

**109. Wilhelm Prandtl: Zur Frage nach dem Vorkommen der Mangan-Homologen Nr. 43, 61 und 75.**

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 20. Januar 1927.)

In Nummer 36 der Zeitschrift für angewandte Chemie vom 9. September 1926 habe ich berichtet, daß wir, meine Mitarbeiter Albert Grimm und Wilhelm Franke sowie ich selbst, im Widerspruch zu den Angaben von Walter Noddack, Ida Tacke und Otto Berg<sup>1)</sup> im Niobit (Columbit) keine Spur von Mangan-Homologen entdecken konnten. Meine Ausführungen haben Walter und Ida Noddack bald darauf zu einer Gegenäußerung veranlaßt<sup>2)</sup>. Da diese in einer kommerziellen, wissenschaftlichen Kreisen nicht zugänglichen Zeitschrift erschien, die ich im Original nicht einsehen konnte, bin ich erst jetzt, nachdem ich in den Besitz einer Photokopie ihres Aufsatzes gelangte, instande, darauf zu antworten.

Der Aufsatz von W. und I. Noddack könnte den Anschein erwecken, als hätte überhaupt erst ihr Bericht über die Entdeckung der Eka-mangane im Columbit mich veranlaßt, in diesem Mineral nach Mangan-Homologen zu suchen. Ich habe auf der Suche nach unbekannten Elementen schon vor ungefähr 14 Jahren, also lange vor Noddack und Tacke und vor der Entwicklung der Röntgen-Spektroskopie, große Mengen von Columbit und Euxenit, allerdings nach einem anderen Verfahren als Noddack und Tacke, verarbeitet, ohne eine Andeutung für das Vorhandensein unbekannter Grundstoffe zu finden. Nach der Einführung der Röntgen-Spektroskopie habe ich die Suche gemeinsam mit Albert Grimm wieder aufgenommen, aber unsere Spektrogramme zeigten nie Linien unbekannter Stoffe (43, 61, 75). Als nun Noddack und Tacke berichteten, daß sie bei der Verarbeitung von Columbit nach einem anderen als dem von mir angewendeten Verfahren die Eka-mangane 43 und 75 aufgefunden hätten, sah ich mich natürlich veranlaßt, nachzuprüfen, ob mir tatsächlich die Eka-mangane bei meiner Arbeitsweise entgangen sind, und ob ich sie nach der von Noddack und Tacke auffinden würde. W. Franke hat dann unter meiner Leitung, wie berichtet, Columbite und Tantalite verschiedener Herkunft nach dem Verfahren von Noddack und Tacke verarbeitet. In den von ihm hergestellten Präparaten konnte A. Grimm röntgen-spektroskopisch keine Spur der Eka-mangane finden.

Walter und Ida Noddack meinen nun, es sei nicht erstaunlich, daß wir die Eka-mangane nicht gefunden, weil wir die Endprodukte nicht genügend an Eka-manganen angereichert hätten; wir hätten sie bei 1 kg Ausgangsmaterial in 1 g Substanz konzentriert, und in Endprodukten der Masse  $\frac{1}{1000}$  des Ausgangsmaterials gelinge der Nachweis der Eka-mangane nur unter günstigen Umständen. Diese Annahme von W. und I. Noddack ist nicht zutreffend; W. Franke hat, wie berichtet, genau nach den Angaben gearbeitet, welche Noddack und Tacke über ihre Arbeitsweise teils veröffentlicht, teils A. Grimm persönlich mitgeteilt haben. Er hat also aus 1 kg Mineral zunächst wohl ein „Konzentrat“ von der Größenordnung 1 g erhalten,

<sup>1)</sup> Naturwiss. 1925, 567; Sitzungsber. Preuß. Akad. Berlin 1925, 400.

