

und gleiches gilt für Ostpreußen, wo zudem die Hainbuche mehr hervortritt. Für die tieferen Lagen aber ist das je nach Klima, Boden und Lage wechselnde Verhältnis von Buche und Eiche bezeichnend, bei Zurücktreten oder Fehlen der Kiefer im Westen, ihrer Erhaltung im Osten. Im norddeutschen Flachland ist die Bedeutung der Buche übrigens noch gering.

Diese Vorgänge führen dann in der *Nachwärmezeit* (unter Ausschluß der letzten 500—1000 Jahre) zu einem gewissen Abschluß in einem Waldbild, wie es auch dem heutigen Klima bei viel geringerer Einwirkung des Menschen auf die Waldzusammensetzung entsprechen dürfte. Die Verbreitungsgebiete der verschiedenen Bäume haben sich immer weiter durchdrungen, deren wechselnder Mengenanteil gestattet trotzdem, eine größere Zahl von Waldgebieten zu unterscheiden. So schließt im Jungmoränengebiet an einen von der Buche beherrschten Abschnitt in Schleswig-Holstein zunächst ein buchen- und kiefernreicher, besonders in Brandenburg, dann noch diesseits der Rotbuchengrenze ein Hainbuchengebiet von Ostpommern bis ins westliche Ostpreußen und schließlich das ostpreußische Fichtenmischwaldgebiet an. Im Altmoränengebiet sehen wir im dauernd erlenreichen, nadelholzarmen Westen die Rotbuche und mit ihr auch die hier verhältnismäßig häufige Hainbuche gegen die Küste hin gegenüber der Eiche immer stärker zurücktreten, im Osten aber das Kieferngebiet seine Geschlossenheit auch der Buche gegenüber bewahren, wenn es auch damals sicher viel laubholzreicher war als heute. In den höheren Mittelgebirgen fehlt die Tanne nur dem Harz, und da sich die Fichte nun auch im Südschwarzwald stärker ausbreitet, können wir jetzt die meisten Mittelgebirge und die Voralpen einem Buchen-Tannen-Fichtengebiet zuordnen. Nur in den Wasgenwald ist die Fichte offenbar nicht gedungen, und auch im Nordschwarzwald blieb sie selten. Die niedrigen nordwestdeutschen Mittelgebirge aber sind die Hauptverbreitungsgebiete der Buche, arm an Kiefern oder frei davon, aber nicht arm an Eichen, die wahrscheinlich im äußersten Westen und im Bereich ärmerer Gesteine stärker hervortraten. Die tieferen Lagen sind Mischwaldgebiete, kiefernfrei oder kiefernarm im Westen, kiefernreich im Osten, und fast überall auch reich an Buchen.

Für die Nachwärmezeit ist eine höhere Lage der Baumgrenze nicht mehr erwiesen, wenn auch eine geringe Erhöhung gegenüber den klimatisch bedingten Werten der Gegenwart vielleicht noch

einige Zeit bestanden hat. Wir müssen daher in den höchsten Mittelgebirgen nun auch mit der Ausbildung einer oberen Fichtenstufe rechnen. Deren Ausweitung in tiefere Lagen aber ist erst ein Werk des Menschen. Im Fichtelgebirge ließ sich

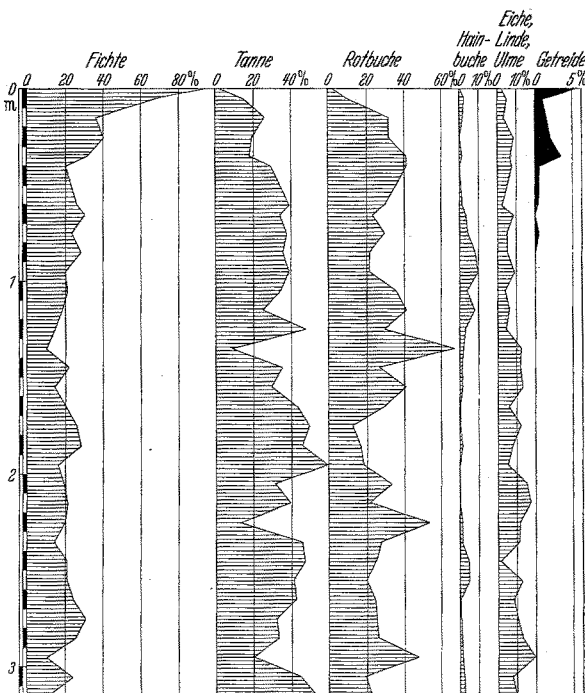


Fig. 8. Relative Pollenhäufigkeit der wichtigsten Waldbäume im Fichtelgebirge während der Nachwärmezeit (Hochmoor Seelohe bei 790 m). Die Pollenwerte der Holzarten sind, um örtliche Übervertretung möglichst auszuschalten, auf die Pollensumme der verzeichneten Bäume bezogen. Ein Vergleich mit den Getreidewerten zeigt, daß die Ausbreitung der Fichte erst während der Besiedlung des Gebirges, und zwar vor allem in jüngerer Zeit, erfolgt ist. Das erfaßte Pollenniederschlagsgebiet gehört also von Natur noch der Stufe der gemischten Bergwälder mit vorherrschenden Buchen und Tannen an.

z. B. zeigen, daß der jüngste Anstieg der Fichtenkurve dem Auftreten und Häufigerwerden fossilen Getreidepollens parallel geht (Fig. 8).

So hat also die gestaffelte Wiederausbreitung der verschiedenen Waldbäume in der Spät- und Nacheiszeit zu einem mehrfachen Wechsel und einer immer weiteren Gliederung der Waldgebiete geführt.

(Schluß folgt.)

Nachweis der Entstehung aktiver Bariumisotope aus Uran und Thorium durch Neutronenbestrahlung; Nachweis weiterer aktiver Bruchstücke bei der Uranspaltung¹.

Von OTTO HAHN und FRITZ STRASSMANN, Berlin-Dahlem.

A. Endgültiger Beweis für das Entstehen von Barium aus dem Uran.

In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift erschie-

¹ Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem. Eingegangen am 28. Januar 1939.

nenen Mitteilung¹ haben wir angegeben, daß die bei der Bestrahlung des Urans mittels Neutronen entstehenden, anfangs für Radiumisotope gehaltenen

¹ O. HAHN u. F. STRASSMANN, Naturwiss. 27, 11 (1939).

