

# Das erste Jahrzehnt der Radiumforschung in Deutschland

Prof. Dr. habil. Siegfried Niese, Am Silberblick 9, 01723 Wilsdruff  
<siegfried@niese-mohorn.de>

Die ersten deutschen Radiochemiker sind weniger bekannt. Am vertrautesten sind uns die Biografien von Otto Hahn, der bei einem Auslandsaufenthalt das Radiothor, das Isotop  $^{228}\text{Th}$ , entdeckt hat. Doch vorher hat als erster deutscher Radiochemiker Friedrich Giesel nach Kenntnis der Entdeckung des Poloniums durch M. und P. Curie uranhaltige Minerale untersucht und war dabei wenig später als die Curies auf das Radium gestoßen. In dieser Zeit führten eine Anzahl deutscher Physiker und Chemiker eigene Untersuchungen zur Radioaktivität durch. In diesem Beitrag sollen ausgehend von den Entdeckungen von Becquerel und Pierre und Marie Curie Arbeiten deutscher Radiumforscher aus der Zeit bis zum Jahr 1906 vorgestellt werden, bei denen viele Kenntnisse über die anfangs radioaktive Körper genannten Radioelemente und radioaktive Isotope sowie über Eigenschaften der radioaktiven Strahlung gewonnen wurden. So hat Susann Quinn in der Biografie „Marie Curie“ auch die bedeutenden Beiträge von Justus Elster und Hans Geitel hervorgehoben<sup>1</sup> und auf die Entdeckungen der Radioaktivität des Thoriums durch Gerhard Schmidt<sup>2</sup> und des Radiobleis durch Karl Andreas Hofmann hingewiesen. In dieser Zeit kannte man weder die Ursachen der Radioaktivität noch war man sich nicht sicher, ob die radioaktiven Elemente chemische Elemente oder Verbindung sind.

## **Die Entdeckung der Radioaktivität des Urans und Thoriums und der ersten neuen radioaktiven Elemente Polonium und Radium.**

1896 hatte Henry Becquerel in Paris bei Fluoreszenzexperimenten mit Kristallen aus Kaliumuranyl-sulfat am 1. März 1896 festgestellt und darüber am 24. Februar 1896 berichtet, dass diese spontan eine in schwarzes Papier eingehüllte Fotoplatte schwärzen.<sup>3</sup> Bei weiteren Experimenten, deren Ergebnisse er in den an den folgenden Wochen stattfindenden Akademiesitzungen vortrug, stellte er fest, dass die neuartige Strahlung dünne Al- und Cu-Folien durchdringen konnte<sup>4</sup>, von ei-

ner Vielzahl verschiedenen Uranverbindung ausgesandt wird, sich nicht wie bekanntes Licht verhält,<sup>5</sup> und die Luft ionisieren konnte.<sup>6</sup> Er erkannte, dass die von der Uranverbindung ausgesandte Strahlung der durchdringenden kurz vorher entdeckten Kathoden- und Röntgenstrahlung ähnlich ist.<sup>7</sup> Die Strahlung wird auch von Uranmetall emittiert,<sup>8</sup> ionisiert die Luft,<sup>9</sup> verhält sich zwar der Crookschen und der Röntgenstrahlung ähnlich, wird aber von Magnetfeldern und elektrischen Feldern abgelenkt.<sup>10</sup>

Nachdem die beiden Wolfenbütteler Gymnasiallehrer Justus Elster und Hans Geitel, die sich zu dieser Zeit mit der Lufterlektrizität beschäftigten und dafür schon empfindliche Elektrometer entwickelt hatten, von der ersten Veröffentlichung von Becquerel über die neue Art von Strahlen, die er März 1896 vorgetragen hatte, Kenntnis erhielten, wiederholten sie Mitte April dessen Versuche, die sie bestätigten und darüber sogleich Röntgen informierten.<sup>11</sup>