<sup>2)</sup> Metallbörse 16, 2129 [1926].

dieses aber dann weiter „konzentriert“, d. h. einer neuen alkalischen Oxydations-Schmelze, der Behandlung mit Königswasser usw. unterworfen, wobei seine Masse auf wenige Milligramme zusammenschrumpfte. Alle nach der röntgen-spektroskopischen Prüfung noch übrig gebliebenen Produkte wurden vereint und neuerdings dem Noddack'schen Anreicherungsverfahren unterworfen, so daß schließlich aus etwa 7 kg Mineralien nur wenige Milligramme eines Sammel-Präparates zurückblieben. Auch dieses ließ bei der röntgen-spektroskopischen Prüfung keine Spur von Eka-mangan-Linien erkennen, obwohl es nach Noddack's Schätzung 0.2—1% von 43 und 1—5% von 75 hätte enthalten müssen. Einzelheiten können aus der Dissertation W. Frankes<sup>3)</sup> ersehen werden.

Zu unserer Angabe, daß wir in dem von Noddack und Tacke hergestellten und uns überlassenen Präparat, welches 0.8—1% 75 (Rhenium) enthalten sollte, dieses nicht finden konnten, bemerken W. und I. Noddack, daß wir darin auch die Elemente Uran und Niob, von denen sich 10-mal mehr darin befand, nicht nachweisen konnten. Hierauf ist zu erwidern, daß wir gar nicht die Möglichkeit hatten, auf alle in dem Präparat vorhandenen Elemente zu prüfen; denn dazu reichte die uns übersandte Probe nicht aus, zumal wir damals noch mit nur einem Drehkrystall arbeiteten (Calcit), also bei einer Aufnahme nur ein beschränktes Spektralgebiet erhielten. Natürlich interessierte uns hier vor allem die  $L\alpha_1$ -Linie von 75, der wir den größten Teil des Materials opferten. Übrigens zeigt auch das uns übersandte Spektrogramm, welches Berg von dem gleichen Präparat aufgenommen hatte, keine Uran-Linie und läßt, wie schon berichtet, auch die „Rhenium-Linien“ nicht erkennen. Es erübrigt sich also eine Diskussion über unsere Aufnahme.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen halte ich es für ein ziemlich aussichtsloses Unternehmen, aus Columbit die Eka-mangane isolieren zu wollen. Nach der gewiß optimistischen Schätzung von W. und I. Noddack sollte man aus 1000 kg Niobit etwa 0.02—0.04 g 43 und 0.1—0.2 g 75 erhalten. Wenn diese Schätzung zutreffend wäre, so müßte man zu einer Reindarstellung der beiden Elemente und zur Untersuchung ihrer Eigenschaften mindestens mehrere Tonnen des Minerals verarbeiten. Unter diesen Umständen dürfte es wohl zweckmäßig sein, wenn W. und I. Noddack, ehe sie eine so langwierige und kostspielige Arbeit beginnen, ihre besten bisherigen Präparate einer Autorität auf dem Gebiete der Röntgen-Spektroskopie, etwa Manne Siegbahn, zur Prüfung übergäben.

In die Literatur ist die Meinung übergegangen<sup>4)</sup>, daß Noddack und Tacke die Eka-mangane auch im Platinerz nachgewiesen hätten. Das ist nicht richtig. Sie haben lediglich beim Glühen von Platinmetallen im Sauerstoff-Strom ein kleines weißes Sublimat beobachtet, das sie nicht identifizieren konnten, und das dann wieder verloren ging. Derartige Spuren von undefinierbaren Produkten werden häufig bei allen möglichen chemischen Arbeiten beobachtet, sie werden aber gewöhnlich nicht als Verbindungen unbekannter Elemente, sondern weit weniger respektvoll betrachtet. Zwjaginstsew (a. a. O.) hat im Platinerz keine Spur der Eka-mangane gefunden.

<sup>3)</sup> Universität München, 1926.

<sup>4)</sup> s. z. B. V. M. Goldschmidt, Skrifter utgit av Det Norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-Natv. Kl. 1925, 58; O. Zwjaginstsew, Nature 118, 262; C. 1926, II 2547.

