

Zeitschrift für angewandte Chemie

39. Jahrgang S. 1333—1364

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. 13

4. November 1926, Nr. 44

Auf der Suche nach dem Element Nr. 61 (II).

Von WILHELM PRANDTL und ALBERT GRIMM, München.

(Eingeg. 9. August 1926.)

In der vorhergehenden Abhandlung¹⁾ hat der eine von uns zu den bis dahin vorliegenden Berichten über die Entdeckung des Elementes Nr. 61 durch J. A. Harris, L. F. Yntema und B. S. Hopkins Stellung genommen. Seine Meinung war, daß die Beobachtungen im Bogen- und im Absorptionsspektrum keine Beweise für das Vorhandensein des Elementes sind, und daß die damals vorliegenden röntgenspektrographischen Angaben zu unvollständig und nicht klar genug waren, als daß sie überzeugend wirkten.

Nunmehr haben die Genannten in zwei weiteren Abhandlungen²⁾ ausführlicher über ihre Untersuchungen berichtet. In bezug auf die erste dieser beiden Abhandlungen, die den optimistischen Titel „Element Nr. 61. Concentration and isolation in impure state“ trägt, ist dem früher Gesagten nichts mehr hinzuzufügen. Die zweite Abhandlung dagegen enthält die bisher vermissten genaueren Angaben über die Röntgenanalyse. Zu diesen wollen wir heute Stellung nehmen.

Harris, Yntema und Hopkins haben einen Röntgenspektrographen von dem uns bisher nicht bekannten Uhler-Typ verwendet. Aus den Angaben über ihn geht hervor, daß er ein gasgefülltes Röntgenrohr mit Aluminiumkathode und gekühlter Kupferantikathode besitzt, und daß der Spektrograph nicht evakuiert ist. Als Drehkristall dient Calcit. Der Abstand zwischen dem Spalt, über dessen Breite und Abstand von der Antikathode keine Angaben gemacht sind, und dem Drehkristall und folglich auch der von letzterem zum Plattenhalter betrug bei den beiden ersten Aufnahmen 15,41 cm, bei den folgenden wurde er mit Rücksicht auf die starke Luftabsorption auf 8,81 cm verkürzt. Für diesen letzteren Abstand läßt sich die Dispersion des Apparates zu 0,03 mm pro X-Einheit berechnen. Der von Harris, Yntema und Hopkins angegebene Wert von 0,5 mm für den Abstand zwischen der La_1 - und La_2 -Linie des Samariums gilt nur für den anfänglich verwendeten größeren Plattenabstand.

Die Spannung betrug im Mittel 30 000 Volt, die Stromstärke im Mittel 8—10 Milliamper. Es wurde nur das L-Spektrum aufgenommen. Die Schwenkung des Kristalls betrug nur einen Winkel von 30 Minuten, d. h. es wurde mit einem fast stehenden Kristall gearbeitet. Der aufgenommene Spektralbereich umfaßte unter diesen Umständen nur etwa den Abstand der La_1 -Linien benachbarter Erdelemente der Ordnungszahlen 58—62, d. h. höchstens 0,1 Å oder 100 X-Einheiten.

Mit Rücksicht auf die starke Absorption der Strahlung durch die Luft mußte sehr lange exponiert werden; die Expositionszeiten betrugen zwischen $10^{1/2}$ und $24^{1/4}$ Stunden.

Da pulverförmige Erdoxyde während so langer Expositionszeiten von der Antikathode verstäubt werden, wurden die Proben in einer Vertiefung der auf die Antikathode gebrachten Kupferplatte im elektrischen Lichtbogen geschmolzen, wobei die Kupferplatte als die eine,

ein Kupferstab als die andere Elektrode diente. Der so erhaltene Knopf von geschmolzenem Erdoxyd soll merkwürdigerweise völlig kupferfrei gewesen sein und bei der Verwendung als Antikathode auch bei langer Exposition keine Kupferlinien gegeben haben. Wir haben dagegen beobachtet, daß unsere Spektrogramme z. B. stets die Linien des Platins zeigen, wenn bei der Herstellung der untersuchten Probe ein Platingefäß verwendet worden war.