Gerhard Carl Schmidt (1865–1949)<sup>12</sup>, der sein Chemiestudium mit einer Promotion über Dampfdrücke organischer Verbindungen bei Georg Kahlbaum 1890 abgeschlossen, sich 1896 bei Eilhard Wiedemann in Erlangen mit einer Arbeit über die Fluoreszenz habilitiert hatte, untersuchte, nachdem er von der Entdeckung der Becquerelstrahlung Kenntnis erhalten hatte, ob weitere Elemente diese aussenden. Er entdeckte 1898 kurz vor Marie Curie die Radioaktivität des Thoriums, untersuchte wie Becquerel die Eigenschaften der Strahlung und stellte mit Hilfe fotografischer Platten fest, dass sie Papier und dünne Metallschichten durchdrang, ihre Intensität nicht proportional der Dicke gleichmäßig abnahm, und dass Blei die Strahlung am meisten absorbiert, gefolgt von Kupfer, Messing, Aluminium, Gelatine und Papier. Die Strahlung ionisierte die Luft, ähnlich wie Röntgenstrahlung. Unabhängig davon ob das Exnersche Elektroskop positiv oder negativ aufgeladen war, ging innerhalb von 6 min das Goldblatt von 47 Skalenteilen ohne Thorium auf 9 und wenn sich Thoriumoxid, -nitrat oder -sulfat in die Nähe kamen, auf 5 Skalenteile zurück. Bei Versuchen mit einem Apparat von Geitel und Elster hatte er einzelne Stanniolfolien übereinander gelegt und erhielt dabei genauere Ergebnisse über die Absorption der Strahlung durch Metallschichten.<sup>13</sup> Gerhard Schmidt beschäftigte sich darüber hinaus nicht mit der Radioaktivität und wandte sich danach der chemischen Wirkung der Kathodenstrahlen und der Lumineszenz und Fluoreszenz organischer Verbindungen zu und wirkte als Ordinarius für Physik an der Universität Münster.

Am 12. April 1898 hatte Lippmann vor der Akademie die Arbeit von Marie Curie vorgetragen, in der sie darstellte, dass außer Uran und dessen Verbindungen auch Thorium und dessen Verbindungen Strahlen aussenden, wobei das Uranmineral Pechblende stärker als das metallische Uran strahlt. Sie hatte sich in Labors und

Sammlungen eine Vielzahl von Substanzen beschafft und dabei festgestellt, dass nur Uran- und Thorium enthaltende Stoffe strahlen.<sup>14</sup> Schmidt hatte über die Radioaktivität des Thoriums 19 Tage vor Marie Curie vorgetragen. Dafür hatte Marie Curie durch die Einbeziehung von Uran- und Thoriummineralen den Weg für die Entdeckung neuer radioaktiver Elemente geöffnet. Lippmann konnte noch im gleichen Jahr über die Entdeckung von Polonium durch M. und P. Curie<sup>15</sup> und von Radium durch M. und P. Curie und Gustave Bemont vortragen, die sie nacheinander durch Fällung und Reinigung entsprechender Fraktionen aus der Pechblende abgetrennt und durch deren intensive Strahlung nachgewiesen hatten.<sup>16</sup> Die Curies vermuteten, dass die schweren Elemente Uran, Thorium, Radium und Polonium von einer aus dem Kosmos stammenden Strahlung zu einer Art Fluoreszenz angeregt werden. Pierre Curie untersuchte danach vor allem die Erscheinung der von ihm als Induktion vermutete Annahme von ursprünglich inaktiven Stoffen, wenn sie in die Nähe von Radium kamen, was sich später allerdings als Niederschlag der Zerfallsprodukte des aus dem Radium gebildeten Radon herausstellte. Marie Curie widmete sich anschließend der Herstellung größerer Mengen an Radium, um dessen chemischen Eigenschaften und dann auch sein Atomgesicht bestimmen zu können.

