Die Einordnung der Lanthaniden und Actiniden in das Periodische System

Von FRITZ SCHEELE*

(Z. Naturforsch. 4a, 137–139 [1949]; eingegangen am 14. August 1948)

Im Anschluß an die Charakterisierung der Elemente Nr. 89 u. ff. als 2. Reihe Seltener Erden (Actiniden) wird auf die Wertigkeitsverhältnisse besonders des Th und U im Zusammenhang mit dem Ausbau der 5f-Schale eingegangen. Zum Vergleich werden die Wertigkeitsverhältnisse bei den Lanthaniden herangezogen. Schließlich wird eine systematische Einordnung der beiden Reihen in das Periodische System vorgeschlagen.

1. Die Actiniden als 2. Reihe Seltener Erden

Durch die Arbeiten von McMillan, Seaborg u. a.¹ wurde nachgewiesen, daß mit Ac eine 2. Reihe Seltener Erden beginnt, denen man in Analogie zu den Lanthaniden den Namen Actiniden gab. Damit scheint die bisher übliche Einordnung von Th, Pa und U in das Periodische System keine Berechtigung mehr zu haben. Dem stehen aber die Tatsachen der eindeutigen 2- und 4-Wertigkeit des Th und der ebenso eindeutigen 6-Wertigkeit des U gegenüber. Dieser Widerspruch löst sich leicht mit Rücksicht auf die enge Nachbarschaft des 5f- bzw. 6d-Zustandes. Nach der strengen Theorie müßten die Actiniden durch den Einbau von 14 5f-Elektronen hervorgebracht werden, entsprechend dem Einbau der 14 4f-Elektronen bei den Lanthaniden. Der geringe Energieunterschied zwischen 5f und 6d läßt aber auch ein Verweilen der Elektronen im 6d-Zustand zu. Es findet offenbar ein leichter Wechsel zwischen 5f und 6d statt. So läßt sich die 3-Wertigkeit des U erklären durch eine Anordnung der die Wertigkeitsverhältnisse bestimmenden Elektronen $7s^2$, $6d^1$ und $5f^3$, wobei die beiden 7s-Elektronen und das 6d-Elektron als Valenzelektronen in Erscheinung treten. Der 4-Wertigkeit wird die Verteilung $7s^2$, $6d^2$, $5f^2$ gerecht, die 6-Wertigkeit ist durch $7s^2$, $6d^4$ erklärbar (U 5-wertig entspricht $7s^2$, $6d^3$, $5f^1$). Der 2-Wertigkeit des Th entspricht $7s^2$, $5f^2$ und dem Th(IV) die Verteilung $7s^2$, $6d^2$.

Bei Cm und Am geht der Übergang von 5f nach 6d offenbar nicht mehr so glatt vor sich. Dafür wird die halbe Besetzung der 5f-Schale mit Elektronen verantwortlich gemacht, die beim Cm ent-

sprechend dem Gd erreicht wird². Diese halbe Besetzung einer Schale nennt man zweckmäßig *Hemitopie*, die leere Schale kann man dementsprechend *kenotop*, die volle Schale *holotop* nennen. Diese drei Zustände sind ohne Zweifel Grenzzustände einer Schale, deren Einfluß sich auch noch auf die Nachbarelemente erstreckt, bei denen einer dieser Zustände noch nicht erreicht oder bereits überschritten ist. Die Wirkung dieses Einflusses besteht darin, daß die Schale einen dieser Grenzzustände zu verwirklichen sucht unter Abstoßung eines Elektrons nach einem energetisch benachbarten Zustand oder Aufnahme eines Elektrons aus einem solchen. Die Ursache dieser Wirkung kann wohl als ein Ganzheitseffekt angesprochen werden; die leere Schale wirkt dabei als Ganzheitsfaktor ebenso wie die volle, aber auch der halb besetzten Schale muß ein solcher Ganzheitseffekt zugeschrieben werden. Bei der Hemitopie wird ja auch die ganze Schale umspannt, wenn auch nur jeder 2. Platz besetzt ist.

Beim Th ist als Ursache der 4-Wertigkeit Kenotopie anzusehen, beim U(VI) ist sie wohl ebenfalls noch verantwortlich zu machen. Beim Am könnte eine 2-Wertigkeit durch Hemitopie verursacht sein, wenn sich Am als Homologes zum Eu erweist, wie in der oben genannten Arbeit dargelegt wird. Die ausgesprochene 3-Wertigkeit des Cm

	⁸⁹ Ac	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm
Wertigkeit	3	2	4	5	3	4	3	3
Valenzelektronen	7s	2	2	2	2	2	2	2
	6d	1	2	3	2	1	1	1
u. U. leichter Wechsel	6p	6	6	6	6	6	6	6
	5f	2	2	2	2	2	2	2
	5f	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖

Abb. 1. Wertigkeits- und Elektronenverhältnisse der Actiniden.

* (16) Korbach, Flandernweg 8.

