

## Auf der Suche nach dem Element Nr. 61.

Von WILHELM PRANDTL, München.

(Eingeg. 21. Mai 1926.)

Auf Seite 562 dieses Jahrgangs brachte die Zeitschrift für angewandte Chemie die Übersetzung eines Aufsatzes aus der „News Edition“, der „Industrial and Engineering Chemistry“ vom 20. März 1926, in dem über die Entdeckung des vielgesuchten Elementes Nr. 61 durch Prof. B. S. Hopkins, Dr. L. F. Yntema und J. A. Harris an der Universität von Illinois berichtet wird.

Da ich zu denen gehöre, welche nach dem Element Nr. 61 jahrelang vergeblich gesucht haben<sup>1)</sup>, bin ich in der Lage, jene Mitteilung kritisch würdigen zu können. Es sei mir deshalb gestattet, dazu Stellung zu nehmen.

Der Anspruch auf die Entdeckung des Elementes Nr. 61 stützt sich auf folgende Tatsachen:

1. Es wurden im Bogenspektrum von reinem Neodym- und Samariumoxyd etwa 130 Linien beobachtet, die keinem bekannten Element zugehören sollen.

2. Beim Fraktionieren von Neodym-Samarium-Bromat zeigte sich im Absorptionsspektrum der Zwischenfraktionen bei 5810 Å ein Band, wo „das Band für das Element Nr. 61 erscheinen sollte“.

3. Zwei röntgenspektrographische Aufnahmen von je zwei Fraktionen zeigen eine schwache, aber deutliche Linie, welche als  $La$ -Linie des Elementes 61 angesprochen wird. Ihre Wellenlänge weicht von dem nach Siegbahn für  $La$  61 berechneten Wert „um + 30 bis - 40 Zehntausendstel einer Angström-Einheit“, also um + 3 bis - 4 X-E. ab.

Hierzu ist folgendes zu bemerken:

Zu 1. Im Jahre 1922 hat C. C. Kieß<sup>2)</sup> mit Präparaten, die von B. S. Hopkins dargestellt waren, die außerordentlich linienreichen Bogenspektren von Neodym und Samarium neu aufgenommen. Er registriert für jedes der beiden Elemente etwa 1500 Linien und fand, daß beiden Spektren etwa 130 meist schwache Linien gemeinsam sind (nur zwei davon haben die Intensität 5, vierzehn die Intensität 3, alle übrigen sind noch schwächer). Er bemerkte dazu, daß es nicht feststehe, ob sie tatsächlich beiden Elementen gemeinsam sind oder ob sie einer in beiden Elementen vorhandenen Verunreinigung bzw. einem neuen Element (61) zuzuschreiben sind. Im Röntgenspektrum dieser Präparate fand L. F. Yntema<sup>3)</sup> damals keine Andeutung für das Vorhandensein von 61. Meines Erachtens sind diese schwachen Bogenlinien gar nicht beweiskräftig. Bei dem außerordentlichen Linienreichtum der Bogenspektren des Neodyms und des Samariums ist wohl von vornherein zu erwarten, daß in beiden Spektren Linien gleicher Wellenlänge vorkommen. Daß bogenspektroskopische Beobachtungen mit Vorsicht gewertet werden müssen, mögen einige Beispiele beweisen: F. Exner und E. Haschek<sup>4)</sup> haben aus dem Vergleich der Bogenspektren der Elemente Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Cassiopeium auf das Vorhandensein noch weiterer nicht isolierter Elemente geschlossen,

<sup>1)</sup> Siehe Z. anorg. und allg. Ch. 136, 283 [1924].

<sup>2)</sup> Scientific Papers of the Bureau of Standards 18, 201, 211, 219 [1922/23].

<sup>3)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 46, 37 [1924].

<sup>4)</sup> Sitzungsber. der Wiener Akad. math.-naturw. Kl. 119, II a, 771 [1910].

