

könnte und zwar würde man darnach die gesamte Masse eines Ions einschließlich seiner Hydrat- oder Solvathülle erhalten. Da die Masse des nackten Ions meist bekannt ist, könnte man damit die Hydratation oder allgemein die Solvation von Ionen bestimmen. Der Grundgedanke ist sehr einfach. Die durch den Schall in Longitudinalschwingungen versetzte Flüssigkeit nimmt die Ionen durch Reibung mit. Dieser Mitnahme widersetzt sich die Trägheit der Masse der Ionen. Zwar ist, wie die Rechnung zeigt, das Beharrungsvermögen der Ionen i. allg. gering gegenüber den Reibungskräften, so daß die Ionen im großen ganzen glatt mit der Flüssigkeit hin und her schwimmen. Etwas aber wirkt sich das Beharrungsvermögen doch aus; die Ionen hinken etwas hinter den Flüssigkeitsteilchen her, und zwar um so stärker, je größer ihre Masse ist. Wenn also eine Lösung zwei Ionensorten von verschiedener

Masse enthält, so werden diese im Schallfeld verschieden stark nachhinken, d. h. sie werden mit einer Phasenverschiebung gegeneinander schwingen, die um so größer ist, je größer der Massenunterschied der beiden Ionen ist. Dadurch aber entstehen in der Flüssigkeit periodische Ladungsanhäufungen und, damit unmittelbar zusammenhängend, periodische Potentialschwankungen, die gemessen werden können, und die ein Maß für die Massendifferenz der beiden Ionensorten sind. Die Potentialschwankungen sind allerdings nur klein, aber immerhin messbar.

Selbstverständlich gibt es noch eine ganze Reihe weiterer Möglichkeiten, Ultraschall als physikalisch-chemisches Forschungsmittel zu verwenden. Die Untersuchungen darüber sind aber zum Teil erst im Gange, zum Teil wohl auch aus anderen Gründen nicht veröffentlicht worden. [A. 4.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Chemische Gesellschaft Berlin.

Sitzung vom 13. Januar 1936.

O. Hahn, L. Meitner (unter experimenteller Mitarbeit von F. Straßmann): „Künstliche radioaktive Atomarten aus Uran und Thor.“ (Vorgetragen von O. Hahn.)

Die Elemente mit den höchsten Ordnungszahlen im Periodischen System sind die Elemente 90, 91 und 92, das Thorium, das Protactinium und das Uran. Von ihnen entsteht das Protactinium erst durch radioaktiven Zerfall aus dem Uranisotop Actinouran. Von diesen Elementen mit den höchsten Ordnungszahlen leiten sich die zahlreichen radioaktiven Atomarten ab, wie z. B. das Radium, das Polonium, das Mesothor und die aktiven Niederschläge. Entsprechend ihrer Halbwertszeit entstehen sie alle durch radioaktiven Zerfall dauernd aus ihren Muttersubstanzen und zerfallen wieder.

Zu diesen natürlichen radioaktiven Atomarten kommen seit der jüngsten Zeit künstliche radioaktive Atomarten hinzu, die man als aktive Isotope von fast allen gewöhnlichen chemischen Elementen herstellen kann.