¹ Seaborg u. Segré, *Nature* [London] 1947, 4052.

² Vgl. dazu W. Klemm in Hofmanns Lehrbuch der Anorg. Chemie, 9. Aufl., 1941, S. 709.

wird aus der Hemitopie ohne weiteres verständlich. Abb. 1 zeigt die Verhältnisse im Zusammenhang.

2. Vergleich mit den Lanthaniden

In diesem Zusammenhang ist ein systematischer Vergleich mit den Lanthaniden von Bedeutung. Abb. 2 zeigt die Wertigkeits- und Elektronenverhältnisse beider Reihen.

Die 2-Wertigkeit des Yb erklärt sich ebenso zwanglos infolge der Holotopie der 4f-Schale wie die 2-Wertigkeit des Eu unter dem Einfluß der Hemitopie von 4f. Cp(III) ist gleichfalls holotop verursacht. Tb(IV) läßt sich ebenfalls noch aus der Hemitopie verstehen. Die Verhältnisse bei Ce und Nd stehen unter dem Einfluß der Kenotopie von 4f. Sm(II) läßt sich auch noch aus der Hemitopie verstehen. Noch nicht verständlich werden unter diesen Gesichtspunkten die Verhältnisse bei Pr und 61, Dy, Ho und Er.

Ungeklärt ist weiterhin die Frage, ob bei den ersten Gliedern der Lanthaniden und gegebenenfalls auch bei Dy, Ho und Er höhere Wertigkeiten als 4 auftreten können. Zunächst ist nicht einzusehen, warum z. B. Pr nicht auch 6-wertig sein könnte.

Mit Rücksicht auf die beiden 6s- bzw. 7s-Elektronen wird das Nichtauftreten der 1-Wertigkeit verständlich.

3. Einordnung der Lanthaniden und Actiniden in das Periodische System

Die Differenzierung der Wertigkeitsverhältnisse bei den Seltenen Erden beider Reihen läßt eine Einordnung in das Periodische System in Analogie zu den Fe-, Pd- und Pt-Reihen wünschenswert erscheinen.

Das Wesen des Periodischen Systems ist durch 3 Faktoren festgelegt:

1. Die 8-Wertigkeit hat als Maximalstufe zu gelten. Sie ergibt sich zwanglos aus der Beteiligung von maximal 2s-Elektronen und 6p-Elektronen in den ersten beiden Perioden.

2. In der 2. und 3. Periode beteiligen sich auch d-Elektronen, in der 5. und 6. Periode auch f-Elektronen an den Wertigkeitsverhältnissen. Die Wertigkeitsstufe 8 wird aber dabei nicht überschritten. Auf diesen Sachverhalt gründet sich die Einteilung in die 8 Gruppen.

3. Kenotopie, Hemitopie und Holotopie der 4f- und 5f-Schalen (und auch der 3d- bzw. 4d-Schalen) greifen bestimmend und umgestaltend in die Wertigkeitsverhältnisse ein.

Infolge dieses letzteren Umstandes wird die strenge Wertigkeitsgesetzmäßigkeit nach den Gruppen von der 3. Periode ab gelegentlich gestört. Auch in den geraden Gruppen können ungerade Wertigkeiten auftreten und umgekehrt.

Trotz dieser Unstimmigkeiten hat man das einmal aufgestellte System aus guten Gründen nicht aufgegeben.

Will man nun die beiden Reihen der Seltenen Erden in Analogie zu den 3 Schwermetallreihen einbauen, so geht das selbstverständlich auch nur unter Duldung der gekennzeichneten Unstimmigkeiten. Die Einordnung gelingt, wenn man den Gedanken der Zusammenfassung von je 3 Elementen zu einer Triade ausbaut zu einer Zusammenfassung von 3 Elementen in der 4. Gruppe und 5 Elementen in der 8. Gruppe. Bei den Lanthaniden ist danach die

	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	La	Ce	Nd	Pr		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Cp
Wertigkeit	3	2, 3, 4	2, 3, 4	2, 3, 4	(3)	2, 3	2, 3	3	3, 4	3	2, 3	3	2, 3	2, 3	3
Valenzelektronen	6s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	5d	1	-1 ₂	-1 ₂	1	-1	-1	1	1 ₂	1	-1	1	-1	-1	1
	5p	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	4f	—	2 ₁ ⊖	3 ₂ ⊖	4 ₃ ⊖	(4)	5 ₄ ⊖	6 ₅ ⊖	7 ₆ ⊖	8 ₇ ⊖	9 ₈ ⊖	10 ₉ ⊖	11 ₁₀ ⊖	12 ₁₁ ⊖	13 ₁₂ ⊖
Kenotopie					Hemitopie					Holotopie					
	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm							
Wertigkeit	3	2	4	5	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6	3, 4, 6	3	3	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)
Valenzelektronen	7s	2	2	2	2	2	2	2	2	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)
	6d	1	-	2	3	1, 2, 3, 4	1, 2, 3, 4	1	1	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
	6p	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	5f	—	2	—	—	3, 2, 1	4, 3, 2, 1	5, 4, 2	6	7	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)

Abb. 2. Systematischer Vergleich der Wertigkeits- und Elektronenverhältnisse von Lanthaniden und Actiniden.