Bei der Auswertung der Aufnahmen wurde die Samarium La_1 -Linie als Bezugslinie verwendet. Mit der Einstellung auf 61 La_1 wurden unter Verwendung dreier verschiedener Calcitkristalle im ganzen sechs Aufnahmen gemacht, drei mit einer Probe aus der Magnesiumdoppelnitrat-Fraktionierung und drei mit einer Probe von der Bromatfraktionierung. Mit der Einstellung auf die $L\beta_1$ -Linie von 61 wurde nur eine einzige Aufnahme gemacht, und zwar mit einer anderen Probe der weiter fortgeschrittenen Bromatfraktionierung. In allen Fällen wurden nur schwache Linien erhalten. Daß sie ziemlich schwach gewesen sein müssen, geht auch daraus hervor, daß zu ihrer Bestätigung unbeteiligte Beobachter herangezogen wurden, und daß sie vor der Messung angezeichnet werden mußten.

Die Ausmessung der ersten sechs Aufnahmen ergab für 61 La_1 den Mittelwert 2278,1 X-E. (berechnet 2277,7), wobei der niedrigste Wert 2273,0, der höchste 2280,3 betrug. Die Messung der β -Linie ergab den Wert 2077,0 X-E. (berechnet 2073,0).

Harris, Yntema und Hopkins diskutieren schließlich die Koinzidenzen, welche zu berücksichtigen sind, und kommen zu dem Schluß, daß Chrom ($K\alpha_3 = 2273$ X-E.), Vanadin ($K\beta_1 = 2280$), ferner von den Erden Lanthan ($L\beta_7 = 2270$; $L\beta_{10} = 2285$) und Cer ($L\beta_6 = 2277$) nicht zugegen gewesen sein können. Das Vorhandensein von Barium, dessen $L\gamma_4$ -Linie (2072) sehr nahe mit der $L\beta_1$ -Linie von 61 zusammenfällt, halten sie, obwohl Bariumbromat zur Herstellung der Erdbromate verwendet worden war, für unwahrscheinlich, da sie annehmen, daß es seiner geringen Löslichkeit wegen längst entfernt sein mußte. Koinzidenzen von Linien zweiter und dritter Ordnung der Elemente Platin ($L\beta_4 = 1140$), Iridium ($L\beta_3 = 1138$) und anderer, welche mit 61 La_1 mehr oder weniger nahe zusammenfallen, ferner von Brom ($K\alpha_1 = 1038$) und anderen, welche mit der $L\beta_1$ -Linie von 61 koinzidieren, halten sie ebenfalls für ausgeschlossen.

Zu den geschilderten Ausführungen von Harris, Yntema und Hopkins haben wir folgendes zu bemerken: Von vornherein ist unseres Erachtens ein luftgefüllter Spektrograph für Aufnahmen im Gebiet der seltenen Erden, im besonderen der Cererde, nicht geeignet. Die hier in Betracht kommende Strahlung im Wellenlängengebiete von 2000 und mehr X-Einheiten wird durch Luft schon sehr stark absorbiert; infolgedessen ist zur Erzielung genügend starker Spektren nicht nur eine lange Expositionszeit notwendig, sondern es wird auch das Intensitätsverhältnis zwischen der tatsächlich emittierten und der auf die Platte gelangten Strahlung zugunsten der Strahlung mit kleinerer Wellenlänge verschoben. Es machen sich infolgedessen selbst Linien zweiter Ordnung der L-Strahlung von Elementen mit höherer Ordnungszahl oder der K-Strahlung von Ele-

¹⁾ Z. ang. Ch. 39, 897 [1926].

