

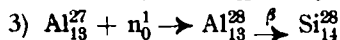
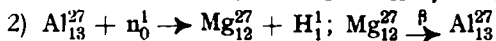
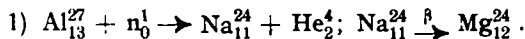
166. Otto Hahn, Lise Meitner und Fritz Straßmann: Neue Umwandlungs-Prozesse bei Neutronen-Bestrahlung des Urans; Elemente jenseits Uran.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 14. März 1936.)

1. Problem-Stellung und Grundlagen der chemischen Trennungs-Versuche.

Unter den verschiedenen Möglichkeiten, künstlich radioaktive Atomkerne herzustellen, hat sich als besonders bedeutungsvoll die zuerst von Fermi¹⁾ verwendete Methode der Bestrahlung mit Neutronen erwiesen. Es gelang im Verlaufe der Versuche²⁾ bei fast allen Elementen des periodischen Systems instabile Atomkerne zu erhalten, die unter Aussendung von β -Strahlen in stabile Atomkerne mit einer um eine Einheit höheren Ordnungszahl übergehen. Die italienischen Forscher konnten dabei feststellen, daß bei dieser künstlichen Atom-Umwandlung drei verschiedene Prozesse auftreten können. Das Neutron (Masse sehr nahe gleich 1, Kernladung Null) wird von dem bestrahlten Atomkern eingefangen, wobei entweder ein He-Kern (α -Teilchen) abgespalten wird oder ein Proton (Wasserstoffkern) oder gar kein schweres Teilchen. Der neu entstehende Atomkern wird im ersten Fall eine um zwei Einheiten kleinere Ordnungszahl besitzen (weil das α -Teilchen doppelt positiv geladen ist), und sein Atomgewicht wird um die Differenz der Massen von Helium-Teilchen und Neutron, also um 3 Atomgewichtseinheiten erniedrigt sein. Bei Abspaltung eines Protons bleibt das Atomgewicht praktisch unverändert (Neutronen-Masse sehr nahe gleich Protonen-Masse), und die Ordnungszahl sinkt um eine Einheit. Im dritten Fall, wo das Neutron ohne Abspaltung von Kernteilchen eingefangen wird, entsteht ein um eine Einheit schwererer Atomkern mit unveränderter Ordnungszahl, also ein schwereres Isotop des bestrahlten Atomkerns. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, führen alle drei Prozesse zu instabilen Atomkernen, die unter Aussendung von β -Strahlen in stabile Atomkerne übergehen.

Als Beispiel seien die Vorgänge beim Aluminium angeführt.



Für alle drei Prozesse konnte durch chemische Trennungen nachgewiesen werden, daß der entstehende Atomkern den seiner Ordnungszahl entsprechenden chemischen Reaktionen folgt.

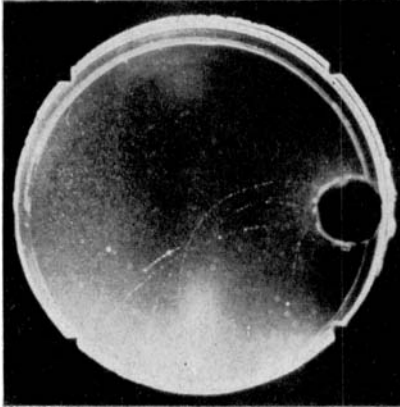
Da die Prozesse 1) und 2) unter Abspaltung geladener Teilchen verlaufen, so müssen die Neutronen erhebliche kinetische Energien besitzen, um diese an die geladenen Teilchen zu übertragen und ihnen dadurch das Entweichen aus dem Atomkern zu ermöglichen. Die Prozesse 1) und 2) verlangen also zu ihrem Ablauf die Einwirkung schneller Neutronen. Der Prozeß 3), der in der Anlagerung eines Neutrons ohne Abspaltung eines Kernteilchens be-

¹⁾ E. Fermi, *Ricerca Scientif.*, Vol. 1 u. 5 [1934].

²⁾ E. Fermi, E. Amaldi, O. D'Agostino, F. Rasetti u. E. Segre, *Proceed. Roy. Soc. London* 148, 463 [1934].

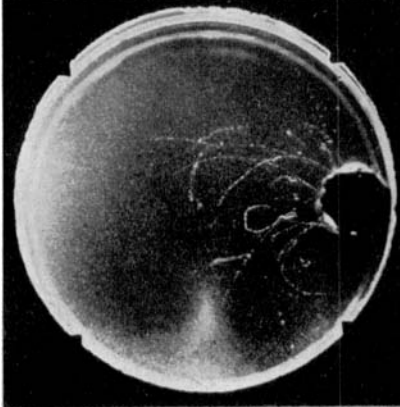
Wilson-Aufnahmen einiger künstlicher β -Strahler

A



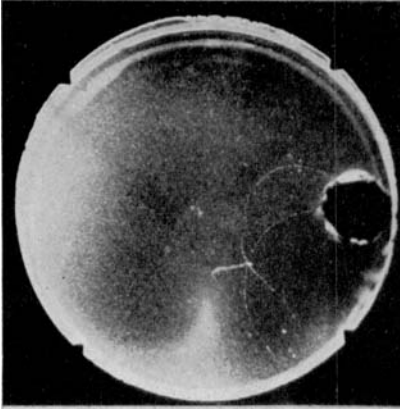
Eka-re 237

B



Eka-os 239 + Eka-ir 239

C



Eka-ir 239

steht, wird dagegen, wie zuerst Fermi und Mitarbeiter³⁾ gezeigt haben, besonders begünstigt, wenn die Neutronen vor Einwirkung auf die Atomkerne möglichst stark verlangsamt werden. Diese Verlangsamung wird dadurch erzielt, daß man die Neutronen durch wasserstoff-haltige Substanzen, wie Paraffin oder Wasser, hindurchlaufen läßt. Da der Wasserstoffkern praktisch dieselbe Masse hat wie das Neutron, gibt das Neutron beim Zusammenstoß mit Wasserstoffkernen erhebliche Teile seiner Energie an den Wasserstoffkern ab, wird also hierbei verlangsamt. Dieser (dritte) direkte Anlagerungs-Prozeß ist der bei schweren Atomen weitaus bevorzugte.

Im nachfolgenden sollen die Prozesse behandelt werden, die bei Bestrahlung von Uran mit Neutronen auftreten. Fermi, Rasetti und D'Agostino⁴⁾ haben zuerst gezeigt, daß bei der Bestrahlung des Urans drei radioaktive β -strahlende Substanzen erzeugt werden mit den Halbwertszeiten 10—15 Sek., 40 Sek., 13 Min. und augenscheinlich zwei weitere von längerer Halbwertszeit. Versuche, die chemische Natur festzustellen, wurden nur mit dem 13-Min.-Körper ausgeführt. Aus einer Reihe chemischer Trennungen wurde gefolgert, daß der 13-Min.-Körper mit keinem Element der Ordnungszahlen von 92 bis einschließlich 88 isotop und außerdem weder Bi noch Pb sein konnte und daß es daher naheliegend sei, ihm eine Ordnungszahl jenseits 92 zuzuschreiben. In weiteren Veröffentlichungen⁵⁾ zeigten dann die italienischen Forscher, daß außer dem 13-Min.-Körper noch ein 90- bis 100-Min.-Körper mit ähnlichem chemischen Verhalten vorhanden sei, und daß die beiden Substanzen die Ordnungszahl 93 möglicherweise 94 oder 95 haben dürften.

