

noch nicht abgeschlossen. Noch zweifelhafter sind die Resultate mit Lutein.

Nach diesen Beobachtungen ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß gewisse Lipochrome oder Umwandlungsprodukte derselben im tierischen und menschlichen Organismus Funktionen ausüben, welche

unter dem Begriff der A-Vitaminwirkung zusammengefaßt werden.

Für Mithilfe an diesen Untersuchungen habe ich Frl. R. Widmer und den Herren A. Helfenstein, H. Salomon, W. E. Bachmann, H. Wehrli, Th. Goldé, B. Pieper zu danken. [A. 141.]

Über die Elemente der letzten Reihe des Periodischen Systems.

Von Prof. Dr. OTTO HAHN, Berlin-Dahlem.

Vorgetragen auf der Jahrhundertfeier von A. Kekulés Geburtstag am 7. September 1929 in Bonn.

(Eingeg. 4. September 1929.)

Unter den Elementen der letzten Horizontalreihe des Periodischen Systems sind dem Chemiker näher vertraut nur das Uran und das Thorium. Die anderen Elemente haben bisher wohl hauptsächlich Interesse bei den Radiologen und den Physikern gefunden. Gerade weil diese Fragen dem besonderen Arbeitsgebiet der meisten Chemiker etwas ferner liegen, seien sie im folgenden kurz behandelt.

Sehen wir uns *das Periodische System* an, dann fällt sofort auf, daß *die letzte Reihe vorzeitig abbricht*; sie ist unvollständig. Nach Bohr würde das letzte Glied der Reihe, das aus Analogiegründen beim Vergleich mit den früheren Reihen ein Edelgas sein müßte, die Ordnungszahl 118 haben. Von den 32 Gliedern fehlt also der weitaus größte Teil.

Warum die Reihe beim Element 92, dem Uran abbricht, darüber können wir nur Vermutungen äußern, denen allerdings gewisse reale Erkenntnisse zugrunde liegen. Drei erlei Gründe wurden hier im wesentlichen vorgebracht.

1. Man kann mit V. M. Goldschmidt¹⁾ an die Möglichkeit denken, daß es zwar *höhere Glieder der Reihe* gibt, etwa die Homologen der Platinmetalle, die Elemente 94–96, diese aber nur äußerst spärlich oder gar nicht an unserer äußeren Erdoberfläche, sondern als stark siderophile Elemente im wesentlichen nur im inneren Eisennickelkern der Erde vorkommen. Goldschmidt²⁾ unterscheidet ja siderophile, chalkophile und lithophile Elemente, je nachdem sie vorwiegend in dem Eisennickelkern des Erdzentrums oder der darüber gelagerten Sulfidschmelze oder in der an die Oberfläche angrenzenden Silicatschmelze vorkommen. Nach Goldschmidt wären erst wieder Elemente von der Ordnungszahl 119 ab lithophil, deren wirkliche Existenz aber natürlich sehr fraglich ist.

Besteht die Goldschmidt'sche Annahme über die Möglichkeit der Existenz der höheren Elemente zu Recht, dann könnte man im Falle der Elemente 94–96 erwarten, sie in gewissen Platinerzen auch an der Erdoberfläche vorzufinden, vorausgesetzt, daß sie genügend stabil sind³⁾. Irgendein experimenteller Hinweis auf ihr Vorkommen wurde bisher nicht gefunden.

Daß übrigens die schweren Elemente Uran und Thor sich gerade an der äußersten Erdkruste vorfinden und sicher nicht in irgendwelchen erheblichen Tiefen vorkommen, hat seinen Grund darin, daß sie einerseits lithophile Elemente sind, außerdem aber unter den Elementen der Silikathülle sich gerade in den letzten sogenannten Restkristallisationen angereichert haben müssen, weil die Größe ihres Atomdurchmessers das

¹⁾ V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, II, 1924, S. 23.

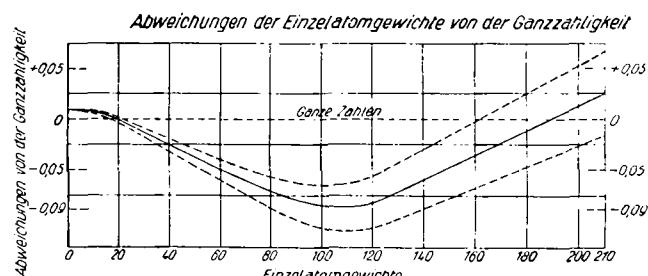
²⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 40, 853 f. [1927].

³⁾ V. M. Goldschmidt, l. c., S. 23; siehe auch R. Swinne, Ztschr. techn. Physik 7, 166 [1926].

isomorphe Eintreten dieser Elemente in die gewöhnlichen Mineralien der Silikathülle verhindert hat⁴⁾.

2. Andere Gründe, die man für das Nichtvorhandensein der höheren Elemente jenseits des Urans herangezogen hat, beziehen sich auf die *Instabilität ihrer Atomanzordnung*. So wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die Elektronen der innersten Elektronenbahnen oder auch der stark elliptischen Tauchbahnen höherer Niveaus bei den hochatomigen Elementen in solch große Nähe des Kerns kommen, daß sie sich gegenseitig anziehen, in den Kern stürzen und so die Kernladung wieder verringern würden. Das Ergebnis wäre die Nichtexistenzfähigkeit solcher Elemente⁵⁾.

