

Auf der Suche nach den Manganhomologen Nr. 43 und 75.

Von WILHELM PRANDTL, München.

Aus einem Vortrag vor der Münchener Chemischen Gesellschaft am 17. Juni 1926.

(Eingeg. 22. Juni 1926.)

Anfang Juni 1925, also vor einem Jahre, ging durch die Tagespresse die Nachricht, daß die lange gesuchten, dem Mangan homologen Elemente Nr. 43 und Nr. 75 in Berlin von W. Noddack, Ida Tacke und O. Berg auf röntgenspektroskopischem Wege entdeckt und Masurium und Rhenium getauft worden seien. In der Sitzung der math.-phys. Klasse der Preuß. Akademie der Wissenschaften vom 11. Juni 1925 legte W. Nernst einen Bericht der Genannten über ihre Entdeckung vor, der am 4. Sept. 1925 gedruckt erschien. Schon vorher hatten die Entdecker der Allgemeinheit in Heft 26 der „Naturwissenschaften“ vom 26. Juni 1925 nähere Angaben über ihre Beobachtungen mitgeteilt. Auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Nürnberg im September 1925 berichtete Ida Tacke dann nochmals über die Entdeckung und den weiteren Fortschritt der Arbeiten. Ihr Vortrag ist Mitte Dezember in der Zeitschrift für angewandte Chemie erschienen *).

Noddack, Tacke und Berg wollen die Ekamangane in verschiedenen Mineralien, vor allem aber in Columbiten (Niobiten) verschiedener Herkunft nachgewiesen haben, und zwar folgendermaßen:

1 kg des feingepulverten Minerals wird mit 2 kg Ätznatron und $\frac{1}{2}$ kg Natriumnitrat zwei Stunden lang geglüht und dann mit kaltem Wasser ausgezogen, wobei Eisenoxyd und die Hauptmenge der Erdsäuren (Niob-, Tantal- und Titansäure) im ungelösten Rückstand bleiben. Die alkalische Lösung wird zunächst mit Wasserstoffperoxyd von Mangan befreit und dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wobei kleine Mengen von Sulfiden von Uran, Blei, Wismut und Zink ausfallen. Das nunmehr alkalisulfidhaltige Filtrat davon wird mit Salzsäure angesäuert und dadurch werden Sulfide von Wolfram, Molybdän, Vanadin, Arsen, Zinn, Antimon und Germanium gefällt. Das Verfahren der Sulfidfällung aus alkalischer und saurer Lösung wird mehrfach wiederholt und alle Sulfidniederschläge gesammelt. Aus 1 kg Mineral werden etwa 1 g Sulfide erhalten. Die von den fällbaren Sulfiden befreite Aufschlußlösung wird eingedampft, die sich ausscheidenden Salzmassen wiederholt mit konzentrierter Salzsäure ausgezogen, die salzsauren Lösungen konzentriert, nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt, schließlich neutralisiert und mit Merkuronitrat gefällt. Dabei soll, obwohl eine Chloridlösung gefällt wird, nur ein geringer Niederschlag entstehen, der mit den Sulfidniederschlägen vereinigt wird. Dieses Sammelpräparat wird zur Reduktion und zur Entfernung von Schwefel und Quecksilber im Wasserstoffstrom geglüht und dann röntgenspektroskopisch untersucht. Es zeigt im allgemeinen die Linien des Niobs, Tantals, Wolframs, Bleis, Zinks, Zinns, und in den meisten Fällen soll auch schwach die Hauptlinie ($K\alpha_1$) von 43, seltener die Hauptlinie ($L\alpha_1$) von 75 zu sehen sein.

Zur Anreicherung der Ekamangane wird das Sammelpräparat nochmals all den Operationen unterworfen, die

zu seiner Herstellung gedient haben. Dabei schrumpft seine Menge auf etwa 1—10 mg zusammen. Der Gehalt dieses konzentrierten Präparates soll dann etwa 5% an dem Element Nr. 75 und 0,5% an dem Element Nr. 43 betragen.

