

# Zeitschrift für angewandte Chemie

38.Jahrgang S. 1157—1180

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. 7.

17. Dezember 1925, Nr. 51

## Zur Auffindung der Ekamangane.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Nürnberg  
von IDA TACKE, Berlin.

(Eingeeg. 15./9. 1925.)

In diesem Vortrag soll einiges von der Auffindung der Ekamangane berichtet werden, die ich gemeinsam mit den Herren Noddaack und Berg in den Sitzungsberichten der Preußischen Akademie vom 11. 6. und in Heft 26 der Naturwissenschaften mitgeteilt habe. Vor  $2\frac{1}{2}$  Jahren nahmen Herr Noddaack und ich diese Arbeit gemeinsam auf. Es ist bekannt, daß im periodischen System der Elemente seit der Auffindung des Hafniums noch fünf Elemente fehlten mit den Ordnungszahlen 43, 61, 75, 85 und 87. Die beiden letzteren stehen zwischen radioaktiven Elementen, und es ist daher mehrfach die Vermutung ausgesprochen worden, daß sie selbst instabil seien. Das Element 61 ist zweifellos eine seltene Erde und wird zurzeit vielfach gesucht. Am merkwürdigsten erschien uns das Fehlen der Elemente 43 und 75, die in die Gruppe des Mangans gehören und denen man provisorisch die Namen Ekamangane gegeben hat.

Wir mußten uns zu Beginn unserer Untersuchungen eine Vorstellung über die Eigenschaften dieser Elemente bilden, eine Aufgabe, die bekanntlich von Mendelejeff für den Fall der Elemente Eka-Boron (Scandium), Ekaaluminium (Gallium) und Eka-silicium (Germanium) in glänzender Weise gelöst wurde. Die physikalischen Eigenschaften der beiden fraglichen Elemente lassen sich leicht aus denen der Nachbarelemente interpolieren. Man sieht an Fig. 1, daß für 43 zwischen dem Molybdän und dem Ruthenium ein Atomgewicht von 98—99, für das Element 75 zwischen dem Wolfram und dem Osmium ein solches von 187—188 folgt. In ähnlicher Weise lassen sich die Dichten für 43 zu 11,5, für 75 zu 21 abschätzen. Auch die Schmelzpunkte kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit interpolieren. Für 43 wird der Schmelzpunkt bei etwa 2300° abs., für 75 bei 3300° abs. liegen. — Schwieriger ist die Bestimmung der chemischen Eigenschaften, da es sich bei ihnen nicht, wie bei den physikalischen um eine Maßzahl, sondern um einen ganzen Komplex von Erscheinungen handelt. Zunächst kann man sagen, daß die beiden Elemente in ihren chemischen Eigenschaften einander ähnlich sein werden, wie dies bei den Elementen Nb-Ta, Mo-W, Ru-Os usw. der Fall ist. Die beiden Elemente werden als Homologe des Mangans sieben Wertigkeitsstufen zeigen. Bei ihnen wird sich die Eigenschaft der benachbarten Vertikalreihen wiederholen, daß mit höherem Atomgewicht die höheren Wertigkeitsstufen, also hier die 5., 6. und 7., am stabilsten sind. Die Elemente müssen analog dem Mangan Oxyde von der Formel  $X_2O_7$  bilden, die unser besonderes Interesse verdienen. Eine Übersicht über die höchsten Oxyde der Nachbarelemente (s. Fig. 1) zeigt, daß vom Vanadin zum Mangan, vom Niob zum Ruthenium und vom Tantal zum Osmium diese Oxyde immer leichter sublimierbar werden. Die Formel der Oxyde  $X_2O_7$  läßt auf eine monokline oder trikline Kristallstruktur schließen. Es werden also Nadeln sein, deren Sublimationspunkt für 43 bei etwa 250—350°, für 75 zwischen 400 und 500° liegt. Auch über die Farbe dieser Oxyde läßt sich eine Annahme machen, wenn wir beachten, daß in den benachbarten Vertikalreihen mit steigendem Atomgewicht ein Verblassen der Farbe der höchsten Oxyde eintritt, wie man aus Fig. 1

ersieht. Versucht man, auf die Farben von 43 und 75 zu schließen, so kommt man zu der Annahme, daß das höchste Oxyd von 43 gelb oder rosa, das von 75 farblos

Fig. 1.

