

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 Auflösens der Schmelze mit Salmiaklösung ein Grund für die Mißerfolge von Prandtl und Francke war. — Das von uns auf seinen Wunsch an Prandtl gesandte Präparat<sup>15)</sup> 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 Prandtels 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 beigemengt 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 Prandtels Annahme, daß wir nur ein Präparat mit einem deutlichen Gehalt an Rhenium besessen hätten<sup>16)</sup>. 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 Mitteilungen<sup>1)</sup> über den Nachweis der

<sup>15)</sup> 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 Prandtels Vortrag in der Tagespresse auch im Auslande fand, der Sache nicht dienlich war.

<sup>16)</sup> Vgl. die Zahlenangaben in der nachstehenden Arbeit von O. Berg.

<sup>1)</sup> W. Noddack, J. Tacke, O. Berg, Die Ekamangane,

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 Physikertag<sup>2)</sup>, 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 Dolešek und Heyrowsky<sup>3)</sup> sowie von W. Prandtl<sup>4)</sup> 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. Voraussetzung 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 Unbeteiligten leicht erkennbar waren. Die vergrößerte Wiedergabe eines dieser entscheidenden Spektrogramme ist in mehreren unserer Mitteilungen<sup>4)</sup> 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  $La_1$  neben der benachbarten Zinklinie  $Zn K\alpha$ , in voller Deutlichkeit getrennt zu erkennen<sup>5)</sup>. Die Linie 75  $La_1$  erscheint etwa ebenso stark wie die Nachbarlinie  $Zn K\alpha_1$ ; in zwei vorhergehenden Spektralaufnahmen desselben Präparates war sie nicht unbedeutlich stärker als diese.

Damit ist die Möglichkeit, die Hauptlinie 75  $La_1$ , — — —

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

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

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

<sup>4)</sup> Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. 19, 407, Tafel 11 (1925); Ztschr. techn. Physik 6, 602 [1925]; Siemens-Ztschr. 6, 191 [1926]; (Berg, Röntgenspektroskopie und Nachweis neuer Elemente).

<sup>5)</sup> Der Abstand der Linien auf der Originalplatte ist etwa 0,08 mm.

von den Zinklinien zu trennen, einwandfrei demonstriert. Es ist also eine unbegründete Forderung, wenn W. Prandtl<sup>6)</sup> verlangt, man müsse erst ein zinkfreies Präparat herstellen, ehe man die Anwesenheit des Elementes 75 als bewiesen bezeichnen könne. W. und I. Noddack sind sich allerdings der Aufgabe bewußt, ein von allen Elementen, also auch von Zink freies Rhenium herzustellen; für den röntgenspektroskopischen Nachweis eines kleinen Rheniumgehalts der Präparate muß jedoch die Anwesenheit einer geringen Menge Zink als äußerst erwünscht bezeichnet werden. Die nahe Zinklinie  $Zn K\alpha_1$  ist als Bezugslinie ein außerordentlich sicheres und bequemes Hilfsmittel zur Erkennung von 75  $La_1$  selbst für den ungeübten Beobachter.

Freilich ist dabei die Anwendung einer genügend leistungsfähigen Apparatur und Methodik Voraussetzung. Einer solchen scheinen sich Dolejšek und Heyrowsky<sup>7)</sup> nicht bedient zu haben, die angeben, daß ihnen die Trennung der Linie 75  $La_1$  von  $Zn K\alpha_1$  nicht gelungen sei. Die von uns beobachtete als 75  $La_1$  gedeutete Linie möchten sie als eine bisher unbeobachtete vom Zinkdublett abgespaltene Linie erklären. Ein derartiger Einwand läßt sich freilich leicht gegen jede Linie machen, die da liegt, wo man sie nicht gerne haben möchte. Sachlich kann er nicht ernst genommen werden; es würde sich nach den oben über die Intensität der Linie 75  $La_1$  gemachten Angaben um Abspaltung einer Linie handeln, die stärker ist als die Zinklinie selber.

