

Bereich durchläuft, bei 12° die Verbrennungsgrenze für Äther-Luftmischungen. Weitere Temperaturerhöhung bedingt nun das Durchfahren des Verbrennungsbereiches, das man bei 80° wiederum verläßt.

Für den Betrieb der Verbrennungsmotore ist die Benzol-Luftkurve von erheblichem Interesse. Hierzu sollen folgende Ausführungen dienen. Es ist bekannt, daß mit Benzol betriebene Motore bei tieferen Temperaturen nicht anspringen. Der Grund hierzu ist leicht aus Fig. 12 zu entnehmen. Es wird beispielsweise angenommen, daß der Kompressionsgrad des Motors einmal gering und mit 1:2, ein andermal höher mit 1:5 festgestellt wurde. Dann zeigt, unter der Voraussetzung, daß das Gas in den noch kalten Zylinder die Kompressionswärme abgibt, daß bei 3 Atm. Druck das Gemisch mindestens 5° warm sein muß, um in die Verbrennungszone einzutreten, während bei 6 Atm. Druck hierfür eine Temperatur von mindestens 10° erforderlich ist. Für Äther-Luftmischungen ergibt sich für 3 Atm. Druck eine Minimaltemperatur von -16° und für 6 Atm. Druck eine solche von -8°. Ein Motor wird demnach, mit Äther als Brennstoff betrieben, auch bei tieferen Temperaturen anspringen. Man ersieht aus diesen Angaben, daß die vorliegenden Ergebnisse es möglich machen, festzustellen, wann ein gegebenes Dampf-Luftgemisch zündfähig ist oder nicht. Selbstverständlich sind die Vorgänge im Explosionsmotor sehr erheblich viel komplizierter, so daß sie durch das hier dargelegte Verhalten nicht allein wiedergegeben werden können. Doch dürfen die vorliegenden Untersuchungen für sich in Anspruch nehmen, daß sie ein Teilphänomen mit aller Klarheit herausgeschält haben.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und werden gewiß in verschiedener Hinsicht Interesse heischende Ergebnisse zeitigen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu Dank verpflichtet.

[A. 297.]

Über den Nachweis der Ekamangane*)

von WALTER und IDA NODDACK, Berlin.

(Eingeg. 31. Dez. 1928.)

Im Juni 1925 berichteten wir gemeinsam mit O. Berg über die Auffindung der Ekamangane mit den Ordnungszahlen 43 und 75, für die wir die Namen Masurium (43, Ma) und Rhenium (75, Re) vorschlugen¹⁾. Wir gaben eine eingehende Prognose, die sich auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Ekamangane, ihre Häufigkeit an der Erdoberfläche und ihr vergesellschaftetes Vorkommen mit anderen Elementen bezog. Diese Prognose führte uns zu der Überzeugung, daß es höchst unwahrscheinlich sei, die Anwesenheit dieser Elemente in irdischen Mineralien ohne weiteres nachweisen zu können, sondern daß es erst nach planmäßiger chemischer Arbeit, die sich auf zahlreiche Mineralien und bei jedem von ihnen auf größere Substanzmengen beziehen mußte, möglich sein würde, den Existenzbeweis dieser Grundstoffe zu erbringen. Wir arbeiteten lange Zeit nach rein chemischen Methoden. Später stand uns durch die

Zusammenarbeit mit O. Berg von der Firma Siemens & Halske in der Röntgenspektroskopie ein vorzügliches Mittel zur Analyse kleinster Substanzmengen zur Verfügung. Aber auch dann dauerte es trotz zahlreicher Röntgenaufnahmen und sorgfältiger Verarbeitung von über 100 Mineralien, die nach der Prognose ausgewählt waren, noch etwa ein Jahr, ehe wir von dem Vorhandensein der Ekamangane in unsern Präparaten völlig überzeugt waren und daraufhin die Entdeckung der Elemente mitteilten. Seitdem sind wieder 1½ Jahre vergangen, bis wir jetzt zur Reindarstellung wenigstens eines dieser Elemente schreiten können²⁾.

Seit unserer ersten Veröffentlichung ist eine Reihe von Arbeiten erschienen, die sich mit dem gleichen Problem beschäftigen. In diesen Arbeiten ist einerseits unter Wahrung unserer Priorität eine Darstellung der Ekamangane aus anderen Mineralien versucht worden (Loring und Druce), andererseits wurde unter Negierung unserer Befunde die Entdeckung der Ekamangane aus anderen Materialien bekanntgegeben (Heyrowsky und Dolejšek), und schließlich haben einige Forscher versucht, unsere Resultate mit denselben Ausgangsmaterialien zu reproduzieren (Prandtl mit Erdenmineralien, Swjaginzew mit Platinerz).

Wir hatten unsere ersten Untersuchungen mit Platinerz ausgeführt, da wir das Zusammenvorkommen der Ekamangane mit dem Platin für wahrscheinlich hielten. Wir erhielten tatsächlich bei der Aufarbeitung von 80 g uralischen Platinerzes eine geringe Menge einer Substanz, die wir wegen ihrer chemischen Eigenschaften als ein Oxyd des Elements 75 ansprachen. Weitere Analysen, die allerdings nur mit sehr kleinen Proben von Platinerz (1–10 g) unternommen wurden, gaben negative Resultate, bis wir später in dem Platinarsenid Sperryolith das Element 43 nachweisen konnten. Eine Gewinnung der Ekamangane aus Platinerz konnten wir bisher nicht durchführen, da wir trotz zahlreicher Versprechen keinerlei Platinerze aus Rußland erhielten.