Der britische Chemiker William Crookes extrahierte im Jahr 1900 aus konzentrierter Uranyl-nitratlösung das Uran und die Aktivität verblieb dabei im wässrigen Rückstand. Er fällte das Uran auch mit Ammoniumcarbonat aus und löste es in dessen überschüssigen Lösung. Dabei war ein stark strahlender unlöslicher Rest, den er als Träger der Radioaktivität des Urans vermutete und den Namen UX gab.<sup>17</sup> Das extrahierte Uran strahlte kaum. Diese Versuche hatte Becquerel wiederholt und festgestellt, dass nach einem Jahr die abgetrennte Aktivität abgeklungen und das Uran wieder aktiv geworden war. Crookes entdeckte wie Elster und Geitel die Radiolumineszenz von Zinkblende.<sup>18, 19</sup>

Nachdem Rutherford 1899 eine Emanation von Thorium festgestellt hat,<sup>20</sup> entdeckte der Physiker Friedrich Ernst Dorn (1848–1916) im Jahr 1900 in Halle die Radium-Emanation ( $^{222}\text{Rn}$ ).<sup>21</sup>

## **Die Entdeckungen des Braunschweig-Wolfenbütteler Freundeskreises**

1998 beschäftigten sich die Elster und Geitel mit dem Ursprung der radioaktiven Strahlung. Sie brachten ein Stück Uranerz in eine evakuierte Dose, und da die Strahlung nicht abnahm, war die Vermutung von Crookes widerlegt, dass sie durch die Wechselwirkung mit der Luft entsteht. Elster und Geitel widerlegten

auch den Gedanken von P. und M. Curie, dass die Becquerel-Strahlung durch Fluoreszenz einer unbekanntes kosmischen Strahlung gebildet wird, indem sie Uranerz mit einem Elektrometer in ein Bergwerk in 300 m Tiefe und danach zusammen mit einer Fotoplatte in 852m Tiefe untersuchten und dabei keine Unterschiede zu den an der Erdoberfläche erhaltenen Ergebnisse erhielten: „Nach diesen Versuchen erscheint uns die Hypothese der Erregung der Becquerelstrahlen durch andere im Raum präexistierende Strahlen im höchsten Grade unwahrscheinlich“. Auch Röntgenstrahlung oder Temperaturerhöhungen zeigten keinen Einfluss.<sup>22</sup> Damit erkannten sie, dass die Radioaktivität eine Eigenschaft der betreffenden Atome ist. Auf einer Versammlung des Braunschweiger Vereins der Naturwissenschaften am 19. Januar 1899 erklärten sie: „Da die Eigenschaft Becquerelstrahlung auszusenden, wie es scheint, allen chemischen Verbindungen eines wirksamen Elementes zukommt, so kann sie wohl nicht als Begleiterscheinung eines im eigentlichen Sinne chemischen Vorganges gedeutet werden. Man wird vielmehr aus dem Atome des betreffenden Elementes selber die Energiequelle ableiten müssen. Der Gedanke liegt nicht fern, dass das Atom eines radioactiven Elementes nach Art des Moleküls einer instabilen Verbindung unter Energieabgabe in eine stabilen Zustand übergeht.“<sup>23</sup>

Elster und Geitel gruben ein Rohr in den Boden und sogen die Luft an. Sie war stark radioaktiv und die Aktivität nahm ungefähr wie Radiumemanation enthaltende Luft ab.<sup>24</sup> Aus der Allgegenwart von Radium im Boden schloss Rutherford auf die radioaktiven Elemente als Wärmequelle der Erde und auf ein bedeutend längeres Erdalter als Lord Kelvin aus der Abkühlungsgeschwindigkeit nach der Kondensation aus Gasen. Sie hatten auch im Garten einen langen elektrisch aufgeladenen Draht aufgespannt, schieden aus der Luft Radonzerfallsprodukte ab, die sie mit einem Lederlappen abstreiften.<sup>25</sup> Da man in der Radioaktivität eine heilende Komponente sah, untersuchten sie auch verschieden Wässer und Heilerden. Sie berichteten 1904 von einer Emanation aus dem Fangoschlamm der Sprudeltherme von Battaglia in Italien, dessen Zerfallszeit zwischen der des Radiums und Thoriums lag und hielten als Ausgangselement sowohl ein Gemisch von Radium und Thorium als auch ein neues Radioelement für möglich.<sup>26</sup> Nach weiteren Untersuchungen berichteten sie 1905 von einer „gegenüber Thorium an Alphastrahlen reiche radioaktiven Substanz, deren Emanation der des Thoriums nahe steht.“<sup>27</sup> Die Entdeckung dieser radioaktiven Substanz war dann Otto Hahn vorbehalten. In weiteren Versuchen wiesen sie auch nach, dass die Ionisierung der Luft durch die aus dem Erdboden austretende Emanation verursacht wird.

