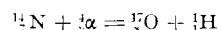


Über die Spaltung schwerer Kerne

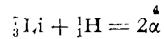
Von Dr. F. STRASSMANN. Aus dem KWI für Chemie, Berlin-Dahlem

Durch Verwendung der energiereichen α -Teilchen natürlich radioaktiver Substanzen gelang zum erstenmal, nach zahllosen vergeblichen anderen Versuchen, die künstliche Umwandlung der Atomkerne gewöhnlicher chemischer Elemente. Die ersten Versuche dieser Art wurden von E. Rutherford und seinen Schülern am Stickstoff durchgeführt, den sie mit α -Teilchen beschossen. Die durchdringenden α -Teilchen besitzen eine genügend große Energie, um den Potentialwall des gleichfalls positiv geladenen fremden Atomkerns zu durchdringen, sofern es sich nicht um Kerne mit zu hoher Ordnungszahl, d. h. Kernladung, handelt.

Man könnte erwarten, daß der Kern durch die Einwirkung solcher energiereichen Geschosse zertrümmert wird, so daß zwei oder mehr Bruchstücke kleinerer Masse und Ordnungszahl entstehen; doch zeigte die Untersuchung der bei dieser und bei ähnlichen Kernumwandlungen entstehenden neuen Atomarten, daß Kerne mit größerer Masse und Ordnungszahl entstanden waren. So war aus dem Stickstoff mit der Ordnungszahl 7 und der Masse 14 durch Beschleußung mit Heliumkernen der Masse 4 und der Ordnungszahl 2 ein Sauerstoffkern mit der Masse 17 und der Ordnungszahl 8 geworden.



Durch die Entdeckung der künstlichen Radioaktivität durch Curie-Joliot und die Verwendung von Neutronen zur Erzeugung künstlich radioaktiver Substanzen durch Fermi stieg die Zahl der untersuchten Kernumwandlungen bald außerordentlich stark an. Zwar handelte es sich bei den dabei entstehenden Reaktionsprodukten nicht mehr ausnahmslos um Kerne mit höherer Ordnungszahl, vielmehr wurden auch Abbauprodukte gefunden, aber die entstehenden Kerne unterschieden sich doch von den Ausgangssubstanzen höchstens um 2 Einheiten in der Ordnungszahl. Eine Zertrümmerung, die zur Bildung von mehreren Bruchstücken mit wesentlich kleinerer Ordnungszahl führte, wurde nicht beobachtet, wenn man von Reaktionen wie:



absieht. Es tritt dabei zwar wirklich ein spontaner Zerfall des Kernes ein, aber die beiden Bruchstücke sind nur α -Teilchen¹⁾.

Wie schon erwähnt, ermöglichte die Anwendung von Neutronen in besonders starkem Maße die Untersuchung von Kernreaktionen, denn einerseits wird das elektrisch neutrale Neutron von dem positiv geladenen Kern nicht abgestoßen und kann daher auch mit hochgeladenen, also schweren Kernen reagieren, so daß die Umwandlungen mit Neutronen bis zum Uran durchgeführt werden können; andererseits ist die Aktivierung einer Substanz mit Neutronen verhältnismäßig einfach auszuführen, da die große Durchdringungsfähigkeit der Neutronen die Bestrahlung großer Substanzmengen gestattet und da man geeignete Neutronenquellen leicht herstellen kann.

Je nach der Energie der Neutronen und der Art des beschossenen Atomkerns werden bei den dabei sich abspielenden Kernreaktionen entweder Neutronen an den Kern angelagert ohne Abspaltung von Masseteilchen, oder es werden dabei Teilchen kleiner Masse von Kern abgetrennt. Es kann sich dabei um Neutronen, Wasserstoff- oder Heliumkerne handeln. Es wurde bereits erwähnt, daß dem Eindringen des doppelt positiv geladenen Heliumkerns in einen Kern höherer Ordnungszahl dessen positive Ladung hemmend entgegenwirkt. Das gleiche gilt natürlich auch für ein positiv geladenes Teilchen, das aus dem Kern abgetrennt wird, den Potentialwall also in umgekehrter Richtung durchläuft. Je höher also die Ordnungszahl eines Kernes ist, um so weniger kann man erwarten, daß bei Kernbeschleußungen positiv geladene Masseteilchen aus dem Kern herausgeschlagen werden.

¹⁾ Eine zusammenfassende Darstellung über die bisher bekannten Kernreaktionen findet sich bei R. Fleischmann, diese Ztschr. **53**, 485 [1940]. Vgl. a. Sueß, ebenda S. 522.

So fanden zwar Fermi u. Mitarbeiter bei der Beschleußung der verschiedenen Elemente des Periodischen Systems mit Neutronen in den meisten Fällen künstlich entstandene radioaktive Substanzen, aber mit steigender Ordnungszahl wurden mehr und mehr nur Einfangprozesse beobachtet. Dabei ordnet sich das Neutron in den Kern ein, d. h. der neu entstandene Kern ist um eine Masseneinheit schwerer geworden. Der vorher stabile Kern wird in der Regel dadurch instabil, sofern der neue Kern nicht mit einem bereits vorhandenen stabilen Isotop identisch ist.