Im Jahre 1934 hat das Ehepaar Curie-Joliot gefunden, daß beim Beschießen leichter Elemente mit α -Strahlen neben dem von Rutherford entdeckten Atomzertrümmerungs-Prozeß, nämlich dem Einfangen des α -Teilchens, Abspaltung eines Protons und Bildung eines anderen bekannten stabilen Atomkerns, noch ein zweiter Prozeß stattfindet: unter Aussendung eines Neutrons wird eine instabile Atomart gebildet, aus der dann erst durch weitere Aussendung eines Positrons wieder eine bekannte stabile Atomart entsteht. Während aber die Beschießung mit α -Strahlen nur bei den leichten Elementen gelingt und dabei zur Bildung künstlicher radioaktiver Atomarten führen kann, hat Fermi bald darauf gezeigt, daß durch die Bestrahlung mit Neutronen fast bei allen Elementen künstliche radioaktive Atomarten gebildet werden, die sich alle unter Aussendung von β -Strahlen wieder in bekannte stabile Atomarten umwandeln. Durch die Aufnahme des Neutrons in den ursprünglichen Atomkern ist die Bildung dreier verschiedener künstlich radioaktiver Atomarten möglich, je nachdem, ob gleichzeitig ein α -Teilchen oder ein Proton oder gar kein Atombruchstück abgespalten wird. Die beiden ersten genannten Bildungswägen treten nur bei den leichten Elementen auf. Der dritte Weg dagegen, der durch Aufnahme eines Neutrons ohne Abspaltung eines Atombruchstückes zur Bildung einer radioaktiven, mit dem bestrahlten Element isotopen Atomart führt, tritt außer bei den leichten Elementen auch bei den schweren Elementen auf, und zwar bei letzteren ausschließlich. Wie Fermi gezeigt hat, läßt sich dieser dritte Prozeß, die Isotopenbildung, durch Zwischenschalten wasserstoffhaltiger Substanzen zwischen Neutronenquelle und zu bestrahlendem Element wesentlich verstärken; die Neutronen verlieren beim Zusammenstoß mit den gleich schweren Wasserstoffkernen erheblich an Energie, und gerade die langsamsten Neutronen sind zur Isotopenbildung befähigt.

Alle diese beim Bestrahlung von Elementen mit Neutronen auftretenden Erscheinungen wurden von Fermi und seinen Mitarbeitern geklärt.

Einer gesonderten Behandlung bedürfen jedoch die Erscheinungen, die sich bei der Neutronenbestrahlung der eingangs erwähnten Elemente mit den höchsten Ordnungszahlen zeigen.

Bei der Bestrahlung von Uran durch Neutronen hatte Fermi¹⁾ die Bildung von vier β -strahlenden Körpern beobachtet, nämlich zwei mit sehr kurzer, einen mit 13 min und einen mit ~ 100 min Halbwertszeit. Da bei allen anderen schweren Elementen ausschließlich der dritte Weg, nämlich die Isotopenbildung, beobachtet worden war, schloß Fermi hier auf eine Bildung eines radioaktiven Uranisotops. Bei dem darauf folgenden β -Zerfall konnte sich jedoch nicht wie sonst ein bekanntes stabiles Element höherer Ordnungszahl bilden, sondern es mußte daraus ein ebenfalls instabiles Element 93 entstehen. Aus diesem Grunde nahm Fermi an, daß die beiden bei der Bestrahlung von Uran auftretenden 13-min- und 100-min-Körper einem Element jenseits Uran zuzuordnen seien und weiterhin, daß sie vermutlich miteinander isotop sind. Bei dieser Untersuchung wurde nur kurze Zeit bestrahlt, um nicht durch die natürlichen radioaktiven Folgeprodukte des Urans (UX und UZ) gestört zu werden.

Auf Grund von Fällungsversuchen mit Protactinium glauben dann v. Grosse und Agruß²⁾, den 13-min-Körper dem Element 91 zuordnen zu müssen.

Eine ausführliche Untersuchung von O. Hahn und L. Meitner konnte nun in diese widerspruchsvollen und komplizierten Verhältnisse eine gewisse Klärung bringen³⁾. Sie wurde ermöglicht durch entsprechende chemische und radioaktive Reinigung des zu bestrahlenden Urans, Ausdehnung der Bestrahlungszeiten und weitgehende Verwendung von Fällungs- bzw. Trennungsreaktionen. Die Ergebnisse sind nunmehr folgende:

1. Durch Abtrennung von zugegebenem UZ (als Indicator für das Element 91) von dem 13-min-Körper wurde bewiesen, daß letzterer kein Protactiniumisotop ist. Hahn und Meitner finden dabei eine etwas größere Halbwertszeit als 13 min.
2. Durch verschiedene Fällungs- und Abscheidungsmethoden konnte der 13-min-Körper von dem Fermischen 100-min-Körper abgetrennt werden, die beiden sind also sicher nicht isotop.
3. Nach seinen chemischen Reaktionen handelt es sich bei dem 13-min-Körper sehr wahrscheinlich um das Element 93.
4. Durch Veränderung der Bestrahlungsdauer konnte gezeigt werden, daß der Fermische 100-min-Körper aus drei verschiedenen β -Strahlern mit den Halbwertszeiten 70—80 min ~ 12 h und 3 Tage besteht. Durch Fällungsreaktionen, wurde sichergestellt, daß diese drei Halbwertszeiten keinem Isotop der Elemente 86 bis 92 zuzuordnen sind, alle drei Körper zeigen Reaktionen der Platinmetalle.