Ausgangssubstanzen¹ neuer radioaktiver Reihen ihrem chemischen Verhalten nach offensichtlich keine Radium-, sondern Bariumisotope sind. Im folgenden soll der Beweis für diese Annahme erbracht und unsere Aussage gleichzeitig auf das Thorium ausgedehnt werden. In dem Zerfallsschema unserer letzten Mitteilung haben wir für das Uran vier derartige „Ra“-Isotope angegeben, von denen drei mit Sicherheit nachgewiesen und in ihrer Halbwertszeit bestimmt wurden, während auf ein viertes, als „Ra I“ bezeichnetes, sehr kurzlebiges aus einem vermutlichen Umwandlungsprodukt geschlossen wurde.

Es konnte sich bei den drei nachgewiesenen Erdalkalimetallen nur um Radium oder Barium handeln; auch Strontium und Calcium waren ausgeschlossen. Da fraktionierte Kristallisationen mit verschiedenen Bariumsalzen nicht die für Radium zu erwartenden An- oder Abreicherungen gegeben haben, haben wir eine Reihe von Indikatorenversuchen unserer Körper mit einwandfreien Radiumisotopen durchgeführt, um

das Barium als Carbonat gefällt. Außerdem wurde ein radiumfreies Mesothorpräparat bekannter Stärke von seinen Umwandlungsprodukten befreit und ebenfalls mit Barium als Carbonat gefällt. Die beiden Carbonate wurden gemeinsam in Bromwasserstoffsäure gelöst, und dann die Bromide in der für die Radiumgewinnung üblichen Weise fraktioniert kristallisiert. Bei dieser Kristallisation werden die Folgeprodukte der aktiven Bariumisotope und auch das aus dem Msth 1 entstehende Msth 2 immer abgetrennt und man hat nun reines Barium- und reines Radiumsalz vorliegen. Wegen der Abklingung des Ba III (86 Minuten) müssen die Aktivitätswerte für diese Substanz auf eine gemeinsame Nullzeit — Beginn der ersten Kristallisation — bezogen werden. Die Nachbildung des Msth 2 aus dem konstant aktiven Msth 1 muß auf die jeweilige Kristallisation der einzelnen Fraktionen bezogen werden.

In der Fig. 1 sind die Ergebnisse für je 500 mg wasserfreies Bariumbromid wiedergegeben und ausgewertet. Die Kurven I, II und III des Teils A der

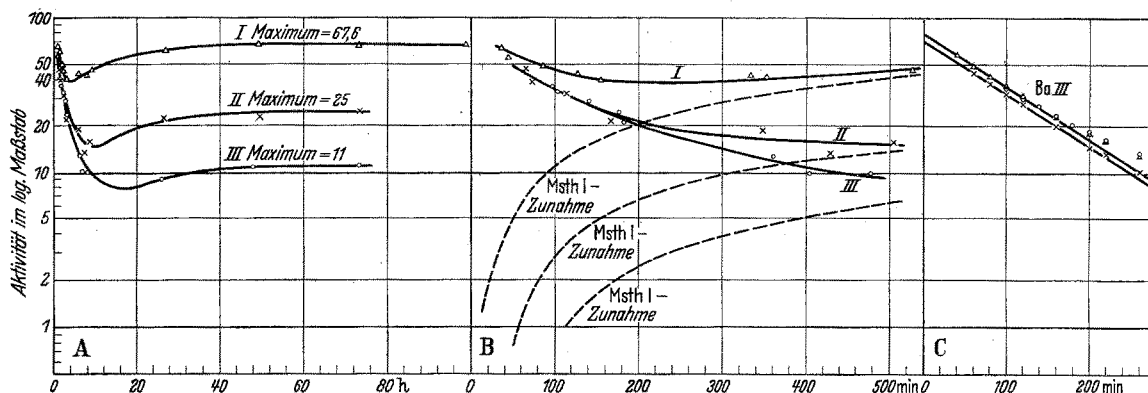


Fig. 1. Indikatorversuch Ba III—Msth I.

das Verhalten der aus dem Uran entstehenden Erdalkalimetalle endgültig festzustellen.

Im folgenden sind diese Indikatorenversuche im einzelnen dargelegt und zahlenmäßig ausgewertet. Sie wurden mit dem bisher als „Ra III“ bezeichneten 86-Minuten-Körper und dem als „Ra IV“ bezeichneten 300-Stunden-Körper einerseits, mit den lange bekannten Radiumisotopen, dem β -strahlenden Msth 1 und dem α -strahlenden ThX andererseits durchgeführt. An Stelle von „Ra III“ und „Ra IV“ schreiben wir jetzt Ba III und Ba IV.

Folgende Kombinationen kamen zur Untersuchung:

1. Ba III + Msth 1, fraktioniert mit Bariumbromid,
2. Ba III + ThX, fraktioniert mit Bariumchromat,
3. Ba IV + ThX, fraktioniert mit Bariumchromat,
4. außerdem wurde noch ein „Kreisprozeß“ mit einer ganzen Reihe kristallisierter Bariumsalze durchgeführt.

Zu 1. Etwa 15 g gereinigtes Uran wurden 12 Stunden lang verstärkt mit Ra-Be-Neutronen bestrahlt.

Nach Unterbrechung der Bestrahlung wurde $2\frac{1}{2}$ Stunden gewartet, um das „Ba II“ von 14 Minuten Halbwertszeit zerfallen zu lassen. Es liegt nunmehr im wesentlichen der 86-Minuten-Körper Ba III und eine kleine Menge des langlebigen Ba IV (H.Z. etwa 300 Stunden) vor. Dann wurden 2 g Barium als Chlorid aus der Lösung des bestrahlten Urans ausgefällt und

Figur geben die direkt gefundenen Aktivitäten, mehr als 70 Stunden lang, also bis zum Gleichgewicht des Msth 1 + Msth 2 gemessen. Die Verteilung des Radiumisotops Msth 1 in den Fraktionen I, II, III verhält sich wie 67,6 zu 25 zu 11. Die erste Fraktion ist also 6 mal stärker als die dritte.

Im Teil B der Fig. 1 ist der Anfang der Aktivitätskurven im vergrößerten Maßstab über die ersten 500 Minuten dargestellt. Außerdem ist für jede Kurve der aus dem Maximum des Teils A bestimmte Anstieg des Msth 2 für jedes der drei Präparate gestrichelt eingezeichnet. Der Teil C der Figur schließlich bringt die ausgeglichenen Abklingungskurven für das Ba III als Differenzen der Kurven I, II, III und der zugehörigen Msth-Zunahme.

