

Die Geowissenschaften

Forschung und Praxis

Organ der Alfred-Wegener-Stiftung

6/'92



*Stereogrammetrie und Umweltschutz
Die Frühgeschichte des Radiums
Rohstoffvorkommen in Venezuela*

Robert J. Schwankner,
Alexander Brummeisl,
Gerolf Lieckfeld,
Peter Schöffl und
Antonie Schöpf

Die Frühgeschichte des Radiums – Teil I

Abstract

Radium discovery in tailings of early industrial uranium production (Joachimsthal) is discussed in connection with recent results of custodian radiometry. Widespread use of this new element (e. g. medicine, luminescence) has thoroughly stimulated the development of radiation protection concepts in the first „years of radioactivity“.

1 Entdeckung von Z = 88

„Du bist nun im Besitz reiner Radium-Salze! Wenn man die Summe der Arbeit überblickt, die es gekostet hat, ist es sicherlich das kostspieligste Element der Welt.“

Diese Worte richtet im Frühsommer 1902 – sechs Tage vor seinem Tod – Professor Wladislaw Sklodowski brieflich an seine Tochter Marie [1]. Er nimmt Bezug auf mehr als vier Jahre härtester Arbeit, welche im März 1902 in der Isolierung von 120 mg reinstem Radiumchlorid, spektroskopisch frei von Barium, sowie der ersten Atomgewichtsbestimmung des Radiums gipfelt.

Für das Ehepaar Marie und Pierre Curie war dies der vorläufige Höhepunkt ihrer unter schwierigsten experimentellen Bedingungen durchgeführten Untersuchungen auf dem aktuellen Forschungsgebiet „radioaktiver Körper“ und deren durchdringender Strahlung, auf welche H. Becquerel am Beispiel von Uranyl-salzen im Februar 1896 hingewiesen hatte. Marie Curies erste Untersuchungen der „Uranstrahlen“, angeregt durch ihren Doktorvater Henri Becquerel, hatte die Ionisationswirkung zahlreicher Metalle, Salze sowie primärer und sekundärer Minerale ausgesuchter schwerer Elemente (U, Th, Ta, Nb, Ce ...) auf Luft zum Gegenstand [2, 3]. Zu diesem Zweck hatte sie in einer Reihe von Sammlungen und Naturalienkabinetten erfolgreich nach entsprechenden Belegstücken gefahndet. Ausgeprägte Effekte bezüglich Ionisationswirkung, aber auch bei der Autoradiographie, erhielt sie bei den Reinelemen-

ten und Verbindungen des Urans und Thoriums, wobei ihr insbesondere auffiel, daß sich Uranminerale 3 bis 4 mal „aktiver“ erwiesen als elementares Uran oder von ihr bereitete „künstliche“ an quantitativen Mineralanalysen orientierte Mischungen [3].

So sehr sie an dieser Stelle eine wichtige Beobachtung nicht übergeht, so sehr ist sie jedoch in ihrer ersten Interpretation noch Gefangene des momentanen wissenschaftlichen Umfelds, so überbewertet sie z. B. Analogien zu Röntgens spektakulärer, erst zwei Jahre zurückliegender Entdeckung. Um die spontan auftretende Strahlung bestimmter Elemente hoher Atommassen („... *tels que l'uranium et le thorium*...“) erklären zu können, greift sie bei der ersten Interpretation in bemerkenswerter Weise auf die Ideen eines sich zeitgenössisch eben aus dem physikalischen Weltbild verabschiedenden „Weltäthers“ zurück. Der ganze Raum sei von einer durchdringenden Strahlung erfüllt, welche eben nur von jenen schweren Elementen absorbiert werden kann, um somit ihre Wirkung zu entfalten („... *on pourrait imaginer que tout l'espace est constamment traversé par des rayons analogues aux rayons de Röntgen mais beaucoup plus pénétrants et ne pouvant être absorbés que par certains éléments*...“) [3].

Auf der Suche nach dem aktiven „missing element“ zwischen Ionisationswirkung von Uranmineralen und deren bisheriger, offenkundig wohl unzulänglicher analytischer Charakterisierung (radiogenetische wie geochemische Kopräsenz von Uran und Radium!), unterzieht Frau Curie Uranminerale dem klassischen chemischen Trennungsgang. Fraktion für Fraktion wird auf ihre Luftionisations-Wirkung (Ströme von der Größenordnung 10^{-11} A) in einer Kondensator-kammer untersucht. Schließlich werden die Curies im Schwefelwasserstoff-Präzipitat fündig. Als aktives „Bismut-Analogon“ charakterisiert, geben sie zunächst die Entdeckung eines neuen Elements bekannt: Polonium, benannt nach der Heimat von Marie Curie-Sklodowska.

Knapp ein halbes Jahr später berichten sie über einen zweiten spektakulären Fund, dieses Mal in der (salzsauren) Erdalkalifraktion.

Die so anfallenden, überwiegend bariumhaltigen Chloridhydrate erweisen sich als sechzigfach aktiver gegenüber Uranmetall. Durch fraktionierte Kristallisation im System Wasser/Alkohol kann dieser Anreicherungsfaktor beträchtlich gesteigert werden: „*Nous avons obtenu ainsi des chlorures ayant une activité 900 fois plus grande que celle des l'uranium*.“ [4].

Mit diesem Fortschritt Hand in Hand geht beim Fraktionieren die Intensität aufsteigender neuer Spektrallinien, welche keinem bisher bekannten Element („... *auquel nous proposons de donner le nom de radium*...“) zuzuschreiben sind [4]. Mit dieser Entdeckung war der Weg frei einerseits zu wägbaren Mengen eines natürlich radioaktiven Isotops hoher spezifischer Aktivität, andererseits zu zwei Nobelpreis-Verleihungen – 1903 für Physik (H. Becquerel, M. und P. Curie) und 1911 für Chemie (M. Curie, Arbeiten über Radium und Polonium).

2 Präparation

Aus heutiger Sicht kann die Leistung einer präparativen Gewinnung von Radium, welches im Bereich von einigen Zehntelgramm pro Tonne Haldenmaterial der Uranfarbenproduktion enthalten war, als chemisches Meisterstück („*Tour de force chimique*“) bewertet werden. Ebenso wird deutlich, daß dieselbe Prozedur bei Polonium wegen der geringen absoluten Menge ($\sim 10^{-5}$ g/t Ausgangsmaterial) zum Scheitern verurteilt war.

Es zeigte sich schon bald nach den ersten Vorversuchen im Jahr 1898, daß nur die Prozedierung großer Mengen eine Aussicht auf Erfolg zur Radiumpräparation verspricht. Der einzige Ort der Welt, in welchem Uranabbau in großem Stil und zwar seit 1855 betrieben wurde, war St. Joachimsthal am südlichen böhmischen Abhang des Erzgebirges [5].