Einige physikalische und chemische Eigenschaften der Ekamangane und ihrer Nachbarelemente.

V	Cr	Mn	Fe
Atomgew. 51	Atomgew. 52	Atomgew. 55	Atomgew. 56
Dichte 5,6	Dichte 6,7	Dichte 7,3	Dichte 7,9
Smp. (°abs.) 2100	Smp. (°abs.) 1800	Smp. (°abs.) 1500	Smp. (°abs.) 1800
$V_2O_6$	$CrO_3$	$Mn_2O_7$	$FeO_4$
Smp. (°C) 660	Smp. (°C) 196	Smp. (°C) —25	unbekannt
flüchtig > 1200°	flüchtig > 200°	flüchtig > 4°	
Farbe braungelb	Farbe dunkelrot	Farbe rotviolett	
Nb	Mo	43	Ru
Atomgew. 94	Atomgew. 96	Atomgew. 98—99	Atomgew. 102
Dichte 8,4	Dichte 10,2	Dichte 11,5	Dichte 12,3
Smp. (°abs.) 2000	Smp. (°abs.) 2650	Smp. (°abs.) 2300	Smp. (°abs.) 2400
$Nb_2O_6$	$MoO_3$	$X_2O_7$	$RuO_4$
Smp. —	Smp. (°C) 791	Smp. (°C) 350	Smp. (°C) 22,5
flüchtig —	flüchtig > 500°	flüchtig > 250°	siedet > 100°
Farbe kalt weiß, heiß gelb	Farbe kalt weiß, heiß gelb	Farbe hell gelb bis rosa	Farbe orange
Ta	W	75	Os
Atomgew. 182	Atomgew. 184	Atomgew. 187-188	Atomgew. 191
Dichte 16,6	Dichte 19,1	Dichte 21	Dichte 22,5
Smp. (°abs.) 3100	Smp. (°abs.) 3600	Smp. (°abs.) 3300	Smp. (°abs.) 2800
$Ta_2O_6$	$WO_3$	$X_2O_7$	$OsO_4$
Smp. —	Smp. (°C) 1800?	Smp. (°C) 600	Smp. (°C) 55
flüchtig —	flüchtig > 1300°	flüchtig > 400°	siedet > 100°
Farbe weiß	Farbe gelb	Farbe weiß	Farbe weiß

sein müßte. Das nächstniedere Oxyd hat die Formel  $XO_3$ . Die beiden Oxyde  $X_2O_7$  und  $XO_3$  müssen analog den höchsten Oxyden der umliegenden Elemente befähigt sein Säuren zu bilden, die wasserlösliche Salze von den Formeln  $KXO_4$  oder  $K_2XO_4$  geben. Die Schwermetallsalze der Ekamangansäuren dürften schwerlöslich sein. Nicht sicher ist, ob es schwerlösliche Salze der Perekamangansäuren gibt, da ja nahezu alle Salze der Permangansäure wasserlöslich sind. Vielleicht ist das Mercurosalz von der Formel  $HgXO_4$  schwerlöslich<sup>1)</sup>. Die niederen Oxyde werden dunkel gefärbt und in verdünnten Säuren schwer löslich sein. — Nächst den Oxyden interessieren von diesen Elementen vor allem die Sulfide. Ich möchte hier auf eine Eigentümlichkeit aufmerksam machen, die in der ersten Reihe des periodischen Systems bekannt ist. Es zeigt sich, daß jedes erste Element der Vertikalreihen gewisse Ähnlichkeit mit der nächsten Vertikalreihe hat, z. B. Lithium mit Magnesium und den Erdalkalien, Beryllium mit Aluminium und Bor mit Silicium. Diese Eigentümlichkeit wiederholt sich in der vorliegenden Schwermetallgruppe. Es ähnelt Titan in mancher Hinsicht dem Niob und Tantal, Vanadin dem Molybdän und Wolfram und Mangan dem Ruthenium und Osmium. Man kann daraus schließen, daß zwischen den Ekamanganen und dem Chrom manche Ähnlichkeiten vorhanden sein werden. Nun ist Chrom ein Element, dessen Sulfide in wässriger Lösung hydrolysiert (während V und Mn wasserbeständige Sulfide geben), nur das Chromosulfid ist vorübergehend aus Lösungen darstellbar. Es liegt nahe, anzunehmen, daß

<sup>1)</sup> Neben  $X_2O_5$  und  $XO_3$  werden die Ekamanganen ein Oxyd von der Formel  $X_2O_5$  besitzen. Die Verbindungen dieser Wertigkeitsstufe werden Ähnlichkeit mit denen des fünfwertigen Niobs und Tantals haben.