Die Neigung der Geraden entspricht dem 86-Minuten-Abfall des Ba III. Die Gerade für die Fraktion II liegt ein klein wenig unter I und III; die Abweichung ist aber sicher innerhalb der Versuchsfehler. Alle drei Kurven werden allmählich etwas flacher, weil bei der 12stündigen Bestrahlung des Urans auch schon etwas 300-Stunden-Körper Ba IV entstanden war. Extrapoliert man die Kurven auf den Nullwert der Zeit, dann finden wir für die Aktivitäten der Fraktion I, II und III die Werte 81, 72 und 81; sie sind also innerhalb 10% gleich. Gegenüber einer Anreicherung von 6:1 beim Radiumisotop Msth I hat also für das Ba III keinerlei Anreicherung stattgefunden: ein Beweis für seine Verschiedenheit von Radium und ein starker Hinweis für seine Gleichheit mit Barium.

¹ O. HAHN u. F. STRASSMANN, Naturwiss. 26, 755 (1938).

Zu 2. 11 g gereinigtes Uran wurden 3 Stunden lang verstärkt mit Neutronen bestrahlt. Nach $2\frac{1}{2}$ stündigem Stehen (Zerfall von Ba II!) wird die Uranlösung mit 1 g Ba als BaCl_2 versetzt, das BaCl_2 mit 37% HCl gefällt, gelöst und umgefällt. Das reine Bariumchlorid wurde jetzt mit einer von allen Umwandlungsprodukten unmittelbar vorher befreiten Lösung des Radiumisotops Thor X versetzt und aus der gemeinsamen Lösung das aktive Ba + ThX als Bariumcarbonat gefällt. Dann wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, eine für die Abscheidung des größeren Teiles des Bariums als Chromat notwendige Menge Ammonchromat zugesetzt und die Chromatfällung durch tropfenweisen Zusatz von Ammonacetat durchgeführt. Das ThX war von einem reinen Radiothorpräparat mittels Ammoniak abgetrennt und mit Barium als Carbonat gefällt worden. Bei der Ammoniakfällung des Radiothors mittels Eisensalz geht auch das ThB + ThC in den Niederschlag; das ThX ist völlig rein. Nachdem die Hauptmenge des Bariums als Chromat ausgefallen

verliefen des reinen 86-Minuten-Ba III. Die Ergebnisse finden sich im Teil C der Figur. Die ausgeglichenen Kurven für gleiche Gewichtsmengen der Fraktion I und II liegen ganz genau zusammen. D. h. ihre absoluten Aktivitäten, auf gleiche Anfangszeit bezogen, sind identisch. Wegen der kürzeren Bestrahlung ist auch noch kein 300-Stunden-Ba IV vorhanden, so daß ein Umbiegen diesmal nicht zu beobachten ist.

Die darüberliegende Kurve ist die für die 500 mg-Substanz. Umgerechnet auf 380 mg ergibt sie den unteren, gestrichelten Abfall, der wiederum zeigt, daß in der dicken Schicht relativ etwas mehr β -Strahlen absorbiert werden. Gegenüber einer Anreicherung des Radiumisotops ThX im Bariumchromat von 19,5:1 haben wir keinerlei Änderung in der Aktivität des Ba III in den Fraktionen; also ein Beweis für seine Verschiedenheit von Radium, für seine chemische Gleichheit mit Barium.

Zu 3. Bei dem Indikatorversuch 3 kamen das langlebige Ba IV und das Radiumisotop ThX zur Ver-

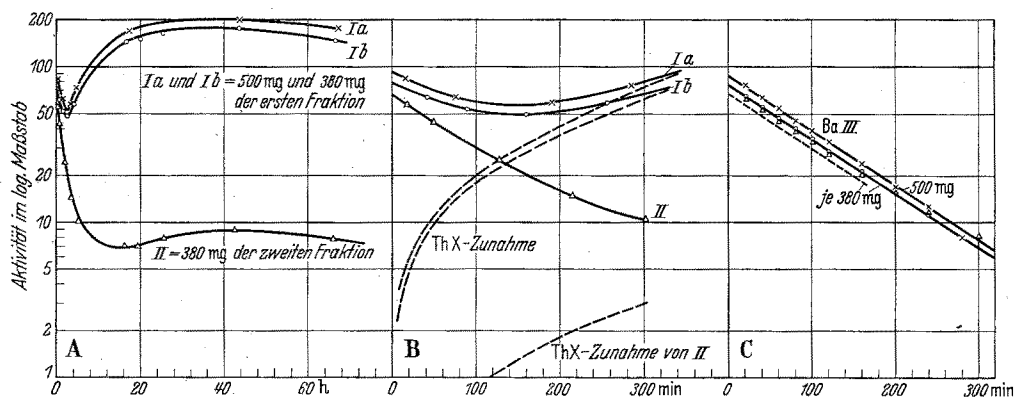


Fig. 2. Indikatorversuch Ba III—ThX.

war, wurde filtriert und der Rest des Bariums nach erneuter Zugabe von Ammonchromat und Ammonacetat niedergeschlagen. Von der ersten Hauptfraktion wurden 2 Proben zur Messung gebracht, eine zu 500 mg BaCrO_4 und eine zu 380 mg. Von der geringeren zweiten Fraktion kamen nur 380 mg zur Messung.

Die Fig. 2 gibt die Ergebnisse und ihre Auswertung. Teil A gibt wieder die direkt erhaltenen Aktivitätswerte, bis zum deutlichen Abfall des Thor X fortgeführt. Der anfängliche Abfall gibt den Zerfall des 86-Minuten-Körpers, dessen absolute Anfangswerte bestimmt werden sollen. Die Maximalaktivitäten der Kurven Ia und Ib sind nicht ganz proportional den Gewichtsmengen 380 und 500 mg. Die dünnere Schicht von 380 mg läßt relativ etwas mehr weichere ThB- β -Strahlen in den Zähler kommen als die dickere Schicht. Um die Anreicherung der Fraktion I zu der Fraktion II einwandfrei zu erhalten, muß man also die gleichen Gewichtsmengen Ib und II miteinander vergleichen. Die Maximalaktivitäten sind rund 175 und knapp 9; die Anreicherung des Radiumisotops ThX in der ersten, großen Chromatfraktion gegenüber der kleineren, zweiten ist also 19,5:1, sie war also außergewöhnlich gut gelungen.