Derartige künstlich entstandene Kerne, deren Masse größer ist, als dies bei ihren bekannten stabilen Isotopen der Fall ist, wandeln sich normalerweise unter Aussendung eines β -Strahles in ein Isotop des Elementes mit der nächsthöheren Ordnungszahl um.

Aus diesen Gründen konnte Fermi bei der Bestrahlung des Urans besonders interessante Ergebnisse erwarten, und in der Tat fand er bei der Beschleußung von Uransalzen mit verlangsamten Neutronen, die ja besonders leicht zu Einfangprozessen führen, vier β -strahlende Substanzen, deren chemische Eigenschaften zum Teil stark von denen des Urans abwichen. Auf Grund der bereits erwähnten Überlegungen wurden zwei sehr kurzelebige Substanzen als Uranisotope angesprochen, die als β -Strahler in das Element 93 übergehen mußten. Die beiden andern aktiven Körper ließen sich chemisch von den Elementen Uran (92), Protactinium (91) und Thorium (90) trennen und erhielten dementsprechend Ordnungszahlen über 92.

Diese Versuche wurden zunächst von Hahn u. Meitner, später von Hahn, Meitner u. Straßmann wiederholt und erweitert. Sie fanden statt der von Fermi angegebenen 4 Körper insgesamt 10 künstlich aktive Umwandlungsprodukte, von denen 3 als Uranisotope angenommen und zum Teil identifiziert werden konnten. Die andern wurden auf Grund ihrer Trembarkeit voneinander, ihrer genetischen Zusammengehörigkeit nach und auf Grund einleuchtender Überlegungen in 2 isomere Reihen geordnet. Die dazu notwendigen Trennungen wurden nach den verschiedensten physikalischen und chemischen Methoden durchgeführt, nachdem zunächst die künstlich radioaktiven Substanzen durch eine Gruppenfällung vom Uran und von den störenden natürlichen Folgeprodukten des Urans, die um mehrere Größenordnungen stärker waren, abgetrennt worden waren. Die Wahl dieser Fällungsmethode mußte sich nach der Art der zu erwartenden chemischen Eigenschaften richten.

Nun beginnt zwar mit den vier letzten Elementen des Periodischen Systems eine neue Gruppe von Übergangselementen, so daß durch Auffüllung der inneren Schalen Elemente entstehen konnten, deren chemische Eigenschaften einander ähnlich sind, wie etwa diejenigen der seltenen Erden; doch war auch eine Auffüllung derart möglich, daß höhere Homologe des Rheniums, Osmiums, Iridiums und Platins entstanden. Das Ergebnis zahlreicher Versuche schien zunächst diese letzte Ansicht zu stützen, denn die erwähnten Metalle lassen sich alle aus mineralischer Lösung mit Schwefelwasserstoff ausfällen, und das gleiche galt auch für die künstlich radioaktiven Substanzen, die „Transurane“. Eine Auffüllung des Urans dagegen, etwa als Natrium-Uranylacetat, war stets frei von den mit Schwefelwasserstoff fällbaren Körpern und enthielt von den künstlich aktiven Substanzen in gut messbarer Menge anscheinend nur ein β -strahlendes Uranisotop von 23 min Halbwertszeit, das im Gegensatz zu den „Transurane“ durch einen Resonanzprozeß entstand. Dieses Uranisotop mußte als β -Strahler in ein Element 93 übergehen, leitete also eine dritte isomere Reihe ein; doch konnten weitere Glieder dieser Reihe, d. h. aktive Substanzen, die mit Schwefelwasserstoff aus mineralischer Lösung fällbar waren, nicht gefunden werden.

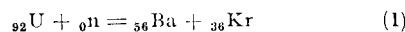
Die Existenz von isomeren Reihen war aber nicht leicht verständlich, und die Ergebnisse über die „Transurane“ wurden deshalb von verschiedenen Seiten nachgeprüft, jedoch wurden

unsere Ergebnisse bestätigt. Die interessantesten dieser Arbeiten waren eine Reihe von Untersuchungen von Curie u. Savitch²⁾, die neben einer Bestätigung unserer Ergebnisse noch die Beschreibung einer neuen β -strahlenden Substanz brachten, die nicht mit Schwefelwasserstoff fällbar war, und die sie nach verschiedenen anderen Erklärungsversuchen als ein „Transuran mit den Eigenschaften einer seltenen Erde“ bezeichneten, das sie z. B. vom Lanthan nur durch Fraktionieren trennen konnten. Dieser Deutungsversuch war aber selbst in den Augen der Verfasser äußerst unbefriedigend. Hahn u. Straßmann untersuchten daraufhin eingehend den von Curie u. Savitch beschriebenen β -Strahler und konnten sehr schnell feststellen, daß es sich bei dem beschriebenen „ β -Strahler“ um ein äußerst kompliziertes Gemisch von Erdalkalien und Erden handelte, aus dem zunächst drei Erdalkali-Isotope und drei Erden isoliert wurden, die entsprechend den eingangs angeführten Überlegungen als Radium- bzw. Actinium-Isotope angesprochen wurden³⁾. Das hätte für den Kernprozeß: Uran + Neutron bedeutet, daß langsame Neutronen instande waren, aus dem Uran 2 α -Teilchen heranzuschlagen. Das war energetisch schwer zu verstehen, deshalb wurden die experimentellen Ergebnisse nochmals genau überprüft.

