

Zur Einordnung der Lanthaniden und Transurane in das Periodische System der Elemente

Von Prof. Dr. P. W. SCHENK, Innsbruck. Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

In einem erweiterten Periodensystem der Elemente gelingt es neben den Lanthaniden auch die Aktiniden ihren Eigenschaften entsprechend einzuordnen.

Die Entdeckung der Transurane, also der Elemente mit den Ordnungszahlen 93–98 hat das Problem ihrer Einordnung in das Periodensystem der Elemente aufgeworfen. Die Untersuchung der Eigenschaften dieser Elemente ergab, daß es sich bei ihnen nicht um Homologe der 7., 8. und folgenden Gruppen handelt, sondern daß sie vielmehr Homologe der Lanthaniden sind. Man ist daher heute allgemein der Auffassung, daß bereits beim Aktinium eine den Lanthaniden entsprechende Reihe von „Aktiniden“ beginnt. In der Elektronenhülle wird den 4 f-Elektronenniveaus der Lanthaniden entsprechend bei den Aktiniden die 5 f-Elektronenschale ausgebaut. Es ergibt sich somit für die Aktiniden die folgende Elektronenanordnung:

		K	L	M	N	O	P	Q
	n	1	2	3	4	5	6	7
		s	sp	spd	spdf	spd	f	s
89	Ac	2	8	18	32	18	8	1
90	Th	2	8	18	32	18	1	2
91	Pa	2	8	18	32	18	2	2
92	U	2	8	18	32	18	3	2
93	Np	2	8	18	32	18	4	2
94	Pu	2	8	18	32	18	5	2
95	Am	2	8	18	32	18	6	2
96	Cm	2	8	18	32	18	7	2
97	Bk	2	8	18	32	18	8	2
98	Cf	2	8	18	32	18	9	2

Elektronenanordnung der neutralen Atome

Bei dem ersten Element der „Aktiniden-Reihe“, beim Thorium, ist es noch nicht sicher, ob das erste Elektron als 5f- oder als 6d-Elektron eingebaut wird. Es spricht sogar vieles für die letztere Auffassung. Für die vorliegende Frage erscheint das aber ziemlich belanglos. Es bedeutet ja nur, daß die 5f-Niveaus von den 6d-Niveaus energetisch offenbar nur wenig verschieden sind. Analoge Fälle liegen auch bei anderen Elementen vor. Die Einordnung der Aktiniden als Homologe der Lanthaniden ins Periodensystem bereitet nun keine Schwierigkeiten, wenn man diese Einordnung auf Grund des Thomson-Bohrschen Systems vornimmt.

So befriedigend diese Einordnung auf den ersten Blick erscheint, muß sie doch insbesondere beim Chemiker Bedenken auslösen, denn das Uran verliert in ihr völlig seine Beziehungen zur 6. Gruppe, in die es doch nach allen seinen Eigenschaften gehört. Einmal ist seine 6-Wertigkeit durch das UF_6 sichergestellt, andererseits bestehen zahlreiche Beziehungen zu den Elementen der 6. Gruppe, die es als Homologes des Wolframs außer jeden Zweifel stellen. Analoges gilt auch für das Protaktinium, während die Diskrepanzen beim Thorium nicht in Erscheinung

1 H	3 Li	11 Na	19 K	37 Rb
2 He	4 Be	12 Mg	20 Ca	38 Sr
	5 B	13 Al	21 Sc	39 Y
	6 C	14 Si	22 Ti	40 Zr
	7 N	15 P	23 V	41 Nb
	8 O	16 S	24 Cr	42 Mo
	9 F	17 Cl	25 Mn	43 Tc
	10 Ne	18 Ar	26 Fe	44 Ru
			27 Co	45 Rh
			28 Ni	46 Pd
			29 Cu	47 Ag
			30 Zn	48 Cd
			31 Ga	49 In
			32 Ge	50 Sn
			33 As	51 Sb
			34 Se	52 Te
			35 Br	53 I
			36 Kr	54 X