Gegen diese Deutung waren von v. Grosse und Agruss⁶⁾ Bedenken erhoben worden, die behaupteten, daß der 13-Min.-Körper ein Isotop des Protactiniums sei, also die Ordnungszahl 91 habe.

Es schien uns daher wichtig, die Resultate der italienischen Forscher nachzuprüfen und chemische Trennungs-Methoden auszuarbeiten, die eine eindeutige Unterscheidung, vor allem zwischen den Elementen von der Ordnungszahl 90—92 (Thorium bis Uran) und solchen jenseits 92, gestatten.

Bevor wir auf diese Trennungs-Versuche eingehen, sei daran erinnert, daß jedes Uran-Präparat infolge seiner natürlichen Radioaktivität dauernd Isotope des Thoriums und des Protactiniums bildet. Diese Umwandlungsprodukte werden vor jeder Bestrahlung des Urans mit Neutronen möglichst vollständig abgetrennt und zwar derart, daß das gereinigte Uran als Nitrat oder Uranat vorliegt, also keinerlei sonstige durch Neutronen umwandelbare Bestandteile enthält. Da das Uran mit einer Halbwertszeit von 24 Tagen das β -strahlende Thor-Isotop Uran X nachbildet und aus diesem erst das β -strahlende Protactinium-Isotop Uran Z entsteht, so macht sich bei kurzer Bestrahlung diese natürliche Radioaktivität nicht störend bemerkbar.

Der Gang eines Versuchs ist etwa folgender: Eine geeignete Menge Uran wird möglichst quantitativ von seinen gewöhnlichen Zerfallsprodukten gereinigt, mit Ammoniak als Uranat gefällt und nach dem Trocknen der Bestrahlung von Neutronen ausgesetzt. Als Neutronen-Quelle dienten Mischun-

³⁾ E. Fermi, E. Amaldi, B. Pontecorvo, F. Rasetti u. E. Segre, *Ricerca Scientif.* **2**, 7—8.

⁴⁾ E. Fermi, F. Rasetti u. O. D'Agostino, *Ricerca Scientif.* **1**, 542 [1934].

⁵⁾ l. c.

⁶⁾ A. v. Grosse u. M. S. Agruss, *Nature* **184**, 773 [1934].

gen von Radiumchlorid mit Beryllium-Pulver bzw. Radium-Emanation mit Beryllium-Pulver in abgeschmolzenen Röhrchen. Der Nachweis der künstlich hervorgerufenen Radioaktivität geschah mit einem Geiger-Müller-Zählrohr aus 0.1 mm dickem Aluminium, das in der üblichen Weise über ein Verstärker-System ein Zählwerk betätigt. Die pro Minute gezählten β -Strahlen, die das Zählwerk anzeigt, sind ein Maß für die vorliegende Aktivität, aus deren zeitlichem Verlauf sich die Anzahl der jeweils durch die Neutronen gebildeten neuen Atomkerne errechnen läßt. Diese Zählmethode ist für β -Strahlen mindestens hundertmal empfindlicher als die gewöhnlichen Elektroskop-Messungen.

Schon die ersten Versuche zeigten⁷⁾, daß der 13-Min.- und der 100-Min.-Körper aus stark salzsaurer Lösung mittels Schwefelwasserstoffs mit Platin oder Rhenium als Träger ausgefällt werden, während Uran, Uran X und Uran Z als die Elemente 92, 90 und 91 praktisch quantitativ im Filtrat bleiben. Schon das machte es sehr wahrscheinlich, daß die beiden Körper Elementen jenseits Uran angehören, denn die noch unterhalb des Thoriums stehenden Elemente 89 und 85 kamen nach der beschriebenen Reaktion erst recht nicht in Frage.

Um aber ganz einwandfrei die chemische Verschiedenheit des 13-Min.-Körpers von Protactinium zu beweisen, wurde ein direkter Indicator-Versuch derart durchgeführt, daß das Protactinium-Isotop UZ aus einer größeren Menge nicht bestrahlten Urans abgetrennt und in salzsaurer Lösung mit der Lösung des aus bestrahltem Uran gewonnenen 13-Min.-Körpers vermischt wurde. Dann wurde mittels einer typischen Protactinium-Reaktion (Zirkonphosphat-Fällung) das Uran Z gefällt, der 13-Min.-Körper blieb dabei im Filtrat. Derselbe Versuch wurde auch für den 100-Min.-Körper durchgeführt und ergab das gleiche Resultat. Es ist damit bewiesen, daß beide Substanzen Elemente jenseits Uran „Trans-urane“ darstellen.

Wir konnten weiter auf mehrfache Weise zeigen, daß der 13-Min.-Körper und der 100-Min.-Körper nicht isotop sind. Bei einer Fällung des bestrahlten Urans mit Natronlauge geht der 100-Min.-Körper praktisch quantitativ in den Niederschlag, während erhebliche Teile des 13-Min.-Körpers ins Filtrat gehen. Danach ist der 13-Min.-Körper wahrscheinlich ein Eka-rhenium.

Außerdem ergab es sich, daß der sog. 100-Min.-Körper keine einheitliche Substanz darstellt, sondern aus einer kürzerlebigen Substanz von 50—70 Min. und einem längerlebigen Körper von etwa 3 Tagen Halbwerts-Zeit besteht⁸⁾, der ebenfalls einem Element mit größerer Ordnungszahl als 92 angehört, sich vom 13-Min.-Körper sicher trennen läßt und daher sehr wahrscheinlich ein höheres Homologes der Platin-Gruppe ist. Inzwischen haben wir noch das Vorhandensein eines Körpers von etwa 12 Stdn. Halbwerts-Zeit nachweisen können, der nach seinen chemischen Eigenschaften gleichfalls den Homologen der Platin-Gruppe zuzuordnen ist.

Eine charakteristische Unterscheidung der Platin-Homologe vom Eka-rhenium fand sich in ihrem Verhalten metallischem Platin oder wasserstoff-beladenem Platin gegenüber. Versuche mit unbestrahltem Uran im

⁷⁾ O. Hahn u. L. Meitner, Naturwiss. 23, 237, 230 [1935].

⁸⁾ O. Hahn u. L. Meitner, Naturwiss. 23, 230 [1935].