²⁾ J. Am. Chem. Soc. 48, 1585—94 u. 1594—1598 [1926].

menten mit niedrigerer Ordnungszahl stärker bemerkbar, als den vorhandenen Mengen dieser Elemente entspricht. Das Durchdringungsvermögen einer Strahlung hängt ja nur von ihrer absoluten Wellenlänge ab, nicht aber von der scheinbaren Wellenlänge, die sich aus den Spektren höherer Ordnung ergibt. Bei der hier angewendeten langen Expositionszeit kann sich infolgedessen die kürzerwellige, also durchdringendere L-Strahlung des Platins oder K-Strahlung des Broms stärker bemerkbar machen, als ihrer Menge entspricht, während etwa vorhandene kleine Mengen von 61 sich nicht bemerkbar machen, weil ihre längerwellige Strahlung großenteils von der Luft absorbiert wird.

Es ist also durchaus nicht ausgeschlossen, daß die als $L\beta_1$ von 61 angesprochene Linie durch kleine Mengen von Brom, das aus den Bromaten stammt und im Erdoxyd als Oxybromid vorhanden ist, verursacht wird. Ebenso kann die vermeintliche La_1 -Linie von 61 durch Spuren von Platin hervorgerufen werden, die etwa beim Verglühen des Erdoxalates in einem Platintiegel in das Oxyd gelangten.

Die Anwendung eines Vakuumspektrographen hätte diese Bedenken beheben können; die Verminderung der Luftsorption durch Verkürzung des Plattenabstandes geht dagegen lediglich auf Kosten der Meßgenauigkeit, was bei der großen Zahl der in Betracht kommenden Koinzidenzen besonders ins Gewicht fällt.

Auch das Vorhandensein von Barium und Chrom ist durchaus nicht so unwahrscheinlich, wie Harris, Yntema und Hopkins annehmen. Wir haben früher³⁾ zu anderem Zwecke Magnesiumdoppelnitrate der Cerden unter Zusatz von dem viel schwerer löslichen Bariumnitrat durch 50 Reihen hindurch fraktionierte und dabei beobachtet, daß wohl die Hauptmenge des zugesetzten Bariumnitrates sich rasch in den Kopffraktionen sammelte, daß aber alle Fraktionen und besonders die konzentrierten Endlaugen der leichter löslichen Salze Barium enthielten, und zwar in Form des sonst sehr wenig löslichen Bariumsulfates. Bariumsulfat bildet sich, wie wir gezeigt haben, durch eine kaum zu vermeidende Verunreinigung durch Schwefelverbindungen aus der Luft und ist in den konzentrierten Salzlösungen merklich löslich; es fällt daraus erst beim Verdünnen aus. Für die von Harris, Yntema und Hopkins ausgeführte Bromatfraktionierung gilt natürlich das gleiche wie für die Fraktionierung der Magnesiumdoppelnitrate; die Stelle des von uns absichtlich zugesetzten Bariumnitrates vertritt hier das Bariumbromat, das zur Herstellung der Erdbromate diente.

Bariumbromat wird durch Umsetzen von Alkalibromat mit Bariumchlorid gewonnen und das Alkalibromat wird durch Elektrolyse von Alkalibromid unter Zusatz von Chromat hergestellt. Die Verschleppung von Chromat in die Erdbromate ist infolgedessen nicht ganz ausgeschlossen.

Das Vorliegen von Koinzidenzen hätten Harris, Yntema und Hopkins überzeugend ausschließen können, nicht nur durch Verwendung eines Vakuumspektrographen sondern auch dadurch, daß sie von jeder untersuchten Probe zunächst eine Aufnahme gemacht hätten, die sich über ein größeres Spektralgebiet erstreckte. Es wäre dann zu ersehen gewesen, welche der benachbarten Erden in ihren Proben vorhanden waren, und die etwa vorhandenen Verunreinigungen hätten sich durch die Zusammengehörigkeit gewisser Linien und deren Intensitätsverhältnis bemerkbar gemacht.

³⁾ Z. anorg. u. allgem. Ch. 133, 369 [1924].