Dolejšek und Heyrowsky machen gegen unseren röntgenspektroskopischen Beweis noch einige andere Einwände geltend. Sie beruhen darauf, daß die schwächeren von uns angegebenen Rheniumlinien mit Linien anderer Elemente zusammenfallen und darum anders gedeutet werden könnten. Da ich die möglichen Coinzidenzen in einer oben erwähnten Mitteilung bereits besprochen und durch Tafeln anschaulich erläutert habe, möchte ich hier zu den Einzelheiten dieser Frage nur folgendes bemerken.

Dolejšek und Heyrowsky erwähnen nicht, daß die von uns ebenfalls beobachtete schwache Linie 75  $La_2$  vor der Gefahr einer Verwechslung sicher ist. Bei der Hauptlinie 75  $La_1$  betonen sie nur die Nähe der Zinklinie  $Zn K\alpha_1$ , nicht die der auf der anderen Seite benachbarten Linie  $Zn K\alpha_3$ , einer allerdings erst bei hohen Erregungsspannungen schwach erscheinenden „Funkenlinie“, deren Wellenlänge mit 1428,5 X-E angegeben wird<sup>8)</sup>. Nach dieser Angabe würde sie unserer Linie 75  $La_1$  (1430 X-E) noch näherstehen als  $Zn K\alpha_1$  (1432,1). Damit läge die Möglichkeit einer Verwechslung nahe. Da uns dies von anderer Seite entgegengehalten worden ist, möge darauf hingewiesen werden, daß der angeführte Wert<sup>9)</sup> der Wellenlänge von  $Zn K\alpha_3$  um 2 X-E zu hoch ist. Nach eigener Auswertung mehrerer Spektro-

<sup>6)</sup> W. Prandtl, I. c., s. insbesondere den Schlußsatz S. 1051.

<sup>7)</sup> S. deren Brief an die Nature 116, 782 [1925]; Dolejšek u. Heyrowsky geben an, daß der Abstand der zu trennenden Linien 1 X-E (0,001 Å) betrage; er beträgt aber nach ihren eigenen und unseren übereinstimmenden Zahlenangaben etwa 2 X-E. Siegbahn gibt an (Spektroskopie der Röntgenstrahlen, Berlin 1924, S. 68), daß er — wohl unter günstigsten Bedingungen — zwei Linien im Abstand von 0,4 X-E noch soeben trennen könne.

<sup>8)</sup> M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen (Berlin 1924), S. 102; s. auch „Spectroscopie of X-rays“ (Oxford 1925), S. 106.

<sup>9)</sup> Der Wert geht auf Messungen von Dolejšek selbst zurück; C. R. 174, 441 [1922].

gramme finden wir (in Übereinstimmung mit der Extrapolation aus den Nachbarelementen) den Wert 1426,5 X-E (statt 1428,5); damit (Abstand 3,5 X-E!) fällt die Gefahr einer Verwechslung fort.

Dolejšek und Heyrowsky erwähnen noch die Coinzidenz von 75  $L\beta_1$  mit Wolfram  $L\beta_8$ . Wir haben seiner Zeit nachgewiesen, daß auf unseren Spektrogrammen an dieser Stelle eine Linie erscheint, die bedeutend intensiver ist, als es das schwache  $WL\beta_8$  allein sein könnte. Dieser Überschuß an Intensität führt von der Linie 75  $L\beta_1$  her<sup>10)</sup>. Weiter weisen Dolejšek und Heyrowsky auf die Coinzidenz der Linie 75  $L\beta_2$  mit Thallium  $L\alpha_1$  hin. Wir stellen im Gegensatz zu Dolejšek und Heyrowsky fest, daß die Anwesenheit von Thallium in dem untersuchten Präparat aus chemischen Gründen durchaus unwahrscheinlich ist. In dem vorliegenden Stadium der Aufarbeitung haben wir es röntgenspektroskopisch nie angetroffen. Wir legen im übrigen Wert darauf, daß die von uns nachgewiesenen Linien des Elementes 75 die richtige den Linien der L-Serie zukommende Intensitätsabstufung zeigen. Die schwächeren Linien treten nur auf, wenn die Hauptlinie genügende Intensität hat und sind schon dadurch als zusammengehörig erkennbar. Wir halten aus dieser Gründen die Einwände von Heyrowsky und Dolejšek für unerheblich.