Gleichgewicht mit seinen Zerfallsprodukten ergaben, daß sich auf einem selbst während mehrerer Stunden in die heiße normal-salzsäure Uran-Lösung eingetauchten Platinblech nur eine sehr geringe Menge UX (Thor-Isotop) adsorptiv abscheidet. Bei kurzer Behandlungsdauer ist die abgeschiedene Menge vernachlässigbar gering. Von den „Trans-uranen“ scheidet sich das Eka-rhenium (El. 93) garnicht, die Homologen der Platin-Gruppe in erheblicher Menge ab. Diese Abscheidung gelingt sowohl an reinem, geschmirgeltem Platin als auch an mit Wasserstoff beladenem Platin; sie ändert sich auch nicht nennenswert, wenn Adsorptions-Verdränger in Form von wägbaren Mengen Blei-, Wismut- und Thalliumsalsen in die bestrahlte Uran-Lösung eingebracht werden. Obwohl es also möglich ist, mit den aufgefundenen Substanzen definierte chemische Reaktionen auszuführen, war es bisher nicht gelungen, den genetischen Zusammenhang zwischen ihnen festzustellen.

In der vorliegenden Arbeit glauben wir, die der Entstehung dieser Substanzen zugrundeliegenden Prozesse aufgedeckt zu haben⁹⁾; dabei wurde noch eine Reihe weiterer Umwandlungsprodukte gefunden und ihre chemische Natur sichergestellt.

Ausschlaggebend hierfür waren sehr genaue Versuche über das unterschiedliche Verhalten der in Uran erzeugten Umwandlungsprozesse bei Bestrahlung einerseits mit den direkt von den Neutronen-Präparaten ausgingenden schnellen Neutronen, andererseits mit durch Paraffin verlangsamten Neutronen. Dieses unterschiedliche Verhalten wurde mit und ohne Vornahme chemischer Trennungen untersucht.

2) Vergleichs-Messungen mit schnellen und verlangsamten Neutronen ohne chemische Trennungen.

Fermi und Mitarbeiter¹⁰⁾ hatten angegeben, daß bei Verlangsamung der Neutronen der 10—15-Sek., der 13-Min.- und der 100-Min.-Körper schwach verstärkt werden, etwa um den Faktor 1.6, der 40-Sek.-Körper dagegen keine Verstärkung erfährt. Für den 13- und 100-Min.-Körper wurde von den italienischen Forschern durch Elektroskop-Messungen noch besonders festgestellt, daß die Verstärkung für beide Substanzen die gleiche sei.

Bei Wiederholung dieser Versuche fanden wir aber, daß dies nicht stimmen konnte, und dies veranlaßte uns, ganz systematische Vergleichs-Versuche mit schnellen und durch Paraffin verlangsamten Neutronen durchzuführen, und zwar zunächst ohne nach erfolgter Bestrahlung irgend einen chemischen Eingriff vorzunehmen. Das heißt, es wurde das bestrahlte Uranat (100—150 mg Uran) nach Unterbrechung der Bestrahlung an den Zähler gebracht und die zeitliche Änderung der Strahlungs-Intensität verfolgt. Natürlich wurden alle Versuche unter möglichst vergleichbaren Bedingungen ausgeführt. Es ergab sich, daß die erhaltenen Abfalls-Kurven für langsame bzw. schnelle Neutronen ganz systematische Abweichungen voneinander aufwiesen, die anders ausgeprägt waren, wenn man von ganz kurzen Bestrahlungsdauern (5—10 Min.) zu längeren (30—120 Min.) überging.

Bei Verwendung schneller Neutronen und kurzer Bestrahlungsdauer ergab sich, abgesehen von einem sehr schnellen Abfall während der ersten

⁹⁾ L. Meitner u. O. Hahn, *Naturwiss.* **24**, 158 [1935].

¹⁰⁾ E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti u. E. Segre, *Proceed. Roy. Soc.* **149**, 522 [1935].

Minuten (40-Sek.- und 10-Sek.-Körper), eine Halbwerts-Zeit, die ziemlich genau dem Fermischen 13-Min.-Körper entsprach. Bei Verwendung verlangsamer Neutronen war die Abklingungs-Zeit entschieden länger. Zweifellos war relativ mehr von dem sog. 100-Min.-Körper vorhanden, und außerdem waren teils kürzer-, teils länger-lebige Produkte in größerer Menge beigemischt. Die Kurven wiesen deutlich auf das Vorhandensein von mehr Umwandlungsprodukten hin als im Falle der schnellen Neutronen. Wurde länger bestrahlt, dann war der Prozentsatz der länger-lebigen Substanzen natürlich noch größer. Genauere Untersuchungen bei langer Bestrahlung ließen sich aber an den Uran-Präparaten selbst nicht mehr durchführen, weil die dauernde Zunahme des UX aus dem Uran mit der Zeit immer störender wirkt. So mußten Trennungen durchgeführt werden derart, daß man das Uran und das nachgebildete Uran X (und evtl. UZ) von den durch Bestrahlung entstandenen Substanzen abtrennte.

3) Vergleichs-Versuche nach Vornahme chemischer Trennungen.

Bei diesen Versuchen wurde nach erfolgter Bestrahlung durch die oben erwähnte Schwefelwasserstoff-Fällung (nach Zusatz von Platin) eine Trennung der Trans-urane von Uran + Zerfallsprodukten vorgenommen, wobei die Trans-urane im Niederschlag, die anderen Elemente im Filtrat bleiben. Wie gut diese Trennung vor sich geht, zeigten zahlreiche Kontrollversuche mit unbestrahltem Uran im Gleichgewicht mit seinen Zerfallsprodukten; z. B. wurde bei einer Platin-Fällung aus 2-n. (fast kochender) Salzsäure mit H_2S kein nachweisbares Uran und weniger als ein Promille seiner Zerfallsprodukte von dem Platin mitgerissen. Die an bestrahltem Uran unter diesen Fällungs-Bedingungen beim Platin gefundenen Aktivitäten gehören also den künstlich erzeugten Elementen jenseits Uran an und enthalten so wenig Uran X und Uran Z als Verunreinigung, daß sich ein Umfällen zwecks Reinigung im allgemeinen als überflüssig erwies. Nicht bewiesen war zunächst, ob die Fällung der Trans-urane bei der normalerweise rasch durchgeführten H_2S -Fällung einigermaßen quantitativ ist. Um hier zu etwas gesicherten Aussagen zu kommen, wurde wiederholt ein zweiter H_2S -Niederschlag nach Zugabe einer weiteren Menge Platin gefällt und die zweite H_2S -Behandlung mindestens ebenso lange durchgeführt wie die erste, wenn möglich noch länger. Das zweite Platinsulfid enthielt dann meist noch ungefähr 5—8% der im ersten Niederschlage ausgefällten aktiven Produkte. Damit ist gezeigt, daß bei richtigem Arbeiten der größte Teil der mit H_2S ausfällbaren künstlichen Atomarten auch tatsächlich ausgefällt wird.

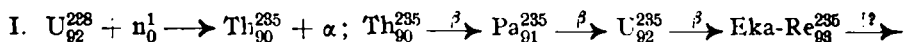
Wir haben also das für die Aufklärung der Vorgänge sehr wichtige Ergebnis, daß bei einer H_2S -Fällung aus stark salzsaurer Lösung in der Hitze die natürlichen Radio-elemente von Uran abwärts (bis Element 85) im Filtrat bleiben, die „Trans-urane“ dagegen, nämlich das Eka-rhenium und die Homologen der Platin-Gruppe, ausfallen.

