

Weitere Zusammenhänge im Perioden-System*.

Von

E. Schwarz-Bergkampff, Leoben.

(Eingelangt am 9. April 1954.)

Die wunderbare Anordnung der chemischen Elemente im Periodensystem nach ihren Atomgewichten und der Ähnlichkeit des chemischen Verhaltens, wobei besonders die Wertigkeit der bekannten, stabilen Verbindungen maßgebend war, wurde im Laufe einer sehr interessanten Entwicklungsgeschichte getroffen, in der die Forscher *L. Meyer* und *D. Mendelejeff* die wesentlichsten Fortschritte erzielten¹. Dabei konnten bestimmte Voraussagen über damals noch unbekannte Elemente recht zutreffend gemacht und sowohl diese als auch die bald darauf gefundenen Edelgase leicht und sicher eingeordnet werden. Auch gewisse physikalische Eigenschaften der chemischen Elemente, wie das Atomvolumen, wurden in ihrer Periodizität als Bestätigung der richtigen Anordnung der Elemente herangezogen, bzw. wurden sie später in den Rahmen des Periodensystems eingetragen². Eine Vertiefung der Auffassung der chemischen Eigenschaften wurde aber erst erreicht, als extrem physikalische Äußerungen der Atome auf ihren inneren Aufbau zurückgeführt wurden, wie das zuerst in der grundlegenden Darlegung von *H. G. J. Moseley* über die neu entdeckten Röntgenspektren geschah³. Dadurch wurde der Aufbau der Atomhüllen durch Elektronen in verschiedenen Schalen und in verschiedenen Funktionszuständen richtig erkannt und ebenso die ersten Rückschlüsse über den Aufbau der Atomkerne gezogen¹. Die

* Herrn Prof. Dr. *Ludwig Ebert* zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ *E. Rabinowitsch* und *E. Thilo*, Periodisches System. Stuttgart. 1930.

² *A. v. Antropoff* und *M. v. Stackelberg*, Atlas der physikalischen und anorganischen Chemie. Berlin. 1929. — *W. Meissner*, Chemischer Handatlas. Braunschweig. 1931. — *H. D. Hubbard*, Periodic Chart of the Atoms. Welch, Chicago. — *F. Dessauer* und *A. Loebenstein*, Neue Karte der Atome. Rascher, Zürich.

³ *I. B. N. Evans*, *H. G. J. Moseley*. Discovery, Nov. 1947. — *I. Koppel*, Der Bau der Atome und das periodische System. Leipzig. 1927.

Ordnungszahl der Elemente, der Zahl aller Elektronen in der Hülle entsprechend, und die Hauptquantenzahl der Schale, in der die letzten der betrachteten Elektronen angeordnet sind, ermöglichten auch recht genaue Aussagen über die energetischen Verhältnisse bei Elektronenübergängen und konnten nach Einführung gewisser physikalisch sinnvoller Verfeinerungen experimentell bestätigte und einfach formulierte, genau zutreffende Werte für die Ionisierungsspannungen, die Elektronenbahnradien, die diamagnetischen Suszeptibilität und der Polarisierbarkeit berechnen lassen⁴.

In der gleichen Zeit wurden auf direktem experimentellem Wege nach der Auffindung der einfachen Kristallstrukturen durch Röntgenstrahlenbeugung alle Ionenradien nach Festlegung der Größe des Sauerstoffions bestimmt⁵. Diese praktisch unveränderlichen Ionenradien waren für die weitere Aufklärung komplizierter Strukturen von großer Bedeutung und vor allem für kristallchemische und geochemische Überlegungen. Daraus erhielt man auch technisch sehr bedeutsame Ergebnisse über das gemeinsame Vorkommen der Elemente mit etwa gleichen Ionenradien, die häufig auf Diagonalen im Periodensystem liegen und den durch die Lanthanidenkontraktion sehr ähnlich gewordenen Elementepaaren Zr—Hf, Nb—Ta usw. in immer weiter abgeschwächter Form. Auch ließ sich damit ein gewisses Verständnis für die geochemische Verteilung der Elemente gewinnen, wobei besonders die Metalle in ihrem Vorkommen als Oxyde (auch in Silikaten) deutlich getrennt sind von denjenigen, die vorwiegend als Sulfide vorkommen. Hier erscheint das Periodensystem in seiner ausführlichen langen Darstellung besonders geeignet, das diesbezügliche Verhalten der Metalle klar zum Ausdruck zu bringen⁶. Eine weitere Verfeinerung dieser Betrachtung ermöglichte sogar die Zuordnung der Elemente entsprechend dem Charakter ihres natürlichen Vorkommens⁷. Eine wesentliche und sehr charakteristische Ausnahme ist aber bei den Elementen Molybdän und Zinn zu bemerken, wobei das Molybdän in der Natur wesentlich auch als Sulfid vorkommt und zwischen lauter vorwiegend als Oxyde vorkommenden Elementen im Periodensystem eingeordnet ist, sowie das Zinn, das natürlich als Oxyd vorkommt und im Felde der Sulfide liegt.