Seit 1516 war hier Silber abgebaut worden („Joachimsthaler“ → Dollar). Und schon G. Agricola (1494–1555), hier als Stadtarzt zwischen 1527 und 1533 tätig, beschrieb als eine der ersten Berufskrankheiten die sog. „Schneeberger Krankheit“ als „Würgeengel alter und schwer geprüfter Bergleute“. Aus heutiger Sicht handelt es sich hier unter anderem um die Auswirkungen hoher kumulierter Lungenexposition durch das Zerfallsprodukt des Radiums, das Edelgas Radon („Radium-Emanation“) sowie insbesondere dessen radiogenetischer Folgeprodukte [6, 7]. Im Jahr 1853 war man in Folge der Erschöpfung der Silberlagerstätten dazu übergegangen, in großen Teufen anstehendes Uran abzubauen. Eine breite Verwendung, bedingt durch die Farbkraft von Uran- und Uranylverbindungen, tat sich in der keramischen und glastechnischen Industrie auf, zudem meldeten auch andere Gebiete (Pharmazie, Photographie, Metallurgie) Bedarf an. All' dies machte dieses Unterfangen so lohnend, daß sogar billige „Uranglas-Imitate“ in Umlauf kamen [7–9].

Das Erz (primäres Uranmineral Pechblende) wurde dabei nach Sodaröstung schwefelsauer aufgeschlossen und das Uranylsulfat in wäßriger Phase abgezogen [8]. Die übrigen radiogenetischen Glieder der Uranzerfallsreihe, insbesondere aber die Gruppe der Erdalkalimetalle (Ba, Ra . . .), hinterblieb so im „braunen, pulverigen Haldenmaterial“. Nicht immer gelang übrigens diese dem Erzaufschluß nachgeschaltete Separierung (e. g. Uran-/Fraktion der Erdalkalien) mit hohem Trennfaktor vollkommen. Andererseits haben die Arkanisten mancher Glashütten wohl auch nicht immer Laugungsprodukte, sondern gelegentlich pulverisiertes primäres Uranerz zur Farbgebung herangezogen, wie man bei der radiometrischen Charakterisierung entsprechender Objekte unschwer erkennt, da diese somit in zwei Kategorien – ohne und mit Radium-Folgeprodukte – zerfallen [9, 10].

So gibt es, wie die Weiterführung unserer diesbezüglichen früheren Untersuchungen zeigt [8], konservatorische Belegstücke aus Uranglas mit relativ hoher Oberflächendosisleistung, welche die gammastrahlenden Folgeprodukte des zuvor nicht abgetrennten Radiums (^{214}Pb Blei, ^{214}Bi Bismut) enthalten (Abbildung 1a–c, Tabelle 1). Ferner existiert eine weitere Variante, bei welcher eine deutliche Abreicherung dieser und weiterer Komponenten gammaspektrometrisch indi-

Tabelle. Radiometrische Daten konservatorischer Objekte mit und ohne Radium-Folgeprodukte.

| Objekt | U-238 als Pa-234 m [Bq] | Ra-226 [Bq] | Pb-214 [Bq] | Bi-214 [Bq] | Gleichgewicht [%]* | OFDL Nettowerte [$\mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$] |
|---------------------------------------|-------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------|--|
| Pechblende (Joachimsthal) | 3060 | 3000 | 2820 | 2900 | 95 | 0,35 |
| Weinglas (Annagelb) | 7700 | n.n. | n.n. | n.n. | – | 0,15 |
| Schubl.knopf (Seladonglas) | 6970 | 1050 | 950 | 990 | 15 | 0,50 |
| Spinthariskop 1 (variabler Tubus) | n.n. | 370 | 200 | 180 | 50 | 0,25 |
| Spinthariskop 2 (fixierter Tubus) | n.n. | 2200 | 1840 | 1400 | 75 | 2,20 |
| Pitchblende-Screen (Glew's Scint.) | 80 | 80 | 90 | 80 | 100 | 0,05 |
| Radium-Screen (Glew's Scint.) | n.n. | 3950 | 3200 | 2610 | 75 | 2,35 |

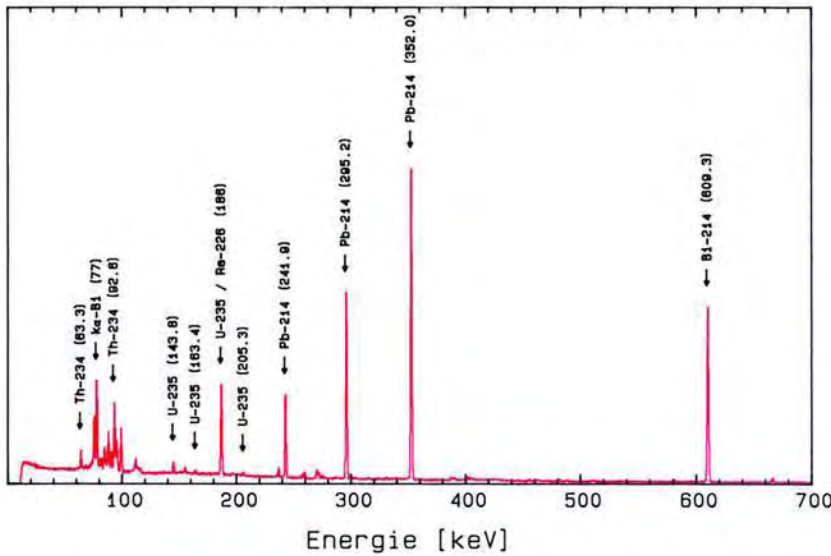
*Der ausgewiesene (prozentuale) Gleichgewichtswert entspricht der gemittelten Aktivität der Uran-/Radium-Töchter (^{214}Pb Blei, ^{214}Bi Bismut) bezogen auf den Wert des jeweiligen Mutternuklids (^{238}U Uran/ ^{226}Ra Radium); aufgenommen von: P. Schöffl, R. J. Schwankner

1a

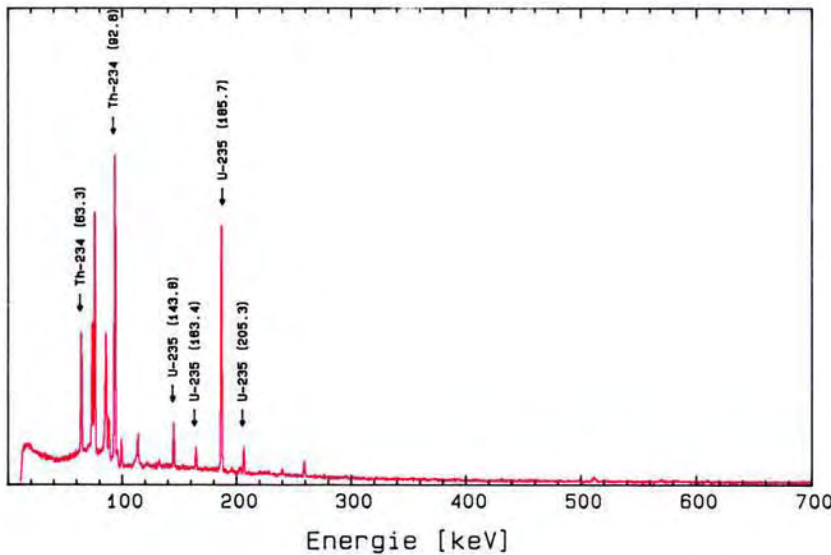


1b

counts (a.u.)



counts (a.u.)



counts (a.u.)