¹⁾ E. Fermi, E. Amaldi, O. D'Agostino, F. Rasetti u. E. Segré, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A, **146**, 483 [1934]. E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti u. E. Segré, ebenda **149**, 522 [1935] und Ricerca Scientifica (VI) I, 7 [1935].

²⁾ A. v. Grosse und M. S. Agruß, Nature **134**, 773 [1934].

³⁾ Die bisherigen Veröffentlichungen hierüber sind: O. Hahn und L. Meitner, Naturwiss. **23**, 37 [1935]; O. Hahn und L. Meitner, ebenda **23**, 230 [1935]. O. Hahn, L. Meitner u. F. Straßmann, ebenda **23**, 544 [1935].

Einfacher als beim Uran liegen die Verhältnisse beim Thorium, und hier konnte eine weitgehende Klärung der Erscheinungen erbracht werden⁴⁾.

Vorläufige Versuche von *Fermi*⁵⁾ beim Thorium hatten zur Entdeckung zweier β -Strahler mit den Halbwertszeiten 1 min und 24 min geführt, wobei letzterer entsprechend den Ergebnissen von Fällungsreaktionen sehr wahrscheinlich als mit Thorium isotop angesehen wurde. Eine Verstärkung durch wasserstoffhaltige Substanzen konnte *Fermi* beim Thorium nicht beobachten.

Durch Anwendung einer der beim Uran geschilderten analogen Arbeitsweise gelangten hier *O. Hahn* und *L. Meitner* zu folgenden Ergebnissen:

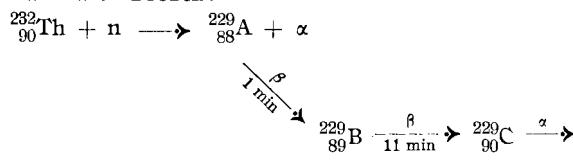
Es treten zwei Prozesse auf, ein nicht verstärkbarer und ein verstärkbarer.

Dem nicht verstärkbaren Prozeß gehört der von *Fermi* gefundene 1-min-Körper an. Dieser wandelt sich in einen von *Fermi* nicht gefundenen β -Strahler von etwa 11 bis 12 min Halbwertszeit um.

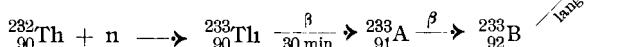
Dem verstärkbaren Prozeß gehört ein Körper von ungefähr 30 min Halbwertszeit an, dessen Isotopie mit Thorium durch chemische Trennungen nachgewiesen wurde. Er stellt also offenbar das durch Einfangen eines Neutrons entstandene Thoriumisotop ^{233}Th dar, und seine Bildung wird daher durch langsame Neutronen erheblich begünstigt. Der von Fermi und Mitarbeitern als Th-Isotop festgestellte 24-min-Körper dürfte damit identisch sein.

Auf Grund ihrer Versuchsergebnisse und Analogieschlüsse aus bekannten radioaktiven Tatsachen stellten *Hahn* und *Meitner* für die beiden Prozesse folgende Schemata auf:

I. Unverstärkbarer Prozeß:



II. Verstärkbarer Prozeß:



Hahn und Meitner wiesen schließlich noch als erste darauf hin, daß ihre angeführten beiden Umwandlungsschemata die ineinander übergehende bisher fehlende radioaktive Reihe vom Typus $4 n + 1$ darstellen.