Nach privater Mitteilung haben Noddack und Tacke später den alkalischen Aufschluß statt mit Wasser mit 5%iger Ammoniumchloridlösung ausgelaugt, weil dann die Erdsäuren vollständiger im Rückstand bleiben, ebenso ein großer Teil des Aluminiums, Zinns, Bleis usw. Das alkalische Filtrat wird dann weiter behandelt, wie oben angegeben wurde. Das Sammelpräparat wird schließlich noch durch Behandeln mit Königswasser konzentriert: Wolframsäure bleibt ungelöst, während sich die Ekamangane mit Molybdänsäure in Lösung befinden.

Ich habe im Jahre 1913 etwa 50 kg Columbit von Süd-Norwegen durch Schmelzen mit Natriumbisulfat, also sauer, aufgeschlossen, durch Auslaugen mit Wasser die Basen von den Erdsäuren getrennt und aus der Lösung nach bekannten Methoden die seltenen Erden, Uran, Eisen und Mangan abgeschieden. Die damals erhaltenen Eisen- und Manganpräparate hat später Dr. A. Grimm auf etwa vorhandene Manganhomologe geprüft, indem er die Ammoniumdoppelsulfate, also Manganoammoniumsulfat und Eisenammoniakalaun, der fraktionierten Kristallisation unterwarf und die dabei erhaltenen Fraktionen röntgenspektroskopisch untersuchte. Er hat darüber in seiner Dissertation¹⁾ berichtet. Es fanden sich keine Andeutungen für das Vorhandensein von Manganhomologen.

Da ich noch einige Kilogramme von dem seinerzeit verarbeiteten Columbit übrig behalten, und Dr. Grimm inzwischen einen neuen, viel besseren Spektrographen gebaut hatte, war ich nach dem Erscheinen des Berichtes von Noddack, Tacke und Berg in der Lage, ihre Angaben sofort nachprüfen zu können.

W. Franke hat auf meine Veranlassung 1 kg Columbit von Süd-Norwegen, dann 900 g eines Mangantalites vom Steinkopf in Britisch-Namaqualand, 1200 g Tantalit von Kimito in Finnland, ferner $\frac{1}{2}$ kg Gadolinit von Süd-Norwegen und 600 g Wolframit von Zinnwald genau nach den Angaben von Noddack und Tacke aufgearbeitet. Die von ihm gewonnenen Präparate wurden von Dr. Grimm röntgenspektroskopisch untersucht. Es ergab sich, daß sie wie die von Noddack und Tacke selbst hergestellten hauptsächlich Wolfram, Molybdän, Niob, Tantal, Mangan, Eisen, Zink und manchmal auch Arsen enthielten, aber von den Ekamanganen fand sich keine Spur.

Da die Möglichkeit bestand, daß die bei der Oxydationsschmelze etwa gebildeten höheren Oxyde der Ekamangane sich beim Eindampfen der stark salzsauren Lösungen verflüchtigen, hat Franke ferner noch 1 kg Niobit von Süd-Norwegen und 2 kg Columbit von Finnland zunächst nach den Angaben von Noddack und Tacke mit Ätznatron und Natriumnitrat aufgeschlossen, aber dann die Anwendung von Salzsäure vermieden, sondern die alkalische, von Mangan befreite Lösung des Aufschlusses mit Salpetersäure neutralisiert und dann mit Merkuronitrat gefällt. Der im Wasserstoffstrom geglühte Niederschlag wog etwa 0,5—1 g pro 1 kg

*) Vgl. Z. ang. Ch. 38, 1157 [1925].

Angew. Chem. 1926. Nr. 36.

¹⁾ Röntgenspektrographische Untersuchungen auf dem Gebiete der seltenen Erden. Universität München, Juli 1924.

Mineral und enthielt im wesentlichen dieselben Stoffe wie die genau nach Noddack und Tacke hergestellten Niederschläge, nämlich Wolfram, Molybdän, Niob, Tantal, Eisen, Mangan, Zink und Arsen, aber wiederum keine Ekamangane.