Der Teil B der Fig. 2 bringt nun wieder den Anfangsverlauf der Kurven mit dem abnehmenden 86-Minuten-Ba III und dem zunehmenden ThX. Die gestrichelten Kurven entsprechen der reinen Thor-X-Zunahme. Zieht man diese von den zugehörigen Gesamtaktivitäten ab, dann erhält man den Aktivitäts-

wendung, beides Substanzen, die, wenn frei von ihren Umwandlungsprodukten, zunächst zu-, dann, entsprechend ihren Halbwertszeiten von 300 Stunden und 3,64 Tagen, abnehmen. Das Ba IV wurde folgendermaßen gewonnen: 5,4 g Uran, die einen Monat lang mit Neutronen bestrahlt waren, wurden nach Unterbrechung der Bestrahlung bis zum nächsten Tage stehengelassen. Das Ba II und Ba III sind dann quantitativ zerfallen. Das Ba IV wurde mittels Bariumchlorid aus der Uranlösung abgeschieden, der Niederschlag gelöst und umgefällt, dann das Barium als Carbonat niedergeschlagen. Das ThX wurde in der oben beschriebenen Weise aus einem reinen Radiothor abgetrennt. Die das Ba IV und das ThX enthaltenden beiden Carbonatniederschläge — etwa 2–3 g — wurden gemeinsam in Salzsäure gelöst, zur Sicherheit noch einmal als Bariumchlorid gefällt und dieses über das Carbonat in verdünnter Salpetersäure gelöst. Nunmehr wurde ähnlich wie bei Indikatorversuch 2 verfahren, nämlich das Barium als Chromat fraktioniert gefällt. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

- I. Fraktion = 200 mg Chromat.
- II. Fraktion = 500 mg Chromat.
- III. Fraktion = etwa 1 g Chromat.
- IV. Fraktion = 500 mg Chromat.

Von diesen wurden die Fraktionen I, II und IV zur systematischen Messung verwendet.

Wir beobachten nun also zunächst die Nachbildung des aktiven Niederschlags aus dem Thor X und

die Nachbildung der Umwandlungsprodukte des langlebigen Ba IV. Das Maximum für das ThX wird nach etwa 40 Stunden, das für das Ba IV nach rund 100 Stunden erreicht. Nach einem Monat ist das Thor X völlig zerfallen, von dem Ba IV plus Umwandlungsprodukten sind noch rund 20% vorhanden, und man erhält dann unmittelbar die Verteilung des Ba IV auf die einzelnen Fraktionen. Wie die Fig. 3 zeigt, war es im vorliegenden Falle aber gar nicht nötig, so lange zu warten. Die Kurve I gibt den Aktivitätsverlauf der ersten Fraktion (200 mg). Die gefundenen Werte wurden mit 2,5 multipliziert, um sie auf die gleichen Gewichtsmengen wie

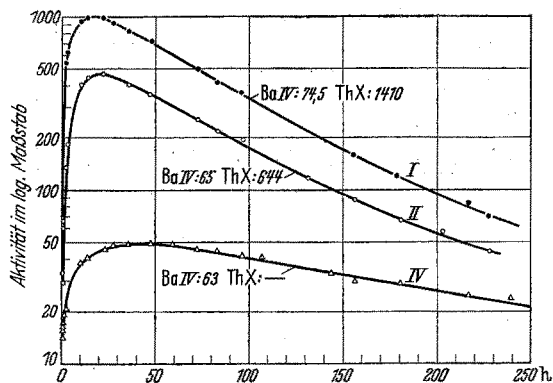


Fig. 3. Indikatorversuch Ba IV—ThX.

die der Fraktionen II und IV (je 500 mg) zu beziehen. Nach Überschreitung des Maximums setzt sich die Aktivität jeder der Kurven aus dem mit 3,64 Tagen exponential zerfallenden Thor X und dem mit ungefähr 300 Stunden zerfallenden Ba IV zusammen. Aus den gefundenen Aktivitätswerten läßt sich dann unschwer die jeweilige Aktivität der beiden Komponenten errechnen. Die Ergebnisse sind für Fraktion I: 74,5 Einheiten für Ba IV und 1410 für Thor X; für Fraktion II: 65 für Ba IV und 644 für Thor X; für Fraktion IV: 63 für Ba IV und praktisch nichts für Thor X. Bei der Fraktion I wurden, wie erwähnt, nur 200 mg gemessen und auf 500 mg umgerechnet, also die relativ stärkere Strahlenbeteiligung der dünneren Schicht verwertet. Der Wert 74,5 für das Ba IV der Fraktion I muß also zu hoch sein. *Zieht man dies in Betracht, dann haben wir für die drei gemessenen Fraktionen jeweils die gleiche Aktivität für das Ba IV und eine außerordentlich verschiedene Aktivität für das Thor X.* Durch das Einschalten der großen, nicht gemessenen, dritten Chromatfraktion enthält die vierte praktisch überhaupt kein Thor X mehr. *Das Ergebnis ist also wiederum das gleiche wie früher: das Ba IV ist Barium und sicher kein Radium.*

Man sieht, was nebenbei erwähnt sei, daß eine gut durchgeführte Fraktionierung eines Radium-Barium-Gemisches in Form der Chromate zweifellos viel schneller zur Gewinnung von reinem Radium führt, als die bisher noch allgemein übliche Fraktionierung der Bromide oder gar der Chloride.

Zu 4. Als letzter Versuch über die chemische Identität des aktiven Ba IV mit Barium sei noch folgender „Kreisprozeß“ kurz beschrieben. Die aktiven Bariumisotope wurden nach Zugabe von 2,5 g Bariumchlorid in der üblichen Weise aus einem länger bestrahlten Uran abgetrennt, nach dem Zerfall von Ba II und Ba III umgefällt, ein Viertel der Gesamtmenge beiseite gestellt und mit der Hauptmenge folgender Kreis von Bariumfällungen durchgeführt:

1. Bariumchlorid → 2. bernsteinsaures Barium → 3. Bariumnitrat → 4. Bariumcarbonat →

5. Bariumchlorid → 6. Barium-Ferri-Mannit¹ → 7. Bariumchlorid. Nachdem unser Barium diese vielen kristallisierten Verbindungen durchlaufen hatte, wurde es noch einmal zur endgültigen Reinigung umkristallisiert, und das vorher beiseite gestellte nicht umgearbeitete Bariumchlorid als Vergleichspräparat zu genau derselben Zeit ebenfalls umkristallisiert. Von dem „Kreislaufpräparat“ und dem Kontrollpräparat wurden je 2 Proben zu je 250 mg in ein und demselben Zähler gemessen. Das Ergebnis zeigt die Fig. 4. „Kreislaufpräparate“ und Kontrollpräparate sind innerhalb der unvermeidlichen Schwankungen völlig gleich. *Das Ba IV blieb bei all den Kristallisationen bei seinem inaktiven Isotop, dem Barium.*

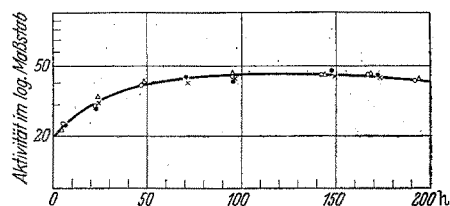


Fig. 4. Kreislaufversuch Ba IV.