Dolejšek und Heyrowsky glauben, das Element 75 in Mangan und Mangansalzen nachweisen zu können. Röntgenspektroskopisch gründen sie diesen Nachweis auf die Beobachtung von 4 Linien, die als 75  $La_1$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  und  $\gamma_1$  gedeutet werden. Die Wellenlängen dieser Linien wurden durch Relativmessungen, bezogen auf die Linie  $K\beta_1$  des Kupfers, bestimmt. Die Resultate stehen mit unseren Messungen und Berechnungen nach den Moselyschen Kurven in guter Übereinstimmung. Wenn man jedoch die von Dolejšek und Heyrowsky angegebene Genauigkeitsgrenze ihrer Messungen in Betracht zieht, muß die Deutung der Linien als 75-L-Linien als recht zweifelhaft erscheinen. Da Dolejšek und Heyrowsky die Hauptlinie 75  $La_1$  von  $Zn K\alpha_1$  nicht trennen können, ist nicht sicherzustellen, ob die von ihnen als 75  $La_1$  angesprochene Linie nicht in Wirklichkeit  $Zn K\alpha_1$  ist. Da sie ihre Meßgenauigkeit nicht für ausreichend halten, um zwei Linien von der Wellenlängendifferenz  $Zn K\alpha_1 - 75 La_1$  (1432,1 — 1429,9 = 2,2 X-E), zu unterscheiden, wird man ferner bezweifeln dürfen, ob sie imstande sind, ihre Linie 75  $L\beta_1$  = 1235,5 vor Verwechslung mit der Hg-Linie  $L\alpha_1$  = 1238,5 sicherzustellen, die von ihrer Bezugslinie  $Cu K\beta_1$  (1389,3) etwa dreimal so weit entfernt liegen als 75  $La_1$ , also mit einem dreimal größeren Meßfehler behaftet sind. Nach unseren Beobachtungen finden sich die Zinklinien fast stets schwach im Spektrum. Die Quecksilberlinien, die wir durch Einschalten einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle zwischen Quecksilberpumpe und Röntgenrohr ganz vermeiden, werden bei Dolejšek und Heyrowsky aufgetreten sein, denn während wir ein Glühkathodenrohr benutzen, arbeiten Dolejšek und Heyrowsky mit einem Ionenrohr, das die Anwendung einer Kühlung mit flüssiger Luft an sich nicht erfordert. Die Linie 75  $L\beta_2$  ist durch Zusammenfallen mit  $Tl La_1$  unsicher. Damit ist dem Nachweis der drei stärksten Linien die Beweiskraft genommen; es bleibt nur die schon schwache Linie  $L\gamma_1$  übrig, die zudem schon einen so großen Abstand von der Bezugslinie  $Cu K\beta_1$  hat, daß die geringe Genauigkeit ihrer

<sup>10)</sup> O. Berg, Ztschr. techn. Physik 6, 603 [1925].

Auswertung auch gröbere Verwechslungen, z. B. mit  $Hg\ L\beta_1$ , nicht ausschließt.

Unabhängig von Dolejsk und Heyrowsky haben auch Druce und Loring<sup>11)</sup> sich bemüht, das Element 75 in Mangansalzen nachzuweisen. Solange aber, wie sie angeben, ihre röntgenspektroskopischen Aufnahmen eine sichere Entscheidung zwischen  $75\ La_1$  und  $Zn\ Ka_1$  nicht gestatten, kann auch bei ihnen der röntgenspektroskopische Nachweis nicht als genügend gesichert angesehen werden.

