

Jahr	S t o ß g r ö ß e			
	0,6—0,7%	0,8—0,9%	1,0—1,9%	2,0%
1942	4,9	3,5	3,0	2,3
1943	5,6	3,5	2,9	2,3
1944	3,6	2,9	2,6	1,9
1945	4,1	3,1	2,3	2,2
1946	2,3	3,1	2,0	1,8
Mittel	4,1	3,2	2,6	2,1

Tab. 1.

länger und sollten die Schwankungen kleiner werden, wie es auch die Meßergebnisse tatsächlich zeigen.

Eine gewisse Kontrolle bietet die Abnahme der Häufigkeit der Stöße zwischen Huancayo (3350 m) und Cheltenham (72 m). Sie läßt sich mit der Annahme von kurzlebigen Mesonen ( $\sim 10^{-8}$  sec) als

auslösenden Teilchen vereinbaren. In Tab. 1 wurde das Verhältnis der Stoßhäufigkeit von Huancayo und Cheltenham zusammengestellt.

Bei größeren Energien wird das Verhältnis kleiner, wie es den Annahmen entspricht.

Eine weitgehende Identifikation der stoßauslösenden Teilchen kann aus der 11-Jahre-Periode natürlich nicht erwartet werden. Zusammenfassend ergibt sich, daß neben dem Barometereffekt und der Intensitätsabhängigkeit von der Höhe auch die mit der Sonnentätigkeit antiparallel verlaufende starke Schwankung der Ionisationskammerstöße darauf hinweist, daß sie, wenigstens teilweise, durch kurzlebige Teilchen (etwa  $10^{-8}$  sec) erzeugt werden.

Zum Schluß möchte ich Hrn. Prof. W. Heisenberg und Hrn. Prof. L. Biermann für wertvolle Diskussionen und Förderung dieser Arbeit bestens danken.

## Zur Frage der Existenz neuer $\alpha$ -Strahler

Von B. Gysae

Aus dem ehemaligen Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Hechingen

(Z. Naturforsch. 5a, 530—533 [1950]; eingegangen am 8. September 1950)

An einem mit Ammoniak gefällten Präparat, das durch wechselweise Fällung mit Flußsäure im oxydierten und reduzierten Zustand gewonnen wurde, wird die Reichweitekurve der  $\alpha$ -Strahlung gemessen. Danach wird das darin vorhandene Uran durch Auswaschen mit Ammoniumcarbonat entfernt. Die neue Kurve zeigt die Reichweiten 2,1 cm, 2,5 cm und wahrscheinlich 3,0 cm, die nicht von Uran herrühren. Da mit Flußsäure von den Elementen bis 92 sonst nur Calcium, die Seltenen Erden und Thorium fällbar sind, die sich aber mit Sicherheit ausschließen lassen, müssen diese  $\alpha$ -Strahlen einem oder mehreren Elementen größer als 92 zugeschrieben werden. Die Messung der  $\beta$ -Emission und ihrer Absorption in Aluminium, die mit der Folgeprodukte von Uran verglichen wird, bestätigt dieses Ergebnis.

Auf Grund früher erworbener Kenntnisse einiger chemischer Eigenschaften neuer  $\alpha$ -Strahler<sup>1</sup> wurde versucht, durch mehrfache wechselweise Anwendung der Fällung mit Flußsäure, und zwar einmal im mit Ammoniumpersulfat oxydierten Zustand, wobei die gesuchte Substanz im Filtrat bleibt, einmal in Gegenwart von schwefriger Säure, also im reduzierten Zustand, wo eine Fällung auftritt, diese die  $\alpha$ -Strahlung hervorbringende Substanz möglichst rein darzustellen.

Es ist nun bekannt, daß mit Flußsäure die Seltenen Erden, Thorium, Calcium und 4-wertiges Uran fallen. Die ersten drei fallen immer, auch wenn zuvor mit Ammoniumpersulfat oxydiert wurde, während die

Substanz im Filtrat bleibt; außerdem konnten Thorium und die Seltenen Erden schon vorher weitgehend durch eine Fällung mit Oxalsäure aus sehr schwefriger Lösung abgetrennt werden. Man kann letztere also mit großer Sicherheit entfernen. Die Abtrennungsmöglichkeit des Thoriums wurde auch dadurch bestätigt, daß solche Präparate auf photographischen Platten, wobei gerade Thorium an dem gleichzeitigen Auftreten der  $\alpha$ -Strahlung seiner Folgeprodukte leicht zu erkennen sein müßte, in keinem Fall die sehr charakteristischen sternförmigen Schwärzungen erkennen ließen.