Angew. Chem. 1926. Nr. 30.

und zwar vermuteten sie mindestens fünf Zwischenglieder, die sie willkürlich mit E, A, D, a und X bezeichneten. Sie gaben auch die Linien an, die sie diesen „Elementen“ zuschrieben. J. M. Eder und Auer von Weisbach<sup>5)</sup> glaubten ebenfalls aus den Bogenspektren von Erbium-Thulium-Ytterbium-Fraktionen auf das Vorhandensein unbekannter Thulium-Komponenten schließen zu müssen, die sie als Denebium und Dubhium bezeichneten. Eder zählt 177 Linien auf, die er dem Denebium zuschreibt. Für alle diese neuen Elemente ist seit der Entdeckung der Röntgenspektroskopie kein Platz mehr vorhanden.

Die dem Element 61 zugeschriebenen Linien des Bogenspektrums können darnach keine Beweiskraft beanspruchen.

Zu 2. Während Hopkins und seine Mitarbeiter Neodym-Samarium-Bromat fraktionierten, habe ich die Magnesium-Doppelnitrate dieser Erdmetalle umkristallisiert. Das Absorptionsspektrum des Neodyms zeigt bekanntlich im Gelb (etwa zwischen 5700 und 5900 Å) ein intensives Absorptionsgebiet, das in konzentrierteren Lösungen als ein breiter schwarzer Streifen auftritt, der sich aber in verdünnteren Lösungen in mindestens vier schmale Streifen von verschiedener Breite und Intensität auflöst. Wie Hopkins und seine Mitarbeiter habe auch ich schon vor Jahren beobachtet, daß beim längeren Fraktionieren von Neodym-Samariumsalz-Gemischen die Lage und die Intensität dieser vier schmalen Streifen sich gegen das Absorptionsspektrum einer gleich stark absorbierenden reinen Neodymnitratlösung immer mehr verschiebt, je samariumreicher und neodymärmer die Fraktionen werden. Genaue Messungen dieser Verschiebungen habe ich nicht angestellt und brauchte ich nicht anzustellen, weil ich in meinem Zießschen Autokollimationsspektroskop von sehr starker Dispersion das reine Neodymspektrum gleichzeitig neben dem Absorptionsspektrum der Fraktionen beobachten und vergleichen konnte. Auch ich glaubte lange Zeit, daß diese Verschiebungen in der Lage und Intensität der Absorptionsstreifen auf die zunehmende Konzentration an dem Element 61 zurückzuführen seien. Da aber bekanntlich die Lage und Intensität der Absorptionsgebiete bei den Salzen seltener Erden von der Konzentration der Lösung auch an anderen, selbst nicht absorbierenden Salzen bis zu einem gewissen Grade abhängt, habe ich noch festgestellt, wie sich das Neodymabsorptionsspektrum in einer konzentrierten Samariumnitratlösung verändert. Ich setzte zu einer ziemlich konzentrierten Lösung von reinstem, ganz neodymfreiem Samariumnitrat tropfenweise eine Lösung reinsten Neodymnitrats und erhielt dabei zu meiner Enttäuschung Lösungen, welche genau dieselben Absorptionsspektren zeigten, wie meine Neodym-Samarium-Zwischenfraktionen.

Die von Hopkins und seinen Mitarbeitern beobachteten Veränderungen im Absorptionsspektrum der Neodym-Samariumfraktionen sind deshalb kein Beweis für das Vorhandensein von 61. Nebenbei bemerkt: es läßt sich über das Absorptionsspektrum von 61 nichts Zuverlässiges voraussagen.

Zu 3. Die Angaben über die schwache Röntgenlinie, welche als 61  $La$  angesprochen wird, sind nicht ganz klar.

<sup>5)</sup> Sitzungsber. der Wiener Akad. math.-naturw. Kl. 124, II a, 727 [1915].