Die eben beschriebenen Trennungen wurden nun mit Uran-Präparaten ausgeführt, die einerseits mit schnellen, andererseits mit verlangsamt Neutronen bestrahlt worden waren. Auch hier wieder zeigten die Abfallskurven der Trans-urane systematische Verschiedenheiten, die darauf hinwiesen, daß bei langsamen Neutronen gewisse Prozesse verstärkt und gewisse nicht verstärkt werden. Vor allem war wie bei den Vergleichs-

Versuchen ohne chemische Trennungen bei Bestrahlung mit verlangsamten Neutronen der 13-Min.-Körper relativ zu den länger-lebigen, insbesondere relativ zu dem sog. 100-Min.-Körper schwächer vertreten als bei Bestrahlung mit schnellen Neutronen. Wir mußten hieraus schließen, daß, entgegen den Befunden der italienischen Forscher, der 13-Min.-Körper nur von den schnellen Neutronen gebildet wird, während der 100-Min.-Körper von schnellen und von verlangsamten Neutronen, aber von langsamen mit besserer Ausbeute, erzeugt wird. Außerdem zeigte sich, daß bei Bestrahlung mit langsamen Neutronen auch im Filtrat der H₂S-Fällung sich künstliche Umwandlungsprodukte fanden, bei denen es sich sehr wahrscheinlich um Vertreter der Elemente 92—90 handelt. Damit ergab sich die weitere Aufgabe, diese in ihrem chemischen Verhalten aufzuklären, vor allem aber ihren Entstehungs-Prozessen nachzugehen.

4) Die wirksamen Umwandlungs-Prozesse.

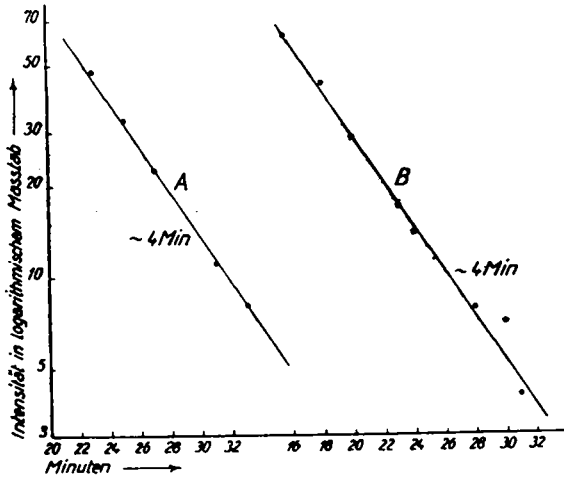
Wir beginnen zunächst mit der erwähnten Tatsache, daß bei Bestrahlung mit verlangsamten Neutronen neue radioaktive Isotope der Elemente 92—90 entstehen. Obwohl dieser Prozeß, wie wir weiter unten durch Kurven belegen werden, nur mit verlangsamten Neutronen nachweisbar ist, glauben wir beweisen zu können, daß er nach dem Schema verläuft: Ein Neutron wird eingefangen, und ein α -Teilchen wird abgespalten. Das entstehende Thor 235 ist instabil und leitet die nachstehende Umwandlung ein:



Verschiedene Vorversuche hatten gezeigt, daß jedenfalls ein kurzlebiges Thor-Isotop und ein länger lebiges Uran-Isotop, beide β -strahlend vorhanden sind. Zum Nachweis des Thor-Isotops wurden daher einige Gramm UX-freies Uran 10—15 Min. mit verlangsamten Neutronen bestrahlt, dann möglichst schnell in 2-n. HCl gelöst, 2-mal je 10 mg Platin mit H₂S gefällt, um die Trans-urane zu entfernen; im Filtrat wurde nach Zugabe von FeCl₃ das Uran mit NH₃ gefällt und in überschüssigem (NH₄)₂CO₃ gelöst. Das Eisenhydroxyd enthält das UX und sonstige Thor-Isotope plus Protactinium-Isotope. Es gelang, 15 Min. nach Unterbrechung der Bestrahlung das Präparat zur Messung zu bringen. Der Aktivitäts-Verlauf ergab anfangs einen schnellen Abfall, der von dem Th 235 + Pa 235 herrühren muß, und ging dann in den langsamen Abfall des UX über. Die Abbildung 1 zeigt zwei nach Abzug des langsamen Abfalls erhaltene Kurven; die Halbwerts-Zeit der Substanz beträgt 4 Min. Hierzu ist zu bemerken, daß die verwendete chemische Trennungsmethode nicht entscheiden läßt, ob der β -strahlende 4-Min.-Körper das Th 235 oder das Pa 235 darstellt. Nach radioaktiven Gesetzmäßigkeiten ist er aber höchstwahrscheinlich das Th 235. Denn wir haben früher bei Bestrahlung des gewöhnlichen Thoriums mit langsamen Neutronen¹¹⁾ ein Thor-Isotop 233 mit einer Halbwerts-Zeit von 30 Min. nachgewiesen und ein Pa-Isotop 233 mit einer viel kürzeren Halbwerts-Zeit erhalten, die später von I. Curie-Joliot und Mitarbeitern¹²⁾ zu 2.5 Min. bestimmt wurde.

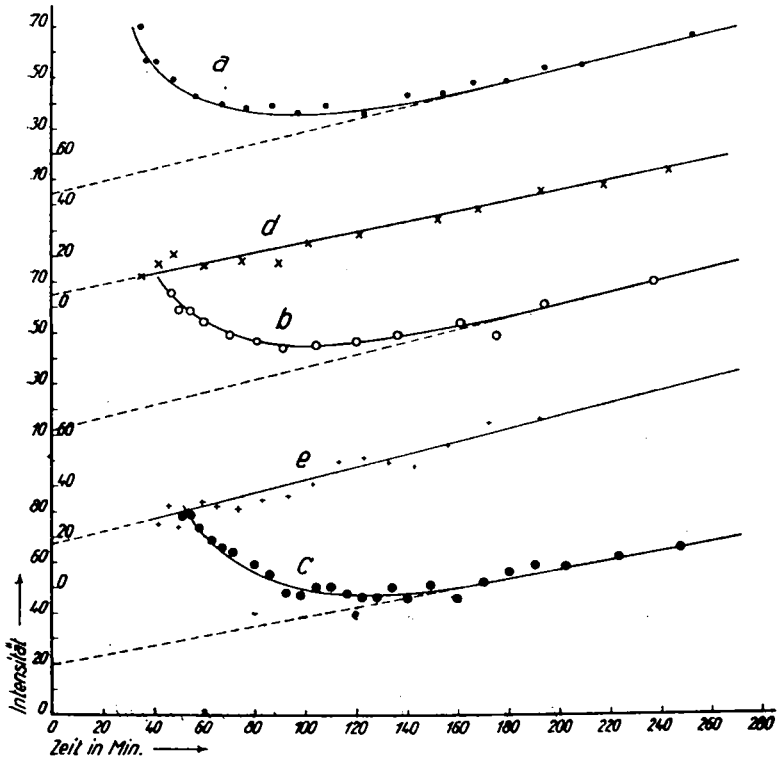
¹¹⁾ O. Hahn u. L. Meitner, *Naturwiss.* **28**, 320 [1935].