Uran fällt nur im 4-wertigen, dagegen nicht im 6-wertigen Zustand mit Flußsäure. Schon beim Erhitzen in schwefelsaurer Lösung, sicherlich aber nach dem Oxydieren mit Ammoniumpersulfat sollte alles

<sup>1</sup> B. Gysae u. H. Korschling, Z. Naturforsch. 2a, 475 [1947].



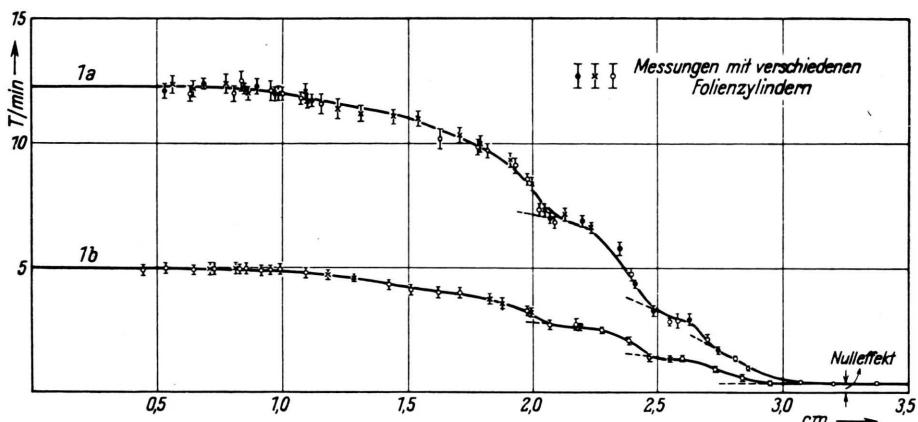


Abb. 1. Reichweitekurven der  $\alpha$ -Strahlung. a) mit Uran; b) nach Entfernen von Uran.

Uran 6-wertig vorliegen, und da schweflige Säure nicht ausreicht, Uran zu der 4-wertigen Stufe zu reduzieren, sollte sich bei der verwendeten Methode keine Fällung ergeben. Trotzdem konnte festgestellt werden, daß die so gewonnenen Präparate noch kleine Mengen Uran enthielten, evtl. könnte dies durch eine Reduktionswirkung der gesuchten Substanz zu erklären sein.

An dieser Beimengung von Uran konnte durch deren Entfernen aus dem bereits gemessenen Präparat gezeigt werden, daß sich die kurzen Reichweiten von Uran trennen lassen.

Wie inzwischen festgestellt wurde, gibt es außer den in der früheren Arbeit<sup>1</sup> erwähnten Reichweiten noch weitere. Bestimmte Reichweiten lassen sich aber regelmäßig gruppenweise chemisch von den anderen abtrennen.

Eine solche abgetrennte Gruppe, die als Fällung mit Ammoniumhydroxyd vorlag, ließ man nun einige Zeit altern und nahm darauf die Reichweitekurve nach der früher beschriebenen Methode<sup>2</sup> auf (Abb. 1, Kurve 1a). Man erkennt deutlich zwei Reichweiten bei 2,1 und 2,5 cm, dagegen ist es nicht sicher, ob das Ende der Kurve dem Präparat oder etwaiger Uranstrahlung zuzuschreiben ist. Eine schwache Andeutung einer Reichweite bei 2,7 cm und das Aufhören der Kurve bei 3,25 cm läßt auf Uran schließen. Eine sichere Unterscheidung in diesem Gebiet läßt sich nicht allein durch die  $\alpha$ -Strahlenmessung mit dem Zählrohr treffen, da diese Methode infolge der Kurvenform die kürzeren Reichweiten bevorzugt wiedergibt und diese wesentlich deutlicher in Erscheinung treten.