Zu den Eka-manganen rechne ich auch das Element Nr. 61<sup>5)</sup>; denn es hat von dem Element 43 den Abstand von 18 Stellen, also einer großen Periode. Ich habe bereits darauf hingewiesen, daß für die Entdeckung dieses Elements bisher noch kein einwandfreier Beweis erbracht worden ist<sup>6)</sup>. Inzwischen haben U. Dehlinger, R. Glockner und E. Kaupp<sup>7)</sup> berichtet, daß sie im K-Spektrum einer Erdfraktion, die R. J. Meyer und G. Schumacher<sup>8)</sup> schon vor längerer Zeit hergestellt haben, die Linien  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  und  $K\beta$  von 61 aufgefunden hätten. Wie schon R. J. Meyer hervorhebt, ist das untersuchte Präparat noch recht unrein; es enthält Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Gadolinium und Terbium, so daß auch in der noch wenig bekannten K-Serie der seltenen Erden noch mit verschiedenen Koinzidenzen gerechnet werden muß. Jedenfalls wäre es sehr merkwürdig, wenn ein ziemlich rohes Erdgemisch im K-Spektrum die Linien von 61 zeigte, während weitgehend gereinigte Präparate, welche ein Maximum von 61 enthalten müßten, wenn dieses ein zwischen Neodym und Samarium liegendes Erdelement ist, im L-Spektrum keine Spur davon erkennen lassen. Wir haben in letzter Zeit ein derartiges von C. Auer von Welsbach hergestelltes Präparat röntgen-spektroskopisch untersucht; ein nach 8-stdg. Belichtungszeit erhaltenes Spektrogramm zeigt zwischen den äußerst intensiven  $L\alpha$ -Linien von Neodym und Samarium keine Spur irgend einer Linie. 61 fehlt in dem Präparat völlig. Es bleibt also abzuwarten, ob sich die als K-Linien von 61 angesprochenen Linien noch finden werden, wenn R. J. Meyer sein Präparat weiter gereinigt hat.

Neuerdings haben auch L. Rolla und L. Fernandes<sup>9)</sup> gemeldet, daß sie das Element 61 unter den Ceriterden aufgefunden. Sie sind aber wohl, noch in Unkenntnis der Kritik, die ich an den Berichten von Harris, Yntema und Hopkins übte, der gleichen Täuschung wie diese Forscher unterlegen, daß sie nämlich die Veränderungen, welche das Absorptions-Spektrum des Neodyms in konzentrierten Samarium-Lösungen erleidet, dem Vorhandensein des Elementes 61 zuschrieben. Über ihren röntgen-spektroskopischen Befund liegen noch keine Angaben vor, die kritisch geprüft werden könnten. Nach den Erfahrungen, die einerseits Auer von Welsbach<sup>10)</sup>, andererseits ich selbst machte, erscheint es mir aber als ausgeschlossen, daß sie 61 unter den Ceriterden gefunden haben.

Das Fehlen des Elementes Nr. 61 in der Reihe der Metalle der seltenen Erden muß wohl in Beziehung mit dem Fehlen oder der außerordentlichen Seltenheit der Elemente 43, 75 und 93 stehen. Es scheint, als wenn sich der Schluß des periodischen Systems bei 93 schon in früheren Perioden, nämlich bei 43, bei  $43 + 18 = 61$  und bei  $43 + 32 = 75$ , durch instabile Atom-Konfigurationen ankündige, um dann bei  $43 + 18 + 32 = 93$  endgültig zu erfolgen. Von diesem Gesichtspunkte aus gibt das Fehlen von 61 auch einen Fingerzeig für die Einordnung der seltenen Erdmetalle in das periodische System.

<sup>5)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **136**, 283 [1924].

<sup>6)</sup> Ztschr. angew. Chem. **39**, 897 und 1333 [1926].

<sup>7)</sup> Naturwiss. **14**, 772 [1926].

<sup>8)</sup> Naturwiss. **14**, 771 [1926].

<sup>9)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **157**, 371 [1926].

<sup>10)</sup> Chem.-Ztg. **1926**, 990.