¹²⁾ I. Curie, H. v. Halban u. P. Preiswerk, *Journ. Physique Radium* **6**, 361 [1935].



Abbild. 1.

Kurven a, b und c mit verlangsamt Neutronen
d und e mit schnellen Neutronen



Abbild. 2.

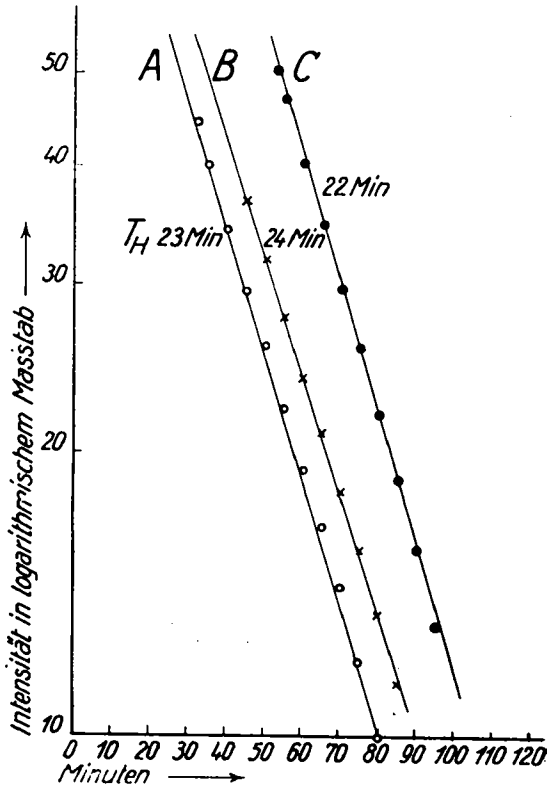
Es ist daher vorauszusehen, daß das Pa 235 wegen seines höheren Atomgewichts eine erheblich kürzere Halbwerts-Zeit als Pa 233 hat, und wir haben vorläufig von einem chemischen Trennungs-Versuch des Pa 235 vom Th 235 abgesehen.

In dem Filtrat der Eisen-Fällung wurde das Uran als Uranat ausgefällt und jetzt seinerseits auf die vorhandene Aktivität geprüft. Es wurde stets bei vorangegangener Bestrahlung mit verlangsamtten Neutronen ein anfänglicher Abfall der β -Strahlung beobachtet, der sich über die langsame Zunahme des nachgebildeten UX überlagerte.

Wurden genau dieselben chemischen Bedingungen eingehalten, aber zur Bestrahlung schnelle Neutronen verwendet, so war beim Uran keinerlei Abfall zu beobachten, sondern nur der Anstieg durch die Nachbildung des UX.

Die Abbildung 2 zeigt einige Aktivitäts-Kurven des gereinigten Urans bei Bestrahlung mit verlangsamtten bzw. schnellen Neutronen.

Der Abfall bei Bestrahlung mit langsamen Neutronen entspricht einer Substanz mit einer Halbwerts-Zeit von 24 ± 2 Min.; s. Abbildung 3, die aus Abbildung 2 durch Abzug des UX-Anstiegs gewonnen wurde.



Abbild. 3.

Um noch einwandfrei zu beweisen, daß die Aktivität von 24 Min. Halbwerts-Zeit einem Uran-Isotop angehört, wurde ein entsprechend bestrahltes Uran einer typischen Uran-Reaktion unterzogen. Das als Uranat vorliegende Uran wurde in 50-proz. Essigsäure gelöst und eine fast gesättigte Lösung von Natriumacetat zugesetzt. Dabei fällt das Uran als Natrium-Uranylacetat aus, während, wie mehrfache Vorversuche zeigten, die Trans-urane, Thor und Protactinium im Filtrat bleiben. Die Aktivität von 24 Min. fand sich stets beim Uran und ungefähr proportional dem Uran-Gehalt auch dann, wenn das Uran hintereinander fraktioniert gefällt wurde.

Durch Wilson-Aufnahmen im Magnetfeld (s. Tafel) wurde noch direkt bewiesen, daß diese Substanz tatsächlich β -Strahlen aussendet.

Wir kommen also zu der merkwürdigen Folgerung, daß ein β -strahlendes Uran 235 vorliegt. Ein β -strahlendes Uran 235 muß in ein Eka-rhenium 235 übergehen, das wegen seines relativ niedrigen Atomgewichts vielleicht ein langlebiger α -Strahler sein und sich in das gewöhnliche Protactinium 231 umwandeln könnte. Falls dieser Prozeß wirklich so verläuft, könnte er Bedeutung für die Actinium-Reihe haben. Es soll jedenfalls in Uran-Mineralien nachgesehen werden, ob sich etwa ein α -strahlendes langlebiges Eka-rhenium nachweisen läßt.

Das Merkwürdige an dem ganzen, hier geschilderten Umwandlungsprozeß I durch Neutronen ist die Tatsache, daß er — wie die Figur 2 so deutlich erkennen läßt — nur mit verlangsamten Neutronen auftritt, obwohl er mit der Abspaltung eines α -Teilchens verknüpft ist. Vermutlich besitzt das durch Einfangen des Neutrons entstehende Uran 239 eine so große α -Instabilität, daß der Massen-Defekt des eingefangenen Neutrons ausreicht, um das α -Teilchen aus dem Kernverband zu lösen. Und die größere Einfangs-Wahrscheinlichkeit langsamer Neutronen gegenüber schnellen bedingt dann wahrscheinlich die große Häufigkeit des Prozesses bei verlangsamten Neutronen.

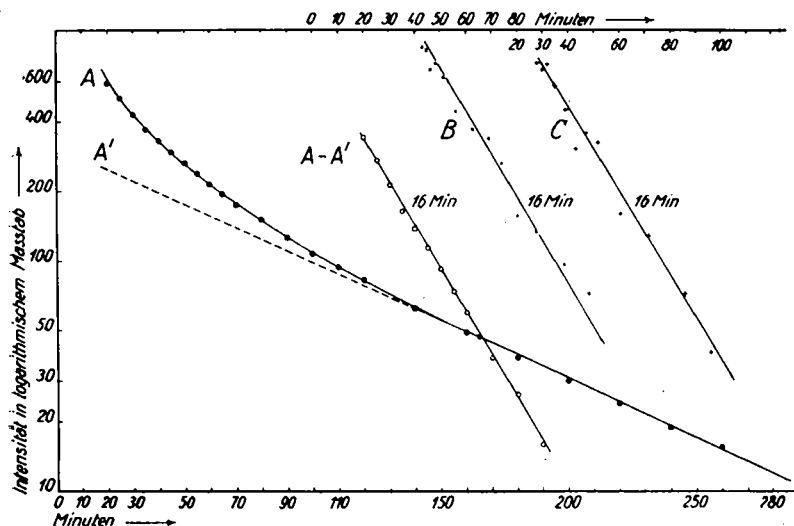
Zu der Auffindung des zweiten Umwandlungs-Prozesses wurden wir geführt durch die oben ausführlich dargelegten Unterschiede im Verhalten der Schwefelwasserstoff-Fällungen (Trans-urane) bei Bestrahlung des Urans mit schnellen bzw. verlangsamten Neutronen. Diese hatten ja ergeben, daß der sog. 13-Min.-Körper (Eka-rhenium) bei Verlangsamung der Neutronen im Gegensatz zum sog. 100-Min.-Körper nicht in größerer Ausbeute erhalten wird. Dieses Eka-rhenium rührt also von einem Prozeß her, bei dem die schnellen Neutronen wirksam sind, und kann daher nicht in genetischem Zusammenhang mit dem 100-Min.-Körper stehen. Es muß sich aus einem β -strahlenden Uran bilden, und dieses Uran muß sehr kurzlebig sein, da wir schon nach 4 Min. Bestrahlung eine erhebliche Menge dieses Eka-rheniums erhielten.