I. Curie, v. Halban und Preiswerk hatten dann bald darauf die Ergebnisse von *Hahn* und *Meitner* bestätigt⁶⁾. In zwei weiteren Untersuchungen⁷⁾ haben dieselben Forscher bewiesen, daß die Körper A und B des Scheinas I sich tatsächlich wie Isotope des Radiums und Actiniums verhalten. Die Halbwertszeit des Ra-Isotops A des Schemas II bestimmten sie zu 2,5 min. Schließlich fanden sie noch eine weitere Substanz von etwa $3\frac{1}{2}$ Stunden Halbwertszeit, die einem anderen Zerfallsschema anzugehören scheint.

H.-J. Born: „Geochemische Beziehungen zwischen Helium-, Blei- u. Radium-Vorkommen in deutschen Salz- u. Öllagerstätten.“

Beim radioaktiven Zerfall der Elemente Uran und Thorium und einer größeren Anzahl ihrer instabilen Umwandlungsprodukte werden sogenannte α -Teilchen ausgeschieudert. In den radioaktiven Mineralien bleiben diese α -Teilchen, da sie Heliumkerne sind, als Heliumgas stecken. Man findet deshalb in diesen Mineralien eine ihrem geologischen Alter entsprechende Heliummenge, die bei allen Mineralien mehrere Kubikzentimeter Helium pro Gramm Mineral beträgt.

Außer diesen radioaktiven Mineralien gibt es noch zwei Mineralgruppen, in denen Helium gefunden wurde, bei denen jedoch eine α -Strahlung nicht nachgewiesen werden konnte.

Die eine Gruppe stellen gewisse Beryllminerale dar. Für ihren Heliumgehalt gab jüngst O. Hahn eine sich auf die neu-

⁴⁾ O. Hahn u. L. Meitner, Naturwiss. 23, 320 [1935].

⁵⁾ E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti u. E. Segré, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A, **149**, 522 [1935] u. Ricerca Scientifica (VI) I, 7 [1935].

⁶⁾ I. Curie, H. v. Halban u. P. Preiswerk, C. R. hebdomadaires Séances Acad. Sci. **200**, 1841 [1935].

⁷⁾ I. Curie, H. v. Halban u. P. Preiswerk, ebenda **200**, 2079 [1935]; J. Physique Radium (VII) **6**, 361 [1935].

esten Ergebnisse der Kernphysik stützende Erklärung. Danach entsteht durch die γ -Strahlung anliegender radioaktiver Substanzen aus dem Element Beryllium unter Abspaltung von Neutronen eine isotopie Atomart des Berylliums mit dem Atomgewicht 8, die instabil ist und sofort in zwei Heliumatome zerfällt⁸⁾.

Die zweite nicht radioaktive Mineralgruppe, bei der ein Gehalt von Helium gefunden wurde, sind gewisse Alkali-halogenide. Eine Erklärung des Heliumgehaltes für diese Gruppe gibt nun eine neue Untersuchung von O. Hahn und H. J. Born⁹⁾. Sie gründet sich auf die früher gemachte Feststellung, daß Kalium- und Natriumchlorid beim Auskristallisieren aus der wässerigen Lösung darin gelöste geringe Bleimengen fast vollständig mitfallen. Die natürlichen Alkali-halogenide sind ebenfalls durch Kristallisation aus wässriger Lösung entstanden, teils aus dem Zechsteinmeer, teils durch Umkristallisation primärer Salze aus Salzlauen und Tiefenwässern. In dem Zechsteinmeer werden, wie in den heutigen Meeren, kleine Mengen Uran gelöst gewesen sein, ebenso auch ein radioaktives Umwandlungsprodukt des Urans, das Blei-isotop Radium D, das dann mit den auskristallisierenden Alkalihalogeniden Sylvin und Steinsalz nach dem oben Gesagten mitgefällt wurde. Aus dem Radium D bildet sich dann in den Alkalihalogeniden durch weiteren Zerfall das α -strahlende Polonium, und auf diese α -Strahlen ist der Heliumgehalt zurückzuführen. Das Helium blieb in den Mineralien stecken, während die radioaktiven Substanzen verschwunden sind.

