

**Schlußwort zu meiner Entgegnung* zu der Arbeit von
E. Hayek, Th. Rehner und A. Frank**:
Halogenide des zwei- und dreiwertigen Thoriums.**

Von
Peter W. Schenk.

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

(Eingelangt am 22. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Nov. 1952.)

Den Ausgangspunkt der von mir erstmalig 1947¹ vorgeschlagenen Einordnung der Lanthaniden und Aktiniden ins periodische System bildet die Erkenntnis, daß die erstere und entsprechend auch die letztere Gruppe von Elementen sich in je 2 Reihen den Gruppen 1 bis 7 des Systems zuordnen lassen, wobei sich für die ersteren die von *W. Klemm*² gegebene Unterteilung ergibt. Die Möglichkeit einer solchen Zuordnung der Lanthaniden zu den Hauptgruppen ist bereits 1943 von *E. Wiberg*³ diskutiert worden. Diese Zuordnung der Lanthaniden ist von *Hayek*⁴ übernommen worden. Ob diese Zuordnung in Form von c-Gruppen, wie ich vorschlug, zwischen 57 und 72 oder als Fußnote mit entsprechender Bezifferung, wie *Hayek* vorschlägt, erfolgt, ist belanglos. Den einzigen Unterschied bildet bei *Hayek* die Weiterführung des Systems bis zum Uran, obgleich er unter den Aktiniden in Klammern auch Thorium, Protaktinium und Uran führt. Es ist das Verdienst von *R. Nast* und *T. v. Krakkay*⁵ in einer kritischen Zusammenstellung der Eigenschaften dieser 3 Elemente gezeigt zu haben, daß diese sich in ihrem chemischen Verhalten gegenüber dem, was man aus den Eigenschaften ihrer „Homologen“ erwarten sollte, mehr oder weniger erheblich unterscheiden. Wie der in meiner Entgegnung mitgeteilte Auszug aus der genannten Arbeit zeigt, liegt der Fall beim Uran völlig klar. Weiteres kann dem Original selbst sowie dem Lehrbuch von *Hollemann-Wiberg*⁶ entnommen werden. Über die Chemie des Protaktiniums ist nicht allzu viel bekannt, doch sprechen manche Ergebnisse neuerer Arbeiten gleichfalls gegen eine Auffassung als Tantalhomologes⁵. Bezüglich des Thoriums bemerkt *Hayek*⁷, daß „die Behauptung, daß Thorium nicht einfach ein

* *P. W. Schenk*, Mh. Chem. 83, 1011 (1952).

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

¹ Österr. Chem.-Ztg. 50, 52 (1949); Angew. Chem. 63, 142 (1951).

² *W. Klemm*, Z. anorg. Chem. 184, 345 (1929); 187, 29 (1930); 209, 321 (1932). — Siehe auch *G. Jantsch*, ibid. 212, 67 (1933); 216, 75, 80 (1933).

³ *Hollemann-Wiberg*, Anorganische Chemie, 22. bis 23. Aufl., S. 466.

⁴ *E. Hayek*, Pyramide 2, 9 (1952).

⁵ *R. Nast und T. v. Krakkay*, Fortschritte der chemischen Forschung, Bd. II, S. 514. Berlin: Springer-Verlag. 1951.

⁶ *Hollemann-Wiberg*, Anorganische Chemie, 28. und 29. Aufl., S. 501. 1951.

⁷ *E. Hayek*, Mh. Chem. 83, 1210 (1952).

Homologes des Hafniums ist, jeder Begründung entbehrt“. Von den von *R. Nast* und *T. v. Krakkay*⁵ für die Auffassung des Thoriums als Aktinid angegebenen Gründen seien nur die 3 folgenden angeführt:

1. Das Hydrid $\text{ThH}_{3.07}$ ähnelt nach Zusammensetzung und Eigenschaften den Hydriden von La, Ce, Pr, nicht aber denen von Ti und Zr, die luftbeständig und metallartig sind und sich in ihrem maximalen H-Gehalt der Formel MeH_2 nähern.

2. Die metallisch glänzenden, gut leitenden Nitride (Steinsalzgitter) der Formel MeN sind chemisch ziemlich resistent, während Th_3N_4 mehr salzartig und unter NH_3 -Entwicklung hydrolysierbar ist.

3. Die Carbide von Ti, Zr, Hf sind Anlagerungscarbide, hochschmelzend und chemisch resistent, während ThC_2 , wie die analogen Acetylenide der Lanthaniden und des Urans unter C_2H_2 -Entwicklung leicht hydrolysiert wird.

Weitere Argumente können der genannten Arbeit von *R. Nast* und *T. v. Krakkay* entnommen werden.

Es lassen sich also sehr gewichtige chemische Gründe für eine Auffassung des Thoriums als Aktinid anführen.