Wenn also schnelle Neutronen in Uran direkt ein Uran-Isotop hervorrufen, so kann dieser Prozeß nur nach dem Schema verlaufen, daß das schnelle Neutron ein zweites Neutron herausschlägt und selbst wieder mit hinausfliegt:



Es liegt hier ein neuer Prozeß vor.

In der Abbildung 4 zeigen wir Abklingungs-Kurven, die nach 90 Min. langer Bestrahlung mit schnellen Neutronen und nachheriger Fällung mit H_2S für den Schwefelwasserstoff-Niederschlag (Trans-urane) erhalten wurden. Die ausgeglichene Kurve A zeigt den zeitlichen Verlauf nach Abzug einer kleinen Rest-aktivität, die von geringen Mengen der langlebigen Homologen der Platin-Gruppe herrührt. Die Kurve läßt einen Abfall mit einer Halbwerts-Zeit von 59 Min. erkennen (Kurve A) und einen schnelleren, der zweifellos von dem Fermischen sog. 13-Min.-Körper herrührt. Der 59-Min.-Körper ist offenbar identisch mit dem von uns angegebenen 50—70-Min.-Körper, dem die italienischen Forscher die Halbwerts-Zeit von 100 Min. zugesprochen hatten. Durch Subtrahieren der von dem 59-Min.-Körper herrührenden Aktivität von der Gesamt-aktivität ergibt sich eine experimentelle Abklingungs-Kurve, die einem einheitlichen 16-Min.-Körper entspricht: logarithmische Gerade A—A' der Abbildung. Dieser Körper ist das Eka-rhenium 237 des obigen Schemas. Die von uns gefundene (etwas längere) Halbwerts-Zeit von 16 Min. dürfte auf ± 1 Min. richtig sein.



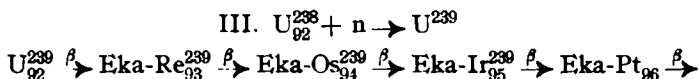
Abbild. 4.

Dieselbe Halbwerts-Zeit erhielten wir natürlich auch, wenn der 59-Min.-Körper von dem kürzer-lebigen chemisch abgetrennt wurde. Wie eingangs erwähnt, gelingt dies durch eine Natronlauge-Fällung des (nicht zu lange) bestrahlten Urans; der 59-Min.-Körper wird praktisch quantitativ mit dem Uranat mitgefällt, das Eka-rhenium 237 bleibt teilweise im Filtrat und kann aus diesem nach dem Ansäuern mit Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. Die logarithmischen Geraden B und C der Abbildung 4 zeigen die direkt erhaltenen Abklingungen des Eka-rheniums aus solchen Natronlauge-Filtraten. Die Halbwerts-Zeiten sind wieder 16 Min. Diese direkt erhaltenen Kurven B und C beweisen zugleich, daß der 59-Min.-Körper nicht aus dem 16-Min.-Körper (Eka-rhenium 237) entstehen kann. Die Aktivität des 16-Min.-

Körpers könnte nämlich dann nicht fast bis auf Null exponentiell abfallen, sondern müßte sehr bald in die Abklingung des 59-Min.-Körpers übergehen. Dieses Ergebnis war übrigens zu erwarten, nachdem (s. Abschnitt 2 und 3) gezeigt worden war, daß der 59-Min.-Körper im Gegensatz zu dem 16-Min.-Körper bei Verlangsamung der Neutronen begünstigt wird. Es ist sehr wahrscheinlich, daß der von uns gefundene 12-Stdn.-Körper das unmittelbare Zerfalls-Produkt des Eka-rheniums 237 vorstellt. Damit stimmt auch überein, daß der 12-Stdn.-Körper, ebenso wie der 16-Min.-Körper, durch schnelle Neutronen erzeugt wird.

Was das in unserem Zerfalls-Schema II angegebene Uran 237 anbelangt, so wurde schon darauf hingewiesen, daß es kurzlebig sein muß und durch verlangsamte Neutronen ebenfalls nicht verstärkt werden darf. Zweifellos haben wir es hier mit dem von Fermi und Mitarbeitern beobachteten, nicht verstärkbaren 40-Sek.-Körper zu tun. Einen experimentellen Hinweis auf ein solches schnell zerfallendes Uran-Isotop erhielten wir, als wir $\frac{1}{2}$ g. gereinigtes Uransalz etwa 5 Min. mit Neutronen bestrahlten und möglichst schnell eine Uran-Natriumacetat-Fällung ausführten. Die nach etwa 2.5 Min. begonnene Messung ergab anfangs eine sehr schnelle Aktivitäts-Abnahme. Da die Trans-urane bei der erwähnten Uran-Fällung nicht mitgefällt wurden, handelt es sich also wohl um das kurzlebige Uran-Isotop 237. Die Halbwertszeiten der Produkte des Schemas II sind also für Uran 237: 40 Sek., für Eka-rhenium 237: 16 ± 1 Min., für Eka-osmium 237: 12 Stdn. Da auch der 12-Stdn.-Körper β -Strahlen emittiert, muß er sich in ein Eka-iridium (Ordnungszahl 95) umwandeln. Über dieses können wir bisher nichts Näheres angeben.

Wenn der eben beschriebene Prozeß II in der angegebenen Weise abläuft, so ist zu erwarten, daß daneben noch ein direkter Anlagerungs-Prozeß eines Neutrons an das Uran 238 entsprechend dem eingangs angeführten dritten Aluminium-Prozeß stattfindet, nach dem Schema:

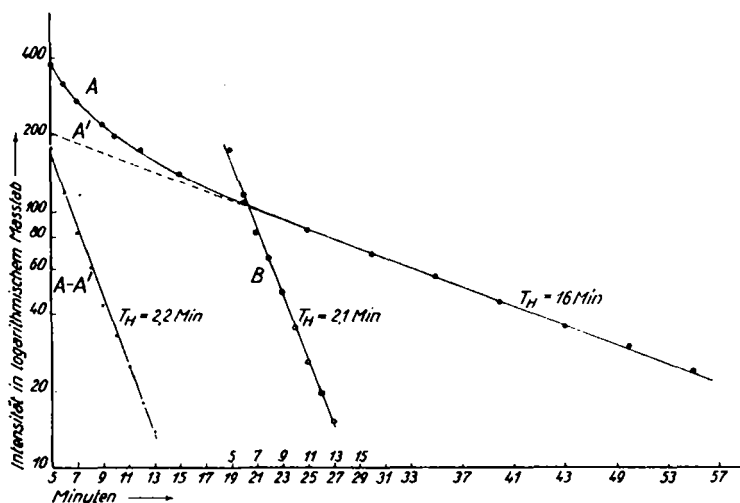


Dieser Prozeß muß bei verlangsamten Neutronen begünstigt werden. Tatsächlich haben wir ja in dem 59-Min.-Körper ein künstliches Umwandlungsprodukt, das bei Bestrahlung des Urans mit verlangsamten Neutronen erheblich verstärkt auftritt. Ebenso konnten wir feststellen, daß auch der 3-Tage-Körper durch verlangsamte Neutronen begünstigt wird. Beide müssen also dem Prozeß III angehören, und verhalten sich chemisch wie Homologe der Platin-Gruppe. Es muß also noch ein Eka-rhenium 239 existieren, das wegen seines höheren Atomgewichts eine kürzere Halbwertszeit besitzt als das Eka-rhenium 237 mit seiner Halbwertszeit von 16 Min., und außerdem ein Uran 239 vorhanden sein, das kurzlebiger ist als das Uran 237.

Diese Folgerungen konnten wir bestätigen: Bei 4—5 Min. langer Bestrahlung von gereinigtem Uran mit verlangsamten Neutronen und sehr schnellem Arbeiten, so daß nach 4.5 Min. bereits die erste Messung des H_2S -Niederschlages ausgeführt wurde, erhielten wir eine Abfalls-Kurve, die anfänglich eine sehr schnelle Abnahme zeigte, um über das Eka-rhenium 237

(16 Min. Halbwerts-Zeit) in die dem 59-Min.-Körper entsprechende Halbwerts-Zeit überzugehen. Daß der durch schnelle Neutronen erzeugte 16-Min.-Körper hier auch vertreten ist, rührt daher, daß bei der von uns vorgenommenen Verlangsamung der Neutronen durch 3 cm Paraffin ein großer Teil der schnellen Neutronen ohne erhebliche Energie-Verluste durchgeht.

In der Abbildung 5 sind die Ergebnisse solcher Versuche dargestellt: Die Kurve A zeigt das Meß-ergebnis nach Abzug des von kleinen Mengen des 59-Min.-Körpers herrührenden Kurven-Anteils. Die Intensitäts-Abnahme geht von einem wesentlich schnelleren Abfall in den mit 16 Min. Halbwerts-Zeit über (Kurve A'). Durch Korrektur auf diesen Abfall ergibt sich die Kurve A—A'. Sie zeigt den einer einheitlichen Substanz entsprechenden,



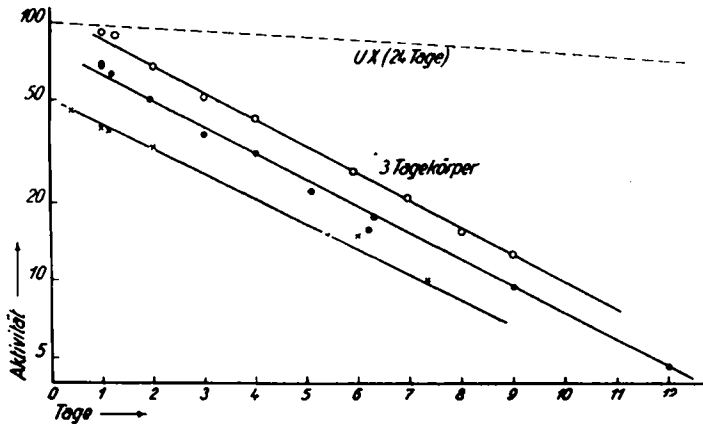
Abbild. 5.

geradlinigen Verlauf mit einer Halbwerts-Zeit von 2.2 Min. Aus einer Anzahl ähnlicher Versuche ist noch eine Kurve (Kurve B) herausgegriffen, deren Abfall 2.1 Min. Halbwerts-Zeit ergibt. Die Existenz des vorausgesagten kurzlebigen Eka-rheniums 239 ist damit bewiesen. Seine Halbwerts-Zeit beträgt 2.2 ± 0.2 Min. Dieses kurzlebige Eka-rhenium 239 muß als Muttersubstanz ein sehr kurzlebiges β -strahlendes Uran 239 haben, das wieder bei verlangsamt Neutronen bevorzugt auftritt. Dieses Uran ist zweifellos der von Fermi und Mitarbeitern angegebene 10—15-Sek.-Körper.

Was das Eka-osmium 239 betrifft, so ist dies ohne Zweifel der viel erwähnte 59-Min.-Körper ($T_H = 59 \pm 2$ Min.). Daß er einem durch verlangsamte Neutronen begünstigten Prozeß angehört, ist oben bewiesen worden, ebenso daß er einer der Ordnungszahlen 94—96 zuzuordnen ist. Seine Bildung aus dem Eka-rhenium 239 wurde noch dadurch erhärtet, daß bei verschiedenen gewählten kurzen Bestrahlungs-Zeiten seine Intensität quadratisch mit der Bestrahlungs-Dauer anstieg. Der von Fermi und Mitarbeitern ursprünglich angegebene 100-Min.-Körper war offenbar ein Gemisch aus dem 59-Min.-

Körper und dem 12-Stdn.- bzw. 3-Tage-Körper¹³⁾. Das β -strahlende Eka-osmium 239 muß sich in ein Eka-iridium 239 (Ordnungszahl 95) umwandeln, und wir glauben, daß dieses Eka-iridium 239 mit dem oben erwähnten 3-Tage-Körper identisch ist.

In der Abbildung 6 sind einige Abklingungs-Kurven des 3-Tage-Körpers wiedergegeben, die 9—12 Tage lang aufgenommen, exponentiell mit Halbwerts-Zeiten von 3 ± 0.3 Tagen abnehmen. Zum Vergleich ist in der Abbildung die zeitliche Abnahme von UX im gleichen Maßstabe angeführt, um darzutun, daß nicht etwa Verunreinigungen durch UX den langlebigen Körper vortäuschen können. Für die Herstellung des 3-Tage-Körpers sind natürlich längere Bestrahlungen (mehrere Tage bis einige Wochen) mit Neutronen vorgenommen worden. Während dieser Zeit bildet sich aus dem Uran sehr viel UX nach. Der exponentielle Verlauf der obigen Abklingungs-Kurven zeigt die gute chemische Trennbarkeit von dem Thor-Isotop UX.



Abbild. 6.

Der β -strahlende 3-Tage-Körper führt unbedingt zu einem Eka-platin (Ordnungszahl 96).

Es scheint also gesichert, daß der Prozeß III in der erwarteten Weise abläuft, wodurch eine weitere Stütze für die Richtigkeit auch des Schemas II gewonnen ist.