Ein Verständnis für dieses allgemeine Verhalten ist aber nicht aus

⁴ K. W. F. Kohlbrausch, Über ein natürliches System von Abschirmungskonstanten und effektiven Quantenzahlen. Acta Physica Austriaca 3, 452 (1949).

⁵ V. M. Goldschmidt, Verteilungsgesetze der Elemente, I—IX. Oslo. 1923—1938.

⁶ W. Guertler und W. Leitgeb, Vom Erz zum metallischen Werkstoff. Leipzig. 1929.

⁷ E. Szadeczky-Kardoss, Darstellung des Periodischen Systems in Funktion der Ionradien. Acta Geologica Hung. 1, 227 (1952).

den im Periodensystem zusammengefaßten Aussagen, die das freie Atom betreffen, zu gewinnen. Hierfür ist es aufschlußreich, wenn man zusätzlich noch einige charakteristische Eigenschaften der Elemente im gegebenen makroskopischen Zustand in die Betrachtung mit einbezieht. Gerade bei den Metallen ließen sich über die Mischbarkeit und die Bildung von strukturellen und festeren Verbindungen einige Aussagen machen, wobei der hier zweifellos vorliegende besondere Bindungszustand berücksichtigt wurde⁸. Besonders wichtig erscheint im weiteren aber vor allem eine kennzeichnende Eigenschaft der Metalle und der anderen festen Elemente, nämlich die Art der magnetischen Suszeptibilität⁹. Nach den letzten, aber noch nicht immer vollständig übereinstimmenden Angaben sind alle Elemente, die über die linke Seite des Periodensystems verteilt sind, paramagnetisch, während die auf der rechten Seite angeordneten festen Elemente diamagnetisch sind. Als einzige sichere Ausnahme hierbei ist nur das paramagnetische weiße Zinn festzustellen, obgleich dieses Element sowohl im grauen Zustand als auch im Schmelzfluß diamagnetisch ist. Bemerkenswert ist diese Tatsache aber im Hinblick auf die extrem vorherrschende Sauerstoffverbindung des Zinns in den natürlichen Vorkommen. Während die chemische Sonderstellung der in der Natur auftretenden Bindung des Molybdäns nicht so ausgeprägt ist und keine so deutliche Erklärung finden kann.

Dieser erste Hinweis auf den sich auf das chemische Verhalten sehr wesentlich auswirkenden magnetischen Charakter der Metalle kann aber noch zu weiteren wichtigen Aussagen über das charakteristische Verhalten der schon lange in verschiedenen Gruppen unterteilten Metalle ausgedehnt werden. So werden die paramagnetischen Metalle gemeinsam mit der Kupfergruppe vielfach als echte Metalle bzw. Metalle 1. Art bezeichnet, während die übrigen diamagnetischen Metalle als Halbmetalle bzw. Metalle 2. Art bezeichnet werden¹⁰. Dies zeigt schon, daß eine Gruppe des Charakters der Metalle mit der Art der magnetischen Eigenschaften parallel geht, was sich legierungsmäßig in dem Existenzbereich der *Hume-Rothery*-Phasen ausdrückt, die meist mit stark diamagnetischem Charakter auftreten¹¹. Diese Betrachtungsweise kann

⁸ *G. Tammann*, Lehrbuch der Metallographie, 2. Aufl. Leipzig. 1921. — *H. Sieglerschmidt*, Metalleigenschaften und Periodisches System. Metall u. Erz **40**, 222 (1943). — *H. Umstätter*, Schlüpfrigkeit und Grenzphasenreibung. Die Technik **2**, 171 (1947). — *E. Schwarz-Bergkampff*, Die Konstitution der Eisenlegierungen. Berg- u. Hüttenmänn. Mh. **94**, 109 (1949).

⁹ *H. G. Grimm* und *H. Wolff*, Atombau und Chemie, im Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. XXIV/2, S. 1134. Berlin. 1933.

¹⁰ *W. Klemm*, Einige Probleme aus der Physik und der Chemie der Halbmetalle und der Metalle. Angew. Chem. **62**, 133 (1950).

¹¹ *H. Nowotny* u. a., Weitere magnetische Messungen an *Hume-Rothery*- γ -Phasen. Mh. Chem. **83**, 1308 (1952).

besonders zur Kenntnis der technisch wichtigen Metalle beitragen, weil die unedlen Metalle mit extrem wertigkeitsbedingtem Verhalten ausscheiden; jedoch können in manchen Fällen auch die nichtmetallischen Elemente einbezogen werden, wenn sie ihre besonderen chemischen Wirkungen nicht ausüben können. Die im Periodensystem in der Mitte angeordneten Edelmetalle verhalten sich auch entsprechend ihrer Gruppenzugehörigkeit nach dem magnetischen Verhalten.