Anfang dieses Jahres teilte ich Noddack und Tacke mit, daß wir die Ekamangane nach ihren Angaben nicht finden könnten, und ersuchte sie, mir zur röntgenspektroskopischen Prüfung ein Präparat zu überlassen, das nach ihrem Befund Ekamangan enthält.

Sie sandten mir daraufhin etwa $3\frac{1}{2}$ mg eines schwarzen Produktes, das 0,8—1% Rhenium (75) enthalten sollte. Nach der spektroskopischen Analyse des Dr. Grimm enthielt diese Substanz im wesentlichen Eisen, etwas Mangan, kleine Mengen von Tantal und Spuren von Wolfram. Rhenium konnte er nicht darin finden. Dr. Grimm nimmt an, daß er mit seinem Spektrographen in seiner damaligen Anordnung noch etwa 0,1% einer Beimengung erkennen konnte.

Es ist hier daran zu erinnern, daß die Hauptlinie des Elementes 75 La_1 (Wellenlänge = 1430,6 X-E.) hart neben der $K\alpha_1$ -Linie des Zinks (Wellenlänge = 1432,1 X-E.) liegt, so daß die beiden Linien nur bei starker Dispersion des Spektrographen und kleiner Spaltöffnung getrennt werden. Unser Apparat erfüllt diese Bedingungen. Ferner fällt die $L\beta_1$ -Linie von 75 (1235,5 X-E.) genau mit der Wolframlinie $L\beta_8$ (1235,4 X-E.) zusammen. Die beiden stärksten Linien des Röntgenspektrums von 75, La_1 und $L\beta_1$, fallen also sehr nahe oder genau mit der Hauptlinie des Zinks bzw. mit einer schwächeren Wolfram-Linie zusammen.

Die Spektrogramme Bergs zeigen stets die $K\alpha$ -Linien des Zinks und zugleich auch immer sehr stark das Wolframspektrum, nicht nur wegen des Gehaltes der Präparate an Wolfram, sondern auch deshalb, weil er mit einer Wolframglühkathode arbeitet. Dr. Grimm arbeitet dagegen mit einer gasgefüllten Röhre ohne Glühkathode. Unser Apparat besitzt eine etwas größere Dispersion als der von Berg.

Das von Berg aufgenommene Spektrogramm des uns übersandten Rheniumpräparates, welches ich später von Noddack und Tacke erhielt, wirkt nicht überzeugend. Es zeigt lediglich die $ZnK\alpha_1$ -Linie etwas verwaschen, was Berg schon als Beweis für das Vorhandensein von 75 betrachtet.

Zur Aufklärung der Angelegenheit schickte ich Dr. Grimm nach Berlin, damit er den Spektrographen Bergs und seine Aufnahmebedingungen kennen lerne und durch persönliche Aussprache mit Noddack und Tacke die Ursache des Widerspruchs erkunde.

Die Originale der zwei Aufnahmen, welche Noddack, Tacke und Berg zu ihrem Bericht von der Entdeckung der Ekamangane veranlaßten, wirkten auf Grimm überzeugend wie, nach brieflicher Mitteilung, auch auf Prof. V. M. Goldschmidt in Oslo. Es scheint aber, daß derartige Aufnahmen nur mit einem, inzwischen wieder verloren gegangenen Präparat erhalten wurden. Andere Aufnahmen, die Berg als Beweise für das Vorhandensein von Ekamangane betrachtet, erschienen Dr. Grimm an und für sich nicht beweiskräftig. Dr. Grimm hatte ferner den Eindruck, daß die Angaben, die Berg auf Grund seiner spektroskopischen Befunde über den Gehalt der untersuchten Proben an Ekamanganen macht, zu hoch gegriffen seien.