Periodisches System nach Thomson-Bohr

treten, da ja auch das Cer in der Reihe der Lanthaniden eine gewisse Ausnahmestellung einnimmt. Wenn nun auch das Thomson-Bohrsche System eine Reihe von Nachteilen gegenüber der alten Mendelejewschen Form des Systems vermeidet, so wird dies doch damit erkauft, daß darauf verzichtet wird, die Beziehungen zwischen den Elementen der Hauptgruppen und den sog. Übergangselementen, die in den Nebengruppen des Mendelejewschen Sy-

stems ihren Platz finden, zum Ausdruck zu bringen. In der Tat sind diese Beziehungen aber vorhanden und insbes. in den mittleren Gruppen so eng, daß man lange Zeit sich nicht darüber schlüssig werden konnte, welche Elemente man den Haupt- oder Nebengruppen zuordnen sollte. Der Grund für die chemischen Ähnlichkeiten zwischen den Elementen der Hauptgruppen und den Übergangselementen liegt ja bekanntlich darin, daß den halbbesetzten d-Elektronenniveaus eine gewisse bevorzugte Stabilität zukommt, die sie den abgeschlossenen Edelgaskonfigurationen an die Seite stellt. Somit ist also die Einordnung der Elemente in die Haupt- und Nebengruppen auf Grund des Atombaus durchaus berechtigt und wohlbegründet, und die Benutzung des Thomson-Bohrschen Systems bedeutet für den Chemiker den Verzicht, den oben genannten Tatsachen Ausdruck zu geben. Allerdings bereitet die Einordnung der Lanthaniden in die Mendelejewsche Form des Systems wiederum außerordentliche Schwierigkeiten. Bekanntlich betrachtet man diese Elemente wegen ihrer großen Ähnlichkeit mit dem Lanthan sozusagen alle als an den Platz des Lanthans gehörig und schreibt sie in extenso in einer Reihe außerhalb des Systems gesondert. Nun haben aber die Untersuchungen insbes. von Klemm¹⁾ und seinen Mitarbeitern sowie von Jantsch²⁾ gezeigt, daß bei den einander so ähnlichen Lanthaniden doch bemerkliche Unterschiede vorhanden sind, die an die Verhältnisse bei den Übergangselementen erinnern. Klemm konnte auf Grund dieser Verhältnisse die Lanthaniden in 2 Untergruppen aufteilen, innerhalb deren ebenfalls eine gewisse Periodizität chemischer und physikalischer Eigenschaften deutlich erkennbar wird. Die folgende Tabelle vermittelt einen kleinen Ausschnitt aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen:

	Element	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
1. Untergruppe	Wertigkeit	III	III	III	III	III	III	III
		IV	IV			II	II	
	Farbe d. 3+-Ions	farbl.	gelbgrün	rotviolett	rosa	gelb	farblos	fast fbls.
	Element	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Cp
2. Untergruppe	Wertigkeit	III	III	III	III	III	III	III
		IV				II	II	
	Farbe d. 3+-Ions	fast farbl.	gelbgrün	braungelb	rosa	blaßgrün	fbls.	fbls.

55 Ca	87 Fr
56 Ba	88 Ra
57 La	89 Ac
58 Ce	90 Th
59 Pr	91 Pa
60 Nd	92 U
61 Pm	93 Np
62 Sm	94 Pu
63 Eu	95 Am
64 Gd	96 Cm
65 Tb	97 Bk
66 Dy	98 Cf
67 Ho	
68 Er	
69 Tm	
70 Yb	
71 Cp	
72 Hf	
73 Ta	
74 W	
75 Re	
76 Os	
77 Ir	
78 Pt	
79 Au	
80 Hg	
81 Tl	
82 Pb	
83 Bi	
84 Po	
85 At	
86 Ru	

Auch in anderen Eigenschaften findet sich diese Periodizität wieder. Diese Aufteilung der Lanthaniden in zwei Reihen von je 7 Elementen hat wiederum ihren Grund in der bevorzugten Stabilität des halbbesetzten 4f-Niveaus, wie es beim Gd³⁺-Ion vorliegt, das also im „Periodensystem der Lanthaniden“ die Rolle des Edelgases übernimmt. Wiberg³⁾ hat bereits vor längerer Zeit einmal darauf aufmerksam gemacht, daß die in der vorliegenden Tabelle zum Ausdruck kommende Gesetzmäßigkeit der Periodizität der Gruppen des Periodensystems entspricht. Es ist zu erwarten, daß diese bei den Lanthaniden nur wenig erkennbare Periodizität bei den Aktiniden in stärkerem Maße auftreten wird, während bei den Lanthaniden nur das erste Element, also das Cer, noch eine gewisse

¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. 184, 345 [1929]; 187 29 [1930]; 209, 321 [1932].
²⁾ Ebenda 212, 67 [1933]; 216, 75 [1933]; 216, 80 [1933].
³⁾ Holleman-Wiberg: Anorganische Chemie, 22.–23. Auflage, Verlag Walter de Gruyter u. Co., Berlin 1943, S. 466.