3. Schließlich kann man mit Rutherford an eine *besondere Instabilität des Atomkerns* selbst denken⁶⁾. Die Rutherford'sche Annahme stützt sich auf die neueren Versuche von Aston über die Abweichungen der Einzelatomgewichte von der Ganzähligkeit. Es ist nämlich seit den jüngsten massenspektroskopischen Atomgewichtsbestimmungen von Aston sicher, daß auch die einzelnen Atomarten häufig etwas von der Ganzähligkeit, bezogen auf Sauerstoff = 16,00 abweichen. Das typischste Beispiel ist ja der Wasserstoff. Als positives Wasserstoffion hat er das Atomgewicht 1,0073; nämlich 1,0078 (Masse des Wasserstoffatoms) minus 0,0005 (Masse des Elektrons). Als Proton in den Kernen der schwereren Atome besitzt er dagegen nur die Masse von nahezu 1,00. Aston hat nun auf Grund seiner neueren Bestimmungen eine Kurve konstruiert, die recht interessant ist⁷⁾. Als Ab-



szissen sind die Atomgewichte der einzelnen Atomarten, als Ordinaten die absoluten Abweichungen von der Ganzähligkeit aufgetragen. Man sieht in der ausgezogenen Kurve, daß die leichtesten Elemente ein höheres als das normale Atomgewicht haben, zwischen 16 und 20 wird die Nulllinie durchschritten und unterhalb 20 wird das Atomgewicht niedriger. Es fällt beim Zinn auf den niedrigsten Wert. Die Atomart Zinn 120 hat nur das

⁴⁾ V. M. Goldschmidt, l. c., S. 35.

⁵⁾ S. Rosseland, Nature 111, 357 [1923]. W. Kossel, Naturwiss. 16, 298 [1928].

⁶⁾ E. Rutherford, Proceed. Roy. Soc., London 123, 373 [1929].

⁷⁾ Die Kurve ist etwas abgeändert dem unter 6) zitierten Bericht von Rutherford entnommen.

Atomgewicht 119,912. Von da ab steigt die Kurve wieder an und erreicht bei etwa 200 den normalen Wert. Nimmt man mit Rutherford für die Bausteine der höheren Atome im wesentlichen Heliumkerne an, dann ergibt sich aus den Astonischen Zahlen, daß die durchschnittliche Masse der Heliumkerne in den Elementen mit Atomgewichten zwischen 120 und 200 ungefähr 4,005 beträgt gegenüber 4,0011 für das gewöhnliche zweifach-ionisierte Helium. Aus der Äquivalenz von Masse und Energie ergibt sich, daß ein Heliumkern mit größerer Masse als der gewöhnlichen einen höheren Energiewert besitzt als ein gewöhnliches, seiner äußeren Elektronen beraubtes Heliumatom. Würde ein solches im Kern gebundenes Helium also durch irgendeinen Vorgang den Kern verlassen und als gewöhnliches Helium außerhalb des Kerns erscheinen, dann hätte es an Masse eingebüßt und der Massendefekt würde als Energie frei. Vom Atomgewicht 200 ab steigt die Astonische Kurve weiter an; der Energieinhalt der Kerne wird größer und größer. Uran und Thor zerfallen schon freiwillig unter Energieabgabe, und es ist nach Rutherford durchaus möglich, daß die noch höheren Atome wegen der Massenzunahme ihrer Heliumkerne so instabil werden, daß sie nicht mehr existenzfähig sind. Uran ist ja z. B. schon dreimal instabiler als das Thorium; es hat eine dreimal kürzere Lebensdauer.

Wir sind hier auf diese Vorstellungen kurz eingegangen, weil sie immerhin einen Weg zu zeigen scheinen, wie man sich das Abbrechen der Elemente beim Element 92 vorstellen könnte, und weil sie eine anschauliche Vorstellung über die Ursache der Instabilität des Urans und Thoriums geben.

Bei der Betrachtung des Tatsachenmaterials, das uns von den Elementen der letzten Reihe bekannt ist, fällt sofort eine Gesetzmäßigkeit in die Augen, die sich über das ganze Periodische System erstreckt, nämlich, die, daß *Elemente gerader Ordnungszahl* im allgemeinen viel häufiger sind als *benachbarte Elemente ungerader Ordnungszahl* (Harkinsche Regel). Es sei hier nur daran erinnert, daß über 97% des Materials der Steinmeteoriten aus Elementen gerader Ordnungszahl bestehen. Oder wir denken an die interessanten Untersuchungen von V. M. Goldschmidt, der bei den seltenen Erden einwandfrei feststellen konnte, daß die Erden mit gerader Ordnungszahl immer wesentlich häufiger vorkommen als ihre Nachbarn mit ungerader.

Tabelle 1.

Relative Häufigkeit der Elemente der letzten Horizontalreihe des Periodischen Systems. (Häufigkeit des Urans und Thors willkürlich gleich 1 gesetzt.)

EkaCs	Ra	Ac	Th	Pa	U
87	88	89	90	91	92
0	$3 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	1	$1,5 \cdot 10^{-7}$	1

Wir könnten noch die Emanation mit der Ordnungszahl 86 hinzunehmen, ihre Menge beträgt $2 \cdot 10^{-12}$ g pro Gramm Uran.

Vergleichen wir z. B. Uran und Thor mit den Nachbarn Protactinium und Actinium, dann springt das spärliche Vorkommen der ungeraden Elemente in die Augen, der Unterschied im Mengenvorkommen der geraden und ungeraden Elemente ist enorm. Gehen wir weiter nach links, so kommen wir zum Element Radium mit der geraden Ordnungszahl 88. Auch Radium ist nur in sehr geringer Menge vorhanden. Wie alle Elemente der letzten Reihe außer dem Uran und dem Thor, ist auch

das Radium kein primäres Element. Es ist ein Umwandlungsprodukt des Urans, und die kleine Menge, in der es vorkommt, hat ihre Ursache in seiner relativ großen Zerfallsgeschwindigkeit.