Fig. 2. Häufigkeit der chemischen Elemente in der Erdkruste.

diese Unterbrechung der Sulfidbildung sich bei den Ekamanganen wiederholt, daß also ihre stabilen höchsten Oxydationsstufen in wässriger Lösung gar nicht oder nur sehr schwierig Sulfide bilden werden. — Alle den Eka-manganen benachbarten Elementen geben flüchtige Halogenverbindungen, insbesondere Fluoride und Chloride. Man geht also vielleicht nicht fehl, wenn man diese Eigen-schaft auch den Elementen 43 und 75 zuschreibt.

Nachdem wir einen Überblick über die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften der gesuchten Elemente gewonnen hatten, lag es nahe, nach ihrer Häufigkeit auf der Erdoberfläche zu fragen. Obwohl diese Frage merkwürdig scheinen mag, läßt sie sich doch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit beantworten und war von großer Wichtigkeit für uns. Man hat aus zahllosen quantitativen Erzanalysen der letzten 150 Jahre Gesetzmäßigkeiten über die Häufigkeit der bekannten chemischen Elemente ableiten können. In Fig. 2 haben wir diese Häufigkeiten zusammengestellt. Es hat sich gezeigt, daß die Elemente mit gerader Ordnungszahl viel häufiger sind als die mit ungerader, und so dürfte es kein Zufall sein, daß die letzten fehlenden fünf Elemente ungerade Ordnungszahlen tragen. Sie sehen ferner, daß in vielen Fällen die ungeraden Elemente 10—20 mal seltener sind als die darauf folgenden geraden. Für unsere Elemente liegt der Fall besonders merkwürdig dadurch, daß die beiden auf sie folgenden Metalle Ruthenium und Osmium trotz ihrer Geraadzahligkeit außerordentlich selten sind. Wir zogen daraus den Schluß, daß die Elemente 43 und 75 noch seltener sind und weniger als ein Billionstel der Erdoberfläche ausmachen, und dies dürfte auch der Grund sein, warum man sie bisher nicht gefunden hatte. Um einen Vergleich zu geben, möchte ich hervorheben, daß die Häufigkeit des Radiums nur etwa 2—3 mal kleiner ist.

Legen wir uns nun die Frage vor, wo Elemente von den geforderten Eigenschaften in der Natur vorkommen. Es wäre denkbar, daß es spezifische Ekamanganerze gäbe, die durch Zufall einmal in die Hand eines Chemikers geraten und so die Entdeckung der beiden Elemente veranlassen würden. Für eine systematische Forschung nach den Ekamanganen könnten wir auf einen derartigen Zufall nicht warten und mußten uns daher nach anderen Gesichtspunkten umsehen. Nun finden sich ganze Gruppen von Elementen in der Natur vergesellschaftet. Zwei dieser Vorkommen für die Schwermetalle sind das gediegene und das oxydische, die in Fig. 3 gezeigt werden.

Fig. 3.

## Fig. 3.

### Das vergesellschaftete Vorkommen der Elemente.

I	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
II	Y	Zr	Nb	Mo	43	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
III	La	Hf	Ta	W	75	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
IV		Th	Pa	U		Platinerz							

## Columbite

Wir haben hier als Vertreter des gediegenen Vorkommens das Platinerz gewählt, und Sie sehen, daß ein geschlossener Komplex von Elementen in diesem Erz vorkommt. Für das oxydische Zusammenvorkommen sind typische Vertreter die Mineralien der Erdsäuren, z. B. die Columbite, in denen nahezu alle Schwermetalle vom Scandium bis zum Uran, besonders die beiden in Fig. 3 umrandeten Gruppen, enthalten sind. An der Stelle Chrom-Mangan-Eisen überschneiden sich die beiden Arten des Vorkommens, so daß es für die Elemente 43 und 75 zweifelhaft blieb, ob sie gediegen oder oxydiert zu finden wären.