Als auffälligste Eigenschaft der paramagnetischen Metalle ist die leichte Absorption und Bildung von Einlagerungsverbindungen mit kleinen Nichtmetallatomen festzustellen, die sehr deutlich an der Grenze zur Kupfergruppe verlörenght¹². Der paramagnetische Grundcharakter spielt dabei eine wesentliche Rolle, denn z. B. beim Palladium nimmt die magnetische Suszeptibilität linear mit der Menge des absorbierten Wasserstoffes ab¹³. Danach zeigt sich, daß die von den paramagnetischen Metallen leicht aufgenommenen Atome H, B, C, N, die in die Zwischen-gitterplätze eingelagert werden, die dort befindlichen Bindungselektronen zu den Metallionen zurückdrängen, wo sie für die gegenseitige Spinabsättigung zur Verfügung stehen. Bei den diamagnetischen Metallen liegt dieses Bestreben der Elektronenaufnahme nicht vor, daher ist die Löslichkeit selbst von Wasserstoff praktisch unmerkbar und wohl nur beim Kupfer lassen sich unbeständige Wasserstoffverbindungen auf indirektem Wege herstellen¹⁴.

Aus diesem Bestreben heraus ist auch zu erklären, warum in erster Linie die paramagnetischen Metalle mit dem zur Verfügung stehenden Sauerstoff reagiert haben, wobei die großen Ionen dieser Metalle bevorzugt an Silizium-Sauerstoff-Aggregate gebunden wurden und außerdem noch an Halogene, während die diamagnetischen Metalle nur mehr mit dem chemisch schwächer wirkenden Schwefel vorliebnehmen konnten. Diese Hauptbindungen der Metalle in der Natur bedingen auch weiterhin die geochemische Aufteilung der Elemente auf die verschiedenen Geophasen sowie auf den Charakter der Lagerstätte und letzten Endes auf die Art der technischen Gewinnungsverfahren der Metalle^{6, 7}.

In ganz extremer Weise äußert sich aber auch der magnetische Charakter der Metalle in ihren katalytischen Eigenschaften. So sind die paramagnetischen Metalle sehr gute Katalysatoren, die besonders befähigt sind, die erwähnten Atome in gelöstem Zustande zur Reaktion zu bringen, auch wenn die Metalle sehr edel sind. Gerade die edlen

¹² G. Hägg, Gesetzmäßigkeiten im Kristallbau bei Hydriden, Boriden, Carbiden und Nitriden der Übergangselemente. Z. physik. Chem., Abt. B 12, 33 (1931).

¹³ H. J. Emeleus und J. S. Anderson, Ergebnisse und Probleme der modernen Anorganischen Chemie. Berlin. 1940.

¹⁴ Siehe Anm. 9, S. 1027.

paramagnetischen Metalle können durch andere chemische Einwirkungen in ihrem katalytischen Verhalten nicht gestört werden und so ergibt sich die Sonderstellung des Pt als Prototyp eines Katalysators. Die diamagnetischen Metalle besitzen im allgemeinen keine katalytische Wirksamkeit, nur in der Kupfergruppe ist eine geringe Wirksamkeit bei Gegenwart von Sauerstoff festzustellen. Diese geringe Wirksamkeit wird manchmal technisch ausgenützt, sie ist aber nicht zu vergleichen mit der katalytischen Wirkung der paramagnetischen Metallgruppe. Auch die Vergiftungsmöglichkeit der paramagnetischen Katalysatormetalle beruht auf der Bereitschaft dieser Metalle, fremde größere Atome zu absorbieren oder nur sehr fest zu adsorbieren, wodurch eine oberflächliche mehr oder minder dichte diamagnetische Schicht entsteht, die nicht mehr die typische katalytische Wirkung ausüben kann.

Diese technisch sogar sehr wesentlichen Erscheinungen sind also auch über die Anordnung der Metalle im Periodensystem am leichtesten zu erkennen und zu verstehen. Einen Schritt in dieser Richtung kann man darin sehen, daß in Katalysepatenten gleich ganze Gruppen der Metalle des Periodensystems beansprucht werden. Somit ist es zweckmäßig, neben dem Aufbau und den Eigenschaften der einzelnen Atome auch den gesamten Verband der festen Elemente in die Betrachtung miteinzubeziehen, da bei den Metallen dadurch noch wesentliche Unterschiede hervortreten. Die Art des Magnetismus der Metalle zeigt anfänglich eine Grenze im Periodensystem, die auch noch bei den Verbindungen bemerkbar ist durch den parallel verlaufenden Übergang der Ionenform in die Molekelform bei den Verbindungen der Metalle mit den wichtigsten Nichtmetallen, wie den Halogenen und den Chalkogenen¹⁴.