Es ist aber eigentlich nicht einzusehen, warum nicht auch ein stabiles Element der Ordnungszahl 88 also etwa ein Ekabarrium existieren sollte, wo Uran und Thor doch in erheblichen Mengen vorkommen. Auch bei der Betrachtung der Häufigkeit homologer Elemente innerhalb der vertikalen Gruppen des periodischen Systems fällt das Nichtvorhandensein eines stabilen Elementes 88 auf. Nach einer Zusammenstellung von Behrend und Berg⁸⁾ ist der Gehalt der festen Erdkruste an den Erdalkalimetallen folgender:

$$\text{Ca } 3,4 \cdot 10^{-2}; \text{ Sr } 1,7 \cdot 10^{-4}; \text{ Ba } 4,7 \cdot 10^{-4}.$$

Der Gehalt an Barium in dem uns zugänglichen Teil der festen Erdkruste beträgt also fast ein halbes Promille. Von allen Grundstoffen mit einer Ordnungszahl über 26 ist das Barium das häufigste. Der Gehalt an Radium dagegen ist höchstens 10^{-12} .

Vergleicht man schließlich die Elemente Uran und Thor mit ihren nächstniedrigen Homologen Wolfram und Hafnium, so scheint es nach unseren heutigen Kenntnissen, daß Uran und Thor kaum seltener vorkommen als Wolfram und Hafnium.

Tabelle 2.
Häufigkeit der Elemente⁹⁾.

Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo
$3,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-5}$	10^{-7}	10^{-7}
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W
$7 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
—	Ra	Ac	Th	Pa	U
—	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$7 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-6}$
				($7 \cdot 10^{-8}$)	($7 \cdot 10^{-8}$)

Natürlich stellen diese Zahlen sehr grobe Schätzungen dar. Genaueres wissen wir nur über das Vorkommen von Uran und Thor. Denn diese lassen sich durch ihre stark radioaktiven Umwandlungsprodukte (Radium- und Thoriumemanation) sehr leicht nachweisen und wurden dementsprechend in allen Eruptiv- und Sedimentärgeesteinen festgestellt. Für die inaktiven Elemente liegen solche genauen und zahlreichen Bestimmungen naturgemäß nicht vor. Ihre Mengen sind daher im Vergleich zu Uran und Thor vermutlich zu niedrig geschätzt. Um einen besseren relativen Vergleich zu ermöglichen, sind in der Tabelle bei Uran und Thor in Klammern die unrichtigeren aber zum Vergleich geeigneteren früheren, nicht radioaktiven Schätzungen für das Vorkommen von Uran und Thor beigefügt.

Man konnte also durchaus mit der Möglichkeit rechnen, daß die Atomart Radium als Zerfallprodukt des Urans und die in äußerst kleiner Menge vorkommenden anderen Radiumisotope Mstb, ThX, AcX nicht die einzigen Vertreter des Elementes 88, also des Ekabariums seien, sondern daß vielleicht doch ein inaktives oder sehr schwach aktives Ekabarrium unabhängig vom Uran oder Thor in der Erdkruste vorkäme, das sich bisher der Kenntnis entzogen hatte. Deshalb schien die Suche nach einem inaktiven oder sehr schwach aktiven Radiumisotop nicht aus-

⁸⁾ Behrend u. Berg: Chemische Geologie, Verlag Enke, Stuttgart 1927.

⁹⁾ Die Zahlen entstammen z. T. den Angaben von Behrend und Berg, l. c., in der Hauptsache einer Tabelle von Noddack und Tacke (Naturwiss. 13, 567 [1925]), die Angaben der letzten Reihe vom Verfasser.

sichtslos, besonders weil in diesem Falle die Bedingungen zum Aufsuchen bzw. Anreichern sehr einfach lagen.

Voraussetzung war dabei allerdings, daß das Vorkommen eines Ekatariums an das Vorkommen des Bariums in der festen Erdkruste geknüpft sei. Bei der sehr großen Ähnlichkeit aller bisher untersuchten Barium- und Radiumsalze — sie bilden alle Mischkristalle miteinander — ist dieser Schluß wohl erlaubt. In Gemeinschaft mit Donat hat der Verfasser deshalb eine Untersuchung vorgenommen, ein solches inaktives Radiumisotop in Bariummineralien nachzuweisen¹⁰⁾. Da das Verhalten von radiumhaltigen Bariumsalzen bei ihrer fraktionierten Kristallisation genau bekannt ist, war der Weg zur Anreicherung des hypothetischen Elementes gegeben. Aus zahlreichen Arbeiten über die fraktionierte Kristallisation von Barium-Radiumbromiden kennt man nämlich den Anreicherungsfaktor des Radiums in den Bariumbromidkristallen. Auch ohne Radiumbestimmung kann man daher — innerhalb gewisser Grenzen — den Radiumgehalt einer Kristallfraktion angeben, wenn man die Menge des ausgeschiedenen Bariums feststellt. Von dieser Erfahrung wurde Gebrauch gemacht. 220 kg Bariumbromid, aus Witherit hergestellt, wurden einer systematischen fraktionierten Kristallisation unterworfen, und schließlich 39 mg einer ersten Fraktion erhalten, in denen das hypothetische Element, falls es in Bariummineralien vorkam, auf das 500 000fache seiner Anfangskonzentration angereichert sein mußte. Eine spektrographische Untersuchung dieses Materials zeigte keinerlei der für das Radium sehr charakteristischen Linien im Spektrogramm. Ein radiumhaltiges Bariumsalz mit nur $\frac{1}{10}$ Promille Radiumgehalt ließ dagegen die Anwesenheit des Radiums spektroskopisch sicher erkennen. Es ist daher aus diesen Befunden zu schließen, daß die 39 mg angereicherten Materials sicher weniger als $\frac{1}{10}$ Promille eines Radiumisotops enthielten. Da die Anreicherung des hypothetischen Elements in den 39 mg gegenüber dem Ausgangsmaterial das 500 000fache hätte betragen müssen, kann man aus dem negativen Ausfall der spektroskopischen Untersuchung folgern, daß ein inaktives Isotop des Radiums in dem untersuchten Bariummineral sicher nicht in einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-10}$ vorkommt. Das eigentliche Radium ist in jedem Uranmineral im Betrage von $3,4 \cdot 10^{-7}$ g pro Gramm Uran enthalten, das gesuchte primäre Ekatarium wäre demnach, wenn überhaupt vorhanden, sicher ein viel kostbarerer Körper als das Radium selbst. Eine weitere Suche danach hat also keinen Zweck, denn es ist kaum zu erwarten, daß andere Bariumsalze als der untersuchte Witherit die hypothetische Substanz im wesentlich größeren Mengen enthalten.

