

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

71. Jahrgang · Nr. 5 · Seite 169–204 · 7. März 1959

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Neue Atomarten und Antimaterie

Von Prof. Dr. E. SEGRÈ

University of California, Berkeley, Calif., USA

Nach einem Vortrag auf der GDCh-Vortragstagung anlässlich der 100. Versammlung
der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Wiesbaden am 29. September 1958

Da wir nunmehr über Antineutronen, Antiprotonen und Positronen verfügen, hätten wir alle Bausteine einer Antimaterie. Voraussagen über die Eigenschaften einer solchen hypothetischen Antimaterie bilden den Schluß des Beitrages.

Ergänzung des Periodensystems

Die zunehmende Komplizierung der Wissenschaft hat die Spezialisierung zur Folge gehabt und es hat keinen Zweck, sich darüber zu beklagen. Immerhin bietet sich ab und zu die Gelegenheit, besonders wenn sich neue Gebiete der Wissenschaft eröffnen, wenigstens für eine kurze Zeit die Wände, die die verschiedenen Gebiete trennen, zu ignorieren. Dieses ist besonders in der Kernwissenschaft geschehen, und man braucht nur die Namen Curie, Rutherford und Hahn zu erwähnen, die als Gestirne an den Firmamenten der Physik und der Chemie hell leuchten.

Diese Zusammenarbeit der Chemie mit ihren Nachbarwissenschaften hatte im Jahre 1934 alle Elemente, die sich auf der Erde befinden, bekannt gemacht. Mendelejevs kühner Schluß, der später durch die Atomphysik vollkommen erklärt und vervollständigt wurde, hatte auch alle Elemente klassifiziert, und man konnte genau voraussagen, welche noch zu entdecken waren: Es fehlten diesseits von Uran die der Atomnummern 43, 61, 85, 87. Die Kernwissenschaft konnte aber auch mit ziemlicher Sicherheit voraussagen, daß alle diese Elemente sowie die mit einer Atomnummer größer als 92 instabil sein würden. Damit kam es zu einem Stillstand, denn sehr wahrscheinlich hatten diese Elemente eine viel kürzere Halbwertszeit als das Erdalter, und somit waren sie, falls in der Urwelt vorhanden, nunmehr zerfallen. Die Suche nach diesen Substanzen mußte deshalb aufgegeben werden. Sie waren eben einfach nicht da.

Und nun kam die Kernphysik zur Hilfe, indem sie zeigte, wie man neue instabile Kerne erzeugen kann. Diese haben nur eine verhältnismäßig kurze Lebensdauer, und zwar kurz, im Verhältnis zu geologischen Zeitspannen, aber eigentlich lang genug für chemische Zwecke.

Zwischen 1937 und 1940 sind alle Lücken im gewöhnlichen Periodensystem gefüllt worden: Das erste künstliche Element 43 (Technetium) wurde in Palermo von Perrier und Segré entdeckt. Der Name Technetium kommt vom Griechischen *technetos*-künstlich, und der Name ist aus diesem Grunde gewählt worden. Die Anderen: Promethium, Astatin folgten später und Francium wurde als eine seltene Verzweigung in der Actinium-Reihe gefunden.

Während des Krieges, und zwar im Jahre 1939, wurden auch Transurane gefunden. Es wurde bald klar, daß Transurane für Kettenreaktionen von großer Wichtigkeit sein könnten, und mein verstorbener Kollege Kennedy sowie

Seaborg, Wahl und ich selbst präparierten und isolierten ^{239}Pu und untersuchten mit Erfolg seine Spaltbarkeit durch langsame Neutronen.

Neue Atomarten

Nach dem Kriege hat die Kernphysik eine neue Wendung genommen. Mit der Entwicklung großer „Maschinen“ (Teilchenbeschleuniger) ist das Hochenergiegebiet, das für lange Zeit nur den kosmischen Strahlungsforschern zugänglich war, einer systematischen Untersuchung unterzogen worden. Auch die Ergiebigkeit künstlicher Strahlungsquellen, verglichen mit natürlichen Quellen, ist wesentlich größer geworden. Deshalb zogen die mit „Hochenergie“ zusammenhängenden Probleme die Aufmerksamkeit der Physiker mehr an. Während die Kernchemiker der Actiniden-Reihe immer neue Transurane hinzufügten: Am, Cm, Bk, Cf, E, Fm, Md — ich möchte hier nur die Arbeiten von Seaborg, Ghiorso und Perlman erwähnen — waren die Kernphysiker hauptsächlich mit Elementarteilchen beschäftigt: Mesonen, Protonen und dergleichen. Die damit zusammenhängenden Probleme dringen sehr tief in das Wesen der Kerne selbst ein. Zum Beispiel haben die spezifischen Kernkräfte, die die Kerne gegen die elektrostatische Abstoßung zusammenhalten, sicher etwas mit den π -Mesonen zu tun. Der nächste Schritt in der Kernforschung — die Entzerrung dieser Kräfte — kann nicht ohne Berücksichtigung von Teilchen geschehen, die in ihrem freien Zustand nur bei Hochenergiephänomänen zu beobachten sind.