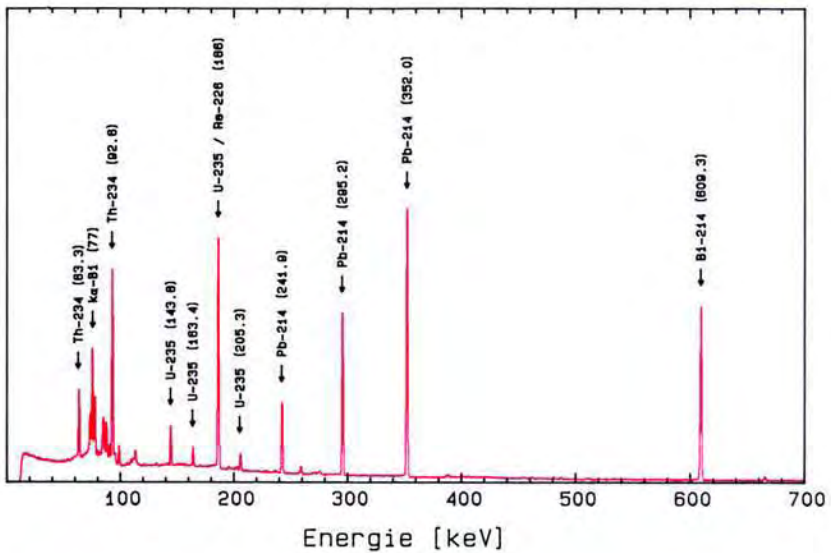


Abb. 1. a: Objekte aus Uranglas mit (*) und ohne Radium-Folgeprodukte (v. l. n. r.): Aschenbecher aus Uran-Alabasterglas (~ 0,2 % Massegehalt an Uran der Glasmasse: Oberflächendosisleistung 0,1 $\mu\text{Sv/h}$; Nettowert, wie bei allen in dieser Arbeit aufscheinenden Angaben, 9 cm * 9 cm * 2,6 cm, m = 287 g), Weinglas aus geätztem Annagelbglas (~ 0,2 % Massegehalt an Uran der Glasmasse: Oberflächendosisleistung 0,15 $\mu\text{Sv/h}$, h = 13,5 cm, \varnothing = 7,5 cm, m = 366 g), Schubladenknoopf* aus apfelgrünem Seladonglas (~ 0,5 % Massegehalt an Uran der Glasmasse: Oberflächendosisleistung 0,5 $\mu\text{Sv/h}$, 4 cm * 4 cm * 4,5 cm, m = 111 g), Konfektschale* aus Canary Glass (~ 1,8 % Massegehalt an Uran der Glasmasse: Oberflächendosisleistung 0,4 $\mu\text{Sv/h}$, 20 cm * 5 cm * 4,5 cm, m = 320 g); Aufnahme: P. Schöffl. b: Gamma-Spektren konservatorischer Uranglas-Objekte mit und ohne Radium-Folgeprodukte (vgl. Abbildung 1a und Tabelle 1); von oben nach unten: Pechblende ($t_M = 5000$ s), Weinglas (Annagelb) ($t_M = 7200$ s), Schubladenknoopf* (Seladongrün) ($t_M = 5000$ s); aufgenommen (wie alle in dieser Arbeit aufscheinenden Gamma-Spektren) in linearer Intensitätsskalierung mit einem HPGe-Kristall (Tennelec: 155,22 cm³; 33,5 % bezogen auf 3*3 Zoll NaI-Detektor; Energieauflösung (FWHM) bei 1,332 MeV: $\leq 1,95$ keV, bei 0,122 MeV: $\leq 0,936$ keV; Peak/Compton-Verh.: 58,7; Abschirmung: Pb (100 mm)/Cu(2 mm)/Plexiglas (4 mm)). Auffallend ist, daß das Weinglas praktisch keine Radium-Folgeprodukte* (Tabelle 1), (^{214}Bi)Bismut: $E_\gamma = 609,3$ keV; (^{214}Pb)Blei: $E_{\gamma_1} = 241,9$ keV, $E_{\gamma_2} = 295,2$ keV, $E_{\gamma_3} = 352,0$ keV) im Gegensatz zum Schubladenknoopf* aus apfelgrünem Seladonglas enthält (hoher Trennfaktor bei der Uranerzaufbereitung/Uran-Farbenpräparation); letzteres enthält o.g. Folgeprodukte. Da diese radiogenetisch auch in vielen Jahrzehnten kaum nachgebildet werden könnten, deutet dies darauf hin, daß bei der Glasherstellung z. B. un- aufgearbeitetes zerkleinertes Uranerz zur Anwendung gekommen sein muß. Als Referenz dient das Spektrum der Pechblende. Die Werte für die jeweilige Oberflächendosisleistung fügen sich zwanglos in dieses Bild (vgl. Tabelle 1); Spektren aufgenommen von: P. Schöffl, R. J. Schwankner. c: Maximale Oberflächendosisleistung (Nettowert) von n = 31 uranhaltigen konservatorischen Objekten. Während bei der „Urankeramik“ die Uranaufgabe/Gla-