Nachdem so die Suche nach einem stabilen oder schwach aktiven Ekatarium ergebnislos verlaufen ist, sind die Aussichten für das Vorkommen primärer Elemente ungerader Ordnungszahl in der letzten Horizontalreihe des Periodischen Systems, also der Elemente Ekatantal, Ekalanthan und Ekacäsium äußerst gering, wenn auch natürlich nicht von der Hand zu weisen ist, daß sie vielleicht doch als sehr seltene Elemente existieren. (Über das Ekacäsium siehe weiter unten.) Es bleibt also die Tatsache bestehen, daß *Uran und Thor die einzigen uns bekannten selbständigen Elemente der letzten Reihe des Periodischen Systems der Elemente* sind.

¹⁰⁾ O. Hahn u. K. Donat, Ztschr. physikal. Chem. A. 139, 143 [1928].

Als stabilste Atomarten der Elemente Ekatantal und Ekalanthan kennen wir nun das Protactinium und das Actinium. Beim *Protactinium* sind die Verhältnisse zu seiner gewichtsmäßigen Herstellung insofern nicht ungünstig, als es eine große Halbwertszeit hat, wesentlich größer als die des Radiums. Trotz der geringen Aktivität der Produkte der Actiniumreihe in Uranmineralien im Vergleich zu denen der Radiumreihe, konnte man daher an eine Reindarstellung des Protactiniums im chemischen Sinne denken.

Um feststellen zu können, wieviel Protactinium gewichtsmäßig in einer gegebenen Menge Uran eines Uranminerals enthalten ist, bedurfte es der Kenntnis zweier Größen. Einmal der Halbwertszeit des Protactiniums, denn die maximale Gewichtsmenge, in der sich eine radioaktive Substanz aus ihrer Muttersubstanz ansammeln kann, ist direkt proportional der Halbwertszeit. Andererseits der Zahl, die angibt, wieviel von einer gegebenen Anzahl zerfallender Uranatome sich in das Protactinium umwandeln. Letzterer Wert, das sog. Abzweigungsverhältnis der Actiniumreihe zur Radiumreihe haben Hahn und Meitner vor einer Reihe von Jahren zu 3% ermittelt¹¹⁾). Von je hundert zerfallenden Uranatomen verwandeln sich drei in das Protactinium, die übrigen in Radium.

Die Halbwertszeit des Protactiniums wurde im Laufe der letzten Jahre im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie von E. Walling im Anschluß an eine frühere Bestimmung von Hahn und Meitner neu ermittelt¹²⁾). Das Prinzip der Methode ist folgendes: Aus dem Abzweigungsverhältnis Protactinium zu Uran kennen wir die Aktivität des Protactiniums im Vergleich zu der des Uran, wenn das Protactinium mit dem Uran sich im Gleichgewicht befindet, was in allen Mineralien der Fall ist. Trennt man nun das Protactinium quantitativ vom Uran ab, so bildet sich aus letzterem das Protactinium nach, und zwar geschieht diese Nachbildung in dem Tempo der Halbwertszeit des Protactiniums. Größere Mengen Urannitrat wurden deshalb sorgfältig vom Protactinium befreit, und die reinen Präparate während einer genau definierten Zeit lagern lassen. Aus der in der betreffenden Zeit nachgebildeten Menge im Vergleich zur Maximalaktivität wurde die Halbwertszeit des Protactiniums experimentell ermittelt:

Tabelle 3.

Halbwertszeit des Protactiniums.

Verwendet wurden 1,4 kg Urannitrat = 700 g Uranelement = 5,07 Millionen α -Einheiten; zugehörige Gleichgewichtsaktivität an Protactinium 94 000 α -Einheiten:

gefunden nach 3,63 Jahren 5,54 Einh.
bei einer Ausbeute von 48,4 %
also insgesamt gebildete Aktivität . . . 11,45 Einh.

$$J_t = J_\infty (1 - e^{-\lambda t})$$

$$11,45 = 94000 (1 - e^{-3,63 \lambda})$$

$$\lambda = 3,35 \cdot 10^{-5} \text{ Jahre}^{-1}$$

$$\text{aus } T = \frac{\ln 2}{\lambda} \text{ folgt } T = 20700 \text{ Jahre.}$$

Als Mittel von vier unabhängigen Bestimmungen ergab sich ein Wert von 20 760 Jahren, und wir können 20 000 Jahre wohl als eine untere Grenze für die Halbwertszeit dieses Elementes annehmen. Aus der Halbwertszeit und dem Abzweigungsverhältnis kann man nun

¹¹⁾ O. Hahn u. L. Meitner, Physikal. Ztschr. 20, 529 [1919].

¹²⁾ O. Hahn u. E. Walling, Naturwiss. 15, 803 [1927]. E. Walling, Dissertation, Berlin 1928.

die Gewichtsmengen Protactinium in beliebigen Uranmineralien berechnen:

Tabelle 4.