Auch die Physik der hohen Energien hat neue Atomarten gebracht. Eigentlich sind die Unterschiede zwischen diesen neuen Atomarten und den gewöhnlichen Atomen viel größer als die Unterschiede zwischen den verschiedenen Stoffen der Chemie, weil man hier sogar die Bausteine, nicht nur die Struktur, änderte.

Als erstes Beispiel dieser Art sei das Positronium, zuerst von M. Deutsch demonstriert, erwähnt: Das ist ein System, das aus einem Elektron und einem Positron besteht. Die beiden Teilchen bewegen sich um ihren Schwerpunkt (etwa wie ein Wasserstoff-Atom) und haben merkwürdige Eigenschaften, die im wesentlichen von der Spin-Orientierung des Elektrons und Positrons abhängen. Sie bestehen nur kurze Zeit: $1,2 \cdot 10^{-10}$ sec, falls die Spins antiparallel sind, und vernichten sich dann durch Ausstrahlung ihrer Ruhemasse in zwei Lichtquanten. Wenn die Spins

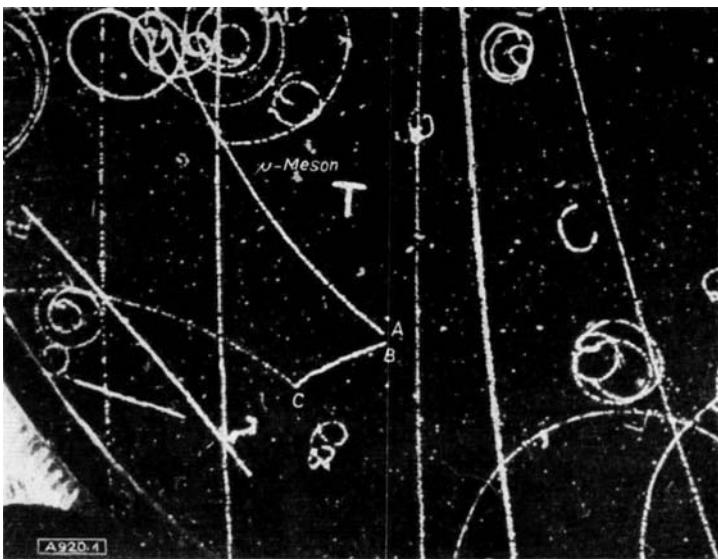


Abb. 1. Das μ -Meson bildet in A ein neutrales D-Atom, dann ein HD^+ -Ion (durch das Meson gebunden). Die Kernreaktion $\text{HD} \rightarrow {}^3\text{He}$ erteilt dem bindenden Meson 5,4 MeV, und BC ist die Bahn dieses Mesons. In C zerfällt das μ -Meson — wie gewöhnlich — in ein Elektron und zwei Neutrinos. (Wasserstoff - Blasenkammeraufnahme, E. O. Lawrence-Radiation Laboratory, Berkeley, Calif.)

parallel sind, so beträgt die Lebensdauer $1,4 \cdot 10^{-7}$ sec und drei Lichtquanten werden erzeugt. Aber man hat auch Atome erhalten, bei denen die äußeren Elektronen durch Mesonen, etwa π - oder μ -Mesonen, ersetzt sind. Zwar sind solche Atome kurzlebig, entweder wegen der Instabilität der Mesonen oder weil die Mesonen im Kern eingefangen werden und mit ihm reagieren; immerhin, für die Physik sind sie hochinteressant.