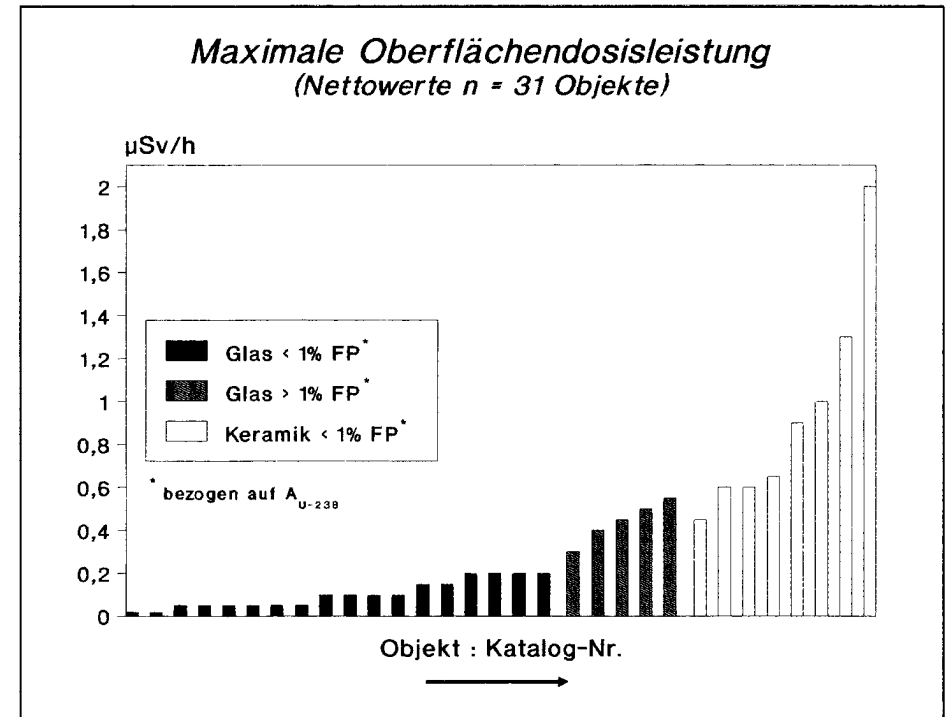
1c

surdicke stärker variieren kann, liegt der Massengehalt an Uran in entsprechenden Gläsern bei 0,1 ... 1,8 %. Es lassen sich zwei Glas-Typen indizieren: Objekte, welche Radium-Folgeprodukte enthalten (> 1 % Folgeprodukt-Aktivität, bezogen auf ^{238}U Uran), damit eine höhere Oberflächendosisleistung aufweisen und Uranglas, welches nur Spuren derselben (< 1 % FP) enthält und sich damit (bei vergleichbarem Uragehalt) nicht durch relativ hohe Oberflächendosisleistungen ausweist [9, 10]; aufgenommen von P. Schöffl.

zierbar ist, was bei den betreffenden Objekten mit Unauffälligkeit bezüglich der Gamma-Oberflächendosisleistung einhergeht. Dies hat seinen Grund darin, daß hier, wie ein Blick in die Nukleardaten der Zerfallsreihe belegt, keine nennenswerte radiogenetische Nachbildung o. g. Folgeprodukte, auch nicht in Jahrzehnten nach der Abtrennung, erfolgt (Abbildung 1b) [9].

Nachdem Vorversuche das Verbleiben des Radiums im Haldenmaterial nachgewiesen hatten, wandte sich P. Curie auf diplomatischem Wege an Professor E. Suess (1831–1914), seinerzeit Lehrstuhlinhaber für Geologie an der Universität Wien und seit 1898 Präsident der Österreichischen Akademie der Wissenschaften. Auf seine Vermittlung erhielt das Ehepaar Curie bis zum Tode von Pierre (1906) über 20 t mit Kiefernadeln durchsetztes Haldenmaterial, zunächst gegen Erstattung der Transportkosten und dann zu einem Spezialpreis [5]. Bis zum Ausbruch des ersten Weltkrieges wurden daraus über 1000 mg Radiumelement präpariert, wobei schließlich einige Produktionsschritte nicht mehr in dem kleinen Pariser Schuppen in der Rue Lhomond [1], sondern in der chemischen Produktfabrik „Société Centrale de Produits Chimiques“ durch den Freund und Mitarbeiter der Curies, A. Debierne, ausgeführt wurden.

Ab 1903 hatte die inzwischen aufmerksam gewordene Österreichische Akademie bereits 20 t Haldenmaterial sicherstellen lassen (wobei kulanterweise ausdrücklich 10 t für die Curies zurückgestellt wurden). Schon im Folgejahr wurden Versuchsaufbereitungen in der Gasglühlichtfabrik in Atzgersdorf bei Wien unter Beteiligung des Wiener Physikalischen Instituts (St. Meyer, E. Schweidler) aufgenommen. Im Jahre 1907 wurde neben



der Uranfabrik dann in Joachimsthal eine Radiumfabrik eröffnet, welche bis zum zweiten Weltkrieg in Betrieb war. Die Kulanter der Akademie dokumentierte sich erneut darin, daß sie E. Rutherford 300 mg Radium aus Atzgersdorf als Leihgabe für Forschungszwecke überließ. Andererseits führte ein Embargo [5] bezüglich des Haldenmaterials zu einem zeitlichen Vorsprung in der Institutionalisierung der österreichischen Radiumforschung, wie etwa bei der Gründung des entsprechenden Wiener Instituts im Jahre 1910 unter Akademieeinlage von 4000 mg Radiumchlorid.

3 Eigenschaften von Radium und seinen Verbindungen

Die im März 1902 den Curies vorliegenden 120 mg Radiumchlorid waren der Ausgangspunkt für die Untersuchung einer Reihe bemerkenswerter Eigenschaften von – nunmehr in wägbaren Mengen verfügbaren – Präparaten hoher spezifischer Aktivität, welche die des Urans um den Faktor 10^6 übertrafen. Die erste Darstellung des Elements unternimmt M. Curie gemeinsam mit A. Debierne im Jahre 1910. Das Radiummetall wurde in Form des Amalgams an einer Quecksilberkathode durch Elektrolyse einer wässrigen Lösung ($\sim 0,1$ g Radiumchlorid) dargestellt. Durch thermische Zersetzung des Produkts im Hochvakuum erhielten sie ein silbernes Me-

tall mit einem Schmelzpunkt von circa 700°C [11]. Die Probleme bei der Darstellung des Elements liegen also nicht, wie beim Polonium, welches aus wässriger Lösung elektrolytisch als Dünnschichtpräparat zugänglich ist, in den geringen verfügbaren Absolutmengen, sondern in dem extrem unedlen Charakter dieses Bariumhomologens. Die Chemie des Radiums ist vor allem in den 70er Jahren im Laboratorium von F. Weigel in München vorangetrieben worden, wobei hier die überwiegende Zahl der heute bekannten Radiumverbindungen erstmals dargestellt wurde [12].

Die Elementdarstellung führte F. Weigel und A. Trinkl unter konsequenter Anwendung mikrochemischer Techniken durch, so wurden $300\ \mu\text{g}$ Radiumoxid mit entfettetem Aluminiumstaub im Hochvakuum bei 1200°C umgesetzt, wobei ein Radiummetallspiegel (bläulichweiß im Gegensatz zum gelblichweißen Bariumspiegel) in einer Röntgenkapselle erzeugt und durch wechselndes Einkühlen (-196°C) und Erwärmen rekristallisiert wurde. Es gelang, diesen Metallspiegel röntgenographisch als kubisch-raumzentriertes, dem Barium isomorphes Gitter mit einer (röntgenographischen) Dichte von $5,5 \pm 0,02\ \text{g/cm}^3$ zu charakterisieren. Der Metallspiegel erwies sich als extrem feuchtigkeitsempfindlich, bei Luftzutritt wurde ein rascher Farbwechsel von Schwarz nach Weiß beobachtet, die wässrige Lösung des Produkts zeigte stark

2

alkalische Reaktion. Metallisches Radium greift zudem Quarzkapillaren intensiv an. Radium und seine Salze zeigen eine intensive karminrote Flammenfärbung, deren Beobachtung jedoch wegen seiner extrem hohen spezifischen Aktivität selten beschrieben wird.