Anomalie zeigt, die es seinen Eigenschaften nach viel mehr der 4. Gruppe als den Lanthaniden zugehörig erscheinen läßt und bereits beim Praseodym alle Eigenschaften der Lanthaniden voll entwickelt sind (die eine Zeitlang behauptete 5-Wertigkeit des Pr ist bestritten worden). Bei den Aktiniden erscheinen dagegen die typischen Aktiniden-Eigenschaften erst beim Curium. Diesen Verhältnissen hat *Schenk*⁴⁾ in einem vollständigen Periodensystem Rechnung getragen:

I			II			III			IV			V			VI			VII			VIII			0
a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	
1	H																							2
3	Li		4	Be		5	B		6	C		7	N		8	O		9	F					10
11	Na		12	Mg		13	Al		14	Si		15	P		16	S		17	Cl					18
19	K		20	Ca		21	Sc		22	Ti		23	V		24	Cr		25	Mn		26	27	28	
29	Cu		30	Zn		31	Ga		32	Ge		33	As		34	Se		35	Br					36
37	Rb		38	Sr		39	Y		40	Zr		41	Nb		42	Mo		43	Tc		44	45	46	
47	Ag		48	Cd		49	In		50	Sn		51	Sb		52	Te		53	I					54
55	Cs		56	Ba		57	La		58	Ce		59	Pr		60	Nd		61	Pm					
62	Sm		63	Eu		64	Gd		65	Tb		66	Dy		67	Ho		68	Er					
69	Tm		70	Yb		71	Cp		72	Hf		73	Ta		74	W		75	Re		76	77	78	
79	Au		80	Hg		81	Tl		82	Pb		83	Bi		84	Po		85	At					86
87	Fr		88	Ra		89	Ac		90	Th		91	Pa		92	U		93	Np					
94	Pu		95	Am		96	Cm		97	Bk		98	Cf											

Vollständiges Period. System nach *Peter W. Schenk*

Die Elemente sind in diesem System entsprechend dem Aufbau der neutralen Atome in der Weise geordnet, daß die Haupt- oder a-Gruppen die Elemente enthalten, bei denen die s- und p-Elektronen eingebaut werden. In den b-Gruppen stehen diejenigen Atome, bei denen die d-Elektronen-, und in den c-Gruppen die, bei denen die f-Elektronenschalen aufgebaut werden.

Man erkennt, daß diese Anordnung mancherlei Vorteile bietet. Sie enthält erstens alle Elemente ohne Ausnahme und beseitigt die durch die Herausnahme der Lanthaniden entstandene Verzerrung des Systems, die den verhältnismäßig großen Sprung in den Eigenschaften, z. B. bei Ag-Au, Cd-Hg, In-Tl unmotiviert erscheinen ließ. Die Lanthaniden sind in der von *Klemm* gegebenen Ordnung eingebaut, wobei die Eigenschaften – z. B. die Farbigkeit der Ionen u. a. – deutliche Beziehungen zu den entsprechenden Gruppen erkennen lassen.

Weiterhin werden die Beziehungen des Urans zu den Elementen der 6. Gruppe wiedergegeben.

Da man erwarten kann, daß die Gruppeneigenschaften bei den Aktiniden weit stärker in Erscheinung treten als bei den Lanthaniden, darf man z. B. die beim Berkelium gefundene Wertigkeit 4 und die Wertigkeit 5 des Californiums auf Grund ihrer Stellung im System auch erwarten.