Protactiniumgehalt in Uranmineralien.	
Halbwertszeit des Pa . . .	$20 \cdot 10^3$ J.
Halbwertszeit des U . . .	$4,5 \cdot 10^9$ J.
Abzweigungsverhältnis . . .	0,03
Atomgewicht des Pa . . .	231
$20 \cdot 10^3 \cdot 231$	$= 1,29 \cdot 10^{-7}$ g
$4,5 \cdot 10^9 \cdot 0,03 \cdot 238$	

1 Tonne enthält also 129 mg Pa = rund 150 mg Pa_2O_5 .

Eine Tonne Uran eines beliebigen Uranminerals enthält also 129 mg Protactiniumelement oder rund 150 mg Protactiniumpentoxyd, dem dem Tantalpentoxyd entsprechenden wohl definierten Oxyd des neuen Elements.

Die aus Uran gewichtsmäßig herstellbaren Protactiniummengen sind also nicht wesentlich geringer als die entsprechenden Mengen Radium, denn eine Tonne Uran enthält 340 mg Radium, und da Radium bisher zu 400 bis 500 Gramm gewonnen wurde, steht prinzipiell nichts im Wege, auch das Protactinium grammweise zu gewinnen.

Was die Methoden zur Herstellung reiner Protactiniumpräparate anbelangt, so sind sie durch Dr. v. Große in unserem Institut einwandfrei festgelegt worden¹³⁾. v. Große ging bei seinen Anreicherungsversuchen davon aus, daß das Protactinium nach seiner Stellung im Periodischen System manche charakteristische Eigenschaften besitzen muß, die es von seinen niedrigeren Homologen Tantal und Niob unterscheidet. Denn auch in den benachbarten Gruppen des Periodischen Systems sieht man, daß sich z. B. das Thorium nicht unbeträchtlich in seinen Eigenschaften von seinen niedrigeren Homologen Hafnium und Zirkon unterscheidet, ebenso wie das Uran verschieden ist von seinen Homologen Wolfram und Molybdän.

Mit der großzügigen Unterstützung des Zentrallaboratoriums der I. G. Farbenindustrie A.-G. in Ludwigshafen hat v. Große, aufbauend auf seinen systematischen Versuchen im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, in Ludwigshafen aus einigen hundert Kilogramm Radiumrückständen das Protactinium angereichert, seine wichtigsten chemischen Eigenschaften erneut festgestellt, und etwa 15 mg des neuen Elementes als Pentoxyd gewonnen.

Die reinen Präparate sind etwa 150 000mal so stark aktiv als entsprechende Gewichtsmengen Uran I¹⁴⁾, und Große schließt aus seinen Aktivitätsmessungen auf eine Halbwertszeit des Protactinums von etwa 30 000 Jahren, anstatt der aus den Wallingschen Versuchen angenommenen 20 000 Jahre. Da dieser Wert schon von uns als ein Mindestwert angesprochen wurde, so ist der höhere Wert durchaus plausibel, und die in Uranmineralien enthaltene Menge an Protactinium erhöht sich dementsprechend auf mehr als 50% des entsprechenden Radiumgehalts.

Da die Aktivität des Protactinums in einem Uranmineral nur 3% von der des Urans ausmacht, sieht man, daß diese Große'schen Präparate auf das Fünfmillionenfache gegenüber dem Gehalt in Mineralien angereichert worden sind. Man kann daher verstehen, daß es großer Mengen von Ausgangsmaterial bedarf, um reine Protactiniumverbindungen zu gewinnen.

¹³⁾ A. v. Große, Naturwiss. 15, 766 [1927]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 223 [1928].

¹⁴⁾ Bisher nicht veröffentlichte neuere Versuche von A. v. Große.

Die Schwierigkeit in der Beschaffung weiterer Mengen von Rückständen der Radiumgewinnung, in denen das Protactinium enthalten ist, hat es bisher nicht ermöglicht, der Herstellung etwas größerer Mengen von Protactinium näherzutreten. Eine Atomgewichtsbestimmung dieses Elementes ist also bisher noch nicht möglich; dabei wäre die Bestimmung des Atomgewichts des Protactinums von prinzipieller Bedeutung für die Frage nach dem wirklichen Ursprung der Actiniumreihe.

Es besteht ja kein Zweifel darüber, daß das Protactinium aus Uran entsteht; ob aber unser gewöhnliches Uran vom Atomgewicht 238,14 oder ein bisher unbekanntes Uranisotop die Muttersubstanz des Protactinums ist, ist heute noch unentschieden. Von Piccard¹⁵⁾ stammte zuerst die Vermutung, daß in unserem gewöhnlichen Uran ein bisher unbekanntes Uranisotop als Muttersubstanz der Actiniumreihe enthalten sei, und zwar mit einem höheren Atomgewicht als 238. Piccard wollte damit das etwas hohe Atomgewicht des Urans 238,14 im Vergleich zum Radium (226,0) und zu dem Endprodukt der Uranreihe, dem Uranblei (206,0), erklären.

Aus der eingangs wiedergegebenen Aston'schen Kurve über die Zunahme der Atomgewichte über die Ganzzahligkeit bei schwereren Atomen besteht die von Piccard angezogene Schwierigkeit heute nicht mehr. Allerdings muß man dann annehmen, daß das Atomgewicht des Radiums, das durch Emission von drei α -Strahlen, also drei Heliumatomen, aus dem Uran entsteht, in Wirklichkeit etwa 0,1 Einheiten höher ist als dem heute angenommenen Wert entspricht¹⁶⁾.

Von einer ganz anderen Seite aus ist nun heute die Annahme, daß es ein bisher unbekanntes Actinouran als Muttersubstanz der Protactiniumreihe gibt, wahrscheinlich gemacht worden. Die Untersuchung des Massenspektrums des gewöhnlichen Bleis durch Aston hat bekanntlich gezeigt, daß das Blei im wesentlichen aus den drei Atomarten 206, 207 und 208 besteht. Die Intensitäten dieser drei Atomarten verhalten sich ungefähr wie 4 : 3 : 7 in guter Übereinstimmung mit dem praktischen Atomgewicht des Bleis von 207,2. Auf dieselbe Weise, wie das gewöhnliche Blei untersucht wurde, prüfte Aston nun auch ein Blei aus dem Uranmineral Bröggerit¹⁷⁾. Letzteres enthielt neben 72% U_3O_8 auch etwa 5% ThO_2 ¹⁸⁾.