Elster und Geitel waren für ihre in der internationalen Fachwelt für ihre Arbeiten über Luft- und Photoelektrizität und Radioaktivität anerkannt. Sie erhielten Ehrendoktorate und den Titel Professor und wurden zu Hofräten ernannt. Sie wur-

den gemeinsam für den Nobelpreis für Physik in den Jahren 1904, 1905, 1908, 1909, 1910 und 1911 von Adolf von Baeyer nominiert, der selbst für seine organisch-chemischen Arbeiten den Nobelpreis für Chemie im Jahr 1905 erhielt. Von Hermann Ebert wurden sie zusammen mit William Thomson 1907 und von Wilhelm Wien 1908 nominiert, der den Nobelpreis für Physik 1911 erhielt. 1908 und 1910 erfolgte die Nominierung durch den Heidelberger Onkologen Vincenz Czerny und dem Physiker Philipp Lenard und 1911 von Czerny und Emil Fischer gemeinsam mit Max Planck.

Der in der Chininfabrik Buchler in Braunschweig bei der Trennung von Chininderivaten erfolgreiche Chemiker Friedrich Giesel war von der Entdeckung des Poloniums fasziniert. Als er im Jahre 1899 versuchte, in Rückständen der Uranerzeugung Polonium zu isolieren, fand er kurz nach Marie und Pierre Curie das Radium<sup>28</sup>. Er bestimmte die Ablenkung der Strahlen im Magnetfeld<sup>29</sup> und beschrieb im Jahr 1900 eine „andere Art des Poloniums“<sup>30</sup> mit kurzer Halbwertszeit, die man damals als neues Element anerkannt hätte und sich später als Bismutisotop <sup>210</sup>Bi herausgestellt hat. Er hatte im Gegensatz zu den Curies das aus der Pechblende abgetrennte Bismut in einem Glasröhrchen gemessen, wobei nur die Betastrahlung des mit einer Halbwertszeit von ca. 5 Tagen abklingenden <sup>210</sup>Bi durch das Glas dringen konnte, während die Curies von der abgetrennten Fraktion direkt die Alphastrahlung des aus dem bis dahin unbekanntem <sup>210</sup>Bi gebildeten <sup>210</sup>Po gemessen hatten, das eine Halbwertszeit von 180 Tagen besitzt. Allerdings hat Giesel sein Präparat nicht als neues Element Radiowismut bezeichnet, sondern die „andere Art“  $\beta$ -Polonium genannt.

Giesel fand für die Abtrennung des Radiums vom Barium die Fraktionierung der Bromide als effektivere Methode als die von den Curies angewandten Chloride. Er erzeugte als erster radioaktive Leuchtfarbe durch Zugabe von Radium zum Zinksulfid.