Auf Grund von Selbstabsorption emittierter Korpuskularstrahlung sowie von Rückstreu- prozessen sich umwandelnder Radium- und Folgeproduktatome sind wägbare Radium- präparate stets wärmer als die Umgebung. Diese Energiefreisetzung in Form von Wärme wird zum Beispiel von J. Danne mit 100 cal pro Gramm Radiumelement angegeben [13]. Makroskopischen Radiumpräparaten wurden zum Teil phantastisch anmutende Wirkungen zugeschrieben. So berichtet etwa H. Greinacher im Jahre 1907 über eine merkwürdige Erscheinung, welche erst wieder von den ersten Gemini-Astronauten als Folge der Einwirkung der intensiven Höhenstrahlung bei ihren Missionen bemerkt wurde:

„Die Erwartung jedoch, daß sich mittels des Radiums die Blindheit heilen lassen werde, ist unerfüllt geblieben. Man kann allerdings beim Heranbringen eines Radiumpräparates ans geschlossene Auge eine Lichtempfindung haben, diese rührt aber wahrscheinlich daher, daß der Glaskörper des Auges fluoresziert“ [14].

Die Bemerkung Greinachers hebt auf die mehrfach beschriebene Beobachtung ab, daß Radiumpräparate visuelle Eindrücke nicht nur bei geschlossenem Augenlid – eine intakte Retina vorausgesetzt – sondern auch bei Verbringen des Präparates an den Hinterkopf hervorrufen können.

Radiumsalze müssen extrem trocken aufbewahrt werden, da Feuchtigkeitsspuren – auch Kristallwasser – radiolysiert werden. Das entstehende Knallgasgemisch machte sich insbesondere in der Anfangszeit des Umgangs, zum Beispiel beim unvorsichtigen Öffnen entsprechender Glasampullen, bemerkbar, was durch Explosionen zu einer Reihe tragischer Kontaminationen führte. Von wäßrigen Lösungen der Radiumsalze werden pro Gramm Radium und Stunde Knallgas-Bildungsraten von 0,2–0,54 cm³ referiert [15]. Im Kontakt mit Luftsauerstoff wird durch Radiolyse in der Präparate-Umgebung Ozon gebildet, was sich nicht nur olfaktorisch, sondern auch in der Zersetzung von Behältnissen wie Papiertüchen und Gelatinekapseln zeigt. Die von Radiumpräparaten ausgehende Strahlung ist in ihrer Wirkung auf anorganische wie organische Farbstoffe sowie e inten-



siv studiert worden [16]; so berichtet 1921 z. B. M. Centerszwer über die „Radiumumfärbung“ bzw. „-verfärbung“: „... so ist es immerhin nicht ausgeschlossen, daß durch weitere Versuche in dieser Richtung die Angelegenheit auch für die Industrie der Edelsteine an Interesse gewinnen wird“ [17].

Gläser, in welchen radiumhaltige Präparate aufbewahrt wurden, verfärbten sich je nach ihrer Zusammensetzung und der Einwirkungsdauer nach braun bis violett. Diese Effekte sind zum großen Teil auf die strahleninduzierte Bildung sogenannter F(arb)-Zentren (schwach gebundene Elektronen auf Gitterleerstellen) zurückzuführen [17–19]. Schließlich unterliegen die frisch präparierten Salze selbst radiolytischer Veränderung, so werden bei Chloriden, Braun-, bei Bromiden Braun- bis Schwarztöne beschrieben, mitunter auch Rosaverfärbungen beobachtet [20, 21]. Eindrucksvoll – insbesondere für ein breites Publikum – ist jedoch die Lumineszenzfähigkeit von besonders reinen, gut getrockneten Salzen (Abbildung 2), eine Eigenschaft, die erst in der Schmelze oder in wäßriger Lösung in den Hintergrund tritt [18, 22]. Sie war noch in den 40er Jahren so populär, daß sie sogar in Spielfilme Eingang fand (Abbildung 3) [23].

Auf Grund der hohen spezifischen Aktivität entstehen in Abhängigkeit vom Reinheitsgrad ionogene Radiumsalze im Kristallgitter derselben Lumineszenzzentren. Deren elektronische Population [19] wird ebenfalls durch den

Abb. 2. 3 g Radiumbromid, fotografiert im eigenen Licht [18]; von der Union Minière du Haut Katanga an O. Hönigschmid und R. Sachtleben zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmung [22] ausgeliehen. Photo: Deutsches Museum München, Abteilung Chemie.

Abb. 3. „Radium, Radium ist ein zweiwertiges Element, welches die Eigenschaft hat, im Dunkeln zu leuchten! Ich will Ihnen das jetzt vorführen, aber dazu ist es nötig, daß es vollkommen dunkel ist. Ackermann, geben Sie mal ans Fenster, ziehen Sie die Vorhänge vor! ... Die Buchvorlage von Heinrichs Spoerls „Feuerzangenbowle“ aus dem Jahre 1933 geht noch nicht so detailliert auf das Element Radium ein, wie die elf Jahre später erfolgte Verfilmung (mit Heinz Rühmann; Buch: Heinrich Spoerl nach seinem gleichnamigen Roman [23]); Aufnahme: Videoprint.

Alpha-Zerfallsprozeß unterhalten, die Depopulation erfolgt unter Aussendung sichtbaren Lichts, wie nachfolgend von M. Curie beschrieben:

„Das ausgesandte Licht ist bisweilen so stark, daß man mit seiner Hilfe im Dunkeln lesen kann ... An feuchter Luft verlieren die Radiumpräparate einen großen Teil ihrer Leuchtkraft, gewinnen sie aber beim Trocknen wieder ... Das von einem sehr stark aktiven und starkleuchtenden Radiumbariumchlorid aus-



gesandte Licht ändert im Verlauf einiger Monate seine Farbe; es nimmt einen veilchenblauen Ton an und wird viel schwächer; gleichzeitig erleidet das Salz gewisse Veränderungen; löst man es aber in Wasser auf und trocknet es von neuem, so erhält man wieder die ursprüngliche Lichtstärke“ [15].

Da die Medienlichtgeschwindigkeit in wäßrigen Lösungen durch die kontinuierlich von Radiumsalzen emittierte Korpuskularstrahlung überschritten wird, zeigen auch diese Medien schwache Lichtemission im Sichtbaren, dies ist auf den – erst später benannten – Čerenkov-Effekt zurückzuführen, den M. Curie hier als schwaches Leuchten von Radiumsalz-Lösungen referiert.

Ganz allgemein ist zu bemerken, daß alle gläsernen und Quarzbehältnisse, welche der Aufbewahrung von Radiumsalzen dienen, zu intensiver Fluoreszenz stimuliert werden. Besonders ausgeprägt scheint dieser Effekt in Form der grünen Uranylfluoreszenz nach H. Greinacher bei Uranglas zu sein, wo er bekanntermaßen auch durch Kathoden-, Röntgen- und UV-Strahlung erregt werden kann [9, 14].

Über die diffizile Methodik der Atomgewichtsbestimmung des Radiums, einerseits über Silberchloridfällung (M. Curie, 1902, AG: 225 ± 1), andererseits über die Gewichts-differenz Radiumchlorid/-bromid (O. Högnischmid, 1911/12, AG: 225, 97; ders. und R. Sachtleben, 1934, AG: 226,05 [22]), welche

diese höchste Homologe der Erdalkaligruppe als solches in das Periodensystem einordnen hilft, ist anderenorts berichtet worden [18].