Die von W. Prandtl gegen unseren röntgenspektroskopischen Nachweis der Ekamanganlinien erhobenen Einwände gründen sich darauf, daß es seinem Mitarbeiter H. Grimm nicht gelungen ist, die Ekamanganlinien zu finden, zunächst an Präparaten, die von ihm nach dem von W. Noddack und J. Tacke angegebenen Verfahren hergestellt waren. W. und J. Noddack weisen in der vorhergehenden Mitteilung darauf hin, daß die Anreicherung in diesen Präparaten nicht ausreichend sein konnte, um die gesuchten Linien nachzuweisen. Grimm hat dann auch ein von Noddack hergestelltes Präparat untersucht, von dem wir die Linie  $75\ La_1$  erhalten hatten. Er konnte sie in seinem Spektrogramm nicht finden. Den Grund dafür anzugeben, wäre bei der Verschiedenheit der von Grimm und von uns benutzten Apparaturen gewagt. Jedoch rechtfertigt das Nichterscheinen einer Linie nicht in allen Fällen den Schluß auf die Abwesenheit der emittierenden Substanz. So z. B. haben wir in dem fraglichen Präparat auch etwa 8% Niob und einige Prozent Uran festgestellt, die beide Grimm ebenfalls nicht gefunden hat.

Es muß überhaupt davor gewarnt werden, aus einer einzelnen oder wenigen Spektralaufnahmen weitgehende Schlüsse zu ziehen. Das betont auch W. Prandtl, indem er uns vorwirft, daß wir die Ekamanganlinien zwar in einem Einzelfall nachgewiesen hätten, daß die Reproduktion uns jedoch nicht gelungen sei. Wir können dem gegenüber folgende bisher nicht veröffentlichte Zahlenangaben machen. Bis zur Abfassung unserer ersten Mitteilung haben wir für die vorliegenden Untersuchungen rund 450 Spektrogramme hergestellt. Auf diesen waren in 77 Fällen die Linien des Elementes 43 zu erkennen, davon in 10 Fällen die Linien  $Ka_1$  und  $Ka_2$  bzw. auch  $K\beta_1$ . In weiteren 46 vermuteten wir die Linie  $Ka_1$ , hielten sie aber nicht für ganz gesichert. Linien des Elementes 75 konnten wir in 10 Fällen mit Sicherheit, in 11 anderen mit einiger Wahrscheinlichkeit erkennen. Bei den folgenden spektroskopischen Untersuchungen, die ich gemeinsam mit K. Beuthé durchföhre (es handelt sich jetzt im ganzen um etwa 1000 Spektrogramme), konnten wir in 44 weiteren Fällen die Linien des Elementes 75 mit Sicherheit, in 89 mit einiger Wahrscheinlichkeit feststellen. Das Element 43 wurde in 28 der neueren Präparate mit Sicherheit, in 70 weiteren mit einiger Wahrscheinlichkeit festgestellt.

Zur Aufklärung der Widersprüche in unseren Ergebnissen hat Prof. Prandtl seinen Mitarbeiter Dr. Grimm zu uns nach Berlin geschickt, der unsere Apparate und Resultate genau studieren konnte. Wie Herr Prandtl<sup>12)</sup> mitteilt, hat das Spektrogramm, dessen

<sup>11)</sup> Druce u. Loring, Chem. News 131, 273 [1925]. Im übrigen habe ich keinen Anlaß zu einer Kritik an den röntgenspektroskopischen Resultaten dieser Arbeit; ebenso wenig an den negativen Resultaten von Swjaginzew Nature 118, 263 [1926], der in Präparaten aus Platinerzen die Ekamanganlinien nicht findet. Sicher gibt es Platinerze, und erst recht Präparate aus solchen ohne Ekamangangehalt.

<sup>12)</sup> Ztschr. angew. Chem. I. c., S. 1050.