Außer den Bleiarten, die als letzte Zerfallsprodukte des Radiums und der Actiniumreihe vorhanden sein müßten, war also auch etwas Thorblei in dem Bröggeritblei enthalten. Aston fand, genau wie beim gewöhnlichen Blei, die drei Atomarten 206, 207, 208. Ihre relative Beteiligung war aber ganz anders als beim gewöhnlichen Blei. Die Komponente 206 war, wie zu erwarten, weitaus am stärksten, denn Blei 206 ist ja das Endprodukt der Uran-Radiumreihe. Neben diesem Blei 206 war aber der Anteil von Blei 207 mehr als doppelt so groß wie der von Blei 208. Da im gewöhnlichen Blei die Komponente 208 mehr als doppelt so stark vertreten ist wie 207, wird man zu dem Schlusse gedrängt, daß die Komponente 207 das stabile Endprodukt der Actiniumreihe ist; und aus dem Atomgewicht 207 für das Actiniumblei ergibt sich rückläufig das Atomgewicht des Protactinums zu 231. Das Protactinium kann also wohl

¹⁵⁾ A. Piccard, Arch. Sciences physiques nat., Genève 44, 161 [1917].

¹⁶⁾ Stefan Meyer, Sitzungsber. Wien. Akad. II a, 137, 599 [1929].

¹⁷⁾ F. W. Aston, Nature 123, 313 [1929].

¹⁸⁾ Fenner u. Piggot, Nature 123, 793 [1929].

kaum aus einem Uran mit geradem Atomgewicht entstanden sein; und als Muttersubstanz kommt nur ein Uran 235 oder, wenn man noch einige Zwischenprodukte annimmt, 239 in Frage. Da zahlreiche Versuche in unserem Institut, bisher unbekannte Umwandlungsprodukte des Urans zu finden, negativ verlaufen sind, ist der Schluß naheliegend, für das Atomgewicht des Actinourans den Wert 235 und damit das folgende Zerfallsschema als das wahrscheinlichste anzunehmen^{19).}

Ordnungszahl	Atomart	Halbwertszeit	Strahlung	Atomgewicht
92	Actino-Uran	$4 \cdot 10^8$ Jahre	α	235
90	Uran Y	28 Stunden	β	231
91	Protactinium	20 000 – 30 000 Jahre	α	231
89	Actinium	15–20 Jahre	β	227
.....
82	Actiniumblei	stabil	—	207

Man wird vielleicht erstaunt sein, in der vorstehenden Tabelle für das eben erst hypothetisch eingeführte Actinouran eine Angabe über dessen Halbwertszeit zu finden. Diese Halbwertszeit wurde von Rutherford errechnet auf Grund der — allerdings noch nicht genau feststellbaren — Intensitäten der Komponenten Actiniumblei 207 zu Uranblei 206 in dem Astonischen Bröggeritbleispektrum. Der Gehalt an Actiniumblei beträgt hier etwa 7%; dagegen bilden sich gegenwärtig, nach den Untersuchungen von Hahn und Meitner, aus 100 zerfallenden Uranatomen nur drei Atome Actiniumblei gegenüber 97% Uranblei. Das Actiniumblei hat sich also in dem Mineral in einem schnelleren Tempo gebildet als das Uranblei, die Halbwertszeit des Actinourans muß kürzer sein als die des gewöhnlichen Urans. Nimmt man für das Alter des Bröggerits 1000 Millionen Jahre an, dann läßt sich aus den erwähnten Daten die Halbwertszeit des Actinourans zu dem in der Tabelle angeführten Wert berechnen. Zugleich ergibt sich daraus, daß das Actinouran im gewöhnlichen Uran nur zu etwa 0,3% enthalten ist. Das praktische Atomgewicht des Urans wird durch diesen geringen Gehalt des leichteren Uranisotops nicht in meßbarem Betrag herabgedrückt.

Selbstverständlich sind diese Schlüsse noch nicht bindend, und auch Rutherford ist der Meinung, daß nur eine direkte Atomgewichtsbestimmung des Protactiniums die seit langem diskutierte Frage über die Stellung der Actiniumreihe zur Uranreihe endgültig entscheiden kann. Immerhin sieht es aber doch heute so aus, daß tatsächlich im Uran ein und wohl auch nur ein bisher unbekanntes Uranisotop Actinouran enthalten ist, und daß das Atomgewicht des Protactiniums 231 beträgt.

Da das Protactinium die Ordnungszahl 91 hat gegenüber der des Thoriums von 90, letzteres aber das praktische Atomgewicht 232,12 gegenüber 231 für das erstere, sehen wir hier einen weiteren Fall der im Periodischen System schon an drei Stellen auftretenden sog. Atomgewichtsanomalien. Die beiden übrigen Isotopen des Protactiniums, das Uran X, und das Uran Z, haben vermutlich das Atomgewicht 234, also ein höheres als das Thorium; aber beide sind sehr kurzlebige Substanzen, sie spielen gewichtsmäßig keine Rolle.

Über das Element 89, das *Actinium*, läßt sich nicht viel Neues von Interesse für den Chemiker aussagen. Mit der Herstellung starker Protactiniumpräparate könnte man auch das aus dem Protactinium ent-

stehende Actinium in hochaktiver Form gewinnen, aber die Gewichtsmengen, in denen das Actinium herstellbar sein wird, werden immer außerordentlich klein bleiben. Aus der mehr als 1000mal kleineren Halbwertszeit des Actiniums gegenüber der des Protactiniums (15 bis 20 Jahre gegenüber 20 000 bis 30 000 Jahre) beträgt die Gleichgewichtsmenge Actinium etwa in einem Gramm Protactinium weniger als 1 mg. Solche Actiniumpräparate wären allerdings ganz außerordentlich stark aktiv, und als Ausgangsquellen der weiteren Umwandlungsprodukte der Actiniumreihe für die Radioaktivitätsforschung von großer Bedeutung. Für den präparativen Chemiker werden die Mengen aber immer viel zu klein bleiben.