Die Preisbemessung reiner Radiumsalze bezieht sich auf „mg Radiumelement“ im jeweiligen Handelsprodukt. Der Preis für 1 g Radiumelement lag nach F. Henrich zwischen 500–600 000 Goldmark, für Österreich referiert derselbe mit Preisstand zu Kriegsende 600 000 Kronen [24]. War zunächst die Joachimsthaler Produktion führend – von 1910–1921 insgesamt rund 22 g Radiumelement – wurde dies durch das Aufblühen der amerikanischen Radiumindustrie, welche auf den bergmännisch leichter zugänglichen Carnotit aus Utah und Colorado zurückgreifen konnte, bald überrundet.

Schon gegen Ende 1922 wurden aus den dortigen Vorkommen 4/5 der Weltproduktion an Radium bestritten. Nach Angaben von F. Hess vom U. St. Geological Survey wurden allein im Jahr 1916 in den Vereinigten Staaten 11 g Radium – mit steigender Tendenz – produziert. Gegen Ende 1918 wird von einem Preis von 120 000 US \$ pro Gramm Radiumelement berichtet [25]. Diese Preisentwicklung führte unter anderem zu der grotesken Situation, daß Marie Curie sich genötigt sah, im Zuge zweier Vortragsreisen in den Vereinigten Staaten (1921 und 1928) finanzielle Mittel zur Beschaffung von Radiumpräparaten für die französische und polnische Forschung einzuwerben [26].

4 Radiumzerfall – Desintegration eines chemischen Elements

Die Frage nach der Natur des Umwandlungsprozesses, den das neue Element Radium durchläuft, wurde in den ersten Jahren nach seiner Entdeckung kontrovers diskutiert. Einerseits erschienen die dabei auftretenden Massenverluste in den naturgemäß kurzen Beobachtungszeiträumen (gegenüber einer Halbwertszeit von 1600 a für ^{226}Ra Radium) gering oder gar nicht existent, andererseits wurde abgeschätzt, daß beim vollständigen Zerfall 1 g Radiumelement Energie freisetzt, wie sie der Verbrennung von 350 000 g Kohle entspricht [27]. Zwei Hypothesen standen einander gegenüber: Zum einen wurde die Energiefreisetzung als Eigenschaft des Radiumatoms im Zuge einer spontanen Transmutation betrachtet, der zweite Ansatz ging davon aus, daß radioaktive Stoffe im Stande seien, eine den „Raum erfüllende Primärstrahlung“ unmittelbar oder verzögert bei ihrem Durchgang aufzuhalten und in „radioaktive Energie“ umzuwandeln [2, 28, 29]. In diesem Zusammenhang sind zum Beispiel Experimente hinsichtlich einer möglichen Änderung der radioaktiven Umwandlung in Bergwerksschächten oder in Abhängigkeit von der Tageszeit zu sehen, ohne daß ein derartiger Effekt gefunden worden wäre, wie etwa nachfolgende Notiz von M. Curie belegt:

„Wir haben die Radioaktivität des Urans zur Mittags- und Mitternachtszeit untersucht, von dem Gedanken ausgehend, daß die hypothetische Primärstrahlung ihre Quelle in der Sonne habe und beim Durchgang durch die Erde teilweise absorbiert werde. Der Versuch ergab keinen Unterschied beider Messungen. Die neuesten Untersuchungen sprechen zu Gunsten der Hypothese einer Umwandlung des Radiumatoms; diese Hypothese ist bereits im Beginn der Untersuchungen über die Radioaktivität ausgesprochen worden“ [28].

Es ist aus heutiger Sicht verständlich, daß die Fülle der völlig neuartigen Phänomene, die beim Studium des Radiums zu Tage traten, einer intensiven und systematischen Deutung bedurften, da ja immerhin so gewichtige Begriffe wie „chemisches Element“ oder gar der Energieerhaltungssatz plötzlich zur Disposition standen. Experimentell konnte beobachtet werden, daß Radiumpräparate im Verlauf der Umwandlung neben Wärme- und Lichtenergie sowie Radiolyseprodukten der Umgebungsmatrix (z. B. Knallgas oder Ozon) zwei gasförmige Produkte freisetzen, welche

sich später beide als chemische Elemente, die sogenannte „Emanation“ (Radon) und Helium entpuppten.

Schon 1899 hatten H. Geiger und E. Rutherford gezeigt, daß etwa das Uran zwei bezüglich ihrer Durchdringungsfähigkeit unterscheidbare „Strahlungsgruppen“ emittiert: „Alpha- und Betastrahlung“. Im Jahre 1903 füllte der Doyen der Edelgasforschung, W. Ramsay, gemeinsam mit F. Soddy die Radium-Emanation, welche als Alpha-Strahler bekannt war, in eine Spektralröhre und stellte nach wenigen Tagen das Auftreten von Helium-Linien im Entladungsspektrum fest. Das Edelgas Helium, „der Sonnenstoff“, war in den 60er Jahren des 19. Jahrhunderts erstmals im Emissionsspektrum der Chromosphäre der Sonne aufgefunden worden. W. Ramsay und F. Soddy war zudem bekannt, daß W. F. Hillebrand 1890 entdeckt hatte, daß Helium durch die Erwärmung von Uranerzen erhalten werden konnte (~ 1 l He/kg Uranerz); ab 1895 hatte W. Ramsay diese Untersuchungen reproduziert und auf Thoriumerze mit Erfolg ausgedehnt. In einer Fortführung der o. g. Versuche konnte F. Soddy 1908 belegen, daß auch der Alpha-Strahler Uran Heliumgas produziert, allerdings mit geringer Bildungsrate: „Für Uran ist die Bildungsgeschwindigkeit ungefähr zwei Milligramm Helium für tausend Tonnen Uran pro Jahr“ [30].