Andererseits war das Präparat genügend gealtert, und daher mußte das vorhandene Uran mit seinen Folgeprodukten im Gleichgewicht und daher durch deren  $\beta$ -Strahlung nachweisbar sein. Es zeigte sich, daß eine solche vorhanden war. Der Anfangsverlauf der Absorptionskurve in Aluminium entsprach auch innerhalb der Meßgenauigkeit dem zu erwartenden Abfall und verlief annähernd parallel zu einer vergleichsweise gemessenen Kurve eines gealterten Ammoniumniederschlags von reinem Uran.

Der Vergleich mit solchen reinen Uranpräparaten zeigte aber, daß das Verhältnis der  $\beta$ - zur  $\alpha$ -Strahlung, das bei diesen, gemessen mit den gleichen Zählrohren und -apparaturen und unter gleichen geometrischen Bedingungen annähernd übereinstimmte, für das gemessene Präparat merkbar kleiner war, so daß danach nur etwa  $\frac{2}{3}$  der  $\alpha$ -Teilchen von dem vorhandenen Uran herrühren sollten.

Bekanntlich löst sich nun der mit Ammoniumhydroxyd erhaltene Niederschlag von Uran, also Ammoniumdiuranat, sehr leicht in Ammoniumcarbonat, während festgestellt werden konnte, daß der mit Ammoniumhydroxyd erhaltene Niederschlag für die Gruppe kurzer Reichweiten nicht darin löslich ist. Infolgedessen bietet das Auswaschen mit Ammoniumcarbonat in diesem Fall eine gute Trennmethode. Im allgemeinen wird man natürlich schon die Ammoniakfällung in Gegenwart von Ammoniumcarbonat vornehmen, evtl. falls nur unwägbare Spuren Uran zu entfernen sein sollten, unter Zusatz z. B. von Zirkon als Trägermaterial, dessen Ammoniakniederschlag ebenfalls in Ammoniumcarbonat löslich ist. Diese Methode wird in der analytischen Chemie vorwiegend zur Trennung von Uran von anderen mit Ammoniak fällbaren Stoffen verwendet. Da aber ge-

<sup>2</sup> B. Gysae, Z. Naturforschg. 5a, 403 [1950].

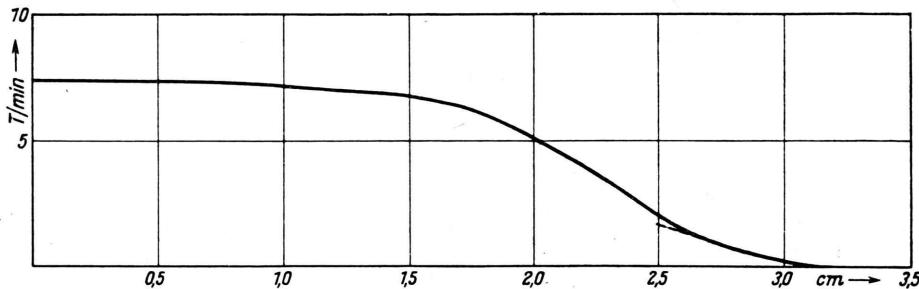


Abb. 2. Reichweitekurve für Uranstrahlung (Differenz von Kurve 1a und 1b).

rade Wert darauf gelegt wurde, die Veränderung der Meßkurve beim Entfernen des Urans festzustellen, mußte das Auswaschen des fertigen Niederschlags genügen. Vorher wurde aber an Proben festgestellt, bei denen zu einer gewogenen Menge Uran als Fremdelement Eisen zugesetzt war, dessen Hydroxyd nicht in Ammoniumcarbonat löslich ist, daß bei einem Verhältnis von  $U:Fe = 1:1$  95% des Urans auf diese Weise entfernt werden konnten (gemessen an der Abnahme der  $\alpha$ -Strahlung), bei einem so extremen Verhältnis von  $U:Fe = 1:100$  auch noch 94%. Bei diesen Proben war die Uranmenge so gewählt worden, daß die  $\alpha$ -Strahlung die gleiche Größenordnung wie bei dem vorliegenden Präparat hatte, um möglichst gleiche Verhältnisse zu haben. Nebenbei soll bemerkt werden, daß die ausführliche Kurve der  $\alpha$ -Strahlung, die bei dem Verhältnis  $U:Fe = 1:1$  gemessen wurde, eine glatte Kurve ergab, die nur die Reichweiten bei 2,7 und 3,25 cm zeigte.