<sup>a)</sup> Die auf Lanthan folgenden Erden (58—71) sind fortgelassen

Die **Ordnungszahlen** stehen **eingeklammert** unter den Symbolen, darunter die Häufigkeiten als Anteil der Erdinde. Die Elemente gerader Ordnungszahl sind **fettgedruckt**. Die Elemente ungerader Ordnungszahl sind **italiziert**.

Wir wandten uns zunächst dem gediegenen Vorkommen zu, dem Platinerz, und zwar aus folgenden Gründen. Die Ekamangane dürften im Platinerz theoretisch zu  $\frac{1}{10000}$  vorkommen, da die Häufigkeit des Platins in der Erdrinde  $10^{-9}$  beträgt. Ferner sind die beiden fehlenden Elemente typische Säurebildner. Man mußte also versuchen, sie bei der Aufarbeitung des Erzes in den säurebildenden Anteil zu drängen und in Form ihrer höchsten flüchtigen Oxyde zu isolieren. Nun sind die Säurebildner des Platinerzes Ruthenium und Osmium zusammen kaum 1% der Gesamtmenge. Es mußte also hier verhältnismäßig leicht sein, die gesuchten Elemente, falls sie überhaupt im Platinerz vorkommen, anzureichern. Wir gingen zu diesem Zwecke folgendermaßen vor. Das zerkleinerte Erz (etwa 80 g uralischen Platinerzes) wurde mit Königswasser gekocht und vorsichtig zur Trockne gedampft, dann abwechselnd im Wasserstoff- und im Sauerstoffstrom stark gegläut, um alle sublimierbaren Oxyde herauszutreiben. Bei unseren Sublimationsversuchen benutzten wir folgenden Apparat (Fig. 4): Der

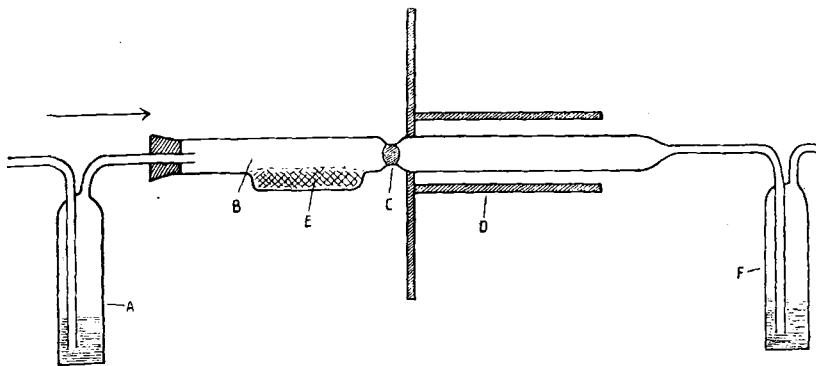


Fig. 4.

durch Schwefelsäure getrocknete Sauerstoff wurde durch das Quarzrohr B geleitet, in dessen Vertiefung sich das vorbehandelte Erz E befand. Die entstehenden Sublimate gingen durch einen Pfropfen von Quarzwolle C, der verspritzende Teilchen zurückhalten sollte. In dem kühleren Teile des Quarzrohrs setzten sie sich in der umgekehrten Reihenfolge ihrer Sublimationspunkte ab. Zur Erzielung eines möglichst gleichmäßigen Wärmegefäßes befand sich um diesen Teil des Rohres ein Asbestschirm D. Die am leichtesten übergehenden Oxyde wurden in der Waschflasche F in Natronlauge aufgefangen. Wir erhielten in der Vorlage eine große Menge Überosmiumsäure, der Spuren von Ruthenium beigemengt waren. In dem kühleren Teil des Rohres befand sich ein schwarzer Spiegel von  $\text{RuO}_2$ , das sich durch Zersetzung von  $\text{RuO}_4$  gebildet hatte, und ein kräftiger Anflug von Arsentrioxyd. Kurz davor setzte sich eine kleine Menge von weißen Nadeln ab, die unsren Verdacht besonders erregten. Sie zeigten folgende Reaktionen: Im Sauerstoffstrom sublimierten sie bei etwa 400°, ebenso im Wasserstoffstrom, anscheinend ohne sich zu reduzieren. Im Schwefelwasserstoffstrom färbten sie sich dunkel, vermutlich durch Bildung eines Sulfids, das sich durch Sauerstoff leicht wieder rösten ließ. In Wasser lösten sich die Nadeln farblos auf und gaben mit Schwefelwasserstoff weder in alkalischer noch in saurer Lösung einen Niederschlag. Beim Eindampfen wurde die wässrige Lösung gelb und hinterließ keinen merklichen Rückstand. Da wir die geschilderten Eigenschaften nicht mit denen irgendeines bekannten Elementes identifizieren konnten, nahmen wir an, daß hier ein Oxyd der Ekamangane vorlag, und zwar wegen der Ähnlichkeit mit der Voraussage das höchste Oxyd des Elements 75. Die Menge dieses Sublimates betrug etwa 1 mg, der Gehalt des