Neuerdings haben Swjaginzew, Korsunski und Seljakow³⁾ eine kurze Notiz gebracht, in der sie angeben, daß sie bei der Untersuchung von russischem Platinerz keine Spur des Elements 75 gefunden hätten, obwohl ihre Röntgenspektrogramme ihnen noch 0,0003% dieses Elementes mit Sicherheit gezeigt hätten.

Wir möchten zu dem Befunde der russischen Forscher folgendes bemerken: Über ihre chemische Analyse machen sie keinerlei Angaben. Wir kennen jetzt die Methoden zur Abscheidung des Rheniums aus den Mineralien genau und wissen, daß sie besonders bei Gegenwart großer Mengen von Platinmetallen mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Wir möchten mangels näherer Angaben bezweifeln, daß die russischen Autoren einen rationalen Weg zur Anreicherung des Rheniums gewählt haben, zumal sie diesem Element, ähnlich wie Druce und Loring, Heyrowsky und Dolejšek, Eigenschaften zuschreiben scheinen, die denen des Mangans allzusehr gleichen und sich mit der Stellung des Elements 75 im periodischen System zwischen Wolfram und Osmium nicht vereinbaren lassen. Die Angaben der Russen in bezug auf ihr Röntgenspektrum, daß die Kupferlinien $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ 0,06 nm voneinander entfernt seien, spricht für eine recht geringe Dispersion ihres Spektrographen, so daß wir nicht einsehen, wie sie die K-Serie des Elements 75 von den eng benachbarten Linien des W und Os unterscheiden wollen. Sollten die Autoren aber im Gebiet der

*) Bemerkung der Schriftleitung: Prof. Dr. Prandtl, dem wir obenstehenden Aufsatz in der Fähe zugehen ließen, hat in seiner längeren Erwiderung zu den Ausführungen W. und I. Noddack Stellung genommen. Diese Entgegnung kam jedoch ihres Umfanges wegen erst in einem der nächsten Hefte zum Abdruck gelangen.

1) Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1925, 19, 400 und Naturwiss. 13, 567 [1925].

2) Inzwischen ist es uns gelungen, das Rhenium rein darzustellen. Vgl. Ztschr. physik. Chem.: Februar 1927.

3) Nature 118, 263 [1926]; siehe auch dieses Heft Seite 256.

L-Serie von 75 aufgenommen haben (und ihre Angabe über die K-Serie in der Nature ein Druckfehler sein), so sind sie bei der geringen Dispersion kaum in der Lage, 75 La_1 von $ZnK\alpha_1$ zu trennen⁴⁾. — Es gibt im übrigen eine große Anzahl von Platinerzen, so daß es noch eingehender Untersuchungen bedarf, um festzustellen, in welchen Typen die Ekamangane zu finden sind. Das Verfahren von Swjaginzew, zur Aufarbeitung gemischtes Erz zu verwenden, ist wenig geeignet, das Nichtvorhandensein eines so seltenen Elementes wie 75 zu beweisen. Die weitere Aussage von Swjaginzew, daß das Vorkommen des Elements 43 im Platinerz „äußerst unwahrscheinlich“ sei, erscheint uns belanglos, zumal er darüber keinerlei Untersuchung angestellt hat.

Zur Nachprüfung der Versuche von Druce und Loring hielten wir uns genau an ihre Vorschrift⁵⁾. Wir benutzten folgende Ausgangsmaterialien: Manganmetall, Manganchlorid „zur Analyse“ und Mangansulfat techn. von Kahlbäum, Mangannitrat rein von Merck, Pyrolusit und Manganblende. Von jedem Material wurde zu jedem Versuch 1 kg in Arbeit genommen. Das Metall und die beiden Mineralien wurden zunächst durch Behandeln mit Salzsäure gelöst, vom Ungelösten abfiltriert und die Lösungen mit Ammoniak neutralisiert. — In die neutrale Mangansalzlösung wurde Schwefelwasserstoff geleitet und von Zeit zu Zeit eine kleine Menge Ammoniak zugefügt. Das ausgeschiedene Mangansulfid ließen wir absetzen und filtrierten dann von der überstehenden klaren Lösung ab. Die Lösung wurde unter Zusatz von Salzsäure eingedampft und bis zur Entfernung aller Ammoniumsalze schwach gegläht. Der Rückstand wurde mit Essigsäure gelöst, mit Ammoniumoxalat versetzt, die Lösung abfiltriert, zur Trockne eingedampft und der Rückstand gegläht. Der hierbei verbleibende Rest wurde in Salpetersäure aufgenommen und mit Ammoniak versetzt. Druce gewann so einen Niederschlag, der das Element 75 in Form seines Hydroxyds darstellen sollte. Wir erhielten nur sehr geringe Endprodukte (von 1 kg Ausgangssubstanz etwa 1–5 mg), die Beryllium, Aluminium, Nickel, Niob, Tantal, Titan, Zirkon, Hafnium enthielten. In keinem Falle ließ sich die Gegenwart des Elementes 75 nachweisen.