Die Aufnahme eines größeren Spektralgebietes wäre auch notwendig gewesen, um die als La_1 und $L\beta_1$ von 61 angesprochenen Linien auf einer Platte zusammen zu erhalten und durch das Verhältnis ihrer Intensitäten ihre Zusammengehörigkeit zu erweisen. Es scheint uns nicht angängig, zumal bei der Möglichkeit so vieler Koinzidenzen, zwei Linien, die sich auf verschiedenen Platten befinden, die noch dazu mit verschiedenem Untersuchungsmaterial erhalten wurden, als zusammengehörig zu bezeichnen, obwohl anscheinend die vermeintliche β -Linie stärker war als die α -Linie.

Es ist auch nicht erklärlich, weshalb mit dem angereicherten Material, welches die vermeintliche β -Linie ergab, nicht eine weitere Aufnahme mit der Einstellung auf die α -Linie oder besser auf beide Linien zugleich gemacht wurde. Mangel an Material kann nicht die Ursache davon gewesen sein. Das Zerbrechen der Röntgenröhre, die ja ersetzbar ist, ist keinzureichender Grund, und selbst wenn dabei etwa auch die zu untersuchende Substanz verlorengegangen sein sollte, so muß doch noch genug von dem gleichen Erdoxyd zu einer neuen Aufnahme vorhanden gewesen sein. Denn beim Fraktionieren von seltenen Erden sind doch in den einzelnen Fraktionen immer so große Mengen von Erdoxyden vorhanden, daß die zur Röntgenanalyse nötige Menge nur einen ganz unbedeutenden Teil der Gesamtmenge einer Fraktion ausmacht.

Unser Urteil über den röntgenspektrographischen Beweis, den Harris, Yntema und Hopkins für die Entdeckung des Elementes führen, fassen wir folgendermaßen zusammen:

Die röntgenspektrographische Untersuchung der Erdgemische wurde mit einem für diesen Zweck nicht geeigneten Apparat ausgeführt. Die Abwesenheit von Elementen, welche koinzidierende Linien zeigen, ist nicht erwiesen worden. Nachdem wir in dem gleichen Ausgangsmaterial bei der Prüfung mit einem Vakuumspektrographen keine Spur des Elementes 61 entdecken konnten, nehmen wir an, daß die von Harris, Yntema und Hopkins als La_1 und $L\beta_1$ von 61 angesprochenen Linien durch die Anwesenheit kleiner Mengen von Brom, Platin und Barium hervorgerufen wurden. Die Zusammengehörigkeit dieser Linien ist nicht erwiesen, da sie sich auf verschiedenen Platten befinden und mit verschiedenem Ausgangsmaterial erhalten wurden. Über das Verhältnis ihrer Intensitäten kann infolgedessen nichts ausgesagt werden.

Harris, Yntema und Hopkins haben noch keinen einzigen stichhaltigen Beweis für die Entdeckung des Elementes Nr. 61 erbracht. [A. 222.]

Literaturzentrale für Naturwissenschaft und Technik.

Eine Forderung an das Chemische Zentralblatt.

Von Dr. H. KRETZSCHMAR, Wandsbek-Hamburg.

(Eingez. 10. Sept. 1928.)

Der als Anregung gegebene Aufsatz über „Zentrale Auskunftei für chemische Literatur“ in Nr. 83 der Chemiker-Zeitung enthält Gedanken, die erst kürzlich Prof. Walden in Kiel von anderer Seite her eingehend vor Augen geführt hat, und er bringt Vorschläge zur „Schaffung einer an das Patentamt anzugliedernden Zentrale für wissenschaftlich-technische Literaturauswertung“. So wertvoll diese Anregung ist, ebenso große Gefahren birgt sie in sich. Denn „die Auflösung des Buches“ zur Kartei wissenschaftlicher Literaturüberlieferung ist nicht nur eine Frage der Disziplinierung und Organisation, sondern weit mehr noch eine Frage der einheitlichen Zielgebung. Letztere wird leider nicht mit der erforder-