Mit wenig Worten soll noch auf das Element 87 eingegangen werden, das hypothetische *Ekacäsium*.

Falls das *Ekacäsium* als primäres Element existierte, müßte es vermutlich in Cäsiummineralien enthalten sein, genau so, wie sich ein primäres *Eka-barium* in Bariummineralien hätte finden sollen. Die chemische Ähnlichkeit der höheren Homologen in den ersten Vertikalgruppen ist nämlich sehr groß, viel größer als in den späteren Gruppen (Ba : Ra sind viel ähnlicher als Ta : Pa oder Wo : U), und die analogen Verbindungen würden vermutlich auch in der Natur gemeinsam vorkommen. Von dieser Annahme ausgehend, hat Dennis schon vor einer Reihe von Jahren etwa 1 kg Cäsium in Form verschiedener Salze fraktioniert kristallisiert und spektroskopisch die Existenz des Ekacäsiums nachzuweisen gesucht²⁰⁾. Das Ergebnis war absolut negativ. Die Verhältnisse liegen also hier ganz so wie bei unseren negativen Befunden über die Existenz eines stabilen Eka-bariums. Die primären Elemente 87 und 88 scheinen nicht vorhanden zu sein.

Im Falle des Ekacäsiums konnte man dann allerdings noch mit der Möglichkeit rechnen, es sozusagen als Nebenprodukt aus den normalen radioaktiven Umwandlungsreihen, als instabile Atomart aufzufinden. Aus dem sog. radioaktiven Verschiebungssatz wissen wir, daß aus einer radioaktiven Substanz bei der Emission eines doppelt positiv geladenen α -Teilchens die positive Kernladung der entstehenden Substanz um zwei Einheiten verringert, bei Emission eines negativ geladenen Elektrons aus dem Kern um eine Einheit erhöht wird. Ekacäsium mit der Kernladung 87 könnte also entstehen durch α -Zerfall einer Atomart 89 oder durch β -Zerfall einer Atomart 86. Als Atomarten 89 kennen wir das Actinium und das Mesothor-2, beides β -Strahler; die Atomarten 86 sind die Emanationen, alles α -Strahler. Der normale Zerfall führt also in keinem Falle zu einer Atomart 87. Da die Produkte der Actiniumreihe zurzeit noch nicht in genügend hoher Konzentration verfügbar sind, habe ich in Gemeinschaft mit O. Erbacher geprüft, ob vielleicht das Mesothor 2 oder die Radium- bzw. Thoriumemanation sich spurenweise — quasi in einer Nebenreaktion — in ein Ekacäsium umwandeln²¹⁾. Wir haben absolut nichts gefunden und konnten dabei feststellen, daß die Existenz eines aus Mesothor 2 entstehenden Ekacäsiums sicherlich unterhalb 1 : 10 Millionen ausgeschlossen ist. Zu dem gleichen negativen Ergebnis bezüglich des Mesothor 2 kam kurz nach uns und völlig unabhängig G. v. Hevesy²²⁾. Bei den

²⁰⁾ L. M. Dennis, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 112, 262 [1920].

²¹⁾ O. Hahn, Naturwiss. 14, 159 [1926]. Hahn u. Erbacher, Physikal. Ztschr. 27, 531 [1926].

²²⁾ G. v. Hevesy, Mitt. d. dän. Akad. d. Wiss. VII, 11 [1926].

Emanationen konnten die Grenzen der Nichtexistenz nicht ganz so eng gezogen werden, die Versuche ergaben aber auch hier keinerlei Andeutung für einen anormalen Zerfall.

Fassen wir unsere Betrachtung über die Elemente der letzten Reihe des Periodischen Systems zusammen, so müssen wir sagen, daß *wenig Hoffnung* besteht, *andere primäre Elemente außer den altbekannten Grundstoffen Uran und Thorium aufzufinden*. Von den Umwandlungsprodukten des Urans sind das Radium und das Protactinium gewichtsmäßig herstellbar und mit den üblichen chemischen Hilfsmitteln zu untersuchen. Beim Actinium bedarf es zur Untersuchung schon radioaktiver Methoden, ebenfalls bei der Emanation, falls wir dieses Edelgas zu der letzten Reihe hinzurechnen. Ekacäsum — und ebenfalls Ekajod der vorletzten Reihe des Systems — sind unbekannt.

Die Hauptbedeutung der radioaktiven Stoffe liegt heute nicht mehr so sehr in der Herstellung der wenigen langlebigen Substanzen, die als Vertreter chemischer Grundstoffe gewichtsmäßig herstellbar sind, sondern darin, daß aus dem Uran und dem Thorium eine große Anzahl kurzlebiger und daher stark radioaktiver Atomarten entsteht.

Wie ein Blick auf die Isotopentabelle der Radioelemente lehrt, reichen die radioaktiven Substanzen vom Uran mit der Ordnungszahl 92 herunter bis zum Thallium mit der Ordnungszahl 81. Abgesehen von den beiden fehlenden Elementen 85 und 87 und abgesehen vom Uran selbst, finden wir bei allen anderen kurzlebige, leicht abtrennbare radioaktive Atomarten, die man in praktisch gewichtslosen Mengen auf einfachste Weise radiochemisch nachweisen kann. Fast 10% aller bekannten Grundstoffe kann man auf diese Weise in Verdünnungen unter-

suchen, die weit jenseits der Grenze gewöhnlicher chemischer Nachweisbarkeit liegen. Eine ganze Reihe von auch den Chemiker interessierenden Problemen kann man mittels dieser, von Hevesy und Paneth²³⁾ mit den Isotopen des Bleis und Wismuths zuerst verwendeten radioaktiven Indikatormethoden anpacken.