○ = Kreislaufbarium Nr. 1. △ = Kontrolle Nr. 1.
× = Kreislaufbarium Nr. 2. ● = Kontrolle Nr. 2.

B. Nachweis, daß auch bei der Bestrahlung des Thoriums mit Neutronen Bariumisotope entstehen.

Nachdem für das Uran ein Zerplatzen in mehrere Bariumisotope experimentell sichergestellt ist, war es naheliegend, auch bei den von LISE MEITNER und den Verfassern nachgewiesenen „Radium“isotopen aus Thorium nachzuprüfen, ob sie wirklich Radiumisotope sind oder ebenfalls Barium².

Die Versuche selbst sind beim Thorium schwieriger durchzuführen, weil beim Thorium diese Prozesse nicht verstärkbar und daher die uns bisher zur Verfügung stehenden Intensitäten recht klein sind. Die Versuche lassen aber keinen Zweifel darüber, daß auch hier Bariumisotope und keine Radiumisotope entstehen. Sowohl das „15-Minuten-Ra“ wie das „4-Stunden-Ra“ aus Thor wurden geprüft; in beiden Fällen wurde als Indikator für Radium das sich in dem Thorium bildende Thor X verwendet, die Fraktionierung geschah mit den Chromaten.

In der Fig. 5 ist das Ergebnis mit dem „15-Minuten-Ra“ aus Thor wiedergegeben und ausgewertet. Der Teil A der Figur gibt wieder die direkten Aktivitätskurven in Stunden für je 500 mg Chromat. Die einzelnen Meßpunkte streuen sehr stark, was bei einer Anfangsaktivität von 15–20 Teilchen pro Minute nicht verwunderlich ist. Der Maximalwert für das Thor X in der ersten Fraktion ist 103, in der zweiten Fraktion 17,5.

Der Teil B bringt die Messungen während der ersten 200 Minuten und gestrichelt die entsprechende Nachbildung des aktiven Niederschlags aus dem Thor X. Der Teil C der Fig. 5 zeigt oben die ausgeglichenen Werte: gefundene Aktivitäten minus Thor X. Wir erhalten zwei gekrümmte Kurven ungefähr gleicher Intensität, sie stellen die zerfallenden 15-Minuten-Körper und ihre bei dem Zerfall sich bildenden Umwandlungsprodukte (La) dar. Zieht man die Aktivität

¹ Wir möchten Herrn Prof. WILH. TRAUBE für den Hinweis auf diese von ihm erstmalig hergestellte, interessante komplexe organische Bariumverbindung vielmals danken.

² L. MEITNER, F. STRASSMANN, O. HAHN, Z. Physik 109, 538 (1938).

der sich nachbildenden Umwandlungsprodukte (Halbwertszeit etwa $3\frac{1}{2}$ Stunden) ab, dann erhält man die unteren Geraden, die statt der richtigen Halbwertszeiten von rund 15 Minuten solche von 20 und 21 Minuten geben. Wenn die Auswertung in diesem Falle

empfehlen, in Zukunft bei solchen Versuchen die chemischen Eigenschaften der entstehenden aktiven Atomarten sehr genau zu prüfen und nicht nur die nächsten Nachbarn der bestrahlten Substanzen in Betracht zu ziehen.

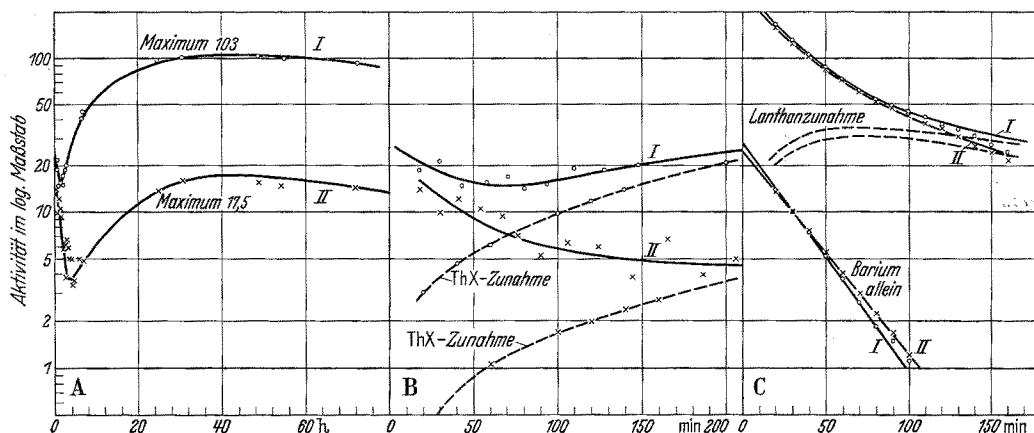


Fig. 5. Indikatorversuch 15 Min. Ba (aus Thor) — ThX.

auch nicht so schön ist wie beim Uran, so sieht man doch, daß die Anfangswerte für die bei der Bestrahlung entstandenen Erdalkalimetalle praktisch gleich sind bei einer gleichzeitigen Anreicherung des Thor X von 6:1. Der aus dem Thor beim Bestrahlen mit schnellen Neutronen entstehende 15-Minuten-Körper ist also sicher kein Radium. Da er seinen allgemeinen chemischen Eigenschaften nach nur Radium oder Barium sein kann (nicht etwa auch Strontium!), ist also der Schluß gerechtfertigt, daß er Barium ist.

Analoge Versuche, und zwar 3 Fraktionierungen, sind auch noch mit dem 4-Stunden-Körper aus Thorium und mit Thor X als Indikator gemacht worden. Die Übereinstimmung in den Anfangsaktivitäten für Ba(Th) 4 Stunden, ist infolge der sehr schwachen Ausgangsaktivitäten auch hier nicht sehr schön, so daß auf die Wiedergabe der graphischen Darstellung verzichtet wurde.

Bei der ziemlich unsicheren Auswertung fanden wir ein Verhältnis der Aktivitäten des Ba(Th) 4 Stunden in den 3 Fraktionen ungefähr wie 1,5:1:1,2. Für das Thorium X dagegen sicher 20:5:1. Wir glauben hiermit auch für den 4-Stunden-Körper aus Thorium seine Identität mit Barium sichergestellt zu haben.