An dem mit Ammoniumcarbonat ausgewaschenen Präparat wurde wieder die Reichweitenkurve gemessen (Abb. 1, Kurve 1b). Man sieht, die Reichweiten bei 2,1 und 2,5 cm bleiben unverändert erhalten, außerdem zeigt sich eine Reichweite von 3,0 cm, die vorher nicht von Uran zu unterscheiden war.

Trägt man die Differenz beider Kurven auf (Abb. 2), so ergibt sich innerhalb der Meßgenauigkeit die zu erwartende Urankurve, wobei der der Reichweite von UI bei 2,7 cm entsprechende Knick natürlich nur schwach in Erscheinung tritt.

Diese Kurve hat einen Anfangswert von 7,4 T/min. Berücksichtigt man, daß sicher mehr als 90% der  $\alpha$ -Strahlung des Urans durch Auswaschen entfernt sein sollten, so folgt, daß maximal 0,8 T/min noch als Urananteil in der Restkurve (Kurve 1b) enthalten sein können, d. h. aber, der Hauptanteil der  $\alpha$ -Emission dieser Kurve röhrt von einem anderen, bzw. von mehreren anderen Elementen her.

Dies wird wahrscheinlich auch für die Reichweite von 3,0 cm gelten, die am ehesten durch verbleibendes Uran vorgetäuscht sein könnte, denn bei einer Kurve, wo ein solches Präparat zusammen mit einem gleicher Emission von reinem Uran nebeneinander ins Zählrohr gebracht und beide gemeinsam gemessen wurden, konnte die Reichweite bei 3,0 cm getrennt neben den von 2,7 und 3,25 cm nachgewiesen werden.

Die Reichweite bei 2,5 cm entspricht gerade der des Thoriums<sup>3</sup>, aber wie schon vorher erörtert wurde, läßt sich Thorium sehr sicher ausschließen. Zudem ist auch das Hydroxyd des Thoriums in Ammoniumcarbonat löslich und sollte daher zusammen mit Uran entfernt werden. Die Urankurve zeigt aber keine Andeutung eines etwaigen Thoriumgehalts. Auch müßte sich die Anwesenheit der Folgeprodukte des Thoriums bemerkbar gemacht haben.

In diesem Reichweitegebiet der  $\alpha$ -Strahlen von 2—3 cm waren bisher aber nur die Reichweiten von Thorium und Uran bekannt, die aber, wie gezeigt wurde, nicht für die beobachtete  $\alpha$ -Strahlung als Urheber in Frage kommen. Von den anderen mit Flußsäure fällbaren Elementen, den Seldenen Erden und Calcium, die bis auf das Samarium keine merkbare  $\alpha$ -Aktivität besitzen, läßt sich diese  $\alpha$ -Aktivität chemisch abtrennen und konnte aus großen Mengen dieser Stoffe angereichert werden. Es muß die verbleibende  $\alpha$ -Emission also einer neuen in der Natur vorkommenden Substanz zugeschrieben werden. Dabei bleibt die Frage offen, ob die drei Reichweiten noch chemisch voneinander getrennt werden können oder ob sie Isotopen eines Elements entsprechen.

Mit dem Auswaschen des Urans ist auch die  $\beta$ -Emission zum größten Teil verschwunden. Die als Folgeprodukt des Urans vorhandene unwägbare Menge von Thoriumhydroxyd wird von Ammoniumcarbonat gelöst, außerdem muß die  $\beta$ -Emission nach

<sup>3</sup> H. Korschling, Z. Naturforsch. 4a, 563 [1949].