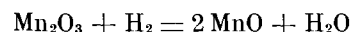
Betrachtet man die chemische Natur des Elementes 75, wie wir sie in unsern ersten Veröffentlichungen in Form einer Prognose zu schildern versuchten, so kommt man zu dem Schluß, daß die Methode von Druce keineswegs geeignet ist, 75 in der Restsubstanz anzureichern. Man kann fast sagen, daß seine Methode einen sicheren Weg darstellt, etwaige Spuren dieses Elementes zu entfernen. Bei der ersten Operation, der Fällung des Mangansulfides in schwach ammoniakalischer Lösung, würde der größte Teil von 75 mitgerissen werden. Der noch etwa in Lösung verbleibende Rest würde bei dem Glühen mit den Ammoniumsalzen flüchtig gehen. Bei der Endoperation, dem Versetzen der salpetersauren Lösung mit Ammoniak, würde 75 quantitativ in Lösung bleiben. — Die chemischen Eigenschaften seines Endproduktes, die Druce dem Element 75 zuschreibt, passen viel besser auf ein mit Eisen stark verunreinigtes Mangan, z. B. die Löslichkeit des Oxyds in Säuren, das allmähliche Dunklerwerden des Hydroxyds, die leicht zersetzliche grüne Lösung des Alkalisalzes.

Druce gewann aus 400 g Mangansalz etwa 1 g seines Oxyds. Wir erhielten eine derartig große Menge Endprodukt nur bei unvollständiger Fällung mit Schwefel-

wasserstoff; es war dann Manganhydroxyd mit etwa 2% Eisenhydroxyd. In dem Glauben, hier das reine Oxyd des Elementes 75 zu haben, nahm Druce eine Atomgewichtsbestimmung vor. Er erhitzte das trockene Oxyd im Wasserstoffstrom und gab der dabei eintretenden Reduktion die Formel:



Diese Formel liefert für D ein Atomgewicht von etwa 188. Faßt man die Umsetzung aber, wie es uns richtig erscheint, als



auf, so erhält man für Mn etwa 58, also einen Wert, der in der Nähe des Atomgewichts von Mangan (55) liegt. Die Abweichung erklärt sich durch den Eisengehalt des Präparates, der auch deutlich in der Zeichnung des Röntgenspektrogramms hervortritt, die Druce gibt. Da sich die angeblichen 75 La_1 - und 75 $L\beta_1$ -Linien als $ZnK\alpha_1$ und $HgLa_1$ deuten lassen⁶⁾, bleiben Druce und Loring bisher jeden chemischen oder physikalischen Beweis der Anwesenheit des Elementes 75 in ihren Präparaten schuldig.

Wir haben die oben angegebenen Manganmineralien und -salze auch nach unseren Methoden aufgearbeitet und ebenso wenig wie früher die Anwesenheit von 75 hierin feststellen können. Dagegen ließ sich eine Reihe anderer Elemente nachweisen, besonders im Pyrolusit und in der Manganblende, z. B. in reichlicher Menge Be, Al, Zn, Ca, Sr, Ba, Fe, Ni, Co, in kleinerer Menge Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Cu, Ag, Au, Tl, Pb (Tl besonders in der Manganblende).

Heyrowsky und Dolejšek⁷⁾ geben an, daß sie bei der Elektrolyse von Mangansalzlösungen in der Kurve der Zersetzungsspannung zwei Knicke finden, die sie den Ekamanganen zuschreiben. Sie geben weiter eine ganze Reihe höchst einfacher Verfahren zur Abscheidung des Elementes 75 aus Mangansalzen an, in denen es in einer Konzentration von 10^{-4} bis 10^{-5} vorkomme. Merkwürdigerweise besitzen sie, obwohl sie von einem so billigen Material ausgehen, wie es die Mangansalze sind, am Schluß ihrer Arbeit nur ein Präparat von 6 mg, das einen Gehalt von 1,5% 75 haben soll. Von ihren Darstellungsmethoden seien nur zwei ausführlich beschrieben, die sich besonders einfach nachmachen lassen.

1. Heyrowsky und Dolejšek setzten in eine konzentrierte Mangansalzlösung ein kleines elektrisches Element, dessen negativer Pol ein Platinblech ist, das metallisch leitend mit einer kleinen Menge Manganamalgam in Verbindung steht. Als Elektrolyt dient die Mangansalzlösung. In einigen Tagen bildet sich auf dem Platinblech ein geringer brauner Niederschlag, der sich nach Heyrowsky und Dolejšek durch einen merklichen Gehalt an 75 auszeichnen soll. Dieser Niederschlag löst sich in Salzsäure mit grüner Farbe; die Lösung gibt auf Zusatz von Ammoniak eine helle Fällung, die rasch braun wird. Diese Eigenschaften halten Heyrowsky und Dolejšek für neu und schreiben sie dem Element 75 zu.