Seine 1902 erfolgte Entdeckung des Actiniums, das er damals wegen seiner Bildung von Emanation Emanium nannte, wurde lange Zeit nicht anerkannt, weil der Mitarbeiter der Curies André Louis Debierne, behauptet hatte, es bereits 1900 als ein dem Thorium ähnliches neues Element entdeckt zu haben. Dieser hatte damals aber in einer Fällung mit Ammonium nur ein Nuklidgemisch erhalten, das, wie Boltwood zeigen konnte, hauptsächlich das von ihm entdeckte Ionium, später als Thoriumisotop erkannte <sup>230</sup>Th enthielt.<sup>31</sup> Debierne hatte später nach der Entdeckung von Giesel nach dessen Vorschrift Actinium hergestellt und behauptet, dass es mit seinem 1900 isolierten Präparat identisch sei. Dieses nach Giesels Entdeckung hergestellte Präparat schickten die Curies dann zusammen mit einem Präparat von Giesel zu Ramsay, der es von Otto Hahn und Otto Sackur untersu-

chen ließ. Diese stellten in beiden die Bildung von Actinium – Emanation fest, wobei sie bemerkten, dass die Reinheit von Giesels Präparat besser sei. Marie Curie hat sicher nicht an der Priorität der Entdeckung ihres Freundes, Mitarbeiter und späteren Nachfolgers als Institutsdirektor gezweifelt. Unbestritten blieb, dass die von dem aus der Pechblendelösung mit Lanthan und Cer gefällten radioaktiven Körper abgegebene Emanation von Giesel entdeckt wurde, der deshalb den radioaktiven Körper Emanium genannt hatte. Dieser hatte, wie Debiérne fand, eine im Vergleich zu den Emanationen des Radiums und Thoriums sehr kurze Halbwertszeit von 4 Sekunden. Rutherford hatte von Giesel 2 g einer Actinium enthaltenden Substanz erhalten, die 250 Mal aktiver als Uran war. Er ließ von seiner Mitarbeiterin Harriet Brooks die Halbwertszeit des langlebigsten auf des Emanium des Actiniums folgenden radioaktiven Folgenuklides zu 41 min bestimmen.<sup>32</sup> Es handelte sich um das  $^{211}\text{Pb}$  mit einer Halbwertszeit von 36,1 min. Giesel hatte nach Ausfällen des Emaniums (Aktiniums) mit Ammoniak eine in der Lösung verbleibende Radioaktivität entdeckt, die er Emanium X nannte und wir jetzt als Radiumisotop  $^{223}\text{Ra}$  kennen.<sup>33</sup>

In den wissenschaftshistorischen Arbeiten des Wolfenbütteler Physiklehrers Rudolf Fricke finden wir eine Fülle von Hinweisen auf die enge Zusammenarbeit von Elster und Geitel mit Giesel aber auch mit weiteren Wissenschaftlern, sowie mit der von den beiden vorher in Universitätsinstituten tätig gewesenen Mechanikermeistern Oscar Günther und Otto Tegetmeyer in Braunschweig 1901 gegründeten Firma Günther & Tegetmeyer, die sich um die Entwicklung und Fertigung wissenschaftlicher Geräte verdient gemacht hat<sup>34</sup>. An dieser Stelle soll auch der Direktor des Braunschweiger Gymnasiums und Privatdozent an der Technischen Hochschule Karl Bergwitz (1875–1958), der 1908 einen Versuch zur Messung der Ionisierung bei einem Ballonaufstieg durchführte, den Wiederanstieg der Ionisierung mit der Höhe aber als Fehler der Messinstrumente und nicht als Höhenstrahlung deutete, genannt werden. Der Braunschweiger Zahnarzt Otto Walkhoff, (1860 –1934), der Pionier der zahnmedizinischen Röntgendiagnostik, untersuchte bei einem Selbstversuch als erster die biologische Wirkung von Radiumstrahlen und fand bei tumorkranken Mäusen eine Verlängerung der Lebenszeit, der Braunschweiger Neurologe Siegfried Loewenthal (1869–1951) gilt als Pionier der medizinischen Radiumtherapie und der Dermatologe Alfred Sternthal (1862–1942) entwickelte dermatologische Strahlentherapien.<sup>35</sup> Sie erhielten für Ihre Versuche Radiumpräparate von Giesel.