Die Abscheidung von Radium in unwägbaren Mengen aus Lösungen erfolgt in der Regel auf Grund der Mischkristallbildung zwischen Radium- und Bariumsalzen durch Abscheidung einer wägbaren Menge eines Bariumsalzes aus der betreffenden Lösung. So waren z. B. unsere aktiven Erdalkali-Isotope aus dem bestrahlten Uran durch Abscheidung von Bariumchlorid mit konz. Salzsäure abgetrennt worden.

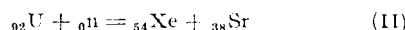
Je nach der Art des gewählten Salzes erfolgt aber die gemeinschaftliche Abscheidung von Barium und Radium in einem bestimmten Abscheidungsverhältnis, so daß man durch eine nachfolgende fraktionierte Kristallisation das Barium von Radium trennen und dadurch eine unbekannte Aktivität auf Radium prüfen kann. Außerdem kann man der zu untersuchenden Probe natürliche Radium-Isotope in unwägbarer Menge als Indikatoren zusetzen und bestimmt dann das Verteilungsverhältnis des Radiums und der unbekannten Aktivität in den einzelnen Fraktionen. Beide Methoden wurden für die verschiedensten Bariumsalze angewendet. Dabei stellte sich heraus, daß die künstliche Aktivität sich keineswegs unabhängig vom Charakter des einzelnen Salzes mit dem zugesetzten Indikator im Verhältnis 1:1 mischte. Vielmehr war das im Abscheidungsverhältnis künstliche Aktivität: Barium der Fall, d. h. das künstliche Erdalkali-Isotop ließ sich vom natürlichen Radium trennen, gar nicht aber vom Barium. Bei den aktiven Erdalkalien handelte es sich also um Barium-Isotope und nicht um Radium-Isotope⁴⁾. Damit war experimentell bewiesen, daß der Urankern bei der Bestrahlung mit Neutronen offenbar zerbrechen kann, so daß zwei oder mehr Bruchstücke von vergleichbarer Masse entstehen. Da nun unabhängig von der Art dieses für die Kernphysik neuen und unerwarteten Vorgangs die Konstanz von Ladung und Masse gewahrt bleiben muß, waren einige Anhaltspunkte für die Art dieser Kernzertrümmerung gegeben.

Unter der zunächst einfachsten Annahme, daß 2 Bruchstücke entstehen, müßten sich die Ordnungszahlen der beiden Bruchstücke zu 92 ergänzen. Unter der weiteren vereinfachenden Annahme, daß es sich bei den Barium-Isotopen um primär entstandene Bruchstücke handelt, ist der chemische Charakter des zweiten Bruchstücks bestimmt. Es würde sich also um folgende Reaktion handeln:



Unabhängig davon, ob es sich bei der Zertrümmerung des Urans um das Isotop der Masse 238 oder 235 handelt, ist in jedem Fall die Masse auf der linken Seite der Gleichung erheblich größer als die Summe der Massen der höchsten stabilen Isotope der beiden Bruchstücke. Der Grund ist natürlich in dem mit steigender Ordnungszahl aus Stabilitätsgründen schnell zunehmenden Neutronenüberschuss zu suchen. Ein Neutronenüberschuss über das höchste bekannte stabile Isotop hinaus bewirkt aber aller Voraussicht nach eine dieses Mißverhältnis beseitigende Folge von β -Umwandlungen. Über die Verteilung des Neutronenüberschusses auf die Bruchstücke läßt sich nur dann etwas sicher aussagen, wenn es gelingt, auf

irgendeinem Wege die Masse der Bruchstücke zu bestimmen. Natürlich ist es auch möglich, daß wenigstens ein Teil des Neutronenüberschusses beim Zerplatzen des Kerns sofort frei wird. In diesem Fall ist natürlich die Zahl der möglichen β -Umwandlungen aus den primären Bruchstücken entsprechend geringer. Wenn also die einzelnen β -Umwandlungen nicht in unmeßbar kurzer Zeit erfolgten, dann war eine Reihe von künstlich radioaktiven Substanzen im Uran zu erwarten, wodurch naturgemäß die Bestimmung der primären Spaltbruchstücke sehr erschwert wurde. Außerdem war nunmehr die Existenz der „Transurane“ in Frage gestellt, denn wenn auch bei der Aufspaltung in ${}_{56}\text{Ba} + {}_{36}\text{Kr}$ noch im günstigsten Falle beim Krypton 6 aufeinanderfolgende β -Umwandlungen notwendig waren, um zu einem Element zu gelangen, das mit Schwefelwasserstoff ein in mineralsaurer Lösung fällbares Sulfid lieferte, so bestand ja noch die Möglichkeit, daß das Barium kein primäres Spaltstück, sondern etwa nach der Gleichung



aus dem Xenon entstanden war. In diesem Falle waren nur noch 4 β -Umwandlungen erforderlich, um vom ${}_{38}\text{Sr}$ zum ${}_{42}\text{Mo}$ zu gelangen.