Was bei diesen beiden Prozessen in die Augen fällt, ist die Aufeinanderfolge einer größeren Zahl von β -Umwandlungen, deren Lebensdauer ansteigt. Bei den gewöhnlichen radioaktiven Umwandlungen folgen immer nur 2 β -Umwandlungen aufeinander, und in der Uran- und Thor-Reihe ist der zweite β -Strahler stets kurzlebiger als der erste. In der Actinium-Reihe ist dies nicht der Fall, offenbar hängt dies mit den ungeraden Atomgewichten ihrer Umwandlungsprodukte zusammen.

Die von uns nachgewiesenen Reihen gehören ebenfalls zu ungeraden Atomgewichten, was die zunehmende Lebensdauer der β -Strahler erklären mag.

¹³⁾ vergl. E. Fermi, Nature **133**, 898 [1934].

In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, darauf hinzuweisen, daß wir vor kurzem noch einen bisher nicht genannten β -Strahler aufgefunden haben, der allen Versuchen nach aus dem 3-Tage-Körper entsteht, etwa 3 Stdn. Halbwerts-Zeit hat, also kurzlebiger ist als seine Mutter-substanz und sich von dieser durch elektrochemische Abscheidungen trennen läßt, wobei auch seine Nachbildung aus dem 3-Tage-Körper verfolgt werden konnte. Er dürfte also ein Eka-platin sein, der in ein Eka-gold übergeht.

Da durch die vielen β -Umwandlungen die Ordnungszahlen bei konstantem Atomgewicht dauernd größer werden, so muß schließlich ein rückläufiger Prozeß eintreten, bei dem durch α -Strahlen-Abspaltung die Ordnungszahl wieder erniedrigt wird. Solche α -Strahler sind aller Voraussicht nach relativ langlebig, und ihre Nachweisbarkeit ist daher nur bei langen Bestrahlungen mit sehr viel stärkeren Neutronenquellen, als in den Ra-Be-Präparaten verfügbar sind, zu erwarten.

Bevor wir zum Schluß eine tabellarische Zusammenstellung der zahlreichen künstlichen Umwandlungsprodukte des Urans bringen, sei noch einmal ganz kurz unsere Methode der chemischen Zuordnung der verschiedenen Substanzen zusammengefaßt: Für die künstlichen Uran- und Thor-Isotope besteht keine Schwierigkeit, weil wir ja in dem entsprechenden natürlich vorkommenden Isotopen Vergleichs-Substanzen haben, die als Indikatoren für die künstlichen dienen können.

Auch die Zuordnung des 2.2-Min.- und des 16-Min.-Körpers zum Eka-rhenium ist frei von Willkür; sowohl die genetischen Beziehungen als auch die chemischen Eigenschaften lassen wohl keinen Zweifel über ihre Zugehörigkeit zum Element 93.

Bei den dann folgenden Homologen der Platin-Metalle, den Vertretern der Elemente 94—96, sind wir nach ihrem allgemeinen chemischen Verhalten sicher bezüglich ihrer Gruppen-Zugehörigkeit. Einwandfreie chemische Trennungsmethoden der einzelnen Glieder können wir dagegen bisher nicht angeben. Ihre Zuordnung geschah, wie dies oben beschrieben wurde, auf radioaktivem Wege aus der Art ihrer Gewinnbarkeit und ihren genetischen Beziehungen zueinander. Einige wenige Angaben über das spezielle chemische Verhalten sowohl des Eka-rheniums wie einzelner Platin-Homologe sind in unseren früheren Mitteilungen angegeben worden. Hier bleibt aber naturgemäß noch sehr viel zu tun.

Schließlich seien in der Tafel ein paar Wilson-Aufnahmen von β -Strahlen der Trans-urane im Magnetfeld wiedergegeben. Die Präparate lagen als Sulfid-Niederschläge vor, enthielten also kein Uran X usw. Die Aufnahme A wurde ungefähr 15 Min. nach kurzer Bestrahlung des Urans mit schnellen Neutronen durchgeführt. Die Teilchen mußten 100 μ -Aluminium-Folie durchdringen, bevor sie in die Nebel-Kammer eintraten. Die strahlende Substanz ist im wesentlichen der 16-Min.-Körper (Eka-rhenium 237). Aufnahme B wurde etwa 100 Min. nach Unterbrechung einer mehrere Tage dauernden Bestrahlung mit verlangsamtene Neutronen gewonnen. Die Strahlen rühren vom 59-Min.-Körper (Eka-osmium 239) und dem 3-Tage-Körper (Eka-iridium 239) her. Die Aufnahme C erfolgte 24 Stdn. später; der 59-Min.-Körper ist zerfallen; es ist nur noch der 3-Tage-Körper übrig. In allen 3 Fällen handelt es sich um typische β -Strahlen. Die Strahlen auf B und C hatten kein Aluminium zu durchdringen; trotzdem ist ihr Krümmungs-Radius im

Durchschnitt kleiner als der der Strahlen auf A. Die β -Strahlen des Eka-
rheniums 237 sind also, wie zu erwarten, schneller als die der längerlebigen
Platin-Homologe 239.

In der folgenden Tabelle geben wir nun eine Zusammenstellung der
bei Neutronen-Bestrahlung des Urans nachgewiesenen β -strahlenden Umwand-
lungsprodukte.

Künstliche β -Strahler aus Uran.

Atomart	Halbwerts-Zeit	Hervorgerufen durch Neutronen	Gehört zu Prozeß
Th ²³⁵	4 Min.	langsame	I
Pa ²³⁵	sehr kurz?	langsame	I
U ²³⁵	24 \pm 2 Min.	langsame	I
U ²³⁷	40 Sek.	schnelle	II
U ²³⁹	10 Sek.	besser durch langsame	III
Eka-re ²³⁷	16 \pm 1 Min.	schnelle	II
Eka-re ²³⁹	2.2 \pm 0.2 Min.	besser durch langsame	III
Eka-os ²³⁷	12 Stdn.	schnelle	II
Eka-os ²³⁹	59 \pm 2 Min.	besser durch langsame	III
Eka-ir ²³⁹	3 Tage	besser durch langsame	III
Eka-platin?	\sim 3 Stdn.	besser durch langsame?	III (?)

167. R. Seyderhelm: Bemerkung zu der Arbeit von Otto Schales¹⁾: Über den anti-anämisch wirkenden Stoff der Leber, I. Mitteil.: Zusammenhänge zwischen chemischer Beschaffenheit und klinischem Wert von Leber-Extrakten des Handels.

[Aus d. Medizin. Klinik am Hospital zum Heiligen Geist, Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 19. Februar 1936.)

Die obige Arbeit des Hrn. Dr. O. Schales im Februar-Heft der dies-
jährigen „Berichte“, die auf meine Anregung hin von ihm ausgeführt worden
ist, hat weder dem Direktor des Instituts für organische Chemie an der
Universität Frankfurt a. M., Hrn. Professor Dr. W. Borsche, noch mir
vor der Veröffentlichung in der endgültigen Fassung vorgelegen. Diese
erhielt ich erst 3 Wochen nachdem Hr. Dr. Schales die Arbeit ohne
unser Wissen an die Redaktion der „Berichte“ eingesandt hatte.

¹⁾ B. 69, 359 [1936].