Die Durchmesser der Bohrschen Bahnen sind im Wasserstoff umgekehrt proportional zu der Masse des „Satelliten“. Da ein μ -Meson 207 mal und ein π -Meson 273 mal schwerer als ein Elektron ist, liegen die Mesonenbahnen innerhalb der gewöhnlichen Elektronenbahnen und sind ganz denen des Wasserstoffs ähnlich, abgesehen davon, daß alle Energien ungefähr mit 207 multipliziert werden müssen. Bei Kernen mit $Z \gtrsim 45$ werden aber die Bahnen kleiner als der Kernradius, was zur Folge hat, daß sich die Bahn innerhalb des Kerns befindet. Bei μ -Mesonen, die kaum eine andere Wechselwirkung als die elektrostatische mit dem Kern haben, ist das möglich, nicht aber bei π -Mesonen, bei denen andere Wechselwirkungen stattfinden. In beiden Fällen ist das Spektrum der hereinfallenden Mesonen beobachtet und gemessen worden. Die Spektrallinien sind ungefähr $Z^2 \cdot \gamma$ energiereicher als die entsprechenden Linien des Wasserstoffs für Bahnen, die außerhalb des Kernes liegen (γ = Masse des Mesons/Masse des Elektrons).

Wenn Mesonen dem Kern näher kommen, so benehmen sich μ - und π -Mesonen wesentlich verschieden. Die ersten zeigen wie gesagt, fast nur die elektrische Wechselwirkung, die letzteren unterliegen aber starken spezifischen Kernkräften und reagieren so schnell mit den Kernen, daß es kaum zu einer elektromagnetischen Ausstrahlung kommen kann. Es müssen sogar Atome existieren, bei denen das Elektron durch ein K-Meson ersetzt worden ist. Ihre Untersuchung ist aber gerade erst begonnen worden.

Es kann sogar ein Molekül durch ein μ -Meson anstatt eines Elektrons gebunden sein, wie sich am Wasserstoff-

molekülion zeigte. Hier hat man beobachtet, daß H_2^+ , HD^+ und D_2^+ alle durch ein μ -Meson gebunden sind. Merkwürdig an der Sache ist, daß die Entfernung der Wasserstoff-Kerne von der Masse des bindenden Teilchens abhängt, und zwar ist diese ungefähr umgekehrt proportional zu dieser Masse. Wenn wir das μ -Meson betrachten, so werden bei dem HD-Molekül die H- und D-Kerne so zusammen gedrängt, daß eine Kernreaktion stattfindet und sich ${}^3\text{He}$ bildet. Dabei kann das μ -Meson herausgeschleudert werden und sogar die Kernreaktion erneut katalysieren. Abb. 1 zeigt solch ein Ereignis.

Noch seltsamer sind die sogenannten, zuerst von Danysz und Pniewsky beobachteten Hyperfragmente. Das sind leichte Kerne, in denen man ein Kern-Neutron durch ein Λ -Teilchen ersetzt hat. Ein Λ -Teilchen ist ein neutrales Teilchen mit ungefähr 2182 Elektronenmassen, das im freien Zustand mit einer Lebensdauer von etwa $3 \cdot 10^{-10}$ sec spontan in ein π -Meson und ein Proton zerfällt. Daß ein Kern sich so täuschen kann und ein Λ -Teilchen mit einem Neutron verwechselt, habe ich ziemlich überraschend gefunden. Aber es geschieht, wenn auch die Täuschung nur rd. 10^{-10} sec dauert. Mit etwa dieser Halbwertszeit zerfällt das Hyperfragment unter Emission eines π -Mesons. Dieses alles ist in Abb. 2 sichtbar.

In mehreren leichten Kernen gelang dieser Ersatz eines Neutrons durch ein Λ -Teilchen, und man kennt Kerne, wie ${}^3\text{H}$, ${}^8\text{Be}$ usw., die in ${}^3\text{He} + \pi^-$ bzw. ${}^4\text{He} + {}^4\text{He} + n$ zerfallen können.

Antiteilchen

1955 bot sich wieder die Gelegenheit, eine neue Art Materie zu schaffen oder sozusagen das Periodensystem am anderen Ende, dem der negativen Atomnummern, zu erweitern. Das muß so verstanden werden: Nach der Diracschen Theorie der Teilchen mit spin $1/2$ muß es neben dem Proton auch ein Antiproton geben. Seine Eigenschaften sind in Tabelle 1 wiedergegeben:

	Proton	Antiproton
Masse	m	m
Ladung	$+q$	$-q$
Magnetisches Moment	$+\frac{1}{2}\mu$	$-\frac{1}{2}\mu$
Spin	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Zerfallskonstante	dieselben	
Erzeugung	paarweise	
Vernichtung	paarweise	