Unmittelbar nach unserer ersten Veröffentlichung über die Entstehung der Barium-Isotope wurde die Uranspaltung von L. Meitner u. O. R. Frisch⁵⁾ auf physikalischem Wege bestätigt und auch theoretisch diskutiert. Es gelang ihnen, mit Hilfe eines Oszilloskopens den Vorgang der Uranspaltung nachzuweisen, wobei sie naturgemäß nichts über den speziellen chemischen Charakter der Bruchstücke aussagen konnten. Außerdem diskutierten sie als erste eingehend die meisten der bereits oben aufgeführten Zerfallsmöglichkeiten und auch die energetischen Verhältnisse und Bedingungen für den Kernzerfall überhaupt auf Grund einer Bohrschen Vorstellung über das Verhalten der Kerne. Die nunmehr von allen Seiten einsetzenden Untersuchungen zeigten bald, daß zwar bei der Spaltung sehr wahrscheinlich jeweils nur 2 primäre Bruchstücke auftreten, daß aber ihre Bestimmung doch wesentlich komplizierter ist, als man zunächst annnehmen konnte.

Wie bereits erwähnt, wurde die Spaltung des Urankerns an der Bildung von 3 Barium-Isotopen erkannt. Da es sich dabei sicher nicht um isomere Kerne handelte, mußte man also mindestens annehmen, daß die primären Bruchstücke mit verschiedenem Neutronenüberschuss ausgestattet waren. Es ließ sich aber sogar zeigen, daß von den 3 Barium-Isotopen nur eines anscheinend primär entstanden war, während für die beiden anderen die Entstehung aus einem Gas, d. h. aus Xenon, sicher nachgewiesen werden konnte. Es mußte also die Spaltung sowohl nach Gleichung I als auch nach Gleichung II erfolgen, und in der Tat wurden entsprechende aktive Edelgase, Alkalien, Erdalkalien usw. gefunden und als Xenon-, Caesium-, Barium-, Krypton-, Rubidium-, Strontium-Isotope identifiziert.

Aber auch einige der früheren „Transurane“ konnten von verschiedenen Seiten als Elemente mit kleinerer Ordnungszahl bestimmt werden, und wenn es auch bis jetzt nicht gelungen ist, sämtliche „Transurane“ ihrem chemischen Charakter nach zu bestimmen, so schien doch zunächst die Entstehung künstlich aktiver Elemente mit Ordnungszahlen größer als 92 bei der Beschleunigung des Urans mit Neutronen wieder ziemlich zweifelhaft. Je mehr einzelne Bruchstücke gefunden und in genetischen Zusammenhang gebracht wurden, um so mehr hatte es den Anschein, als ob primäre Bruchstücke in fast allen Gruppen des Periodischen Systems zwischen den Ordnungszahlen 35 und 43 und 50 und 57 vorhanden sind, das heißt also, es muß eine ziemlich große Zahl von Zerfallsgleichungen geben.

Obwohl gezeigt werden konnte, daß einzelne der bisher bekannten Zerfallsprozesse sich nur zu einem sehr geringen Teil am Gesamtzerfall beteiligen, wodurch eine Zuordnung bei einer quantitativen Bestimmung der Bruchstücke erleichtert würde, stößt eine solche Zuordnung auf große Schwierigkeiten, denn einerseits haben die Primärbruchstücke ja den größten Neutronenüberschuss und daher in der Regel eine so kurze Halbwertszeit, daß eine quantitative Trennung und Bestimmung erschwert oder unmöglich gemacht wird, andererseits muß auch die sehr verschiedene Durchdringbarkeit der β -Strahlen berücksichtigt werden, da unter Umständen ein Prozeß am Gesamtzerfall stark beteiligt sein kann, die Strahlen der zu-

²⁾ C. R. hebdo. séances Acad. Sci. **206**, 1643 [1938]; J. Physique Radioton **9**, 355 [1938].
³⁾ O. Hahn u. F. Straßmann, Naturwiss. **26**, 756 [1938].
⁴⁾ O. Hahn u. F. Straßmann, ebenda **27**, 11, 89 [1939].

⁵⁾ Nature [London] **143**, 239 [1939]; O. R. Frisch, ebenda S. 276.

gehörigen primären Spaltprodukte aber zu weich sind, um etwa in einem Zählrohr normaler Wandstärke überhaupt noch gemessen werden zu können.