2. Durch eine neutrale oder schwach ammoniakalische Mangansalzlösung wird ein Luftstrom geleitet. Hierbei bildet sich in der Lösung eine Trübung, die sich langsam als brauner Niederschlag absetzt. Dieser Niederschlag soll das Element 75 merklich angereichert enthalten.

Manganhydroxyd, das aus einer der nach 1. oder 2. vorbehandelten Lösungen gefällt wird, soll sich ganz

⁴⁾ Nach den Angaben der Autoren zeigten ihre Spektralaufnahmen die $ZnK\alpha_1$ -Linie.

⁵⁾ Chem. News 1925, 131, 273, 337.

⁶⁾ S. Berg, nachfolgende Arbeit; vgl. auch W. und I. Noddack, Metallbörse 1926, 16, S. 2129.

⁷⁾ Nature, 1925, 116, 782; Czeski Listi 1926.

anders verhalten als gewöhnliches Manganhydroxyd. Es soll sich viel langsamer an der Luft oxydieren, so daß das schnelle Braunwerden des letzteren auf eine durch das Element 75 katalysierte Oxydation zurückzuführen sei.

Einige weitere Methoden, die nach Heyrowsky und Dolejšek zur Anreicherung des Elementes 75 dienen sollen, sind folgende:

3. Kaliumpermanganatlösung wird unvollständig mit Oxalsäure oder Sulfit oder Wasserstoffsuperoxyd reduziert, wobei 75 in Lösung bleiben soll.

4. Bei der Herstellung von Chlor aus Braunstein und Salzsäure wird das entweichende Chlor in konzentrierte Natronlauge geleitet. Die hierbei entstehende Lösung zeigt nach dem Ansäuern die Knicke in der Kurve der Zersetzungsspannung, die Heyrowsky und Dolejšek den Ekamanganen zuschreiben.

5. Zu einer 3%igen Lösung von Kaliumpermanganat wird etwas Bariumchlorid gesetzt. Hierbei bildet sich ein Niederschlag von Bariumpermanganat, in dem 75 angereichert sein soll.

An die Herstellung des Elements 75 aus Manganmineralien haben sich Heyrowsky und Dolejšek noch nicht gewagt „wegen der schwierigen Befreiung von mehreren Elementen“ und „da der größere Teil der Elemente 43 und 75 in Verlust gerät“^{*)}.

Wir haben die von Heyrowsky und Dolejšek angegebenen Verfahren sämtlich nachgeprüft. In keinem Falle hat sich dabei eine Spur des Elements 75 gezeigt, obwohl wir dieselben Ausgangsmaterialien wie Heyrowsky und Dolejšek (vgl. oben) in Mengen von 1 kg und Kaliumpermanganat in Mengen von 10 kg benutzten. Nach Methode 1 erhielten wir auf dem Platinblech einen Niederschlag von etwa folgender Zusammensetzung (Mittel aus 8 verschiedenen Mangansalzlösungen): 80% Mn, 10% Co, 5% Fe, 3% Ni, 2% Zn, keine Spur von 43 und 75.

Nach Methode 2 ergab sich ein brauner Niederschlag, dessen Zusammensetzung sehr von der Art des Ausgangsmaterials abhing, in dem aber stets der Hauptbestandteil (95–99%) Mangan war; der Rest war Cobalt, Wolfram, Zink und in einigen Fällen Thallium.

Methode 3 ergab als Hauptmenge ebenfalls Mangan (50–90%), daneben Chrom, Vanadium, Wolfram, Zink, Arsen, Blei, Zinn.

Methode 4 lieferte bei Verwendung reiner Natronlauge sehr wenig Arsen, Eisen, Mangan und Zink. Sowohl Arsen, Mangan wie Eisen gehen in Form von Chloriden mit dem Chlor über. Schaltet man zwischen Entwicklungsflasche und Absorptionsgefäß eine Kühlung ein und leitet das Chlor durch Quarzwolle, so ergibt die Analyse der Lauge nur Zink^{**)}, die des Kondensates in der Kühlschlange und in der Quarzwolle viel Arsen, wenig Mangan und Eisen.

Methode 5 gab einen Niederschlag von viel Bariumsulfat und weniger Bariummanganat, daneben einigen Prozenten von Zink, Arsen, Wolfram, Kupfer und Silber.

Nach keiner der 5 Methoden ließ sich eine Spur der Elemente 43 und 75 nachweisen, d. h. also aus dem Mangan anreichern. Die grüne Farbe der nach Methode 1 erhaltenen Lösung erklärt sich durch einen Gehalt an Cobalt und Nickel^{**)}. Der Niederschlag mit Ammoniak ist $Mn(OH)_2$, das sich in bekannter Weise an der Luft oxydiert. Die Geschwindigkeit dieser Oxydation hängt von der Oberfläche und dem Wassergehalt des Mangan-

hydroxyds ab und dürfte auch durch Verunreinigungen, wie sie ja bei den Versuchen von Heyrowsky und Dolejšek in reichlicher Menge vorhanden sind, katalytisch beeinflusst werden. Jedenfalls darf man aus diesen Beobachtungen nicht auf die Anwesenheit eines unbekannten Elementes schließen.