Nach seiner Rückkehr von Berlin änderte Dr. Grimm zunächst seinen Spektrographen nach dem Muster des Bergschen in bezug auf den Drehkristall

um. Während er bis dahin als Gitter einen Calcitkristall verwendet hatte, verwendet Berg zwei Steinsalzkristalle, die unter verschiedenen Winkelstellungen angeordnet sind und die gleichzeitige Aufnahme von zwei Spektralgebieten ermöglichen. Steinsalz reflektiert überdies besser als Calcit und gibt infolgedessen bei gleicher Belichtungszeit stärkere Spektren.

Mit der neuen Anordnung hat nun Dr. Grimm neuerdings zahlreiche von Franke nach den Angaben von Noddack und Tacke hergestellte, vermutlich möglichst weitgehend an Ekamanganen angereicherte Präparate untersucht. Er konnte die Ekamangane wiederum nicht finden.

Aus den Mitteilungen von Noddack und Tacke geht hervor, daß auch sie nie mit Sicherheit voraussagen können, ob ein nach ihrem Verfahren von ihnen selbst hergestelltes Präparat Ekamangane enthält oder nicht.

Während wir die von uns untersuchten Mineralien in groben Bruchstücken bezogen, die eine Identifizierung des Minerals ermöglichten, haben Noddack und Tacke nach privater Mitteilung ihr Ausgangsmaterial stets in gepulvertem Zustande aus dem Handel bezogen. Es besteht deshalb die Möglichkeit, daß Columbit zuweilen irgend ein anderes, nicht bekanntes Mineral beigemischt ist, das Ekamangane enthält, während unsere Columbite frei davon waren.

Als Ergebnis unserer Nachprüfung der Angaben von Noddack, Tacke und Berg müssen wir feststellen, daß ihr Befund nicht reproduzierbar ist, daß wir in keinem der Mineralien, die nach ihren Angaben Ekamangane enthalten sollen, solche nachweisen konnten. Die Entdeckung der Ekamangane durch Noddack, Tacke und Berg dürfte erst dann als erwiesen gelten, wenn ihnen deren Anreicherung in wolfram- und zinkfreien Präparaten gelungen ist.

Nach dem Berichte Noddack, Tacke und Bergs über die Auffindung der Ekamangane meldeten zwei englische und zwei tschechische Forscher unabhängig voneinander, daß sie die Ekamangane, vor allem das Element 75, in Manganpräparaten des Handels aufgefunden hätten.

Erstere, F. H. Loring und J. G. F. Druce²⁾ wollen auf der Suche nach dem Element 93 im Mangansulfat des Handels das Element 75, im Pyrolusit nicht nur letzteres, sondern auch noch das Ekacäsium, das Ekajod und das Element 93 gefunden haben. Stimmt schon die Fülle der im gleichen Ausgangsmaterial entdeckten neuen Elemente etwas nachdenklich, so ist es von vornherein wenig wahrscheinlich, daß so leicht zugängliche und vielfach untersuchte Stoffe das vielgesuchte Element Nr. 75 in verhältnismäßig großen und leicht nachweisbaren Mengen enthalten sollen.

Nichtsdestoweniger hat sich Franke die Mühe gemacht, das Element Nr. 75 nach den Angaben von Druce aus den Mangansalzen des Handels und aus Braunstein zu isolieren.

Das Verfahren zu seiner Abtrennung geht von der Annahme aus, daß das Element 75 durch Schwefelwasserstoff weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung gefällt wird. Die mit der genügenden Menge Ammoniumchlorid versetzte ammoniakalische Manganosalzlösung wird deshalb erschöpfend mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis alles Mangan, Eisen, Aluminium, Chrom usw. aus der Lösung ausgefällt ist. Das Filtrat wird dann gekocht, bis Ammoniak und Schwefelwasserstoff vertrieben sind, mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und durch Erhitzen

²⁾ Chem. News 131, 273, 289, 305, 321, 337 u. 371 [1925]; Z.-Bl. 1926, I, 856—859.

des Rückstandes von Ammoniumsalzen befreit. Der Rückstand wird mit Essigsäure aufgenommen und durch Ammoniumoxalat von Calcium befreit, dann eingedampft, geglüht, in Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Dieser Niederschlag soll dann das Element 75 enthalten.