Wenn man so will, besteht ja das vollständige Periodensystem der Elemente gewissermaßen aus 3 Systemen, nämlich einmal dem „gekürzten“ Periodensystem der Elemente der Hauptgruppen (s. z. B. *Hollemann-Wiberg*, 22.–23. Aufl., S. 75), zweitens dem Periodensystem der Übergangselemente und drittens dem „Periodensystem der Lanthaniden und Aktiniden“. Die Tatsache, daß zwischen den ersten beiden Systemen deutliche Beziehungen bestehen, ist so lange bekannt wie das System selbst, wenn auch die vielerlei Härten, die erst nach und nach gerade hier beseitigt werden konnten, nach dem Ausspruch *W. Ramsays* es zu einem „schmerzlichen Vergnügen machten, sich mit dem Periodischen System zu beschäftigen“. Auf die Beziehungen des dritten Periodensystems, nämlich dem der Lanthaniden und jetzt auch Aktiniden, zu den beiden anderen Systemen hat zum ersten Mal *Wiberg* hingewiesen. Es liegt nahe, wenn man schon von Anfang an die ersten beiden Systeme in den Haupt- und

⁴⁾ Österr. Chemikerztg. 50, 52 [1949].

Nebengruppen zusammenfaßte nunmehr auch das dritte System mit hinzunehmen, wie das oben geschehen ist.

In didaktisch unübertrefflicher Weise hat *A. von Antropoff*⁵⁾ die beiden Periodensysteme der Elemente der Hauptgruppen und der Übergangselemente in einem System angeordnet, in dem besonders auch der Grad der Beziehungen zwischen den Elementen der Haupt- und Nebengruppen klar zum Ausdruck kommt, weshalb gerade dieses System sich bekanntlich im Unterricht großer Beliebtheit erfreut. Es ist natürlich ohne weiteres möglich, auch diesem System in gleicher Weise die Lanthaniden und Aktiniden einzufügen, wie es das untenstehende Bild zeigt.

Die doppelte Periodizität der Lanthaniden und Aktiniden entspricht hier den Haupt- und Nebengruppen in der Weise, daß gewissermaßen die eine Hälfte der Elemente den Haupt- und die andere den Nebengruppen zugeordnet wird. Das System bekommt dadurch eine besonders geschlossene und symmetrische Form. Durch entsprechendes Einrücken nach links und rechts werden zweckmäßig die Lanthaniden und Aktiniden von den übrigen Elementen abgegrenzt. Im Grunde genommen handelt es sich bei den Systemen auf dieser Seite natürlich nur um verschiedene Schreibweisen, die dasselbe zum Ausdruck bringen sollen, nämlich ein anschauliches Bild zu geben für die durch die verschiedenen energetischen Verhältnisse der einzelnen Elektronenniveaus bedingten chemischen Eigenschaften der Elemente. Mit der weiteren Entwicklung unserer Kenntnisse gerade

dieser Verhältnisse wird es möglich sein – außer für didaktische Zwecke – auf solche anschaulichen Bilder zu verzichten. Einwände, wie etwa, daß im vollständigen Periodensystem von *P. W. Schenk* so verschiedene Elemente wie Caesium und Samarium in eine Gruppe zusammenkommen, treffen nicht den Kern der Sache. In der gleichen Gruppe steht bekanntlich seit langer Zeit auch das Gold,

n		H							He									
0		1							2									
He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne										
2	3	4	5	6	7	8	9	10										
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
10	11	12	13	14	15	16	17	18										
Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
X	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm					Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
54	55	56	57	58	59	60	61					62	63	64	65	66	67	
	Tm	Yb	Cp	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np					Pu	Am	Cm	Bk	Cf		
86	87	88	89	90	91	92	93					94	95	96	97	98		

Periodisches System* der Elemente (nach *von Antropoff-Schenk*)

obwohl die Beziehungen zwischen Cs und Au gewiß nicht enger sind als die zum Sm, ist doch Caesium das unedelste und Gold eins der edelsten Metalle. Parallelen zeigt das System überall. Homologe Elemente sind keine Isotope mit gleichen, sondern vielmehr Elemente mit abgestuften ähnlichen Eigenschaften. In manchen Fällen sind diese Ähnlichkeiten sehr große, und in anderen Fällen wiederum sind sie kaum erkennbar, vergleichbar der Mannigfaltigkeit der Ähnlichkeiten zwischen den Mitgliedern einer Familie.

Eingeg. am 26. Juli 1950.

[A 326]

⁵⁾ *A. von Antropoff*, diese Ztschr. 39, 722 [1926].