Neben der Verwendung fester Radioelemente hat der Verfasser seit einigen Jahren eine ebenfalls radioaktive Methode benutzt, die sog. Emaniermethode, bei der die gasförmigen Emanationen als Mittel zur Untersuchung herangezogen werden.

Die Indikatormethode gibt uns Aufschluß über das Verhalten fester chemischer Grundstoffe bei großen Verdünnungen. Die Emaniermethode untersucht das Verhalten beliebiger Stoffe, in denen eine Emanation entwickelt wird, in der Weise, daß aus dem Betrage der freiwillig nach außen abgegebenen Emanation Rückschlüsse auf das Verhalten der zu untersuchenden Substanz gezogen werden. Oberflächenreiche Gele und Sole, oberflächenarme wasserhaltige und wasserfreie Salze, amorphe und kristallisierte Silikate, vermutlich auch Metalle, lassen sich auf die eine oder andere Weise mit einem einer Emanation liefernden Radioelement imprägnieren. Mittels der Emanierfähigkeit dieser künstlich aktivierten Stoffe lassen sich dann Oberflächenausbildung und -änderung, Alterungs- und Quellenerscheinungen, Auflockerungs- und Diffusionsprozesse in diesen Präparaten studieren.

Neue Elemente der letzten Reihe des Periodischen Systems sind kaum mehr zu erhoffen, die wichtigsten radioaktiven Substanzen sind alle entdeckt, aber das Arbeiten mit ihnen, die angewandte Radiochemie hat erst begonnen und wird, davon bin ich überzeugt, auch für die allgemeine Chemie Früchte tragen. [A. 144.]

²³⁾ Vgl. Paneth, diese Ztschr. 42, 189 [1929].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Jahrhunderfeier von August Kekulés Geburtstag.

Bonn, 6. u. 7. September 1929.

Deutsche Chemische Gesellschaft.

Aus Anlaß der 100. Wiederkehr des Geburtstages von August Kekulé veranstaltete die Deutsche Chemische Gesellschaft eine Feier in Bonn. Der Festsitzung am 6. September ging am 5. September ein Begrüßungsabend in den Räumen der Lese- und Erholungsgesellschaft voran, der einen zwanglosen geselligen Charakter hatte.

Freitag, den 6. September, vormittags, eröffnete im neuen großen Hörsaal der Universität, in dem sich unter den zahlreich erschienenen Teilnehmern an der Feier viele alte Kekulé-schüler befanden, der Vorsitzende der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Prof. Dr. Heinrich Wieland, München, den Festakt mit folgender Ansprache:

„Die Deutsche Chemische Gesellschaft hat die hundertjährige Wiederkehr von August Kekulés Geburtstag, der den größten Teil seines Lebens hier in Bonn verbracht hat, zum Anlaß genommen, hier die Feier zu veranstalten. Herr Kollege Pfeiffer hat die mühevolle Arbeit übernommen, die einer solchen Feier vorausgeht, und wir sind ihm hierfür zu Dank verpflichtet.“

Es obliegt mir nun zuerst die Pflicht, die verschiedenen Behörden, die an der Feier teilnehmen, im Namen der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu begrüßen. Der Herr Preußische Unterrichtsminister, der eingeladen wurde, hat sich wegen seiner Abwesenheit im Ausland entschuldigt, sonst hätte er gerne hier an der Feier teilgenommen. Ich begrüße als

Vertreter der Regierung in Köln Herrn Regierungsdirektor Heinsberg, als Vertreter der Stadt Bonn Herrn Beigeordneten Dr. Meyer (der Herr Oberbürgermeister Falk ist leider verhindert, persönlich zu erscheinen). Ich begrüße ferner Se. Magnifizenz den Rektor der Universität, Herrn Prof. Rademannacher, gleichzeitig als Hausherrn unserer Feier, und danke ihm verbindlichst für die Gastfreundschaft, die er uns gewährt. Ferner ist vertreten die Landwirtschaftliche Hochschule Poppelsdorf durch ihren Rektor und die Philosophische Fakultät der hiesigen Universität durch den Herrn Dekan. Ferner habe ich die Freude, die uns verwandten Vereine hier in ihren Vertretungen zu begrüßen. Der Verein deutscher Chemiker ist durch Herrn Prof. Dr. Klages vertreten, den ich in seiner Eigenschaft als Vertreter unseres Bundesvereins herzlichst begrüßen möchte. Die Deutsche Bunsengesellschaft ist durch Herrn Prof. Dr. Mittasch vertreten.“

Ferner ist es mir eine besondere Freude und Ehre, daß auch die Familie des zu Feiernden, die Familie Kekulé von Stradonitz, durch mehrere Mitglieder vertreten ist, die ich mit besonderer Wärme in meiner Eigenschaft als Präsident der Deutschen Chemischen Gesellschaft begrüßen möchte.

Nicht zum mindesten sind wir erfreut darüber, daß noch zahlreiche Schüler des großen Gelehrten unter uns weilen, sie sind teilweise aus dem Ausland zur heutigen Feier hierher gekommen. Dann wohnen hier in der näheren Umgebung der Stadt Bonn noch verschiedene andere Herren, die noch im Laboratorium von Kekulé ihre chemische Ausbildung erfahren haben. Daß sie hier sind, gereicht uns zur besonderen Freude und Genugtuung. Dann komme ich zum Schluß zu meinem verehrten Kollegen Prof. Dr. Pfeiffer, dem zu danken wir besonderen Anlaß haben. Ihm, dem Ortsausschuß und allen Herren, die sich um das Zustandekommen der Feier verdient gemacht haben, spreche ich den herzlichsten Dank der Deutschen Chemischen Gesellschaft aus.“