Franke hat 500 g Manganochlorid und 500 g Mangansulfat und schließlich auch noch 2 kg Braunstein in dieser Weise verarbeitet, den zuletzt übrigbleibenden Ammoniakniederschlag noch zur Anreicherung des Ekamangans mit Flußsäure und Schwefelsäure von Kieselsäure befreit und schließlich im Wasserstoffstrom reduziert.

Die röntgenspektroskopische Untersuchung des Rückstandes, eines schwärzlichen Pulvers von etwa 50 mg Gewicht, ergab die Anwesenheit von Wolfram bzw. von Wolfram, Eisen und Mangan bei dem Präparat aus Braunstein, aber die Abwesenheit von 75. Offenbar hat die Gegenwart von Wolfram und von Zink Loring und Druce das Vorhandensein von 75 vorgetäuscht.

V. Dolejsk und Heyrovsky³⁾ haben bei der Untersuchung der elektrolytischen Abscheidungspotentiale von Mangan aus Mangansalzlösungen mit Hilfe der Quecksilberkathode und des automatisch registrierenden Polarographen aus Unregelmäßigkeiten der beobachteten Spannungskurven auf das Vorhandensein von Verunreinigungen auch in den reinsten Präparaten von Kahlbäum und Merck („pro analysi“) geschlossen, und zwar kamen sie schließlich zu der Überzeugung, daß diese Verunreinigungen nur die Homologen des Mangans Nr. 43 und 75 sein könnten.

Zu deren Isolierung und Nachweis verfahren sie folgendermaßen: In die konzentrierte Mangansalzlösung tauchen sie Streifen von Zink- oder Platinfolie, die mit Zinkstangen verbunden sind, damit alle Metalle mit einem weniger negativen Potentiale als das des Zinks sich abscheiden. Der Niederschlag wird abgekratzt, in Salzsäure gelöst und die Lösung eingedampft oder mit Natronlauge gefällt und das Röntgenspektrum untersucht. Es wurde die $L\beta_1$ -Linie des Elementes 75 (welche, wie schon erwähnt, mit einer Wolframlinie zusammenfällt) beobachtet, die La_1 -Linie von 75 wurde durch die $K\alpha_1$ -Linie des vorhandenen Zinks verdeckt.

Wegen der großen Zinkmengen, welche nach dieser Methode in die Lösung gebracht wurden, schlugen nun Dolejsk und Heyrovsky einen anderen Weg ein: In die nahezu gesättigte Lösung von Mangansulfat wurde ein kleiner Tiegel, der Manganamalgam enthielt, und ein großes Stück Platinfolie, das mit dem Manganamalgam in Berührung war, gebracht. Nach einigen Tagen wurde die Platinfolie herausgenommen, abgespült, der Niederschlag mit konzentrierter Salzsäure abgelöst, diese Lösung mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisiert, nach dem Ansäuern mit Essigsäure zur Entfernung von Zink, Nickel, Kobalt usw. mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat vom Sulfidniederschlag soll dann Mangan mit etwa 2% des Elementes 75 enthalten. Als besondere Eigenschaft der das Element 75 enthaltenden salzsauren Chloridlösung wird angegeben, daß sie grün gefärbt ist. Im Röntgenspektrum wurden folgende Linien von 75 beobachtet:

La_1 , $L\beta_1$, $L\beta_2$ und $L\gamma_1$, also die mit den Linien von Zink und Wolfram koinzidierenden Linien.