Den Anlaß zu den Versuchen von Heyrowsky und Dolejšek bildeten wohl die Knicke in der Kurve der Zersetzungsspannung der Mangansalzlösungen. Wir haben daher auch diese Kurven untersucht. Wir gewannen die Kurven teils in der bekannten Weise durch Messung von Stromstärke und Spannung unter Verwendung einer platinieren Platinkathode, teils nach den Angaben von Heyrowsky und Dolejšek unter Verwendung der Quecksilbertropfkathode. Diese Messungen nahmen wir an gereinigten Mangansalzlösungen und auch an solchen vor, die absichtlich mit verschiedenen anderen Metallsalzen versetzt waren. Es zeigte sich, daß man in der Tat in einigen Fällen noch Zusätze von 10^{-5} der Mangandmenge erkennen kann, doch muß man dann absolut sicher sein, daß das betreffende Metall in dem Mangansalz nicht schon von vornherein in ähnlicher Konzentration vorhanden ist.

Zur Herstellung möglichst reiner Manganlösungen verfahren wir folgendermaßen:

1 kg Manganchlorid (rein „zur Analyse“, von Kahlbaum oder Merck) wurde in 2 l Wasser gelöst, die Lösung neutralisiert und 100 ccm davon entnommen, diese mit Ammoniak versetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das ausgefällte MnS wurde abfiltriert, sorgfältig gewaschen und in die große Lösung zurückgebracht. Diese wurde wiederholt umgeschüttelt und unter Abschluß der Luft einige Wochen stehen gelassen. In dieser Zeit findet eine Umsetzung zwischen dem Mangansulfid und den Verunreinigungen des Manganchlorids dergestalt statt, daß sich die stabileren Sulfide der edleren Metalle bilden und Mangan in Lösung geht. Der anfangs hellrosa gefärbte Niederschlag wird grau und allmählich schwarz; er enthält dann neben Mangan hauptsächlich Cobalt, Nickel, Eisen, Zink, Cadmium, Quecksilber, Wismut, Kupfer, Blei, bei Verwendung großer Mengen Manganchlorid manchmal auch Platin, Silber, Uran und Thallium. Wiederholt man dieses Verfahren mehrere Male, so nimmt die Menge der niedergeschlagenen fremden Metalle erheblich ab, und zwar in einer für die einzelnen Elemente sehr verschiedenen Kurve, ohne daß sie bei 10 maliger Wiederholung den Wert Null erreicht. In Tabelle 1 sind einige dieser Werte angegeben. Die Ausgangssubstanz war „Manganchlorid Kahlbaum, zur Analyse“.

Tabelle 1.

	Prozentgehalt der Fremdmetalle in den einzelnen Fällungen									Gesamtmenge der gefällten Fremdmetalle bezogen auf die Mangandmenge 1
	Co	Fe	Ni	Cu	Pb	Zn	Cd	Hg	Bi	
1. Fällung	88,6	4,0	3,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,2	0,2	$10 \cdot 10^{-5}$
2. „	86,0	5,4	4,0	0,8	0,8	1,8	1,0	0,1	0,1	$5 \cdot 10^{-5}$
3. „	85,1	6,5	4,0	0,6	0,8	2,1	0,75	0,06	0,12	$2,3 \cdot 10^{-5}$
4. „	82,4	8,5	4,0	0,5	0,8	3,0	0,7	0,04	0,1	$1,5 \cdot 10^{-5}$
5. „	80,2	9,0	3,0	0,3	0,5	6,0	0,8	—	0,15	$0,8 \cdot 10^{-5}$

Man erkennt aus der letzten Spalte der Tabelle, daß der Gesamtgehalt der ausgeschiedenen fremden Metalle zurückgeht, daß die Menge jedes einzelnen ebenfalls abnimmt, daß aber die relative Konzentration der einzelnen Metalle im Niederschlag sich stark ändert. Queck-

*) Czeski Listi, loc. cit.

**) Das Zn stammt von den Gefäßwandungen.

**) Vgl. auch Prandtl, Ztschr. angew. Chem. 39, 1049 [1926].

silber, Kupfer, Blei, Wismut nehmen relativ schnell ab, während Zink, Eisen, Nickel und Cobalt nur langsam abnehmen. Von der absoluten Menge der bei jedem Prozeß ausgeschiedenen Elemente läßt sich rechnerisch ein Rückschluß auf ihre noch in der Lösung befindliche Mindestmenge machen. — Zur Befreiung von Beryllium, Aluminium und Chrom elektrolysierten wir die schwach saure Mangansulfatlösung mit einer Quecksilberkathode und einer Platinanode, bis etwa 20% des Mangans abgeschieden waren. Das erhaltene Manganamalgam wurde mit Eiswasser gewaschen und das Quecksilber im Vakuum abdestilliert. Der zurückbleibende Manganschwamm wurde mit reiner Salzsäure wieder in Manganchlorid übergeführt. Natürlich wurde diese Befreiung des Mangans von den Leichtmetallen vor der Abscheidung der Schwermetalle vorgenommen, weil beim Abdestillieren des Hg geringe Mengen davon im Mangan zurückbleiben. — Setzt man aus analytischen Gründen die Elektrolyse so lange fort, bis 99% des Mangans abgeschieden sind, so kann man in der Restlösung Aluminium und Chrom, seltener Beryllium nachweisen; der Gehalt an Aluminium beträgt etwa $0,2\frac{0}{100}$ des Mangans, an Chrom $0,1\text{--}0,5\frac{0}{100}$. — Durch mehrfache Wiederholung der elektrolytischen Trennung mit dem zuerst ausgeschiedenen Mangananteil (den genannten 20%) ließ sich zeigen, daß man Aluminium und Chrom noch weit schlechter aus den Manganlösungen entfernen kann als die Schwermetalle, so daß die „reinen“ Mangansalzlösungen von Heyrowsky und Dolejšek neben den genannten Schwermetallen auch Chrom und Aluminium in merklicher Menge enthalten. Heyrowsky und Dolejšek machen überhaupt keine Angaben über eine Reinigung ihrer Mangansalze. Sie haben offenbar die käuflichen Salze direkt für ihre polarographischen Messungen benutzt. Wir halten daher ihre Schlüsse von der Größe der Knicke auf den absoluten Gehalt der Manganlösungen an den einzelnen bekannten Elementen für unzulässig.