Erzes also  $\frac{1}{100000}$ . Wir versuchten nun, aus einer Reihe von anderen Platinerzen, wie z. B. gediegenem Iridium, gediegenem Palladium, gediegenem Gold und Osmiridium die gesuchten Oxyde abzuscheiden. Beim Osmiridium erhielten wir eine sehr geringe Spur weißen Sublates, das wieder die geforderten Eigenschaften hatte, das wir aber bei den Versuchen, Schwermetallsalze davon herzustellen, verloren. In einer kleinen Menge Sperrylith, die wir später beschaffen konnten, ließ sich das Element 43 nachweisen.

Da Platinerze für uns zurzeit nicht zu beschaffen waren, wandten wir uns dem oben geschilderten oxydischen Vorkommen zu. Wir waren uns von vornherein klar darüber, daß die Arbeit hier viel schwieriger sein würde; denn nach den genannten Abschätzungen dürfte der Columbit nur weniger als ein Millionstel an Ekamanganen enthalten. Außerdem besteht er zum größten Teil aus Säurebildnern, Niob und Tantal, die man nur schwierig und durch vielfache Wiederholungen der Verfahren abtrennen kann. Wir benutzten deshalb von nun an als modernes analytisches Hilfsmittel in gemeinsamer Arbeit mit Herrn Berg von der Firma Siemens & Halske die Röntgenspektroskopie. Die Aufarbeitung des Columbits geschah in folgender Weise: 1 kg feingepulvertes Erz wurde mit 2 kg Natriumhydroxyd und 0,5 kg Natriumnitrat 2 Stunden geäugt. Die erkaltete Schmelze wurde zerschlagen und mit kaltem Wasser ausgelaugt. Es blieben dabei alle Metalloxyde im Rückstande, die nicht befähigt sind, Säuren zu bilden, also vor allem Eisen und die dreiwertigen Erden, ferner Titan und Zirkon, deren Natriumsalze mit Wasser zerfallen. Ungelöst blieb auch der größte Teil des Niobs und des Tantals, da Natriuniobat und -tantalat in Natronlauge schwer löslich sind. Die durch Manganat grün gefärbte Lösung wurde zur Fällung des Mangans mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt und abfiltriert. Ihre Menge betrug etwa 50 l. In diese alkalische Lösung wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dabei fiel eine geringe Menge Sulfid aus, das im wesentlichen Uran, Blei, Wismut, Zink und Zinn enthielt. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert, und die Lösung angesäuert, um die in Schwefelalkalien löslichen Sulfide (V, Mo, W, As, Sn, Sb und Ge) zu fällen. Das Verfahren der Sulfidfällung in alkalischer und saurer Lösung wurde mehrfach wiederholt, alle Niederschläge wurden gesammelt. Von 1 kg Ausgangsstoff erhielten wir etwa 1 g Sulfide, in denen nach unserer Annahme 1 mg an Ekamanganen enthalten sein konnte. Da sich auf röntgenspektroskopischem Wege 0,1 % eines Elementes in einem Gemisch nachweisen läßt, konnten wir hoffen, in diesen Präparaten eine Andeutung der Ekamangane zu finden. In der Tat zeigte das Röntgenspektrrogramm dieser Präparate in den meisten Fällen schwach die Hauptlinie des Elements 43, seltener die von 75. Weil wir nach unserer Prognose annehmen mußten, daß die Ekamangane vielleicht nicht ohne weiteres als Sulfide fällbar sein würden, dampften wir die gesamte Aufschlußlösung ein. Die dabei sich ausscheidenden Salzmassen wurden wiederholt mit konzentrierter Salzsäure ausgezogen, wobei wir hofften, daß mit in den Niederschlag gegangene Ekamanganoxyde wieder in Lösung gehen würden. Durch derartiges fraktioniertes Einengen gelangten wir schließlich zu einer Restlösung von etwa 100 ccm. Auch aus dieser Lösung ließen sich noch Sulfide in sehr geringer Menge abscheiden. Die verbleibende Lösung wurde vom  $\text{H}_2\text{S}$  befreit, neutralisiert und mit Mercuronitrat versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde wegen seiner geringen

Menge mit allen Sulfiden zusammen im Wasserstoffstrom zur Entfernung von S und Hg geäugt.