Eine gewisse Schwierigkeit für diese Erklärung des Heliumgehalts der Alkalihalogenide bereitete die Tatsache, daß der Heliumgehalt gewisser Minerale, insbesondere des Sylvins, viel größer ist, als nach dem vermutlichen RaD-Gehalt des Zechsteinmeers zu erwarten wäre. Diese Schwierigkeit wird behoben durch die Annahme, daß diese Minerale sekundär aus den schon erwähnten sogenannten „Tiefenwässern“ auskristallisiert sind. Damit war dann die Möglichkeit des Einbaues einer viel größeren RaD-Menge gegeben, wenn diese Tiefenwässer viel mehr Radium und damit auch Radium D gelöst enthalten als das Meer. In der Tat hat eine Untersuchung solcher Tiefenwässer in der Nähe von Salzlagern ergeben, daß sie viel radiumreicher sind als das Meerwasser und als der Durchschnitt gewöhnlicher Quellwässer. So enthalten thüringische Wässer 10^4 bis 10^6 mal mehr Radium als gewöhnliches Meerwasser und bis zu dreimal mehr Radium als die stärkste Radiumquelle Deutschlands, die Heidelberger Quelle.

Die Erklärung des Heliumgehaltes der natürlichen Alkali-halogenide durch die Mitfällung von gelöstem Radium D beim Auskristallisieren dürfte somit den Tatsachen entsprechen, zugleich ist damit ein Beweis für die sekundäre Entstehung der Sylvine unter Mitwirkung von Tiefenwässern erbracht.

P. Günther, R. Meyer und F. Müller-Skjold: „Zur Thermochemie der Stickstoffwasserstoffsäure“ (Vorgetragen von P. Günther).

Von den physikalischen Konstanten und den thermo-chemischen Daten der Stickstoffwasserstoffsäure war bis vor kurzem so gut wie nichts bekannt. Berthelot und Roth hatten die Bildungswärme der flüssigen Säure auf indirektem Wege berechnet, und zwar zu 53,4 bzw. 67 kcal/Mol. Man wählte die indirekte Methode, da eine direkte Bestimmung bei der Gefährlichkeit der Substanz für ausgeschlossen galt. Günther hat nun mit seinen Mitarbeitern experimentell folgende Werte bestimmt: Bildungswärme der gasförmigen Substanz aus den Elementen: $70,9 \pm 0,5$ kcal/Mol; Verdampfungswärme: 7,29 kcal/Mol; Lösungswärme der Säure in Wasser: 9,73 kcal/Mol; Dichte der Flüssigkeit bei Zimmertemperatur 1,126 / (1 + 0,0013 t) und aus der Dampfdruckkurve den Siedepunkt zu 35,7°. Im Verlauf dieser Untersuchungen wurde als brauilibarste Darstellungsmethode dieser hochexplosiven Substanz die Zersetzung von Natriumazid mit Stearinäsure bei ungefähr 80° gewählt. Die Darstellung erfolgte im Vakuum, die entstehende gasförmige Substanz wurde in Fallen bei der Temperatur von fester Kohlensäure kondensiert und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Hahnfett, Kittmittel jeder

⁸⁾ O. Hahn, Naturwiss., 22, 744 [1934].

⁹⁾) O. Hahn u. H.-J. Born, ebenda, **23**, 739 [1935]. H.-J. Born, Kali, verwandte Salze, Erdöl (im Druck).

Art waren zu vermeiden, so daß *Bodensteinsche* Glasventile und Glas-Quarz-Verbindungsstücke Verwendung fanden. Hüttet man sich davor, die Säure einzufrieren und wieder aufzutauen, was zu schweren Explosionen führt, und bewahrt man sie vor

Erschütterungen, so kann man mit ihr umgehen, jedoch warnte Vortr. davor, da die reine flüssige Säure mehrmals ohne ersichtlichen Grund explodierte und erheblichen Schaden anrichtete.

Colloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung.

Heidelberg, den 16. Dezember 1935.