Die Arbeiten aus dem Braunschweig – Wolfenbütteler Freundeskreis, die weitgehend neben ihren beruflichen Aufgaben als unbezahlter Tätigkeit in Privaträumen durchgeführte wurden, waren für die Entwicklung der Wissenschaft bahnbrechend. Sie wurden vor der Gründung der Radiuminstitute in Paris und

Wien durchgeführt und stehen in ihrer Bedeutung den Ergebnissen dieser Einrichtungen nicht nach. Es ist ein besonderes Verdienst von Rudolf Fricke auf die Arbeiten dieser Wissenschaftler in Monografien, Fachzeitschriften und Vorträgen aufmerksam gemacht zu haben.

### **Beiträge aus deutschen Universitäten**

An verschiedenen Chemischen Instituten deutscher Universitäten wurden Arbeiten zu den radioaktiven Elementen durchgeführt.

Der Münchener Chemiker Karl Andreas Hoffmann<sup>36</sup> untersuchte im Jahr 1900 gemeinsam mit Eduard Strauß, angeregt durch die Arbeiten der Curies weitere radioaktive Körper in der Pechblende und anderen uranhaltigen Mineralen. Da die Trennung der Seltenen Erden zu dieser Zeit sein Arbeitsgebiet war, waren darunter auch Minerale der Seltenen Erden.<sup>37</sup> Sie beschrieben sehr sorgfältig die Trennungen und zeigten, dass das sowohl aus den Uran- und Thorium enthaltenden Mineralen abgetrennte Blei als auch die Seltenen Erden radioaktiv waren. Das Blei blieb radioaktiv, nachdem sie daraus das Wismut abgetrennt hatten.<sup>38</sup> Da das bisher üblicherweise verwendete Blei mit den damaligen Messmethoden keine Radioaktivität zeigt, hatten sie eine radioaktive Art von Blei entdeckt. Die Entdeckung des radioaktiven Bleis durch Hoffmann und Strauß, das später als  $^{210}\text{Pb}$  erkannt wurde, haben auch Frey und Thoenessen anerkannt, die aus deren Arbeit zitierten: „Wir fanden in verschiedenen Mineralien radioactives Blei und radioactive seltene Erden, die auch nach völliger Trennung von Wismuth resp. Thor und Uran ihre Wirksamkeit beibehielten,“ und speziell zum Blei: „Alle qualitativen und quantitativen Versuche ergaben, dass unsere radioactiven Präparate nur Blei enthielten.“<sup>39</sup> Dass die radioaktiven Seltenen Erden auch nach der Trennung von Thorium radioaktiv blieben, spricht dafür, dass sie schon das Actinium weitgehend angereichert und vor dessen Entdeckung gestanden hatten.

Willy Marckwald<sup>40</sup> (1864–1942), der über organische Chemie promoviert, habilitiert und lange Zeit gearbeitet hatte, wandte sich nach 1900 der Chemie radioaktiver Stoffe zu und hatte 1902 in Berlin wichtige Erkenntnisse bei der Untersuchung des Poloniums gewonnen<sup>41</sup>, die auch vom M. Curie gewürdigt wurden.<sup>42</sup> Er ging von 6 kg Bismutoxychlorid aus, das eine Fabrik aus 2 Tonnen Pechblende erhalten hatte. Durch Zugabe einer salzsauren Zinnchlorürlösung zur salzsauren Lösung des erhaltenen Bismuts, fielen Flocken aus, die die Aktivität angereichert erhielten. Als er metallisches Kupfer, Silber oder Bismut zur aktiven Bismutlösung gab, schied sich die Aktivität auf den Metallen ab. Daraus

schloss Marckwald eine Ähnlichkeit mit Tellur und nannte das von ihm entdeckte Radioelement Radiotellur, das später auf Grund der wenig durchdringenden Strahlung und der gleichen Zerfallszeit als identisch mit dem Polonium erkannt wurde.