Es wurden dann die Hauptbestandteile dieses Sammelpräparates festgestellt. Es waren dies meist Nb, Ta, W, Pb, Zn und Sn. Wir versuchten unter Anwendung aller Vorsicht, diese Elemente eines nach dem andern zu entfernen, um zu einer weiteren Anreicherung der Restsubstanz an Ekamanganen zu gelangen. So gelang es, Präparate — allerdings nur in Mengen von 1—10 mg — darzustellen, die etwa 5% des Elements 75 und 0,5% des Elements 43 enthielten, und die eine zweifellose Identifizierung beider Elemente auf röntgenspektroskopischem Wege durch die K-Serie des Elements 43 und die L-Serie des Elements 75 gestatteten. In Fig. 5 sind die gemessenen

Fig. 5.

Wellenlängen in Å der gemessenen Linien der Elemente 43 und 75.

	43		75	
Benennung nach Sieg- bahn . . .	K $\alpha_1$	K $\alpha_2$	K $\beta_1$	La $\alpha_1$
Gemessen . . .	0,672	0,675	0,601	1,4299
Berechnet . . .	0,6734	0,6779	0,600	1,4407

\*) Durch Zusammenfallen mit WL $\beta_{16}$  unsicher.

Wellenlängen der beobachteten Linien den aus den Moseley'schen Kurven berechneten gegenübergestellt. Bemerkenswert ist, daß die Hauptlinie La $\alpha_1$  des Elementes 75 mit der Hauptlinie K $\alpha_1$  des Zinks nahezu zusammenfällt; doch gelang es bei engem Spalt und genügender Dispersion, sie zu trennen. Die große Nähe dieser beiden Linien ist auch wohl der Grund, weshalb wir in den ersten, stark zinkhaltigen Präparaten meist noch keine Linie von 75 fanden, wenn sich die Hauptlinie von 43 schon deutlich zeigte.

Da die im Columbit aufgefundene Menge an Ekamanganen eine äußerst geringe ist, untersuchten wir eine große Zahl von anderen Mineralien, wobei der Arbeitsgang je nach den darin enthaltenen Hauptbestandteilen erheblich variiert werden mußte. Wir wählten die Erze so, daß deren Hauptbestandteil immer eines der im Columbit vorkommenden Elemente war, wobei wir hofften, daß die Ekamanganen vielleicht typische Begleiter eines dieser Elemente wären. Fig. 6 enthält eine Zusammenstellung der untersuchten Erze mit den bisherigen Resultaten. Sie sehen, daß es neben den Platin-erzen hauptsächlich Vertreter der Erdenmineralien sind, die einen Gehalt an Ekamanganen zeigen, doch ist

Fig. 6.  
Untersuchte Mineralien.

	43	75		43	75
Platinerz . . . . .	+	+	Vanadinit . . . . .	—	—
Osmiridium . . . . .	?	—	Zinkblende . . . . .	—	—
Sperrylith . . . . .	+	?	Arsenkies . . . . .	—	—
gediegen Iridium . . . . .	—	—	Gadolinit . . . . .	+	+
" Palladium . . . . .	?	?	Fergusonit . . . . .	+	+
Gold . . . . .	—	—	Monazit . . . . .	—	—
Columbit . . . . .	+	+	Zirkon . . . . .	+	?
Tantalit . . . . .	+	—	Zinnstein . . . . .	—	—
Chromeisenstein . . . . .	+	?	Bleiglanz . . . . .	—	—
Wolframit . . . . .	—	+	Molybdänglanz . . . . .	—	—
Magneteisen . . . . .	—	—	Grauspießglanz . . . . .	—	—
Braunstein . . . . .	—	—	Gesteine . . . . .		
Manganblende . . . . .	—	—	Granite . . . . .	—	—
Pechblende . . . . .	—	?	Olivin . . . . .	+	?
Rutil . . . . .	—	—	Serpentin . . . . .	—	—
Titaneisen . . . . .	—	+			

dieser bisher in keinem Erdenmineral höher als zu ein Millionstel gefunden worden. — Wir haben für das Ele-

ment 43 den Namen **Masrium** (Ma), für das Element 75 den Namen **Rhenium** (Re) vorgeschlagen.