Eine Diskussion darüber, ob Thorium mehr dem Hafnium als dem Cer ähnelt, halte ich für müßig. Der Energieunterschied zwischen dem 5 f- und dem 6 d-Niveau ist für das in Frage kommende Elektron offenbar so gering, daß eine eindeutige Zuordnung vom chemischen Standpunkt gar nicht möglich ist. *Hayek* trägt dem offenbar dadurch Rechnung, daß er Thorium in Klammern unter die Aktiniden schreibt. Das kann in der von mir gegebenen Darstellung natürlich ebensogut geschehen, wenn man der Tatsache besonderen Nachdruck verleihen will, daß das Thorium sowohl Eigenschaften der b-, wie der c-Gruppe zeigt. Nötig ist das nicht, da die Gruppenzugehörigkeit dies ohnehin zum Ausdruck bringt.

Den Einwand *Hayeks*, meine Anordnung stelle Elemente in Gruppen, mit denen sie überhaupt keine Beziehungen hätten, habe ich bereits am Schluß meiner letzten Mitteilung über das System⁸ vorweggenommen. Er richtet sich nämlich generell gegen das *Mendelejeffsche* System mit Nebengruppen und gilt damit für die Anordnung *Hayeks* selbst im gleichen Maße, denn auch er wünscht ja⁹ durch die entsprechende Bezifferung ausdrücklich die von ihm beanstandeten Beziehungen hervorzuheben, „so daß z. B. Ce Gruppe 4 und Pm sowie Np Gruppe 7 zugeordnet sind“! Er kann also nicht gut beanstanden, daß auch in meinem System die gleichen Elemente den gleichen Gruppen zugeordnet sind. Im übrigen stehen bekanntlich Fluor und Rhenium sowie Kupfer und Kalium eben-

⁵ Angew. Chem. **63**, 142 (1951).

⁹ Mh. Chem. **82**, 586/87 (1951). Siehe auch Pyramide, l. c.

falls in gleichen Gruppen, und es ist eine altbekannte Tatsache, daß in den extremen Gruppen des Systems die Eigenschaften der Haupt- und Nebengruppen besonders stark divergieren.

Schließlich möchte ich noch zu dem Vorwurf *Hayeks*, ich habe aus einem Zitat ein Wort weggelassen, bemerken, daß ich den betreffenden Satz wörtlich eingangs meiner Arbeit zitiert und an der beanstandeten Stelle auf dieses Zitat zurückverwiesen habe.

Zur Kenntnis des Vanadinoxytrichlorids.

(Kurze Mitteilung.)

Von

V. Gutmann* und S. Aftalion-Hinl.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.
(Eingelangt am 24. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Nov. 1952.)

Nachdem in flüssigem Phosphoroxxytrichlorid ein gutes ionisierendes Lösungsmittel aufgefunden wurde¹, war es von Interesse, einige diesbezügliche Versuche in flüssigem Vanadinoxytrichlorid, das bei Atmosphärendruck zwischen -77° und $+127^{\circ}$ flüssig ist, durchzuführen. Diese haben, wie vorweggenommen sei, gezeigt, daß Vanadinoxytrichlorid nicht in die Gruppe der ionisierenden Lösungsmittel einzureihen ist, weshalb die Versuchsergebnisse nur summarisch dargestellt werden.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von hochgereinigtem Vanadinoxytrichlorid wurde bei 20° zu $9 \cdot 10^{-12}$ Ohm⁻¹ cm⁻¹ gefunden. Dieser außerordentlich niedere Wert zeigt, daß keine nennenswerte Eigen dissoziation erfolgt. *Brown* und *Snyder*² haben gezeigt, daß viele organische Verbindungen, z. B. Kohlenwasserstoffe, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Äthyljodid und andere, in Vanadinoxytrichlorid löslich sind. Von den Elementen sind nur einige Nichtmetalle, wie Chlor, Brom, Jod, Schwefel und rotes Selen ohne chemische Reaktion löslich, während die in flüssigem Vanadinoxychlorid unlöslichen Alkalimetalle erst nahe oder oberhalb des Siedepunktes von Vanadinoxytrichlorid³, dann allerdings meist recht heftig, reagieren.

Das Lösevermögen für anorganische Verbindungen ist sehr gering. Salze und salzartige Verbindungen, wie die Halogenide, Karbonate, Sulfate, Nitrate der Alkalien, des tetraalkylsubstituierten Ammoniums

* Derzeit: Royal College of Pharmacy and Chemistry, Bagdad, Irak.

¹ V. Gutmann, Mh. Chem. **83**, 164, 279 (1952); Z. anorg. Chem. **269**, 279 (1952).

² F. E. Brown und J. E. Snyder, J. Amer. chem. Soc. **47**, 2671 (1925).

³ F. E. Brown und F. A. Griffiths, Iowa State Coll. J. Sci. **9**, 89 (1934).