Damit lagen starke Indizien vor, die Emission von Alphastrahlung, sei es nun bei der Spontanumwandlung des Thoriums, Urans, Radiums sowie der Emanationen mit dem Auftreten von Helium in Verbindung zu bringen. Noch im gleichen Jahr zeigten zudem E. Rutherford und T. Royds, daß alphastrahlende Emanation nach Einschließen zwischen dünnsten Glaswänden sich außerhalb dieser Diffusionsbarriere „als Helium“ bemerkbar macht. Die jeweiligen Alphateilchen, welche das Glas durchdringen, werden abgebremst, fangen Elektronen ein, und das Edelgas Helium liegt vor. Zur Bewertung der zahlreichen diesbezüglichen Untersuchungen auf dem neuen Forschungsgebiet in den Jahren 1899–1908, bis sich die Rolle der Alpha-Strahlen als positiv geladene „Helium-Bausteine“ zu klären begann [31], ist zu bedenken, daß ja erst die Rutherford'schen Streuexperimente aus dem Jahr 1911 (übrigens unter Anwendung von Radium-Alphastrahlung als Sonde) das Vorliegen eines Atomkerns belegten. Das zweite materielle Umwandlungsprodukt des Radiums, die Emanation, wurde bereits in ihrer Wirkung von M. und P. Curie be-

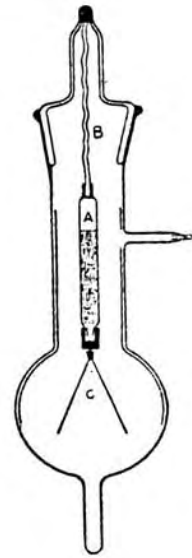
schrieben. Diese stellten fest, daß in der Umgebung von offenen Radiumpräparaten oberflächlich „induzierte“ Radioaktivität auftrat. Die Tatsache, daß es sich hierbei um die Tochterprodukte der gasförmigen Emanation (^{222}Rn Radon) handelte, welche in Folge der Emission eines Alpha-Teilchens einen Rückstoß, sodann in Luft Stoßionisation erleidet („Kation in der Gasphase“ [32]) und sich deshalb leicht elektrostatisch auf Oberflächen abscheidet, wurde schrittweise durch E. Dorn, M. und P. Curie, E. Rutherford, F. Soddy und O. Hahn zwischen 1899 und 1912 erarbeitet. Als 1902 E. Rutherford und F. Soddy die Verflüssigung der Emanation gelang (im flüssigen wie im festen Zustand „glänzend stahlblau leuchtend“ [27]), war an ihrer Existenz nicht mehr zu zweifeln. Die bei ihrem Alpha-Zerfall durch Zusammenstoß der Rückstoßatome mit „Luftmolekülen“ entstehenden Kationen in der Gasphase machte man sich in der „Radon-Therapie“ in Form eines „elektrischen Stuhls“ für die Patienten zunutze:

„... die Emanation . . . , dient daneben auch noch in der eigenartigen Form, daß man die festen Niederschläge, die sie bei ihrem Zerfall liefert, in möglichst großen Mengen auf die Haut der unbekleideten Patienten konzentriert. Man macht das so, daß man diese auf isolierten Stühlen in einem emanationshaltigen Raum Platz nehmen läßt und sie auf eine hohe negative elektrische Spannung bringt. Dann werden von der Haut die elektropositiven wirkenden Bestandteile der zerfallenden Emanation angezogen, und der Erfolg ist der, daß man dort etwa viermal mehr radioaktive Niederschläge nachweisen kann, als ohne die angelegte elektrische Spannung“ [27].

Langsam lichtete sich auch das Dunkel um den Befund, nach welchem Radiumsalze beim Auflösen oder Erhitzen auf eine „Restaktivität von ungefähr 25 %“ abklingen [14], indem dieser Wert dem Mutternuklid Radium zuerkannt wurde. Das zeitliche Nachwachsen der Präparateaktivität wurde als Folge der Nachbildung („Regenerierung“) der Tochter-nuklide im radiogenetischen Zerfallsschema interpretiert. Zur Omnipräsenz und Meßtechnik der Radiumtochter ^{222}Rn Radon sei hier auf zusammenfassende Darstellungen verwiesen [33, 34, 6].

Die intensive Durchdringungsfähigkeit der negativ geladenen Beta-Strahlung machte sich 1903 R. J. Strutt – nach dem Tode seines Vaters Lord Rayleigh – zur Konstruktion einer Radium-Uhr (Abbildung 4) zu Nutze, nach

4a



4b

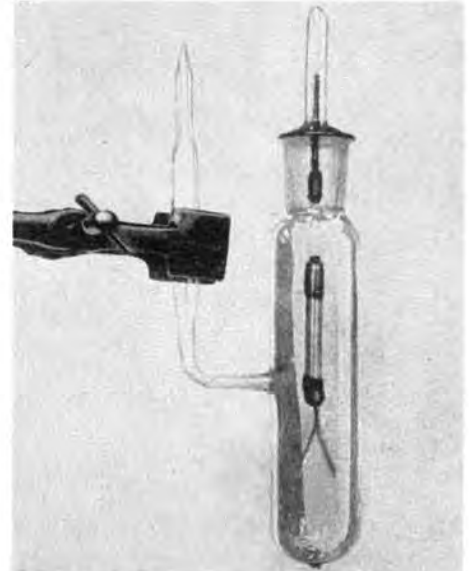


Abb. 4. a: Radium-Uhr nach R. J. Strutt, dem späteren Lord Rayleigh (Phil Mag.) [14]; Skizze aus [30]. b: „Das Instrument auf dem Tische wurde vor etwa fünf Jahren konstruiert und hat ungefähr alle drei Minuten funktioniert.“ (F. Soddy) [30]; Aufnahme: P. Schöffl aus [30].

F. Soddy die „größte Annäherung an das perpetuum mobile, welche man ersonnen hat . . .“ [30]. Das Kernstück dieses „automatisierten Elektroskops“ ist ein mit Radiumbromid gefülltes Glasröhrchen (Abbildung 4a: A), dessen Wandung von Beta-, nicht jedoch von Alpha-Strahlung durchdrungen werden kann. Das Röhrchen ist an der Oberfläche in Folge einer Behandlung mit Phosphorsäure elektrisch leitend, gegenüber der Umgebung ist es

jedoch elektrisch extrem gut isoliert, wie etwa durch seine Aufhängung über einen Quarzstift (Abbildung 4a: B) und gute Vakua im ummantelnden Gefäß. Die Beta-Strahlung der Radiumtöchter überträgt ständig negative Ladung durch das Vakuum, was zu fortschreitend positiver Aufladung des Präparats und einem „progressiven Divergieren“ der an ihm angebrachten Goldplättchen (Abbildung 4a: C) führt. Schließlich berühren diese das mit Stanniol ausgeschlagene geerdete Mantelgefäß, die Ladung fließt ab, die Elektroskopplättchen fallen zusammen, und der Vorgang beginnt fortwährend von neuem (Abbildung 4b). J. Danne stellt dazu fest:

„Das Radium liefert das erste Beispiel eines Körpers, der sich selbsttätig mit Elektrizität ladet“, wobei im Falle guter elektrischer Isolation mit vergleichbaren Anordnungen Aufladungen bis 150 000 Volt referiert werden [20]. „Unbeeindruckt“ von äußeren Bedingungen, sei es atmosphärischer Druck (bis 2000 atm) oder synergistischer Einfluß von Röntgenbestrahlung schreitet so der radioaktive Zerfall fort, wie H. Greinacher „Die neuen Fortschritte auf dem Gebiete der Radioaktivität“ – zwischen 1906 bis Mitte 1980 – zusammenfaßt [35]. In Form der sogenannten Verschiebungssätze werden schließlich die radioaktiven Umwandlungsprozesse innerhalb der Uran-/Radium- und Thorium-Zerfallsreihe schrittweise formuliert und aufgeklärt [36–38].