Wegen des außerordentlich geringen Vorkommens der Ekamanganen werden wir zur Darstellung von 1 g jedes der beiden Elemente mehrere Tonnen Columbit gebrauchen, während vom Platinerz etwa 100 kg nötig wären. Da diese Arbeit große Mittel erfordern und zweifellos auch längere Zeit beanspruchen wird, haben wir unsere Hauptaufgabe in den letzten Monaten darin gesehen, aus den im Laufe unserer bisherigen Untersuchungen entstandenen ekamanganhaltigen Präparaten und Rückständen soviel wie möglich von den beiden Elementen herauszuziehen, um ihre chemischen Eigenschaften wenigstens qualitativ zu prüfen, um spezifische Reaktionen ausfindig zu machen und vor allem, um das Funkenspektrum dieser Elemente aufzunehmen, das sich ja in vielen Fällen als ein außerordentlich empfindliches Reagens zum Nachweis seltener Elemente — man denke z. B. an das Europium und das Gallium — erwiesen hat. Die Resultate lassen sich kurz in folgendem zusammenfassen: Die Ekamanganen fallen bei Ansäuern der alkalisulfidhaltigen Lösung, wenn genügend andere fällbare Sulfide vorhanden sind, sodaß es noch nicht sicher ist, ob sie selbst Sulfide bilden oder nur mitgerissen werden, eine Erscheinung, die beim Gallium bekannt ist. Das Element 75 fällt schwerer als 43. Oxydiert man ein solches Sulfidgemisch, das hauptsächlich Blei, Zink und Zinn enthält, mit Königswasser, verdünnt die Lösung und filtriert, so bleiben die Ekamanganoxyde im Rückstand und lassen sich nach Entfernung des Pb leicht durch Natronlauge, schwerer durch Ammoniak lösen. Schmilzt man das Oxydgemisch mit Ätznatron und Salpeter, so zeigt die Lösung der Schmelze eine hellgelbe Farbe, die wir dem Salz  $\text{Na}_2\text{XO}_4$  des Elementes 43 zuschreiben. Durch Blei-, Silber- und Quecksilbersalze werden beide Elemente als schwerlösliche Salze gefällt. — Wir haben die Funkenspektren unserer Präparate aufgenommen und nach Eliminierung der Linien bekannter Metalle einige Linien übrig behalten, die wir den Ekamanganen zuschreiben.

Wir wollen jetzt mit der Verarbeitung einiger Tonnen Ausgangsmaterials beginnen und hoffen, im nächsten Jahre die Eigenschaften der reinen Elemente vorführen zu können.

[A. 182.]

### Bemerkungen zu dem Aufsatze von E. Berl und W. Pfannmüller „Die Entfernung der Druckerschwärze von Altpapier<sup>1)</sup>.

Von Dr. ROBERT FISCHER, Berlin.

(Eingeg. 9./10. 1925.)

Das Problem, die Druckerschwärze von dem bedruckten Papier wieder zu entfernen, taucht in gewissen Zeiträumen regelmäßig auf. Zunächst möge dahingestellt bleiben, ob es tatsächlich notwendig ist, dieser Frage so oftmals näherzutreten. Die Gesichtspunkte, von denen sich die verschiedenen Autoren jeweils leiten lassen, sind die folgenden:

Entweder versuchte man das Problem dadurch zu lösen, daß man **a u s b l e i c h b a r e** Farbträger ausfindig zu machen bemüht war, ein Beginnen, das bisher zu keinem positiven Ergebnis geführt hat und aus drucktechnischen und kalkulatorischen Gründen wohl auch kaum in absehbarer Zeit zu einem positiven Ergebnis führen dürfte. Die andere Art, dem Problem beizukommen, besteht darin, daß man das Bindemittel durch chemische und chemisch-physikalische Einflüsse zu zer-

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 38, 887 [1925].