Tabelle 1

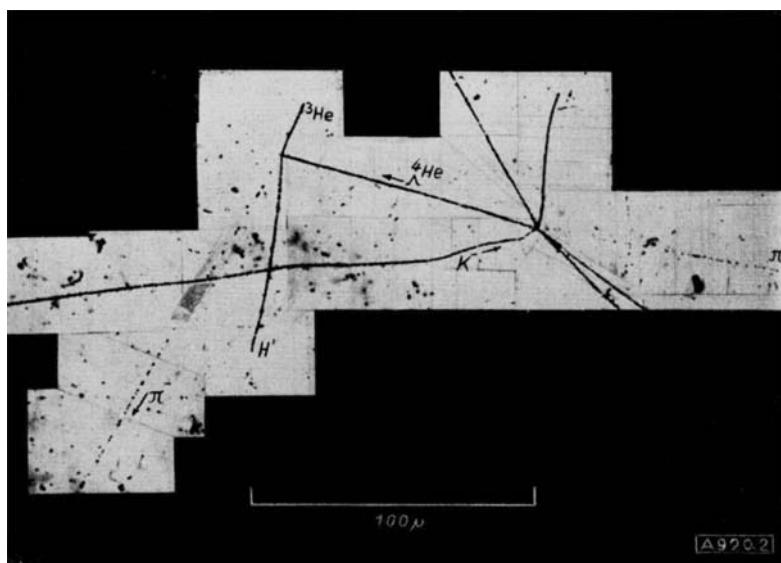


Abb. 2. Ein K-Meson trifft einen Kern, und ein ${}^4\text{He}$ entsteht als eines der Stücke. ${}^4\text{He}$ stoppt in der Emulsion und zerfällt in ein ${}^3\text{H}$, ${}^1\text{H}$ und π^- .

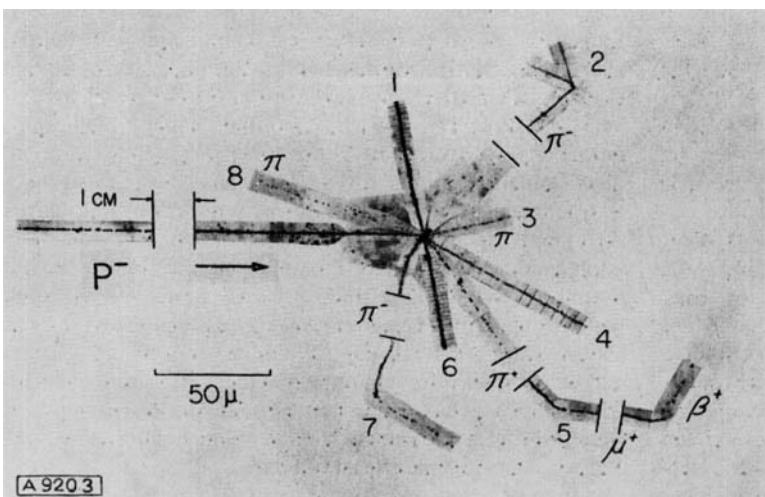


Abb. 3. Ein Antiproton vernichtet ein Nucleon in einer photographischen Emulsion. Teilchen 2, 3, 5, 7 und 8 sind π -Mesonen, die aus dem Vernichtungsprozeß herrühren. Teilchen 1, 4 und 6 sind sekundäre leichte Kerne. (Aus Physic. Rev. 102, 921 [1956])



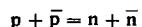
Abb. 4. Ein Antiproton trifft ein Proton (oberer Pfeil) und wird in ein Neutron-Antineutron-Paar transformiert. Das Antineutron vernichtet ein Nucleon (seitliche Pfeile). Propan-Blaesenkammeraufnahme. (Physic. Rev. 110, 994 [1958])

Eine dieser Eigenschaften ist, wie man sieht, daß man Antiprotonen nur als Paare mit Protonen erzeugen kann. Das legt die zu ihrer Erzeugung notwendige Mindestenergie auf $3,7 \cdot 10^9$ eV im Schwerpunktssystem oder $5,6 \times 10^9$ eV im Laboratorium fest. Teilchen solch einer großen Energie sind in der Natur nur in der kosmischen Strahlung zu finden oder man kann sie seit einigen Jahren in der großen Kernbeschleunigungsanlage, dem Bevatron in Berkeley, erhalten. Als diese Maschine gut zu funktionieren anfing, war es eines der wichtigsten Experimente, die Diracsche Voraussage zu bestätigen. Dieses geschah im Herbst 1955. Chamberlain, Wiegand, Ypsilantis und ich zeigten, daß das Antiproton existiert und daß es die in Tabelle 1 dargestellten Eigenschaften hat.