Was bedeutet die Angabe, daß die Linie auf +3 bis -4 X-Einheiten mit der berechneten übereinstimmt? Wenn die Linie beweisend sein soll, dann müßte sie mindestens auf eine X-Einheit mit der berechneten übereinstimmen und durch die zugehörige  $\beta$ -Linie gestützt sein. Es müßte ferner angegeben sein, welche Koinzidenzen in Betracht kommen oder ausgeschlossen sind, d. h., welche Linien das Photogramm sonst noch zeigt. Ehe hierüber nicht genauere Angaben vorliegen, ist noch kein Beweis für die Entdeckung des Elementes Nr. 61 erbracht.

#### N a c h s c h r i f t .

Als die vorstehende Abhandlung schon im Druck war, erschien in Nr. 2953 der „Nature“ vom 5. Juni 1926 ein von J. A. Harris, L. F. Yntema und Prof. B. S. Hopkins selbst verfaßter Bericht über das Element Nr. 61. Inhaltlich deckt er sich zwar im wesentlichen mit der Abhandlung in der „News Edition“ der Industrial and Engineering Chemistry, er enthält aber doch einige neue Angaben über die Fraktionierung, über das Absorptionspektrum und den röntgenspektrographischen Befund, zu denen ich mich noch äußern möchte.

Zur Begründung dafür, daß die Fraktionierung der Bromate zur Abtrennung von 61 geeigneter sein soll als die Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate, wird behauptet, daß es leichter sei, einen kleinen Betrag eines Elementes von einer großen Menge eines zweiten abzutrennen, wenn ersteres sich in den schwerer löslichen Fraktionen befindet. Es ist nämlich zu erwarten, daß in der Reihe Neodym (60) — 61 — Samarium (62) mit steigender Ordnungszahl die Löslichkeit der Bromate sinkt, während die der Magnesiumdoppelnitrate steigt. Beim Fraktionieren der Bromate ist also 61 in den weniger löslichen Kopffaktionen, beim Fraktionieren der Magnesiumdoppelnitrate dagegen in den Endlaugen zu erwarten, in beiden Fällen neben Samarium. Meines Erachtens hat die Anreicherung in den schwerer löslichen Fraktionen vor der in den leichter löslichen prinzipiell keinen Vorteil. Ich habe das Element 61 weder in den Endlaugen der Magnesiumdoppelnitrate noch in den schwerer löslichen Anteilen der basischen Fraktionierung gefunden, die viel wirksamer ist als die fraktionierte Kristallisation. In der Reihe Neodym — 61 — Samarium sinkt nämlich mit steigender Ordnungszahl ebenso wie die Löslichkeit der Bromate auch die Basizität, so daß sich 61 mit Samarium in den ersten Fällungen, welche die schwächeren Basen enthalten, hätte anreichern müssen. Was mich von der Wahl der Bromate zur Fraktionierung von Cer erden abhielt, ist der Umstand, daß die Bromate der seltenen Erden zwischen Neodym und den Yttererden ein Minimum der Löslichkeit zeigen, das etwa bei Samarium oder Europium zu liegen scheint. Es ist deshalb zu erwarten, daß die Löslichkeit der in der Nähe des Minimums liegenden Bromate von 61, Samarium, Europium und Gadolinium, einander sehr ähnlich sein wird, und daß man in den schwerer löslichen Bromatfraktionen ein Gemenge der beiderseitigen Nachbarn des Samariums oder Europiums finden wird.

Auch in dem neuen Bericht vermisste ich eine Angabe darüber, was alles aus dem neodymreichen Material, das der Bromatfraktionierung unterworfen wurde, herauskristallisiert worden ist.