Nach diesen Ergebnissen versteht man nun auch, daß es Dr. v. DROSTE¹ in unserem Institute trotz großer Mühe und sorgfältigem Arbeiten und trotz gegenteiliger Veröffentlichung von anderer Seite nicht gelungen ist, das nach der bisherigen Auffassung notwendige Auftreten von α -Strahlen (Ra aus Thor) während der Bestrahlung des Thors mit unverlangsamten Neutronen nachzuweisen.

Während beim Uran das Zerplatzen des Kerns schon durch die Wirkung verlangsamer Neutronen eintritt, sind beim Thorium für denselben Vorgang schon Neutronen von erheblicher Energie nötig².

Ob nach diesen Ergebnissen die stabilen, nicht aktiven Elemente, z. B. Wismut, Blei usw., überhaupt noch zu einem Zerplatzen in große Bruchstücke zu bringen sind, könnten wohl nur Versuche mit noch energiereicheren Teilchen zeigen. Sicher wird es sich

C. Einige Fragen zu den neuen Ergebnissen; Nachweis weiterer Uranbruchstücke.

Mit dem Nachweis der Bariumnatur der bei der Bestrahlung des Urans und des Thoriums entstehenden Erdalkalimetalle erheben sich nun eine ganze Reihe neuer Fragen. Einige von ihnen seien hier genannt.

1. Läßt sich etwas über die Atomgewichte der künstlichen Bariumisotope aussagen?
2. Sind die Bariumisotope aus Thorium dieselben wie die aus Uran?
3. Sind die Umwandlungsprodukte der Bariumisotope eindeutig als Lanthan- und Cerisotope anzusprechen?
4. Behalten die „Transurane“ ihre bisherige Stellung bei?
5. Welches sind die anderen beim Zerplatzen des Urans und des Thors auftretenden Bruchstücke?

Selbstverständlich lassen sich diese Fragen heute noch nicht alle beantworten. Aber einiges ließ sich schon feststellen.

Zu 1. Die Halbwertszeit des Ba III aus Uran haben wir zu 86 Minuten gefunden. Beim Bestrahlen des inaktiven Elements Barium mit Neutronen wurde ein β -strahlendes Radiobarium von 85 Minuten Halbwertszeit mit dem vermutlichen Atomgewicht 139 beschrieben¹. Wir haben die Entstehung dieses Bariumisotops aus Barium mit der angegebenen Halbwertszeit bestätigt. Aber selbst nach 6tägiger Bestrahlung fand sich kein sicherer Hinweis für das Auftreten eines aus diesem Radiobarium entstehenden aktiven Umwandlungsproduktes. Ist die Angabe 139 für das Atomgewicht des Radiobariums richtig, dann sollte man auch kein aktives Lanthanisotop daraus erwarten. Denn das Lanthan mit dem Atomgewicht 139 ist eine stabile Atomart. Falls unser Ba III mit dem Radiobarium identisch ist, wofür die übereinstimmenden Halbwertszeiten sehr sprechen, dann müßte unsere mit Vorbehalt gemachte Angabe eines aus dem Ba III entstehenden La-Isotops von mehreren Tagen Halbwertszeit ein Irrtum sein und durch die unvermeidliche Anwesenheit des längerlebigen Ba IV mit seinem sicher nachgewiesenen

¹ G. v. DROSTE, Z. Physik 110, 84 (1938).

² Vgl. L. MEITNER, F. STRASSMANN u. O. HAHN, l. c.

¹ Vgl. DIEBNER u. GRASSMANN, Künstliche Radioaktivität. Leipzig: S. Hirzel 1939.

Umwandlungsprodukt vorgetauscht sein. Wir halten es jetzt für sehr wahrscheinlich, daß das Ba III in der Tat mit dem Radiobarium identisch ist, also vermutlich das Atomgewicht 139 hat. Einige neue Versuche scheinen diese Annahme durchaus zu bestätigen.

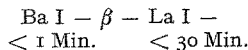
Was die anderen Bariumisotope aus dem Uran anbelangt, so läßt sich für das Ba IV vielleicht die Hypothese machen, daß es die Muttersubstanz des in der Literatur beschriebenen Radiolanthans von 31–46 Stunden Halbwertszeit mit dem vermutlichen Atomgewicht 140 ist¹. Denn das aus unserem Ba IV entstehende La-Isotop hat eine Halbwertszeit von rund 36 Stunden. Trifft unsere Vermutung zu, dann könnte man versuchen, unser Ba IV durch langes Bestrahlen von gewöhnlichem Barium mit starken Neutronenquellen neben dem bisher bekannten 85-Minuten-Radiobarium herzustellen und seine Umwandlung in ein aktives Lanthanisotop zu prüfen.

Über die vermutlichen Atomgewichte der kurzlebigen Ba-Isotope, von denen das „Ba I“ bisher noch hypothetisch ist, können wir noch keine Aussagen machen. Um Mißverständnisse auszuschließen, betonen wir aber noch einmal, daß die von uns als Ba II, Ba III und Ba IV beschriebenen Isotope alle 3 Barium sind und nicht etwa das eine oder andere von ihnen Strontium sein kann.

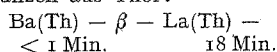
Zu 2. Vergleicht man die Halbwertszeiten der von LISE MEITNER und den Verfassern bestimmten „Ra“-Isotope und ihren Folgeprodukten aus Thorium mit den Ba-Isotopen und ihren Umwandlungsprodukten aus Uran, dann fällt vor allem die Ähnlichkeit der beiden ersten Gruppen auf.

Die angegebenen Schemata sind:

für die Substanzen aus Uran:



für die Substanzen aus Thor:



Bei der III. Gruppe ist die Übereinstimmung schlecht; das Ba III hat 86 Minuten Halbwertszeit; für das dritte Ba aus Thor wurden $3\frac{1}{2}$ –4 Stunden gefunden. Trotz der sehr geringen Intensitäten bei den nichtverstärkbaren Thorprodukten können wir uns nur schwer dazu entschließen, anzunehmen, daß die angegebene Halbwertszeit für das dritte Ba aus Thor so falsch sein könnte.

Interessant und mit starken, über längere Zeit verwendbaren Strahlenquellen unschwer durchzuführen wäre der Versuch, ein dem langlebigen Ba IV entsprechendes Barium auch beim Thorium zu suchen. Eine über eine Reihe von Tagen fortgesetzte, jeweils einige Stunden dauernde Bestrahlung eines radiothor-armen Thoriums müßte genügend viel langlebige Substanz ergeben. Die während dieser Zeit aus dem Thorium entstandene große Aktivität der Radiumisotope ThX und Msth 1 könnte mit Hilfe einer Reihe von Bariumchromatfraktionierungen, wie oben gezeigt wurde, ganz oder zum weitaus größten Teil abgetrennt werden. Das sehr charakteristische Verhalten des Ba IV müßte sich dann leicht zu erkennen geben.