Welche primären Bruchstücke im einzelnen aber auch entstehen mögen, sicher handelt es sich beim Zerfall des Urankernes durch langsame Neutronen um Kerne mit ziemlich verschiedener Masse und Ordnungszahl. Der Umstand, daß anscheinend zwei ziemlich geschlossene Gruppen von primären Bruchstücken auftreten, die vermutlich einander zuzuordnen sind, könnte darauf hindeuten, daß die Art des Zerfalls bedingt wird durch die Energie des auftreffenden Neutrons. Damit steht die Auffindung einer neuen Gruppe von Spaltstücken in Einklang, über die vor kurzem von japanischen Forschern⁶⁾ berichtet wurde. Sie beschlossen das Uran mit schnellen Neutronen, die sie bei dem Prozeß $^{75}\text{Ja} \rightarrow ^{20}\text{D} + ^{16}\text{n} + 2\alpha$ erhielten, und die eine obere Energie von 17 MeV besitzen. Da sie das Uran nicht gegen die Einwirkung langsamer Neutronen geschützt hatten, war nicht zu entscheiden, welcher Betrag von den bereits bekannten Bruchstücken durch die sehr energiereichen Neutronen entstanden war; aber neben den bekannten Spaltprodukten wurden zum erstmalig Elemente mit den Ordnungszahlen 46, 47, 48 und 49 gefunden. Eine Spaltung in Kerne gleicher oder doch eng benachbarter Ordnungszahlen erfolgt offenbar nur durch sehr energiereiche Neutronen.

Daß überhaupt eine Spaltung durch Neutronen, u. zw. schon durch langsame Neutronen, stattfindet, muß mit der relativ geringen Stabilität des Uranskernes zusammenhängen. Nach den Ausführungen von Bohr u. Wheeler⁷⁾ scheint sich ein Atomkern in gewisser Weise ähnlich zu verhalten wie ein Flüssigkeitstropfen, der elektrisch aufgeladen ist. Solange der Tropfen klein ist, überwiegt die Wirkung der Oberflächen Spannung gegenüber der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Ladungen und erhält die Kugelform des Tropfens. Je größer der Tropfen wird und je stärker seine Aufladung, um so mehr ändert sich das Verhältnis der beiden Kräfte zugunsten der elektrostatischen Abstoßung, die natürlich die Bildung kleinerer Tropfen begünstigt, da die Kugelgestalt des Tropfens bei sehr starker Aufladung in eine ellipsoidische Form übergehen muß, die einem Zerreissen weit geringeren Widerstand entgegensezett als eine Kugel. Einem so stark aufgeladenen großen Tropfen entsprächen nun die Kerne mit hoher Ordnungszahl, und Bohr u. Wheeler zeigten, daß es für diese Kerne, die an sich beinahe schon zerreißen könnten, genügt, einen geringen Energiebetrag zuzuführen, um den spontanen Zerfall auszulösen. Dieser Energiebetrag wird in ausreichendem Maß beim Uran durch den Einfang des langsamen Neutrons geliefert.

In ähnlicher Weise wie das Uran kann auch das Thorium durch Neutronenbestrahlung zum Zerfall gebracht werden, allerdings sind dazu bereits schnelle Neutronen erforderlich. Wie von Bohr vorausgesagt wurde, entstehen dabei mindestens vorherrschend die gleichen Zerfallsprodukte wie beim Uran, wenn auch der Zerfallsmechanismus ein anderer sein muß infolge der um 2 Einheiten niedrigeren Ordnungszahl des Thoriums. Obgleich nun Kerne wie Gold (79) und andere insofern als instabil anzusehen sind, als bei ihrer Spaltung in 2 kleinere Kerne schon ein gewisser Energiebetrag frei würde, ist ein spontaner Zerfall anderer Kerne bisher nur noch beim Protactinium 91 durch A. von Grosse u. Booth⁸⁾ beobachtet worden.

Über die Spaltung des Urans, die ja von den bisher untersuchten Fällen am leichtesten durchzuführen ist, sind dementsprechend auch die meisten Untersuchungen veröffentlicht worden. Daß die Suche nach den einzelnen Spaltprodukten und Zerfallsprozessen auch nicht annähernd als abgeschlossen gelten kann, liegt, wie bereits erwähnt, an der ungewöhnlichen Kompliziertheit sowohl der chemischen als auch der physikalischen Verhältnisse. Wenn aus diesen Gründen hier auf eine tabellarische Zusammenstellung der von den verschiedenen Forschern bisher veröffentlichten Spaltprodukte und ihrer genetischen Zusammenhänge verzichtet wird, so gibt doch der Umstand, daß bis jetzt etwa 70 Substanzen voneinander zu trennen sind, die rd. 20 verschiedenen Elementen angehören, einen ersten Begriff von den Schwierigkeiten, die sich einer Zuordnung und Identifizierung entgegenstellen. Ganz besonders erschwerend ist dabei die oft sehr kurze Halbwertszeit, die die Anwendung

