Erwiderung auf die Bemerkung von P. W. Schenk¹ zu unserer Arbeit: Halogenide des zwei- und dreiwertigen Thoriums.²

Von

E. Hayek.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 1. Aug. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Das Periodensystem hat im Laufe seiner Entwicklung zu fortwährender gegenseitiger Befruchtung von Physik und Chemie geführt. Es ist eine wichtige Aufgabe, um dies auch in Zukunft zu ermöglichen, das System jeweils dem Erkenntnisstand beider Wissenschaften anzupassen, d. h. insbesondere den Atombau und die chemischen Analogien möglichst deutlich zum Ausdruck zu bringen. Dabei muß zunächst gefordert werden, daß durch entsprechende Anordnung die physikalischen Gegebenheiten vollständig berücksichtigt werden und in zweiter Linie auch die chemischen Analogien hervortreten. Darüber hinaus muß möglichst vermieden werden, daß Zusammenhänge physikalischer oder chemischer Art durch die Anordnung wahrscheinlich gemacht werden, welche nicht den Tatsachen entsprechen.

Die Anordnung von Schenk widerspricht allen diesen Forderungen. Sie trägt den physikalischen Tatsachen nicht Rechnung, indem sie das Thorium, welches in seiner zweitinnersten Schale keine f-Elektronen besitzt, in gleicher Weise anordnet wie die Lanthanide und Transurane, welche solche aufweisen. Sie stellt das Thorium in eine andere Untergruppe als Hafnium und Zirkonium, obwohl die chemischen Analogien, wie insbesondere unsere Arbeit bewies, ziemlich vollständig sind. Sie stellt Elemente in Gruppen, mit denen sie überhaupt keine Beziehungen haben, wie etwa das Illinium (besser Promethium) und Erbium in die siebente oder das Plutonium in die erste Gruppe und gibt so leicht zu Fehlschlüssen Anlaß.

¹ P. W. Schenk, Mh. Chem. 82, 1011 (1952).

² E. Hayek, Th. Rehner und A. Frank, Mh. Chem. 82, 575 (1951).

Die Stellungnahme Schenks in der obigen Bemerkung betrifft vor allem das Uran, während gegen die zweckmäßige Einordnung des in unserer Arbeit behandelten Thoriums keine Argumente angeführt werden können und die Behauptung, daß Thorium nicht einfach ein Homologes des Hafniums ist, jeder Begründung entbehrt. Insbesondere infolge der zunehmenden Größe der Atome, neben anderen Gründen, ist in keiner Gruppe des Periodensystems ein einheitlicher Verlauf aller chemischen und physikalischen Größen gegeben, sondern es treten häufig Maxima oder Minima in mittleren Perioden auf (vgl. z. B. die Schmelzpunkte in der 3. oder 5. Hauptgruppe).

Das von den Gruppeneigenschaften abweichende Verhalten des Urans hat gewiß außer diesem Grund seine Ursache in der geringen Verschiedenheit der Energieniveaus der in Frage kommenden Valenzelektronen in der 5f- und 6d-Schale, sodaß bei diesem Element eine eindeutige Einordnung auf Grund der physikalischen Daten nicht gegeben ist. Das gleiche gilt jedoch nicht für das Thorium, wo sie noch eindeutig für die Gruppe IV b sprechen. Die chemischen Eigenschaften des Urans fordern aber sicherlich viel mehr eine Einordnung als Homologes von Cr-Mo-W als in eine "Aktinidengruppe", welche einer vorwiegenden Dreiwertigkeit zustrebt. Unserer Forderung nach möglichster (von Schenk bei der Zitierung im dritten Absatz weggelassen!) Vermeidung von Fehlschlüssen wird durch unsere Anordnung mit Th bis U in der Haupttabelle jedenfalls am besten Rechnung getragen. Auch viele weitere chemische Fehlschlußmöglichkeiten werden vermieden, wenn man an Stelle der physikalisch inkonsequenten Anordnung des Periodensystems nach Schenk unseren Vorschlag, welcher inzwischen auch ausführlicher beschrieben wurde³, verwendet. Durch die Einordnung der Lanthaniden und Transurane in eine mit Gruppennummern versehene Nebentabelle kommen die periodischen Analogien deutlich genug zum Ausdruck, ohne zu Fehlschlüssen zu verleiten, womit dem von Schenk als besonderen Vorzug seines Systems genannten Punkt 1 Genüge geleistet ist. Das gleiche gilt für seinen Punkt 2, wobei die mangelnde Analogie Hf-Th nur ein Nachteil seines Systems ist. Schließlich ist Punkt 3 (Anordnung entsprechend dem Atombau) wegen der falschen Stellung des Thoriums nicht zuzustimmen.

So sehr auch Vereinfachungen, welche die großen Züge einer Gesetzmäßigkeit erkennen lassen, zum allgemeinen Verständnis beitragen und erwünscht sind, so sehr muß bei der engen Verquickung von Chemie und Physik in der Verwendung des Periodensystems dårauf gesehen werden, solche Vereinfachungen nicht so weit zu treiben, daß sich Unklarheiten einschleichen, wie sie die Anordnung nach Schenk mit sich bringt.

³ E. Hayek, Pyramide 2, 9 (1952).

Der gleiche Vorwurf trifft allerdings die Anwendung des Begriffs "Aktinide" auf die Elemente vor Uran, auf dem der Vorschlag von Schenk letzten Endes basiert. Hierauf wurde bereits in unserer vorigen Mitteilung hingewiesen.

Da das System Schenks vor unseren Mitteilungen über die Eigenschaften des Thoriums in der dritten Wertigkeitsstufe aufgestellt wurde, ist nicht zu erwarten, daß es diesen neuen Erkenntnissen Rechnung tragen kann, ebenso wie die Fassung des Aktinidenbegriffs bei dieser Kenntnis wohl anders gestaltet worden wäre.