Aufhebung des Gleichgewichtes abklingen. An dem Präparat wurde ungefähr nach Ablauf einer Halbwertszeit von  $UX_1$  nach dem Auswaschen die  $\beta$ -Strahlung wieder unter den gleichen Bedingungen gemessen. Dabei zeigte es sich, daß ein kleiner Rest erhalten geblieben war, von dem sich nicht sicher sagen läßt, ob er noch von Uran herrührt oder eine  $\beta$ -Emission der neuen Substanz darstellt, zumal er gerade noch mit Sicherheit meßbar ist, aber so klein, daß eine Absorptionsmessung nicht möglich ist. Allerdings hat er sich nach dieser ersten Messung nicht mehr geändert — er wurde über etwa vier Halbwertszeiten von  $UX_1$  verfolgt —, während die  $\beta$ -Strahlung, die von Uran nachgebildet wird, nach einer Halbwertszeit erst 50% ihres Endwerts haben sollte und späterhin ansteigen müßte. Ein sicherer Entscheid läßt sich an diesem Präparat erst treffen, wenn das Uran quantitativ abgetrennt worden ist.

Um diese Frage weiter zu prüfen, wurde an einem ebenfalls gealterten, in genau der gleichen Weise chemisch hergestellten, aber merkbar stärkeren Präparat, das ebenfalls noch Uran enthielt, die  $\beta$ -Emission und die Absorption beim Durchgang durch verschiedene dicke Aluminiumfolien gemessen (Abb. 3, Kurve a). Diese Kurve wurde verglichen mit der an einem reinen gealterten Uranpräparat gemessenen, dessen Folgeprodukte gerade eine  $\beta$ -Strahlung gleicher Größe zeigten (Abb. 3, Kurve b). Man sieht deutlich, daß die Kurve des gemischten Präparates anders verläuft, daß also der vom Uran verursachten  $\beta$ -Strahlung noch eine zusätzliche anderer Absorbierbarkeit überlagert ist.

Bei allen Vergleichsmessungen wurde auf möglichst genaue Einhaltung der gleichen Bedingungen geachtet. Als Vergleich ist noch eine zweite Urankurve wiedergegeben (Abb. 3, Kurve c), bei dieser wurde bei sonst unveränderten Bedingungen die Filtergröße kleiner und damit die Verteilung des Urans dichter gemacht, die beiden Urankurven zeigen den gleichen Verlauf; eine etwas andere Verteilung der Substanz auf dem Filter verursacht also keinen merkbaren Unterschied.

Die Abweichung der Präparatkurve von Uran ist gerade mit Sicherheit nachweisbar, es ist aber zu verstehen, daß die schwächere  $\beta$ -Emission des ersten Präparates nicht feststellbar war, weil diese Abweichungen in die Meßgenauigkeit fallen.

Wie vorher diskutiert wurde, ist es aus chemischen Gründen sicher, daß andere bekannte  $\beta$ -Strahler, wie z. B. Kalium, nicht in nennenswerter Menge vorhanden waren.

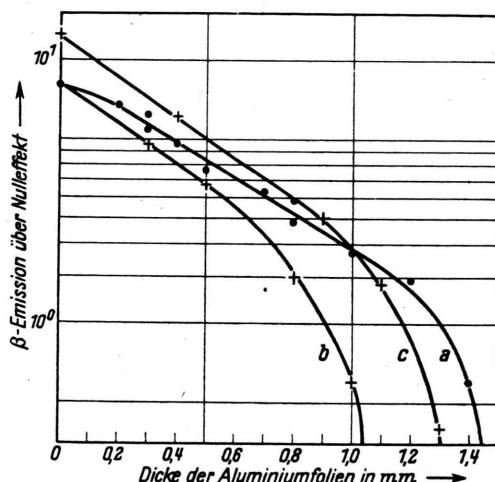


Abb. 3.  $\beta$ -Emission beim Durchgang durch Aluminiumfolien verschiedener Dicke im Vergleich mit der von Uranpräparaten. a) Präparat; b) Uran; c) Uran, kleines Filter.

den sein können, zudem kann die Abweichung der Kurve nur durch eine  $\beta$ -Strahlung, die härter als die von  $UX_1$  ist, hervorgerufen sein.

Auch diese Messung der  $\beta$ -Emission zeigt, unabhängig von der Messung der  $\alpha$ -Strahlung, daß neben dem Uran noch eine andere aktive Substanz, die die Ursache dieser zusätzlichen  $\beta$ -Strahlung ist, vorhanden sein muß.

Hrn. Dr. Korschling habe ich für Ratschläge und wertvolle Diskussionen zu danken.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft möchte ich für Überlassung einer Platinsschale zur Herstellung der Präparate besonderen Dank aussprechen.