Beachtet man weiter, daß die Lösungen vieler Elemente, die mehrere Wertigkeitsstufen bilden können, Knicke in ihrer Zersetzungsspannungskurve zeigen, die sich nicht durch die Gegenwart bekannter Elemente erklären lassen (wie z. B. beim Cr, bei dem diese Erscheinung beschrieben wurde¹⁾, ferner beim Titan, Vanadium, Molybdän, Osmium), so wird man zu dem Schluß geführt, daß diese Knicke durch teilweise Entladung mehrwertiger Ionen verursacht werden¹¹⁾. Keineswegs aber erscheint es zulässig, aus einem derartigen Knick, der sich anscheinend nicht unterbringen läßt, auf die Anwesenheit eines neuen Elementes zu schließen; man könnte sonst leicht bei der Elektrolyse der genannten polyvalenten Metalle deren 20 postulieren.

Auch wir haben bei der Elektrolyse der Mangansalzlösungen die Knicke bei $-0,57$ und $-1,0$ Volt gefunden und möchten sie als durch Cd und Zn verursacht ansehen. Wir fanden ferner einen Knick, den Heyrowsky und Dolejšek noch nicht beschrieben; wir möchten ihn aber nicht dem Manganhomologen der Ordnungszahl 93 zuschreiben!

Zusammenfassend kann man sagen, daß weder die polarographischen noch die chemischen Befunde von Heyrowsky und Dolejšek die Anwesenheit der Elemente 43 und 75 in ihren Präparaten erkennen lassen. Ihre fünf chemischen Anreicherungsverfahren stellen kein rationelles Verfahren zur Anreicherung der Ekamangane dar. Wegen der röntgenspektrographischen Angaben verweisen wir auf unsere Publikation in der

Metallbörse, Jahrgang 16, S. 2129 [1926] und auf die nachfolgende Arbeit von O. Berg¹²⁾.

Wir hatten unsere Untersuchungen über die Befunde von Loring und Druce einerseits, Heyrowsky und Dolejšek andererseits schon längere Zeit abgeschlossen, warteten aber mit ihrer Veröffentlichung, da uns die Zeit der beste Richter zu sein schien. Hatten die genannten Forscher wirklich das Element 75, und ließ es sich nach ihren Methoden abscheiden, so mußten sie bei den billigen und leicht zu beschaffenden Ausgangsmaterialien in kurzer Zeit beträchtliche Mengen des reinen Elementes gewinnen können. (Seit ihren Veröffentlichungen sind 14 Monate verflossen.) Da Heyrowsky und Dolejšek aber heute noch auf dem Standpunkt vom Oktober 1925 stehen und Druce in seiner letzten Publikation¹³⁾ angibt, sein früher als 100%ig angesehenes Oxyd des Elements 75 enthalte (nach Messungen von Heyrowsky und Dolejšek) 1% davon, so können wir die Ansprüche dieser vier Forscher nach allem vorstehend Gesagten nicht anerkennen. Ihre Ausgangsmaterialien scheinen uns zudem die am wenigsten geeigneten zur Darstellung der Ekamangane.

W. Prandtl¹⁴⁾ hat sich mit der Nachprüfung unserer Ergebnisse beschäftigt. Er geht von denselben Mineralien aus wie wir, findet aber bei scheinbar gleicher Arbeitsweise keine Spur von 43 und 75 und bezweifelt daher, daß die Ekamangane als entdeckt gelten können. Wir wollen im folgenden versuchen, die Ursachen klarzulegen, aus denen Prandtl nicht zu den gleichen Resultaten gelangt wie wir.

Zunächst gibt Prandtl an, daß sein Mitarbeiter A. Grimm vor unserer ersten Veröffentlichung die Mangan-Eisenpräparate, die Prandtl aus 50 kg norwegischen Columbites erhalten hatte, mittels fraktionierter Kristallisation auf die Ekamangane untersuchte und keine Andeutung von 43 und 75 fand. Wir möchten dazu bemerken: Prandtl hatte den Columbit mit Natriumbisulfat aufgeschlossen; dabei gingen die Ekamangane in die Sulfatlösung und wurden bei der Fällung von Eisen, Mangan und Uran nur zum geringen Teil mitgerissen; der gelöst gebliebene Hauptanteil dürfte verloren sein. Die von Grimm angewandte Fraktionierung ist zudem völlig ungeeignet zur Anreicherung von Stoffen, die wie die Ekamangane in einer Konzentration von 10^{-6} bis 10^{-7} in dem Mangan-Eisenpräparat vorhanden sein konnten. Sein negativer Befund erscheint uns daher verständlich.