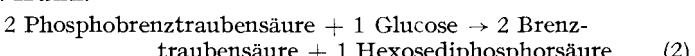
Vorsitz: R. Kuhn

O. Meyerhof, K. Lohmann und W. Kießling: „Über Umesterungsreaktionen und ein neues Schema des enzymatischen Kohlenhydratzerfalls.“

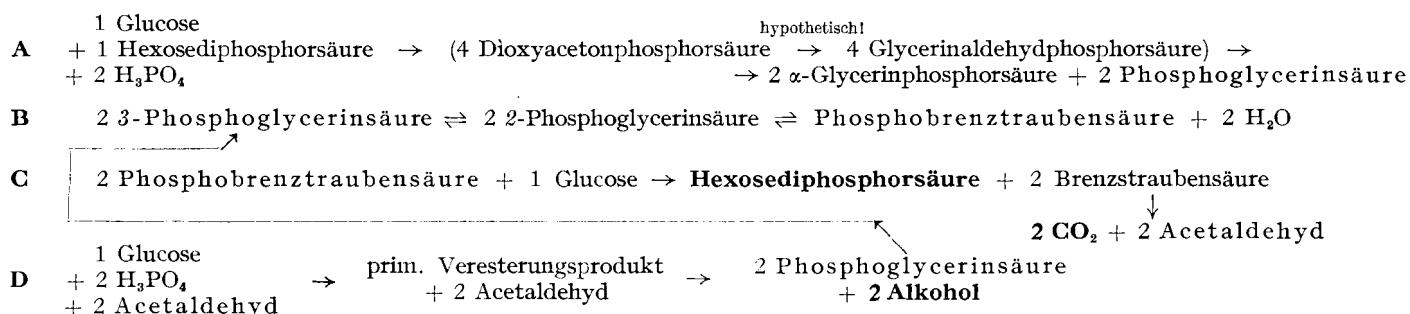
Das im Jahre 1933 vom Vortr. aufgestellte Schema¹⁾ hatte, wie auch damals schon hervorgehoben wurde, besonders im Hinblick auf die Geschwindigkeit der Einzelreaktionen noch nicht befriedigt. Bei der Fortsetzung der Versuche wurde gefunden, daß die „langsame“ Reaktion:



etwa 10fach an Geschwindigkeit zunimmt und damit die Gärgeschwindigkeit erreicht, wenn man Glucose zusetzt. Es zeigte sich, daß die Dephosphorylierung der Phosphobrenztraubensäure mit einer Phosphorylierung von Glucose gekuppelt wird nach der Gleichung:



Diese Gleichung stellt aber nur eine Bilanzgleichung dar, alle im Verlaufe des enzymatischen Kohlenhydrat-Abbaus vorkommenden Phosphorylierungen und Dephosphorylierungen verlaufen über das System Adenylsäure — Adenosindi- und Adenosintriphosphorsäure²⁾. Der primäre Grund für die langsame Dephosphorylierung der Phosphobrenztraubensäure ist also das Fehlen des Phosphorsäure-Akzeptors Adenylsäure die aus ihren höher phosphorylierten Stufen in ausreichendem Maße erst bei Glucosezusatz eben durch die Bildung von Hexose-diphosphorsäure entsteht. Das vervollständigte Schema des Kohlenhydrat-Abbaus im Verlauf der alkoholischen Gärung sieht also folgendermaßen aus (unter Fortlassung der Adenylsäure-Reaktionen):