Das Antiproton kann ohne weiteres als der Kern mit $Z = -1$ bezeichnet werden.

Es existiert auch ein Antineutron, das sich vom Neutron unterscheidet. Wenn wir uns wieder der Tabelle 1 zuwenden, sehen wir, daß diese mit kleinen Modifikationen auch für ein neutrales Teilchen gelten sollte. Insbesondere sind die Erzeugungs- und Vernichtungseigenschaften auch für Antineutronen gültig. Das heißt Antiprotonen und Antineutronen können sich beide mit Protonen und Neutronen vernichten. Die Vernichtungsprodukte sind Mesonen, die für die Erhaltung der elektrischen Ladung sorgen. Abb. 3 stellt dementsprechend eine solche Vernichtung dar.

Die Erzeugung der Antineutronen geschieht in ähnlicher Weise wie die der Antiprotonen, nämlich durch Bestrahlung von Kernen mit Protonen hoher Energie, ist aber bis jetzt nur mit der Reaktion



nachgewiesen worden. Diese Reaktion läßt sich in Abb. 4 erkennen.

Antimaterie

Da wir im Besitz von Antineutronen, Antiprotonen und Positronen sind, haben wir alle die Bausteine einer Antimaterie, die der üblichen Materie vollkommen analog wäre. Das Antideuterium z. B. würde aus einem Kern bestehen, der ein Antiproton und ein Antineutron enthält und um den sich ein Positron bewegen würde.

Diese Antimaterie wäre ebenso stabil wie gewöhnliche Materie, so lange sie nicht mit Materie in Berührung käme, denn in diesem Falle würden sich beide vernichten.

Man kann wegen dieser vollkommenen Symmetrie zur Materie ziemlich genau voraussagen, wie Antimaterie sich benehmen sollte. Es ist auch klar, daß Materie und Antimaterie wegen ihrer

ungeheuren Reaktionsfähigkeit nicht zusammen bestehen können. Deshalb darf man nicht erwarten, auf der Erde beträchtliche Mengen oder sogar komplizierte einzelne Atome von Antimaterie finden zukönnen.

Sehr einfache Kerne, wie z. B. Antideuteronen werden vielleicht mit Beschleunigern größerer Energie als wir sie heute haben, dargestellt werden können. Aber eine irdische Antichemie scheint mir zu viel, sogar für die Zukunft.

Man stellt sich dann natürlich die Frage, ob es nicht vielleicht im Kosmos große Mengen von Antimaterie, vielleicht sogar ganze Welten von Antimaterie gibt. Eine direkte Antwort auf diese Frage ist durch astronomische Beobachtung nicht möglich. Man könnte z. B. mit dem Zeeman-Effekt nachweisen, ob eine irdische Lichtquelle aus Wasserstoff oder Antiwasserstoff besteht, wenn man die Richtung des angelegten magnetischen Feldes kennen würde. Im Wasserstoff sind die zu höherer Frequenz verschobenen Komponenten zirkular polarisiert, in gleicher Richtung wie der Strom, der das magnetische Feld erzeugt. Im Antiwasserstoff geschieht das Gegenteil. Um die Richtung des elektrischen Stromes zu erkennen, hat man auf der Erde keine Schwierigkeiten, am Himmel ist aber die Frage nicht einfach. Man könnte sich vorstellen, sie mit sichtbaren astronomischen Phänomenen, wie Spiralarmen von Nebeln zu verknüpfen, aber man müßte dann wissen, ob die Arme der Spiralnebel selbst aus Materie oder Antimaterie bestehen, und damit würde man wieder am Anfangspunkt angelangt sein. Alle anderen Pläne, die sich auf elektromagnetische (Licht)-Wechselwirkungen stützen, scheitern an ähnlichen Schwierigkeiten.