Über das Absorptionspektrum der Fraktionen, die 61 enthalten sollten, wird jetzt folgendes berichtet: „Two bands, one at 5816 Å. U. and another at 5123 Å. U., that had shown very faintly in supposedly pure neodymium, became stronger in some fractions as the other neodymium bands disappeared.“

Das neuerdings genannte Band 5123 gehört ebenso wie das bei 5816 einem sehr starken und breiten Absorptionsgebiet an — etwa zwischen 5350 und 5000 gelegen —, welches bei mittleren Konzentrationen als ein breiter schwarzer Streifen erscheint und sich erst bei starker Verdünnung in mehrere schmale Streifen auflöst. Die Lage und Intensität dieser Streifen wird natürlich ebenfalls durch steigende Mengen Samarium und anderer Erden in steigendem Maße verändert, was Harris, Yntema und Hopkins nicht berücksichtigt haben. Wir haben in Fraktionen, welche ein derartig verändertes Neodyspektrum zeigten (das sich auch synthetisch erhalten läßt), bei der röntgenspektroskopischen Prüfung nie eine Andeutung für das Vorhandensein von 61 gefunden. In letzter Zeit hat Dr. A. Grimm mit einem verbesserten Röntgenspektrographen unter Bedingungen, welche noch den Nachweis von 0,01 % einer Beimengung gestatteten, meine früher hergestellten Fraktionen, die 61 enthalten konnten, abermals geprüft, wieder mit völlig negativem Erfolg.

Über das Ergebnis ihrer Röntgenanalyse berichten Harris, Yntema und Hopkins jetzt folgendes: „A mean value of five determinations of 2. 2781 Å. U. was found for the  $L_{\alpha}$  line and one determination of 2. 0770 Å. U. for the  $L_{\beta_1}$  line. A faint indication of the  $L_{\beta_3}$  line was also noted.“

Ich vermisste hier eine Angabe darüber, welches Spektralgebiet aufgenommen wurde, wie groß die Dispersion war, welche Linien das Spektrogramm überhaupt zeigt und in welchem Intensitätsverhältnis. Am überzeugendsten wäre es gewesen, wenn das Spektrogramm reproduziert worden wäre. Aber vermutlich sind die dem Element 61 zugeschriebenen Linien so schwach, daß sie sich nicht reproduzieren lassen. Der Umstand, daß der für 61  $L_{\alpha}$ , berechnete Wert nur als Mittelwert von fünf Messungen erhalten werden konnte, spricht gleichfalls dafür, daß die beobachtete Linie so schwach war, daß ihre Lage nicht genau ermittelt werden konnte. Wenn aber dies der Fall ist, dann kann die zugehörige  $\beta$ -Linie, deren Lage sich durch eine einzige Messung ermitteln ließ, nicht mehr sichtbar sein.

Es behebt also auch die neue Veröffentlichung über die Entdeckung des Elementes 61 meine Zweifel an ihrer Wirklichkeit noch nicht, und es bleibt abzuwarten, ob die in Aussicht gestellten Versuche zur Anreicherung des Elementes Erfolg haben werden.

[A. 120.]

## Lignin- und Oxycellulosetheorie.

Von Professor Dr. J. MARCUSSON.

Staatliches Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 15. Mai 1926.)

Eine Hauptstütze der Fischer-Schrader'schen Lignintheorie bilden Untersuchungen von Rose und Lisse über den Holzzerfall. Die genannten Forscher haben festgestellt<sup>1)</sup>, daß beim Vermodern des Holzes der Cellulosegehalt mehr und mehr abnimmt, während Methoxylzahlen und Alkalilöslichkeit steigen. Die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit sind in nachfolgender Tab. 1 zusammengestellt. Aus den angeführten und aus eigenen Versuchen haben Fischer und Schrader den Schluß gezogen, daß die Cellulose durch Pilze unter Bildung von Gasen zerstört werde, und daß eine erhebliche Anreicherung des methoxylhaltigen Lignins erfolge. Nur das Lignin soll bei der weiteren Umwandlung des Holzes in Kohle übergehen.

<sup>1)</sup> Journ. of Ind. and Eng. Chem. 9, 284 [1917].