Triade Ce Nd Pr in die 4. Gruppe zu setzen, in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Wertigkeitsverhältnissen. Gd, Tb, Dy, Ho, Er bilden die Pentade in der 8. Gruppe. Hier treten die Unstimmigkeiten ähnlich hervor, wie das in der Fe-, Pd- oder Pt-Triade zu beobachten ist. Bei den Actiniden bilden Th, Pa, U die Triade in

der 4. Gruppe, beim Cm beginnt die Pentade der 8. Gruppe.

Die vorgeschlagene Einordnung ergibt dann das in Abb. 3 wiedergegebene Bild des Periodischen Systems in der kurzperiodischen Form. Die entsprechende Abwandlung der Antropoffschen Form zeigt Abb. 4.

Gruppe	I			II			III			IV			V			VI			VII			VIII			
Untergruppe	a	b	c	a	b	c	c	b	a	c	b	a	c	b	a	c	b	a	c	b	a	c	b	a	
	¹ H																							² He	
1. Periode	³ Li			⁴ Be					⁵ B			⁶ C			⁷ N			⁸ O			⁹ F			¹⁰ Ne	
2. Periode	¹¹ Na			¹² Mg					¹³ Al			¹⁴ Si			¹⁵ P			¹⁶ S			¹⁷ Cl			¹⁸ Ar	
3. Periode	¹⁹ K			²⁰ Ca					²¹ Sc			²² Ti			²³ V			²⁴ Cr			²⁵ Mn			²⁶ Fe ²⁷ Co ²⁸ Ni	³⁶ Kr
	²⁹ Cu			³⁰ Zn					³¹ Ga			³² Ge			³³ As			³⁴ Se			³⁵ Br				
4. Periode	³⁷ Rb			³⁸ Sr					³⁹ Y			⁴⁰ Zr			⁴¹ Nb			⁴² Mo			⁴³ Tc			⁴⁴ Ru ⁴⁵ Rh ⁴⁶ Pd	⁵⁴ X
	⁴⁷ Ag			⁴⁸ Cd					⁴⁹ In			⁵⁰ Sn			⁵¹ Sb			⁵² Te			⁵³ I				
5. Periode	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	⁷⁸ Os ⁷⁹ Ir ⁸⁰ Pt
	⁷⁹ Au			⁸⁰ Hg					⁸¹ Tl			⁸² Pb			⁸³ Bi			⁸⁴ Po			⁸⁵ At				
6. Periode	⁸⁷ Fr			⁸⁸ Ra					⁸⁹ Ac			⁹⁰ Th ⁹¹ Pa ⁹² U			⁹³ Np			⁹⁴ Pu			⁹⁵ Am			⁹⁶ Cm ⁹⁷ Bk ⁹⁸ Cf ⁹⁹ Es ¹⁰⁰ Fm	¹¹⁸ Em
	¹⁰¹ —			¹⁰² —					¹⁰³ —			¹⁰⁴ —			¹⁰⁵ —			¹⁰⁶ —			¹⁰⁷ —			¹⁰⁸ — ¹⁰⁹ — ¹¹⁰ —	¹¹⁸ —
7. Periode	¹¹⁹ —			¹²⁰ —					¹²¹ —			¹²² — ¹²³ — ¹²⁴ —			¹²⁵ —			¹²⁶ —			¹²⁷ —			¹²⁸ — ¹²⁹ — ¹³⁰ — ¹³¹ — ¹³² —	¹³⁸ —

Abb. 3. Einordnung der Lanthaniden und Actiniden in das Periodische System.

⁰ n ₀	<div><div></div><div>¹ H</div><div></div></div>																² He															
	I			II		III		IV		V		VI		VII		VIII																
² He	³ Li	⁴ Be	⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne																								
¹⁰ Ne	¹¹ Na	¹² Mg	¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar																								
<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>																																
¹⁸ Ar	¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr														
³⁶ Kr	³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ X														
<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>																																
⁵⁴ X	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 Lu	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 Em
⁸⁶ Em	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No	¹⁰³ Lr	¹⁰⁴ Hf	¹⁰⁵ Ta	¹⁰⁶ W	¹⁰⁷ Re	¹⁰⁸ Os	¹⁰⁹ Ir	¹¹⁰ Pt	¹¹¹ Au	¹¹² Hg	¹¹³ Tl	¹¹⁴ Pb	¹¹⁵ Bi	¹¹⁶ Po	¹¹⁷ At	¹¹⁸ Em

Abb. 4. Periodisches System nach Antropoff, Lanthaniden und Actiniden eingeordnet.