Neuerdings hat W. Francke bei Prandtl 1 kg Columbit aus Südnorwegen, 900 g Mangantalit aus Südafrika (vom Steinkopf), 1200 g Tantalit von Kimoto in Finnland und 600 g Wolframit von Zinnwald nach unsern Veröffentlichungen untersucht. Was die Ausgangsmineralien betrifft, so wird der Columbit aus Südnorwegen nach unseren Erfahrungen sicher Rhenium in einer Konzentration von 10^{-7} bis 10^{-6} enthalten; den gleichen Tantalit aus Südafrika haben wir kürzlich untersucht und ihn als ekamanganhaltig nachgewiesen; über den finnischen Tantalit können wir nichts aussagen; für den Wolframit ist die von Francke angewandte Arbeitsweise höchst ungeeignet; der Gadolinit aus Südnorwegen wird etwa 10^{-7} Rhenium enthalten.

Was die chemische Aufarbeitung der Mineralien betrifft, so sind Prandtl einige Irrtümer unterlaufen, die wir hier richtigstellen möchten. — Wir haben

¹²⁾ E. Liebreich, Ztschr. Elektrochemie 29, 208 [1923].

¹³⁾ Continental Metallurgical and Chemical Engineering Nr. 4 (Nov. 1926), S. 112.

¹⁴⁾ Ztschr. angew. Chem., loc. cit.

¹¹⁾ Vgl. auch Campbell, Nature 116, 866 [1925].

die erkaltete Schmelze nicht, wie er „nach privater Mitteilung“ angibt, mit 5%iger Ammoniumchloridlösung ausgezogen, sondern mit Wasser. Ein Auszug mit Salmiaklösung würde in der Tat fast alles Niob, Tantal, Zinn, Blei, aber auch die Ekamangane im unlöslichen Rückstand halten. Wir haben später, als wir auf die Trennung der beiden Ekamangane voneinander ausgingen, die alkalische, vom Rückstand abgetrennte Lösung mit Salmiak versetzt, um das Element 43 zu fällen. Es liegt hier offenbar ein Mißverständnis von Grimm vor, der uns besuchte, um unsere Arbeitsmethoden kennenzulernen. Wir nehmen an, daß diese Art des Auflöserns der Schmelze mit Salmiaklösung ein Grund für die Mißerfolge von Prandtl und Francke war. — Das von uns auf seinen Wunsch an Prandtl gesandte Präparat¹⁵⁾ enthielt 0,8–1% Rhenium. Grimm fand in seinem Röntgenspektrogramm keine Andeutung davon, er fand aber auch kein Niob und Uran, obwohl diese zu 5–8% in dem Präparat enthalten waren. Auf die röntgenspektroskopischen Betrachtungen Prandtls wird in der nachstehenden Arbeit eingegangen werden.

Wir möchten noch auf einige weitere Irrtümer hinweisen. Prandtl schreibt, wir hätten „nach privater Mitteilung“ unsere Mineralien fast stets gepulvert im Handel bezogen, daher könne ihnen ein unbekanntes ekamanganhaltiges Mineral beigelegt sein, während sein Columbit davon frei war. Woher er diese Angabe hat, wissen wir nicht. Wir haben unsere Mineralien fast stets in Stücken gekauft, wir sind ja auch nicht ganz zufällig auf die Erdenmineralien verfallen. — Ebenso irrig ist Prandtls Annahme, daß wir nur ein Präparat mit einem deutlichen Gehalt an Rhenium besessen hätten¹⁶⁾. Aber selbst wenn das der Fall gewesen wäre, lag noch kein Grund vor, an unserm Existenzbeweis für die Ekamangane zu zweifeln. Prandtl selbst gibt doch an, daß V. M. Goldschmidt (Oslo) und auch Grimm überzeugt waren.

Da wir jetzt durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft größere Mittel zur Verfügung erhalten haben, waren wir in der Lage, in Norwegen die geeigneten Mineralien selbst zu suchen. Wir besitzen jetzt eine Reihe von Präparaten mit 1–10% Rhenium. Wir sind gern bereit, Prandtl ein solches Präparat zu schicken, sobald er den Nachweis geliefert hat, daß sein Spektrograph einen Gehalt von einigen Prozenten eines Schwermetalls noch deutlich erkennen läßt. [A. 373.]

Über den röntgenspektroskopischen Nachweis der Ekamangane

von O. BERG, Berlin-Siemensstadt.

(Eingeg. 31. Dez. 1926.)