Zu 3. Die Frage, ob die Umwandlungsprodukte der aus dem Uran und dem Thor entstehenden aktiven Bariumisotope eindeutig als Isotope des Lanthans und Cers anzusprechen sind, haben wir im einzelnen noch nicht untersucht. Wie in unserer letzten Mitteilung aber bereits erwähnt, ist das aus dem Ba II (damals Ra II) entstehende aktive Umwandlungsprodukt sicher

kein Actinium und zeigt die allgemeinen Eigenschaften, die man für ein Lanthan erwarten sollte. Hier sind noch systematische Versuche durchzuführen.

Zu 4. Ein wichtiger Punkt ist die Frage nach den von den Verfassern in Gemeinschaft mit L. MEITNER eingehend untersuchten „Transuranen“. Behalten diese ihre bisherige Stellung bei oder sind es Elemente niedriger Ordnungszahlen? In unserer letzten Mitteilung haben wir vorsichtig darauf hingewiesen, daß das Atomgewicht eines Bariums plus dem eines Masuriums, also etwa 138 + 101, das Atomgewicht von Uran 239 ergibt. Man könnte also statt der Transurane Eka-Rhenium bis Eka-Platin etwa an Masurium bis Palladium denken. Nach einigen Versuchen, die wir gemacht haben, und nach dem allgemeinen chemischen Verhalten der Transurane Eka-Osmium bis Eka-Platin einerseits, der niederen Platinhomologen andererseits, erscheint es uns aber als ausgeschlossen, daß diese niedrigeren Homologe der Platinmetalle in den „Transuranen“ vorliegen. Insbesondere gab die direkte Prüfung des „Eka-Platins“ auf Palladium ein negatives Resultat. Auch eine gewisse Verschiebung der Substanzen nach niedrigeren oder höheren Ordnungszahlen, etwa Molybdän einerseits, Silber andererseits, erscheint nicht angängig. Was das Silber anbelangt, so wurde durch direkte Versuche bewiesen, daß keines der „Transurane“ Silber sein kann.

Man könnte dann noch an die Serie Gallium, Germanium, Arsen und Selen denken. Von diesen ist aber nach einigen direkten Versuchen und nach ihrem allgemeinen Verhalten das Arsen, Selen und Germanium auszuschließen.

Wir sind deshalb jetzt wieder der Meinung, daß die „Transurane“ bestehen bleiben. Dabei müssen wir vielleicht eine Einschränkung bezüglich des von HAHN, MEITNER und STRASSMANN aufgefundenen 60-Tage-Körpers machen¹. Wir hatten bei dieser Substanz eine Zuordnung noch nicht vorgenommen, es aber aus Analogiegründen für am nächstliegenden gehalten, daß der 60-Tage-Körper ein isomeres Eka-Iridium sein könne. Hierüber sind aber noch besondere Versuche anzustellen, denn nachdem jetzt ein Zerplatzen des Urankerns bewiesen ist, kann der 60-Tage-Körper auch etwas ganz anderes sein.

Zu 5. Wenn nun die „Transurane“ nicht als Bruchstücke des Urankerns neben den Bariumisotopen anzusehen sind, dann müssen wir fragen: welches sind die anderen Bruchstücke? Da eine Aufspaltung nach den Atomgewichten, also etwa Bildung von Masurium und benachbarten Elementen, offensichtlich nicht vorliegt, konnte man an eine Aufspaltung nach den Ordnungszahlen denken, wobei dann gleichzeitig eine Anzahl von Neutronen emittiert werden könnten. Wenn der Urankern mit seinen 92 Kernladungen Bariumkerne mit der Kernladung 56 abspaltet, bleibt unter der genannten Voraussetzung ein Element mit der Kernladung 36 übrig, also das Krypton. Dieses könnte sich umwandeln in Rubidium, Strontium, Yttrium und vielleicht noch weiter. Von diesen zu erwartenden aktiven Elementen ließ sich das Strontium bequem und sicher isolieren. Eine Lösung bestrahlten Urans wurde mit 150 mg Strontium versetzt, durch Fällung mit Schwefelwasserstoff sorgfältig von den Transuranen befreit und schließlich mit Ammoniak gefällt. Der Uranniederschlag wurde in 65proz. Salpetersäure gelöst und aus der Lösung wurde durch Zusatz rauchender Salpetersäure Strontiumnitrat ausgefällt. Das Strontiumnitrat wurde in Wasser gelöst, mit 60–70 mg

¹ O. HAHN, L. MEITNER u. F. STRASSMANN, Naturwiss. 26, 475 (1938).

¹ DIEBNER u. GRASSMANN, I. c.

Barium versetzt und aus schwach essigsaurer Lösung mit Ammonchromat vom Barium getrennt. Diese Trennung ist erforderlich, da Strontiumnitrat das bei der Bestrahlung entstehende Barium mitreißt. Aus dem Filtrat des Bariumchromats wurde das Strontium als Strontiumcarbonat gefällt, in Salzsäure gelöst, die Lösung mit 10 mg Yttrium versetzt und Yttrium mit carbonatfreiem Ammoniak gefällt. Im Filtrat wurde das Strontium als Carbonat gefällt und gemessen. Dieser Trennungsgang schließt Transurane, Uran, UX, UZ, Barium, daraus entstehendes Lanthan, Cer usw. und etwa aus Strontium entstandenes Yttrium, Zirkon usw., von den Erdalkalien auch das Calcium aus. Die mit dem Strontium ausfallende Aktivität aus 4 g Uran, das mehrere Tage bestrahlt worden war, betrug stets mehrere hundert Einheiten, deren Abnahme sich über mehrere Tage verfolgen ließ. *Damit ist die Existenz von Strontium nachgewiesen.*

Aus dem β -strahlenden Strontium muß ein Yttrium entstehen, und es gelingt mit Leichtigkeit, das in einem Strontium während seines Zerfalls nachgebildete Yttrium durch eine Fällung mit carbonatfreiem Ammoniak abzutrennen und durch Umfällung bei Gegenwart von inaktivem Strontium zu reinigen. Die in dieser Weise hergestellten Yttriumfällungen besaßen stets gut meßbare Aktivitäten, deren Abnahme ebenfalls über einige Tage verfolgt wurde, so daß auch die Entstehung von Yttrium als sichergestellt gelten darf.