Die Wiederholung der Versuche Dolejsks und Heyrovskys durch Franke hatte folgendes Ergebnis: Das käufliche Mangansulfat, auch das reinste Kahlbäumsche „pro analysi“ enthält geringe Mengen von Wolframsäure, Zink und Kobalt, aber keine Spur von Ekamanganen. Die auch von uns beobachtete Grün-

färbung der salzsauren Chloridlösung ist durch den kleinen Kobaltgehalt verursacht. Wenn man an der Luft geglühtes Manganoxyd in konzentrierter Salzsäure löst und zu der Lösung einen Tropfen einer sehr verdünnten Kobaltchloridlösung hinzufügt, so erhält man genau die gleiche grüne Lösung, wie sie Dolejsk und Heyrovsky sowie bei der Wiederholung ihrer Versuche auch wir erhalten haben.

Nach privater Mitteilung haben auch Noddack, Tacke und Berg bei der Nachprüfung der Angaben von Loring und Druce und der von Dolejsk und Heyrovsky die Ekamangane nicht gefunden.

In den Veröffentlichungen von Loring und Druce und Dolejsk und Heyrovsky ist immer nur von dem Element 75 die Rede. Das Element 43, Noddack und Tackes Masurium, wurde anscheinend sonst von niemand mehr beobachtet. Die Spektrogramme Grimms zeigen keine Andeutung für dessen Vorhandensein, obwohl sein röntgenspektroskopischer Nachweis insofern leichter wäre als der des Elementes 75, als mit seinen Röntgenlinien keine anderen zusammenfallen. Noddack, Tacke und Berg scheinen auch nur eine Aufnahme erhalten zu haben, die dessen Linien, allerdings äußerst schwach, zeigt.

Die Frage: Sind die Ekamangane bereits entdeckt? läßt sich meines Erachtens heute noch nicht beantworten. Bejahen läßt sie sich erst, wenn es gelungen ist, in reproduzierbarer Weise zink- und wolframfreie Präparate herzustellen, die ihr Röntgenspektrum einwandfrei zeigen. [A. 168.]

Das Insulin.

Einiges über seine Eigenschaften und die Darstellung im Großen.

Von Privatdozent Dr. FRITZ LAQUER (Frankfurt a. M.)
in Nymwegen, Holland.
(Eingeg. 15. Juli 1926.)

Daß es im menschlichen und tierischen Organismus eine Reihe von Drüsen gibt, die ihr Sekret nicht nach außen absondern, wie z. B. die Speicheldrüse, sondern es, gewissermaßen unsichtbar, direkt in die Blutbahn ergießen, dürfte allgemein bekannt sein. Man nennt die in diesen Drüsen gebildeten Stoffe „innere Sekrete“ oder in neuerer Zeit auch Hormone. Das sich mächtig ausdehnende Grenzgebiet zwischen Medizin und Chemie, das sich mit der Erforschung dieser Drüsen und der Gewinnung der Hormone beschäftigt, bezeichnet man als die Lehre von der inneren Sekretion. Da die Hormone für den normalen Ablauf des Lebens unbedingt notwendig sind, ihr Ausfall schwere, zum Teil scharf umrissene Krankheitsbilder hervorruft, so hat dieses Gebiet auch großes praktisches Interesse, weil aus diesen endokrinen Drüsen eine Reihe wichtiger Heilmittel gewonnen werden, deren Zahl dauernd wächst.

I. Die Entdeckung des Insulins.

Die Bauchspeicheldrüse (Pankreas), unterhalb des Magens zwischen die oberen Darmabschnitte eingebettet, ist eine Drüse, welche äußere und innere Sekrete absondert. Sie ergießt in den Darm Eiweiß, Fett und Kohlenhydrat spaltende Fermente, die uns hier nicht weiter beschäftigen sollen. Daß sie daneben auch ein wichtiges inneres Sekret produziert, wurde im Jahre 1889 von den deutschen Forschern v. Mering und Minkowski erwiesen, die feststellten, daß bei Hunden nach Entfernung der Bauchspeicheldrüse eine Reihe schwerer Störungen auftreten, die völlig mit dem Bilde der Zuckerkrankheit (Diabetes mellitus) übereinstimmen, das die Ärzte schon sehr lange kennen. Man schloß daraus, daß

³⁾ Nature 116, 782 [1925]; Chem. Zentr. 1926, 859.