elemente und den Eigenschaften der Elemente der a- und b-Gruppen — Farbe der Ionen und Wertigkeitswechsel z. B. — erkennen lassen. Wie aus der Kritik *Hayeks* weiter hervorgeht, richtet sich diese offenbar gar nicht gegen die Zuordnung der Lanthaniden zu den Gruppen 1 bis 7 des Periodensystems. Im Gegenteil, er wünscht diese durch eine entsprechende Bezifferung in seinem Vorschlag, den er an die Stelle des meinigen setzt, ausdrücklich hervorzuheben, so daß z. B. Ce als zur Gruppe 4 und Np zur Gruppe 7 gehörig erkennbar wird! Damit aber ist doch wenigstens bezüglich der Lanthaniden sein Vorschlag mit dem meinigen praktisch identisch, denn ob man eine in einen Text gehörige Einschlebung in Paranthese (hier also als „c-Gruppen“) direkt in den Text oder als Fußnote darunter schreibt, ist doch allenfalls eine Stilfrage, aber keine prinzipielle. Auf keinen Fall aber kann man aus der einen oder anderen Schreibweise irgendeine divergierenden Schlüsse ziehen! Soweit die Kritik *Hayeks* also die Einordnung der Lanthaniden betrifft, ist sie gegenstandslos.

Abweichend von meinem Vorschlag bleibt demnach allein *Hayeks* Einordnung der Aktiniden. Hier schlägt er vor, das System wie bisher bis zum Uran weiterzuführen und erst die auf das Uran folgenden Elemente in die Nebentabelle unter die Lanthaniden zu schreiben, so daß z. B. Americium als Homologes des Europiums erscheint. Mein Vorschlag geht dahin, die Aktiniden unter die Lanthaniden in die entsprechenden c-Gruppen zu schreiben, womit dann z. B. Americium in II c unter Europium und Ytterbium, Np in VII c unter Pm und Er seinen Platz findet. Uran erscheint in VI c unter Neodym und Holmium, wobei jedoch seine Beziehungen zu den übrigen Elementen der 6. Gruppe auch weiterhin erkennbar bleiben. Daß das Element Uran ein Element der 6. Gruppe ist, darüber bestehen für den Chemiker keine Zweifel. Daß es jedoch kein Homologes des Wolframs ist, darauf haben *R. Nast* und *T. von Krakkay*<sup>5</sup> erst neuerdings in einer kritischen Zusammenstellung der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses Elements im Vergleich zu denen seiner „Homologen“ eindringlich hingewiesen. So schließen sich z. B. Dichte und Schmelzpunkt nicht denen seiner „Homologen“ an (Tabelle 1). Dasselbe gilt für die Farbe der Anionen

<sup>3</sup> *W. Klemm*, Z. anorg. allg. Chem. **184**, 345 (1929); **187**, 29 (1930); **209**, 321 (1932).

<sup>4</sup> *G. Jantsch*, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 67 (1933); **216**, 75, 80 (1933).

<sup>5</sup> *R. Nast* und *T. von Krakkay*, Fortschritte der chemischen Forschung, Bd. 2, S. 514. Berlin: Springer-Verlag. 1952. Siehe auch *Holleman-Wiberg*, Bd. 29, S. 501, Aufl. 1951.

und die Tendenz zur Bildung von Iso- und Heteropolysäuren. Weiter sollte man das Vorkommen des Urans mit seinen „Homologen“ Molybdän und Wolfram erwarten, man findet es aber zusammen mit Thorium und den seltenen Erden. Chrom, Molybdän und Wolfram bilden sehr stabile, edelgasähnliche Hexacarbonyle mit zum Wolfram steigender Bildungstendenz. Uran jedoch bildet keine solchen. Ebenso verfehlt wäre der Schluß auf die Eigenschaften des Urancarbids aus den Eigenschaften der Carbide der „Homologen“ Wolfram, Molybdän und Chrom.

Tabelle I.

Metall	Dichte	Schmp. °C
Cr.....	6,9	1920
Mo.....	10,2	2622
W.....	19,3	3380
U.....	18,9	1090

Alle drei Carbide sind legierungsartig, sehr hart und chemisch indifferent, während das  $UC_2$  „salzartig“ und schon von Wasser leicht zu Kohlenwasserstoffen hydrolysierbar ist. Diese Auswahl allein genügt vollauf, um darzutun, daß der Vorschlag von *Hayek, Rehner* und *Frank* ihrer eingangs zitierten Forderung einer Vermeidung von Fehlschlüssen in keiner Weise gerecht wird, wohingegen aus der von mir vorgeschlagenen Einordnung des Urans in Gruppe 6 c einerseits Eigenschaften der 6. Gruppe zu erwarten sind, andererseits aber die Zugehörigkeit zur c-Gruppe eine einfache Extrapolation aus den Eigenschaften der b-Gruppe ausschließt und Eigenschaften erwarten läßt, die man auch bei den Lanthaniden findet („salzartiges“ Carbid, ein Hydrid analog denen der Lanthaniden u. a.). Analoges gilt entsprechend auch für Thorium und Protaktinium. Daß eine jede Systematik in Grenzfällen gewisse Härten hat, liegt in der Natur selbst begründet. Dennoch will es mir scheinen, daß der von mir gemachte Vorschlag im Vergleich zu zahlreichen anderen am wenigsten bisher Bewährtes preisgibt und doch soweit als irgend möglich vorhandenen Analogien Ausdruck verleiht und die Gefahr von Fehlschlüssen weitgehend ausschaltet. Seine besonderen Vorzüge sind:

1. Einordnung der Lanthaniden in der *Klemmschen* Systematik.
2. Einordnung der Aktiniden unter Erhaltung der Gruppenzugehörigkeit von Thorium, Protaktinium und Uran, wobei erkennbar ist, daß letztere Elemente nicht einfach die Homologen von Hf, Ta und W sind.
3. Verteilung der Elemente auf die einzelnen Gruppen auf Grund des Atombaus.

Zum Schluß mag erwähnt sein, daß ähnliche Erwägungen wie die meinen auch *J. D. Clark*<sup>6</sup> sowie *L. H. Acera*<sup>7</sup>, zwar später, aber unabhängig von mir zu dem gleichen Einteilungsprinzip in a-, b- und c-Gruppen auf Grund des Atombaus geführt haben.

<sup>6</sup> *J. D. Clark*, *Science* (New York), 111, 661 (1950).

<sup>7</sup> *L. H. Acera*, *Met. y Elektr.* (Madrid) 15, 36 (1951).