analytisch einwandfreier Trennungsmethoden oft verhindert oder doch sehr erschwert. Mit Ausnahme der Halogene Brom und Jod, die durch eine einfache Destillation von den übrigen Elementen und voneinander getrennt wurden, erfolgt bei den anderen Elementen fast ausnahmslos erst eine Gruppenfällung, der dann die eigentliche Trennung folgen muß. In einzelnen Fällen gestattet aber auch die Anwendung von Methoden, die beim Arbeiten mit natürlich radioaktiven Substanzen entwickelt worden sind, einfachere Abtrennung einzelner Elemente oder gar einzelner radioaktiver Isotope eines Elementes und auch Einblicke in die genetischen Zusammenhänge. So liefern die als Beispiele angeführten Zerfallsgleichungen I und II jeweils einige aktive Edelgase, die durch eine Folge von β -Umwandlungen in Alkali-Isotope, Erdalkali-Isotope usw. übergehen. Diese Umwandlungsprodukte lassen sich bequem aus dem Gasraum auf einer negativ geladenen Metallplatte niederschlagen, wie aus den Arbeitsmethoden der natürlichen Radioaktivität bekannt ist. Wenn man also in einem abgeschlossenen Raum, etwa einem Exsiccator, ein oberflächenreiches Uranpräparat, das den entstehenden Gasen leicht den Austritt gestattet, mit Neutronen bestrahlt und ein negativ aufgeladenes Bleiblech, das durch die Neutronenbestrahlung keine messbare Eigenaktivität erhält, in 2–3 cm Entfernung über dem Uranpräparat anbringt, so hat sich auf dem Bleiblech nach wenigen Sekunden eine gut messbare Aktivität angesammelt. Eine chemische Untersuchung zeigt, daß sich von den Spaltprodukten des Urans nur diejenigen auf der Platte befinden, die über ein aktives Edelgas entstehen. Dabei handelt es sich je nach der Dauer der Exposition um Körper von wenigen Sekunden bis zu einigen Monaten Halbwertszeit. Da außerdem das Uran und seine störenden natürlichen Folgeprodukte vollständig fehlen, ist eine Abscheidung der einzelnen Körper natürlich sehr viel schneller möglich als aus dem Uran direkt. So lassen sich z. B. bei langerer Bestrahlung und darauffolgender chemischer Trennung bei sehr schnellen Arbeiten auf dem Bleiblech Caesium-Isotope von 40 s, 7 min und 33 min Halbwertszeit und Barium-Isotope von 86 min und 300 h nachweisen. Die gleichen Substanzen sollte man aber auch bei etwas anderer Arbeitsweise erwarten dürfen, wenn man etwa durch eine Uranlösung während der Bestrahlung einen schnellen Luftstrom leitet und die aus der Lösung entweichenden Edelgase an gekühlter Adsorptionskohle sammelt. Die Abtrennung und Abscheidung der Alkalien und Erdalkalien usw. beansprucht zwar erheblich mehr Zeit als beim Bleiblech, so daß man das Caesium-Isotop von 40 s Halbwertszeit nicht mehr finden könnte, aber selbst bei sehr schnellen Luftstrom und sehr langer Bestrahlung ist auch das Barium-Isotop von 300 h Halbwertszeit nur sehr schwach nachweisbar, im Gegensatz zu den übrigen Caesium- und Barium-Isotopen. Man kann also mit ziemlicher Sicherheit daraus schließen, daß das Barium von 300 h Halbwertszeit ein Folgeprodukt des Caesiums von 40 s Halbwertszeit ist, und daß die zugehörige Muttersubstanz, das Xenon, eine sehr kurze Halbwertszeit besitzt. Die Abscheidung der Folgeprodukte aus dem Gasstrom bietet übrigens noch weitere Vorteile. Aus den beiden Zerfallsgleichungen I und II geht hervor, daß sich auf dem negativ aufgeladenen Bleiblech sowohl Caesium- als auch Rubidium-, Barium- als auch Strontium-, Lanthan- als auch Yttrium-Isotope ansammeln, die erst auf chemischem Wege voneinander getrennt werden müssen. Bei der Überführung im Luftstrom läßt sich aber bereits eine derartige Trennung durch Wahl einer geeigneten Strömungsgeschwindigkeit und durch Kühlung der Kohle mit flüssiger Luft oder Kohlensäureschnee-Alkohol-Gemisch nahezu quantitativ durchführen, so daß in der mit Kohlensäureschnee-Alkohol gekühlten Kohle nur Xenon und seine Folgeprodukte, in einer dahintergeschalteten, mit flüssiger Luft gekühlten Kohle nur Krypton und seine Folgeprodukte kondensiert werden. Bei einer direkten Abtrennung der Alkalien und Erdalkalien aus dem bestrahlten Uran, die natürlich noch zeitraubender ist als die beiden hier beschriebenen Arbeitsweisen, findet man natürlich wieder die Caesium-Isotope von 7 min und 33 min und die Barium-Isotope von 86 min und 300 h, aber außerdem auch noch ein Barium-Isotop von 14 min Halbwertszeit, das also keinerlei genetischen Zusammenhang mit den verschiedenen direkt oder indirekt festgestellten Xenon- oder Caesium-Isotopen hat. Ob es sich dabei um ein primäres Bruchstück handelt oder ob als Muttersubstanz ein Xenon- oder Caesium-Isotop in Frage kommt, deren Hall-

⁶⁾ Nishina, Yasaki, Kimura, Ikawa, Physic. Rev. **58**, 660 [1940]; Yasaki, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. **37**, 457 [1940].