Durch Lees und Yangs Entdeckung (Sturz der Parität), gibt es einen theoretischen Weg, der aber wohl nicht für

die Praxis das Rätsel zu lösen vermag. Bei β -Umwandlungen von Kernen, die etwa wie Kobalt und Anti-Kobalt zueinander stehen, werden beim β -Zerfall Elektronen und Positronen emittiert, die von Antineutrinos bzw. Neutrinos begleitet sind. Das Antineutrino hat seinen Drehimpuls immer „spin“-parallel zu seiner Bewegungsgröße, während diese beiden Vektoren für das Neutrino antiparallel sind. Betrachten wir nun einen Stern, von dem man durch astronomische Beobachtung sagen kann, daß die dort vorgehenden Reaktionen, falls man es mit Materie zu tun hat, negative β -Zerfälle sind, so wären diese dann natürlich von Antineutrinos begleitet. Wenn man die Neutrinos von diesem Stern erkennen könnte, und sie so weit analysierte, daß es möglich wäre, zu unterscheiden, ob es sich um Neutrinos oder Antineutrinos handelt, was im Prinzip möglich ist, so würde man dann entscheiden können, ob man es mit Materie oder Antimaterie zu tun hat.

Indirekte kosmologische Spekulationen sind von den Astronomen Burbidge und Hoyle gemacht worden, mit dem Ergebnis, daß in unserer Milchstraße weniger als 10^{-7} Antikerne pro Kern existieren. Andererseits ist es vielleicht nicht unmöglich, daß die Radioemission der extragalaktischen Quellen Cygnus A und Messier 87 mit der Vernichtung von Antimaterie verknüpft ist.

Damit können wir sagen, daß die Serie der Elemente, die sich noch vor kaum 60 Jahren als eine endliche, zwar mit beträchtlichen Lücken versehene Reihe zeigte, erst lückenlos geworden ist, dann unbeschränkt nach höheren Atomnummern erweitert und jetzt sogar nach der „negativen“ Seite ausgebaut worden ist.

Eingegangen am 1. Dezember 1958 [A 920]

Katalytische Umsetzungen von Olefinen an Platinmetall-Verbindungen

Das Consortium-Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd

Von Dr. J. SMIDT

zusammen mit Dr. W. HAFNER, Dr. R. JIRA, Dr. J. SEDLMEIER, Dr. R. SIEBER,

Dipl.-Ing. R. RÜTTINGER und Dipl.-Ing. H. KOJER

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH., München

Es wird über einen neuen Weg der katalytischen Oxydation von Olefinen mit Platinmetall-Verbindungen berichtet. Mit Sauerstoff und Oxydationsüberträgern gelingt eine kontinuierliche, selektive Umsetzung zu Carbonyl-Verbindungen, die offensichtlich über Edelmetall-Olefin-Komplexe abläuft. Die Oxydation ist auch bei anderen ungesättigten Verbindungen möglich und eröffnet neue präparative Möglichkeiten. Die Methode ist Grundlage aussichtsreicher technischer Verfahren für die Herstellung von Carbonyl-Verbindungen aus niederen Olefinen, insbesondere von Acetaldehyd aus Äthylen.

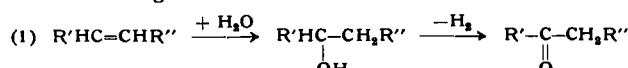
Einleitung

Über die Oxydation von Olefinen mit Sauerstoff zu Aldehyden und Ketonen wird seit mehreren Jahrzehnten berichtet. Das Problem hatte anfangs nur vereinzelte Forscher interessiert. Später und besonders in letzter Zeit wurde es wegen seiner zunehmenden wirtschaftlichen Bedeutung von einem weiteren Kreis, vornehmlich von Industrielaboratorien bearbeitet, da Olefine heute wohlfeile Rohstoffe sind.

Die chemische Technik verwendet für die Produktion der niederen Aldehyde und Ketone aus Olefinen mit gleicher Anzahl Kohlenstoffatome Verfahren mit zwei getrennten Reaktionsschritten:

1. Hydratisieren des Olefins zum Alkohol,

2. Dehydrieren oder Oxydieren des Alkohols zur Carbonyl-Verbindung.



Man hat sich vielfach bemüht, diese beiden Schritte in einem Verfahren zu vereinen; dazu geben technische und wirtschaftliche Gesichtspunkte genügend Anreiz. Es ist aber bis heute nicht gelungen, hierbei die gleich guten Ausbeuten wie bei den 2-Stufen-Verfahren zu erhalten.

Wir haben unsere Arbeiten auf dem Gebiet der Olefin-Oxydation, insbesondere der Oxydation von Äthylen, Ende 1956 aufgenommen. Nach entmutigenden Vorversuchen zeichnete sich bald die Möglichkeit ab, Olefine mit