Schließlich konnte auch auf einfache Art der Beweis für die Entstehung von Edelgas und Alkalimetall geführt werden. Eine konzentrierte Lösung von 50 g Uranylchlorid in Wasser wurde 2–5 Stunden verstärkt bestrahlt. Während dieser Zeit wurde mit verschiedener Geschwindigkeit ein Luftstrom durch die Lösung geleitet, der nach der Uranlösung ein Wattefilter von 20 cm Länge und darauf ein mit schwach angesäuertem Wasser beschicktes Absorptionsgefäß passierte. Nach Unterbrechung der Bestrahlung wurde der Inhalt des Absorptionsgefäßes mit 50 mg Caesiumchlorid versetzt (Rubidium konnte wegen seiner natürlichen β -Aktivität nicht verwendet werden), und dann wurde Caesium als Caesiumplatinchlorid gefällt und gemessen. Im Filtrat des Caesiumplatinchlorids wurde nach Zusatz von Strontium eine Carbonatfällung gemacht. Caesium- und Strontiumfällungen hatten beide gut meßbare Aktivitäten. In beiden Fällen handelte es sich um ziemlich kurzlebige Substanzen. Entsprechende Fällungen aus Versuchen ohne Neutronenbestrahlung waren vollständig inaktiv. Augenscheinlich handelt es sich auch bei diesen Umwandlungsreihen um Isotopengemische, doch können wir über ihre Anzahl und die genauen Halbwertszeiten noch keine genauen Aussagen machen.

Neben dem direkten Beweis für die Entstehung eines Alkalis und eines Erdalkalimetalls ist durch die Art der

Versuchsanordnung also auch das Auftreten eines Edelgases bewiesen. Ob es sich dabei um Krypton mit daraus entstehendem Rubidium-Strontium oder um Xenon mit daraus entstehendem Caesium-Barium handelt, konnte noch nicht sicher festgestellt werden. Durch weitere eingehendere Untersuchungen soll entschieden werden, ob das Zerplatzen des Urankernes primär in Barium und Krypton oder in Strontium und Xenon erfolgt.

Während des Niederschreibens unserer letzten Versuche erhielten wir die Manuskripte zweier, in der „Nature“ erscheinenden Mitteilungen von Lise MEITNER und O. R. FRISCH und von O. R. FRISCH von den Verfassern freundlichst zugesandt. MEITNER und FRISCH haben darin das Zerplatzen des Uran- und des Thoriumkerns in je zwei ungefähr gleich große Bruchstücke, z. B. Barium und Krypton, diskutiert und die Möglichkeit eines solchen Vorgangs auf Grund des neueren BOHRschen Tröpfchenmodells der Atomkerne festgestellt. O. R. FRISCH hat auch bereits einen experimentellen Beweis für das Auftreten solcher sehr energiereicher Bruchstücke beim Bestrahlen des Urans und des Thoriums mit Neutronen erbracht.

Zum Schluß möchten wir wieder Frl. C. LIEBER und Frl. I. BOHNE für ihre Hilfe bei den zahlreichen experimentellen Untersuchungen danken.

Zusammenfassung.

1. Die Entstehung von Bariumisotopen aus Uran wurde endgültig bewiesen.
2. Auch für das Thorium wurde die Bildung von Bariumisotopen festgestellt.
3. Über die Atomgewichte einiger der entstehenden Bariumisotope wurden Aussagen gemacht.
4. Augenscheinlich sind einige der Bariumisotope aus Thorium identisch mit denen aus Uran.
5. Unserer Meinung nach behalten die „Transurane“ ihre ihnen bisher zugeschriebene Stellung bei.
6. Als zweite Bruchstückgruppe wurden zunächst Strontium und Yttrium festgestellt.
7. Durch eine geeignete Versuchsanordnung wurde auch das Auftreten eines Edelgases bewiesen, das seinerseits ein Alkalimetall nachbildet. Eine Entscheidung, ob es sich um Xenon-Caesium oder um Krypton-Rubidium handelt, konnte noch nicht getroffen werden. In jedem dieser Fälle würden sich dann die nachgewiesenen Folgeprodukte Barium-Lanthan usw., bzw. Strontium-Yttrium usw. daraus bilden.

Daß die im Vorstehenden beschriebenen, zahlreichen neuen Umwandlungsprodukte sich in verhältnismäßig kurzer Zeit mit — wie wir glauben — erheblicher Sicherheit feststellen ließen, war nur möglich durch die Erfahrung, die wir bei den früheren, in Gemeinschaft mit L. MEITNER durchgeführten systematischen Versuchen über die Transurane und die Thoriumwandlungsprodukte sammeln konnten.

Kurze Originalmitteilungen.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Mangan als Aktivator der Dioxymaleinsäureoxydase.

Auf Anregung von Herrn A. v. SZENT-GYÖRGYI haben wir die Reinigung und Untersuchung der „Dioxymaleinsäureoxydase“ aus *Rumex acetosa* in Angriff genommen¹. Die Reinigung hat noch nicht zu einheitlichen Präparaten geführt. Trotzdem seien einige Beobachtungen über den Wirkungsmechanismus des Ferments mitgeteilt.

Der Preßsaft von frischen Blättern wurde auf ein Zehntel des Volumens im Vakuum eingeengt, drei Tage in der Kälte dialysiert, zentrifugiert und noch weiter auf ein Fünftel des ursprünglichen Volumens eingedampft. Fällung mit

dem gleichen Volumen Azeton, die Mutterlauge mit noch doppelt soviel Azeton ergab 2 Präparate mit der Wirkung (W) = 2000 bzw. 700 cmm O_2 /mg Ferment $\times$ Min. in dem Prüfsystem (Warburg-Manometer): 4 mg umkristallisierte Dioxymaleinsäure in 0,5 ccm Äthanol + 2,85 ccm Azetapuffer; im Anhang das Ferment in 0,1 ccm Wasser; Einsatz KOH, Gasraum Luft, Temperatur 20°, p_H = 4,35. Bei niedrigerem p_H ist die Wirkung kleiner, bei höherem ist sie gleich groß, aber die Löslichkeit der Dioxymaleinsäure ist zu klein. Nachdem ein Mol O_2 pro Mol Substrat aufgenommen worden ist, hört die Sauerstoffaufnahme auf. Ein Mol CO_2 wird dabei entwickelt. In verschiedenen Weisen erhaltene Präparate zeigten alle nach Zugabe von Pyridin und $Na_2S_2O_4$ die Banden des Protohämochromogens 557 $m\mu$

¹ BANGA u. SZENT-GYÖRGYI, Hoppe-Seylers Z. 255, 57 (1938). — ROBEZNIKS, Hoppe-Seylers Z. 255, 255 (1938).