Literatur (Teil I)

- [1] E. Curie: Madame Curie. Frankfurt/M.: S. Fischer, 1952.
- [2] M. Sklodowska Curie: Recherches sur les substances radioactives. Thèse présentée à la faculté des Sciences de Paris. Paris: Gauthier-Villars, 1903.
- [3] M. Sklodowska Curie: Rayons émis par les composés de l'uranium et du thorium. Compt. Rend. Acad. Sci. 126 (1898) 1101–1103.
- [4] M. Curie, P. Curie, G. Bémont: Sur une nouvelle substance fortement radioactive, contenue dans la pechblende; Compt. Rend. Acad. Sci. 127 (1898) 1215–1217.
- [5] W. Schüttmann: Die Rolle des sächsisch-böhmischen Erzgebirges bei der Entdeckung des Radiums; Naturw. Rundsch. 41 (1988) 435–441.
- [6] R. J. Schwankner, A. Brummeisl, P. Höpfl, M. Mundenbruch, M. Steiner: [^{220,222}Rn]Radon-Exposition in Innenräumen; Öff. Gesundheitsw.-Wes. 53 (1991) 398–408.
- [7] F. Kirchheimer: Das Uran und seine Geschichte. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchh., 1963.
- [8] R. J. Schwankner, G. Lieckfeld, D. Lienert: Die Frühgeschichte des Urans; Die Geowissenschaften 7 (1989) 215–224.
- [9] R. J. Schwankner, G. Lieckfeld, D. Lienert, P. Schöffl, M. Steiner: Zur Farbkraft von Uranverbindungen. Teil I – Urankeramik/Uranoxidstufen (UO_x; x=2..3); MNU 44 (1991) 25–32; Teil II – Uranglas/Fluoreszenz des Uranylkatons (UO₂²⁺); MNU 45 (1992) (im Druck).
- [10] A. Brummeisl, G. Lieckfeld, P. Schöffl, A. Schöpf, R. J. Schwankner: Early Applications of Z = 92 (Uranium). In: H. Jacobs, H. Bonka (Hrsg.): Strahlenschutz für Mensch und Umwelt (Aachen, 30. 9.–3. 10. 1991), Bd. II: TÜV Rheinland, 1991, 85–95.
- [11] M. Curie: Die Entdeckung des Radiums – Rede, gehalten am 11. Dezember 1911 in Stockholm bei Empfang des Nobelpreises für Chemie. Leipzig: Akad. Verlagsges. m.b.H., 1912.
- [12] F. Weigel: Radium; Chem.-Ztg. 101 (1977) 486–499.
- [13] J. Danne: Das Radium – Seine Darstellung und seine Eigenschaften. Leipzig: v. Veit & Comp., 1904.
- [14] H. Greinacher: Radium – Gemeinverständliche Darstellung. Leipzig: v. Veit & Comp., 1907.
- [15] M. Curie: Die Radioaktivität. Leipzig: Akad. Verlagsges. m.b.H., 1911.
- [16] C. Doelter: Das Radium und die Farben – Einwirkung des Radiums und ultravioletter Strahlen auf organische und anorganische Stoffe sowie auf Mineralien. Dresden: Th. Steinkopff, 1910.
- [17] M. Centerszwer: Das Radium und die Radioaktivität. 2. Aufl., Leipzig, Berlin: B. G. Teubner, 1921.
- [18] R. J. Schwankner: Otto Hönigschmid (1878–1945); Chemie in unserer Zeit 15 (1981) 163–174.
- [19] R. J. Schwankner, M. Eiswirth: Themen zur Festkörperchemie I – Modellvorstellungen und Anwendungsaspekte. Köln: Aulis, 1984.
- [20] St. Meyer, E. Schweidler: Radioaktivität. 2. Aufl., Leipzig, Berlin: B. G. Teubner, 1927.
- [21] K. A. Hofmann: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 6. Aufl., Braunschweig: F. Vieweg, 1928.
- [22] O. Hönigschmid, R. Sachtleben: Revision des Atomgewichtes des Radiums; Z. anorg. u. allg. Chem. 221 (1934) 65–82.
- [23] H. Spoerl: Die Feuerzangenbowle. Düsseldorf: Droste GmbH, 1933.
- [24] F. Henrich: Chemie und chemische Technologie radioaktiver Stoffe. Berlin: J. Springer, 1918.
- [25] W. A. Dyes: Beitrag zur Beurteilung der chemischen und verwandten Industrien Nordamerikas II; Chem.-Ztg. 42 (1918) 134–135.
- [26] R. Reid: Marie Curie – Biographie. Düsseldorf, Köln: E. Diederichs, 1980.
- [27] W. Block: Das Radium und seine Bedeutung in Wissenschaft und Leben. Leipzig: Th. Thomas, 1914.
- [28] M. Sklodowska Curie: Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen. Braunschweig: F. Vieweg, 1904.
- [29] R. L. Wolke: Marie Curie's Doctoral Thesis: Prelude to a Nobel Prize; J. Chem. Educ. 65 (1988) 561–573.
- [30] F. Soddy: Die Natur des Radiums – Nach sechs an der Universität zu Glasgow im Jahre 1908 gehaltenen freien populären Experimentalvorlesungen. Leipzig: J. A. Barth, 1909.
- [31] E. Rutherford, F. Soddy: The Cause and Nature of Radioactivity. Part I; Phil. Mag. (4) 4 (1902) 370–396.
- [32] M. Eiswirth, R. J. Schwankner, F. Weigel, V. Wishevsky: Electrostatic Radionuclide Separation – A New Version of Rutherford's „Thorium's Cow“; J. Chem. Educ. 59 (1982) 608–611.
- [33] H. v. Philipsborn: Radon und Radonmessung; Die Geowissenschaften 8 (1990) 220–228, 324–338.
- [34] F. Weigel: Radon; Chem.-Ztg. 102 (1978) 287–299.
- [35] H. Greinacher: Die neueren Fortschritte auf dem Gebiete der Radioaktivität. Braunschweig: F. Vieweg, 1908.
- [36] E. Rutherford: Radioaktive Umwandlungen. Braunschweig: F. Vieweg, 1907.
- [37] E. Rutherford: Die Radioaktivität. Berlin: J. Springer, 1907.
- [38] K. Fajans: Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen. Braunschweig: F. Vieweg, 1919.

Anschriften:

- Prof. Dr. Robert J. Schwankner, Fachhochschule München, Fachbereich 06/Techn. Umweltschutz, Lothstr. 34, W-8000 München 2.
- AOM (FA) Alexander Brummeisl, Radiometrisches Labor des BRK, Banaterstraße 2a, W-8225 Traunreut.
- Dipl.-Ing. (FH) Gerolf Lieckfeld, Ortsstraße 7, W-8069 Badershausen.
- Dipl.-Ing. (FH) Peter Schöffl, Spitzwegstraße 54c, W-8012 Ottobrunn.
- Dipl.-Ing. (FH) Antonie Schöpf, Philipp-Foltz-Straße 27, W-8000 München 83.