Reproduktion ich anfangs erwähnte, auch im Original auf Herrn Grimm, ebenso wie auf V. M. Goldschmidt (Oslo) überzeugend gewirkt; wir können unsererseits hinzufügen: auch auf jeden, der es sonst gesehen hat. Die Anwesenheit des Elementes 75 in diesem Falle will also W. Prandtl nicht bestreiten; nur hält er ihn für einen Zufall, indem er sich das Misstrauen zu eigen macht, das Herr Grimm bei Betrachtung unserer schwächeren Spektrogramme für nötig gehalten hat. Den ist zu entgegnen, daß die weniger deutlichen Spektrogramme im Zusammenhang mit den deutlichsten gewertet werden müssen. Daß Kritik nötig, Überkritik schädlich ist, wurde oben betont. Über die Einzelheiten in der Öffentlichkeit zu streiten, dürfte aber um so weniger am Platze sein, als wir in der Lage sind, bald weiteres Material vorzulegen, das diesen Streit gegenstandslos macht. Die Spektrogramme gehaltreicherer Rheniumpräparate werden erkennen lassen, daß die Deutung unserer bisherigen Spektrogramme in allen Punkten richtig war.

[A. 374.]

## Dwimangan in Platinerzen

von O. SWJAGINZEW (chemischer Teil) und M. KORSUNSKI und N. SELJAKOW (röntgenographischer Teil).

(Eingeg. 11. Sept. 1926.)

### Chemischer Teil.

Daß in der Natur Mangananalogia existieren müssen, hat als erster D. Mendelejew<sup>1)</sup> (1869–1871) vorausgesagt, indem er in seinem periodischen System zwei Stellen unbesetzt gelassen hat mit dem Hinweis, daß daselbst die Elemente Eka- und Dwimangan mit den Atomgewichten 99 und 188 Platz finden müssen. Die Tatsache, daß Mangan und Eisen verwandte Eigenschaften besitzen und häufig in der Natur zusammen vorkommen, ließ vermuten, daß die unbekannten Elemente sich, vielleicht mit Ruthenium und Osmium zusammen, in den Körnchen von Rohplatin und Osmium-Iridium in den Erzgruben finden. Diese Meinung wurde durch einige bei der Untersuchung von Rohplatin beobachtete Erscheinungen bestätigt, wie z. B. Herstellung von Legierungen mit schwer verständlichen Eigenschaften, Resultate der chemischen Analysen, welche in der Summe keine 100% ergaben usw. Dies hatte eine Reihe von vermeintlichen Entdeckungen neuer Elemente im Rohplatin zur Folge. Kern<sup>2)</sup> behauptete im Jahre 1877, er hätte ein Element „Devium“ entdeckt, welches, wie nachher festgestellt wurde, ein Gemisch oder eine Verbindung von Iridium mit Rhodium war. A. Guyar<sup>3)</sup> hat im Jahre 1879 „Uralium“ entdeckt, Curty<sup>4)</sup> 1903 „Amarillium“, French<sup>5)</sup> 1911 „Cana-dium“. Auf Anzeichen der Existenz eines unbekannten Elements in Rohplatin und in Platinerzen haben auf Grund chemischer Analysen auch Patterson<sup>6)</sup>, Besadonna, Holtz u. a. hingewiesen. Keine der genannten vermeintlichen Entdeckungen und Meinungen hat sich aber bestätigt.

1925 ist eine Arbeit von Noddack, Tacke und Berg<sup>7)</sup> erschienen. Auf Grund geologischer, minera-

<sup>1)</sup> D. Mendelejew, Grundlage der Chemie.

<sup>2)</sup> Kern, Chem. News 36, 1877 u. 37, 1878.

<sup>3)</sup> A. Guyar, Chem. News 40, 59 [1879].

<sup>4)</sup> Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 33, 347 [1903].

<sup>5)</sup> A. French, Chem. News 104, 283 [1911].

<sup>6)</sup> Chem. News 105, 84 [1912].

<sup>7)</sup> W. Noddack, J. Tacke u. O. Berg, Naturwiss. Nr. 26, S. 167–174, 1925; J. Tacke, Ztschr. angew. Chem. 38, 1157 [1925] (51).