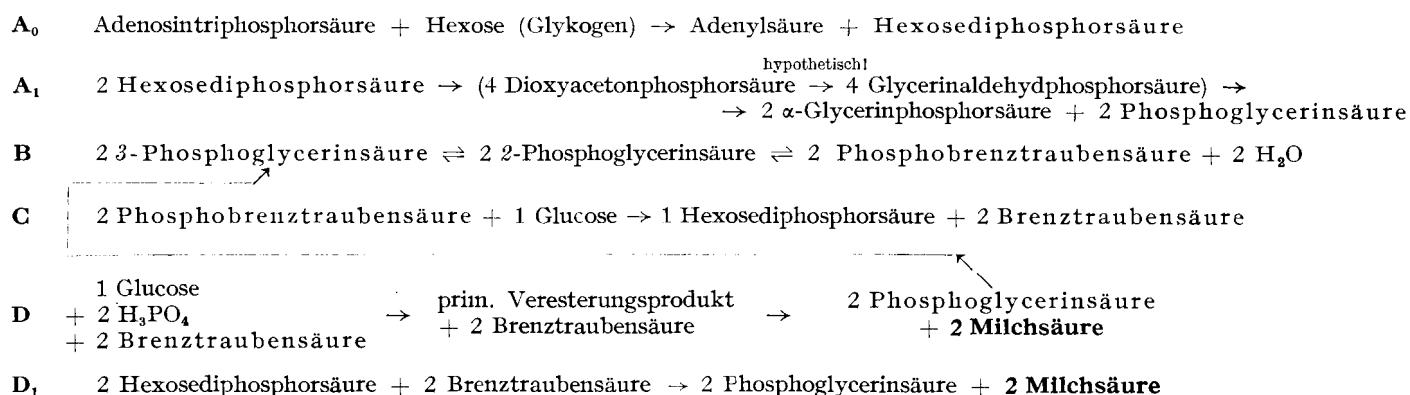


Reaktion D bedarf zum Ablauf der Gegenwart von etwas Hexosediphosphorsäure als Katalysator. A—C stellen die Angärung, B—D den stationären Zustand dar. In der Bilanz entstehen aus 2 Glucose und 2 H_3PO_4 2 CO_2 , 2 Alkohol und 1 Hexosediphosphorsäure, d. h. die *Harden-Youngsche Beziehung*³⁾ ist ebenfalls erfüllt. Dabei ist zu beachten, daß es sich um den Reaktionsverlauf in zellfreien Fermentlösungen handelt; in der Zelle wird die nach C anfallende stabile Hexosediphosphorsäure vermutlich als „primäres Veresterungsprodukt“ nach D weiterreagieren.

Ersetzt man in Gleichung (2) die Glucose durch andere gärfähige Zucker, so entspricht die resultierende Geschwindigkeit durchaus der Gärgeschwindigkeit der einzelnen Kohlenhydrate: Mannose gibt fast die gleiche Steigerung wie Glucose,

Glykogen weniger als die Hälfte hiervon und Galactose nur eine ganz geringfügige Steigerung. Man erkennt daraus, daß die Phosphorylierung der Kohlenhydrate der geschwindigkeitsbestimmende Faktor der Gärung ist.

In Versuchen mit Fermentlösungen aus Muskelsubstanz konnte nachgewiesen werden, daß der glykolytische Abbau sich grundsätzlich nach dem gleichen Schema abspielt wie in der alkoholischen Gärung. Die Rolle des Acetaldehyds übernimmt hier die Brenztraubensäure. So besteht auch in der Glykolyse die *Harden-Youngsche* Beziehung, d. h. Brenztraubensäure entsteht aus Phosphobrenztraubensäure mit entsprechender Geschwindigkeit nur in Gegenwart von Glucose. Der Reaktionsverlauf der Glykolyse wird also durch folgendes ergänztes Schema¹⁾ dargestellt:



Im Gegensatz zur alkoholischen Gärung ist hier die — wenn auch vergleichsweise recht langsame — Reaktion nach D₁ möglich. Im übrigen erfolgen auch hier Phosphorsäure-anlagerung und -abspaltung stets (und nicht nur wie in Gleichung A₆ ausgeführt) über das Adenylsäuresystem.

Zum Schluß wies Vortr. darauf hin, daß die "Co-Zymase" von *v. Euler* von der Adenosintriphosphorsäure

verschieden ist. Nach v. Euler enthält die „Co-Zymase“ Nicotinsäureamid, das zuerst von O. Warburg als Bestandteil eines an der Atmung beteiligten Co-Fermentes in Zellextrakten erkannt worden ist. Ob aus dem Gehalt an Nicotinsäureamid in der „Co-Zymase“ auf die Mitwirkung bei oxydo-reduktiven Prozessen geschlossen werden kann, ist noch ungewiß.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 47, 153, 472 [1934] und 48, 83 [1935].

²⁾ Vgl. ebenda 48, 165 [1935].

³⁾ Vgl. z. B. ebenda 47, 14 [1934.]