Im Juni 1925 habe ich gemeinsam mit W. Noddack und J. Tacke Mitteilungen¹⁾ über den Nachweis der

Ekamangane mit den Atomnummern 43 und 75 veröffentlicht, für die wir die Namen Masurium (Ma) und Rhenium (Re) vorschlugen. Gegen unseren röntgenspektroskopischen Beweis für die Anwesenheit der Elemente sind in letzter Zeit verschiedene Angriffe gerichtet worden. Als Entgegnung möchte ich in erster Linie auf den röntgenspektroskopischen Teil unserer angeführten Mitteilungen verweisen und auf den Bericht über einen Vortrag auf dem Danziger Physikertag²⁾, in dem ich die röntgenspektrographische Methodik mit ihren Fehlerquellen näher behandelt und besonders auch die Möglichkeit von Irrtümern in der Deutung der entscheidenden Spektrallinien erörtert habe.

Gegenüber den namentlich von Dolejšek und Heyrowsky³⁾ sowie von W. Prandtl⁴⁾ vorgebrachten Einwendungen, die für uns keinen neuen Gesichtspunkt bringen, sei noch einmal an die Eigentümlichkeit der Verwendung der Röntgenspektroskopie bei unseren Arbeiten erinnert. Die zur Anreicherung der Ekamangane vorgenommenen chemischen Operationen ergaben bei jeder Aufarbeitung bald sehr kleine Substanzmengen, zu deren Analyse praktisch nur das Röntgenspektrum in Betracht kam. Besonders war für die Verfolgung der Anreicherung an Ekamanganen das Röntgenspektrum das einzige Kennzeichen. Bei der Seltenheit der Ekamangane konnten die ersten auftretenden Ekamanganlinien naturgemäß nur sehr schwach sein. Vorbedingung für erfolgreiches Arbeiten war es darum, diese äußerst schwachen Linien mit möglichst großer Sicherheit zu erkennen, da jeder Irrtum die chemische Arbeit in eine falsche Richtung lenken konnte. Es galt die richtige Mitte zu halten zwischen der Gefahr der Suggestion nicht vorhandener Linien und überscharfer Kritik, die zu vollkommener Unfruchtbarkeit geführt hätte. Der Erfolg unserer Arbeit zeigt, daß wir den richtigen Mittelweg ungefähr getroffen haben.

Die schwachen Spektrallinien, die als Wegweiser bei der chemischen Aufarbeitung dienen mußten, haben wir jedoch als Beweis für die Anwesenheit der Ekamangane nicht angesehen. Vielmehr haben wir uns zur Veröffentlichung unserer Ergebnisse erst entschlossen, als wir deutliche Spektrogramme der Ekamangane aufgenommen hatten, deren Linien auch für den Unbedeutenden leicht erkennbar waren. Die vergrößerte Wiedergabe eines dieser entscheidenden Spektrogramme ist in mehreren unserer Mitteilungen⁵⁾ zu finden. Obwohl in Reproduktionen die Feinheiten der Originalplatten bekanntlich zum Teil verschwinden, ist hier die stärkste Linie aus der L-Serie des Elementes 75, die Linie 75 L_{α_1} neben der benachbarten Zinklinie $Zn K_{\alpha_1}$ in voller Deutlichkeit getrennt zu erkennen⁶⁾. Die Linie 75 L_{α_1} erscheint etwa ebenso stark wie die Nachbarlinie $Zn K_{\alpha_1}$; in zwei vorhergehenden Spektralaufnahmen desselben Präparates war sie nicht unbedeutend stärker als diese.

Damit ist die Möglichkeit, die Hauptlinie 75 L_{α_1}

Naturwissenschaften 13, 567 [1925]; Zwei neue Elemente der Mangangruppe; Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. 19, 400 [1925].

²⁾ O. Berg, Röntgenspektroskopie und Nachweis der Ekamangane, Ztschr. techn. Physik 6, 599 [1925].

³⁾ Dolejšek und Heyrowsky, Nature 116, 784 [1925]; W. Prandtl, Auf der Suche nach den Manganhomologen Nr. 43 und 75. Ztschr. angew. Chem. 39, 1049 [1926].

⁴⁾ Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. 19, 407, Tafel II (1925); Ztschr. techn. Physik 6, 602 [1925]; Siemens-Ztschr. 6, 191 [1926]; (Berg, Röntgenspektroskopie und Nachweis neuer Elemente).

⁵⁾ Der Abstand der Linien auf der Originalplatte ist etwa 0,08 mm.

¹⁵⁾ Wir machten Prandtl bei Übersendung des Präparates darauf aufmerksam, daß wir eben im Begriffe waren, das Rhenium anzureichern und zur Zeit kein besseres Präparat hätten. Leider hat Prandtl nach der Rückkehr Grimms aus Berlin am 15. Juni in München über seine negativen Befunde vorgetragen, ohne uns bis zum September davon Kenntnis zu geben, und ohne daß wir ihn zu den „privaten Mitteilungen“ autorisiert hätten, die ja denn auch zum großen Teil irrtümlich sind. Wir glauben, daß die außerordentlich große Verbreitung, die Prandtls Vortrag in der Tagespresse auch im Auslande fand, der Sache nicht dienlich war.

¹⁶⁾ Vgl. die Zahlenangaben in der nachstehenden Arbeit von O. Berg.

¹⁾ W. Noddack, J. Tacke, O. Berg, Die Ekamangane,