⁷⁾ Ebenda **55**, 808 [1939].

wertszeiten so kurz sind, daß eine Messung bei den bisher angewandten Trennungsmethoden unmöglich wird, läßt sich einstweilen nicht entscheiden. Eine getrennte Messung der einzelnen aktiven Isotope eines Elementes läßt sich nach einer ebenfalls auf dem Gebiete der natürlichen Radioaktivität angewandten Methode durchführen. In den meisten Fällen werden die Halbwertszeiten der einzelnen Isotope oder ihrer Muttersubstanzen hinreichend verschieden sein, um bei langlebigen Körpern zunächst den Zerfall der kurzlebigen Isotope abwarten zu können. Dann erfolgt eine nochmalige chemische Abtrennung und Reinigung des gesuchten langlebigen Isotops, um die Auswertung der Messung nicht durch etwaige Umwandlungsprodukte der zerfallenen kurzlebigen Isotope zu erschweren. Bei kurzlebigen Substanzen dagegen wird man oft durch Wahl sehr kurzer Bestrahlungszeiten die Bildung störender Mengen von längerlebigen Isotopen unterdrücken können.

Bisher wurden Elemente zwischen den Ordnungszahlen 35 (Brom) und 58 (Cer) gefunden. Bezuglich etwa vorhandener Muttersubstanzen der Kerne mit der bisher kleinsten Ordnungszahl, dem Brom, konnten Hahn u. Straßmann aktive Selen-Isotope von 5 min bis zu einigen Monaten Halbwertszeit ausschließen, vorausgesetzt, daß nicht extrem weiche Strahlung oder außergewöhnlich schwache Beteiligung den Nachweis unmöglich gemacht haben⁹⁾.

Bei der großen Zahl der bis jetzt bekannten Substanzen, die mit Schwefelwasserstoff aus mineralsaurer Lösung fällbar sind, mußten die bisherigen „Transurane“ gestrichen werden, wenn auch noch nicht alle damals aufgefundenen Körper identifiziert werden konnten.

Nun wird aber, wie Hahn, Meitner u. Straßmann fanden, von langsamem Neutronen bestimmter Energie durch einen Einfangprozeß ein β -strahlendes Uranisotop mit der Halbwertszeit von 23 min gebildet: $^{238}_{92}\text{U} + ^1_0\text{n} \xrightarrow{\beta} ^{239}_{92}\text{U}$, das als β -Strahler natürlich in ein Element 93, also ein Transuran übergehen muß. Aus den eingangs erwähnten Gründen wurde versucht, diese Tochtersubstanz durch Fällung mit Schwefelwasserstoff zu isolieren, doch waren alle unsere Versuche ohne Erfolg. Auch bei der Bestrahlung des Urans mit Neutronen von 17 MeV Energie entsteht, wie die japanischen Forscher¹⁰⁾ berichteten, ein β -strahlendes Uranisotop von $\sim 6,5$ Tagen Halbwertszeit, $^{238}_{92}\text{U} + ^1_0\text{n} = ^{237}_{92}\text{U} + 2 ^1_0\text{n}$, das ebenfalls ein Transuran bilden muß. Auch die Japaner versuchten ohne Erfolg, mit Schwefelwasserstoff ein Folgeprodukt aus dem Uran abzutrennen.

Durch die inzwischen erfolgte Beseitigung der Transurane war die Fällbarkeit der Elemente jenseits des Urans mit Schwefelwasserstoff wieder in Frage gestellt. Eine eingehende

Untersuchung von McMillan u. Abelson¹⁰⁾ brachte dann den Beweis, daß tatsächlich mindestens ein β -aktives Folgeprodukt vom 23-min-Uran existiert. Mit ihren sehr starken Strahlenquellen bestrahlten sie eine sehr dünne Uranschicht. Der Spaltprozeß gibt den einzelnen Bruchstücken eine ausreichende Energie, um aus der Schicht herauszufliegen. Der Einfangprozeß dagegen, der zum 23-min-Uran führt, liefert keine genügend große „Rückstoßenergie“, so daß alles entstehende 23-min-Uran in der dünnen Schicht bleibt. Die in dieser Weise hergestellten Präparate waren so stark, daß die Eigenaktivität des Urans und seiner Folgeprodukte dagegen vernachlässigt werden konnte. Eine Prüfung der künstlichen Aktivität zeigte nun das Vorhandensein einer zweiten β -aktiven Substanz, die mit 2,3 Tagen Halbwertszeit abnahm. An Hand sehr starker Präparate (bis zu 11 mg Ra Äquivalent) konnten sie die chemischen Eigenschaften studieren und fanden einen Körper, der sehr starke Ähnlichkeit mit dem Uran aufweist, z. B. isomorph mit dem Natrium-Uanylacetat abgeschieden wird, in Ammoniumcarbonat löslich ist, mit Ammoniak gefällt werden kann, der aber im Gegensatz zum Uran durch schweflige Säure in saurer Lösung leicht reduziert wird und dann wie Uran IV, Thorium oder die seltenen Erden als Fluorid abgeschieden werden kann. Auf Grund dieser Eigenschaften führten sie eine Trennung vom 23-min-Uran durch und konnten daraus in Abständen von 20 min eine größere Zahl von Abtrennungen vornehmen. Die dabei erhaltenen Ausbeuten an Element 93 nahmen natürlich entsprechend der mit 23 min Halbwertszeit abnehmenden Muttersubstanz ebenfalls ab; die Anfangsintensitäten ergaben im logarithmischen Maßstab gegen die Zeit aufgetragen einen Abfall von 23 min Halbwertszeit, während die einzelnen abgetrennten Proben mit einer Halbwertszeit von 2,3 Tagen abnahmen. Damit war ein einwandfreier Beweis für die Nachbildung eines Transurans aus dem 23-min-Uran geliefert worden. Für das von den Japanern gefundene Uran von 6,5 Tagen Halbwertszeit ist also vorläufig ebenfalls mit einem Isotop des Elementes 93 als Folgeprodukt zu rechnen. Eine Isolierung und damit eine Beschreibung der chemischen Eigenschaften des aus dem β -strahlenden Element 93 entstehenden Elementes 94 ist bisher noch nicht gelungen, doch konnte die untere Grenze der Halbwertszeit auf 10^5 – 10^8 Jahre geschätzt werden¹¹⁾.

Die Aussicht, Transurane aus natürlichen Uranvorkommen isolieren zu können, muß einstweilen ebenfalls als gering bezeichnet werden, da einmal Uranerze, die Beryllium führen, also einer nennenswerten Neutronenbestrahlung ausgesetzt waren, so gut wie nicht bekannt sind, und andererseits eine Halbwertszeit von 10^5 – 10^8 Jahren zu klein ist, um zu einer gewichtsmäßig bequem abtrennbarer Menge eines Transurans zu führen.

Eingeg. 22. März 1941. [A. 23.]

⁹⁾ Auf die zahlreichen Literaturangaben über die Darstellung der einzelnen Spaltprodukte und ihrer Umwandlungen wurde hier verzichtet. Eine Literaturübersicht bis Herbst 1939 findet sich bei Hahn u. Straßmann, Physik. Z. **40**, 673 [1939]. Spätere Literaturangaben finden sich in den im Jahre 1940 in den „Naturwissenschaften“ veröffentlichten weiteren Arbeiten von Hahn u. Straßmann.

¹⁰⁾ Physic. Rev. **57**, 1185 [1940].

¹¹⁾ E. McMillan u. P. H. Abelson, i. e.; L. A. Turner, Physic. Rev. **57**, 950 [1940].

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

13. Hydrierungen mit Raney-Katalysatoren

Von Dr. R. SCHRÖTER, Leverkusen, I. G.-Werk

(Fortsetzung von S. 234 und Schluß*)

Hydrierungen von Äthylenbindungen.

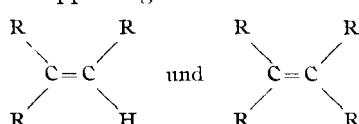
„Der Raney-Katalysator gestattet die Durchführung von Hydrierungen bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur und einem niederen Druck, als sie für einen nach Sabatiers Methode hergestellten Katalysator notwendig sind.“ Dies ist das Urteil von Dupont³³⁾ in einer Arbeit über die Hydrierung von Doppelbindungen an Raney-Nickel. Er stellt es mit Campbell u. O'Connor³⁴⁾ in seiner Eignung für partielle Wasserstoffanlagerungen auf eine Stufe mit Palladium.

Die Hydrierung von Äthylenbindungen läßt sich bei Normaltemperaturen und Normaldruck durchführen. Dabei findet die Reduktion einer endständigen Doppelbindung wie im n-Hepten, Styrol, 1-Phenyl-propylen, Safrrol, Eugenol mit konstanter Geschwindigkeit statt.

Ist die Doppelbindung sekundär im gerader Kette oder im Ring wie bei 2-Octen, Zimtalkohol und Cyclohexen, so findet die Anlagerung mit abnehmender Geschwindigkeit statt. Die Wasserstoffaufnahme findet insgesamt langsamer statt als bei der primären Äthylengruppe, wie die Beispiele von Safrrol und Isosafrol, Eugenol und Isoeugenol zeigen.

Ist die Doppelbindung tertiär, so wird sie i. allg. hydriert für den Fall, daß es sich um ein asymmetrisch disubstituiertes Äthylen handelt.

Liegen die Gruppierungen



vor, so erfolgt i. allg. keine Wasserstoffanlagerung.

Sind zwei Doppelbindungen auch in weiterem Abstand vorhanden, so aktivieren sie sich gegenseitig. Eine selektive

³³⁾ Nach Abschluß dieser Arbeit erhielt Vf. Kenntnis von einem Vortrag von R. Paul über Raney-Nickel, der eine vorzügliche Zusammenstellung bietet und im Bull. Soc. chim. France (5) **7**, 206 [1940] veröffentlicht ist.

³⁴⁾ Bull. Soc. chim. France (5) **3**, 1021 [1936].

³⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **61**, 2897 [1939].