Marckwald führte auch Versuche zur elektrochemischen Trennung von Barium und Radium durch und fand, dass sich Ra besser an einer Quecksilberkathode abscheidet als Ba.<sup>43</sup> Das bestätigte auch der Physikochemiker Alfred Coehn in Göttingen.<sup>44</sup>

Richard Lucas aus Leipzig beschrieb das elektrochemische Verhalten radioaktiver Elemente in den Zerfallsreihen und nahm an, dass nach einem radioaktiven Zerfall das gebildete Radioelement elektropositiver wird. Dabei hatte er nur den Alphazerfall betrachtet.<sup>45</sup>

In Freiburg i. Br. gingen der Physiker Franz Himstedt (1852–1933) und der Physikochemiker Georg Meyer der von Physikochemikern in Deutschland aufgeworfenen Frage nach, ob die Bildung von Helium beim Zerfall von Radium und der Emanation, wie es Ramsay und Soddy in Proc. Royal Soc. August 1903 beschrieben haben, nicht ein Hinweis ist, dass Radium und Emanation gar keine chemischen Elemente sondern chemische Verbindungen mit Helium sind. Deren Experimente beschreiben den „bisher noch nie beobachteten Vorgang“, daß ein Element sich umwandeln kann in ein anderes, eine Beobachtung, die uns zwingen würde, unsere Vorstellung über chemische Elemente und Atome wesentlich zu modifizieren.“ Da die Versuche von Ramsay und Soddy u.a. von P. Curie nicht bestätigt wurden, und Himstedt durch Messung der Emanation von Wasserquellen<sup>46</sup> Erfahrung besaß, suchten sie nach einer Bestätigung der Ramsay – Soddy-schen Beobachtungen, wofür ihnen Giesel 50mg seines reinsten RaBr<sub>2</sub> überließ. Sie konnten aus dem RaBr<sub>2</sub> das kein Helium nach längerem Stehen der Proben nachweisen.<sup>47</sup> Sie führten anschließend auch Versuche mit BaBr<sub>2</sub> durch, um zu zeigen, dass das He nicht aus den Apparaturen, der Laborluft oder einer schon im Erz vorhandenen Verbindung mit Helium stammen konnte.<sup>48</sup> Für die Bildung des Heliums aus der Emanation veränderten sie Druck und Temperatur, aber das hatte keinen Einfluss auf die Zerfallsgeschwindigkeit wie bei chemischen Reaktionen. Damit fand die Hypothese, dass die Radioaktivität mit einer Umwandlung der Elemente einhergeht, eine weitere Bestätigung.

Das Labor in Freiburg besuchten auch Studenten anderer Universitäten, um Experimente durchzuführen. Nachdem Heinrich Rausch von Traubenberg die Emanationen in vielen Wasserquellen und in Erdöl gefunden hatte, bestimmte er während seines Studiums in Freiburg 1904 deren Löslichkeit in verschiedenen



Flüssigkeiten, wobei die 18-fache Löslichkeit in Toluol im Vergleich zu Wasser bemerkenswert war.<sup>49</sup> Viktor Moritz Goldschmidt war 1907 als Student einige Zeit in Freiburg, um die Wirkung der radioaktiven Strahlung auf Minerale zu untersuchen, denn er hatte in Oslo beim Erhitzen von Quarz ein als Pyrolumineszenz bezeichnetes Aufleuchten beobachtet.<sup>50</sup> Er vermutete, dass eine vorherige Bestrahlung durch die in den Gesteinen enthaltenden radioaktiven Elemente zu einem Zustand höherer Energie geführt hat.

In Bonn untersuchte Gerhard Hoffmann die Diffusion von Thorium X ( $^{224}\text{Ra}$ ).<sup>51</sup>

Otto Hahn (1879–1968) ging, nachdem er seine Promotion auf dem Gebiet der Organischen Chemie abgeschlossen hatte, 1904 zu dem Entdecker der Edelgase Sir William Ramsay nach London, wo er die Aufgabe erhielt, aus Rückständen eines ceylonschen Minerals Radium für eine Atomgewichtsbestimmung mittels organischer Radiumverbindungen abzutrennen. Als er feststellte, dass nach Abtrennung des Radiums die Lösung immer noch radioaktiv war, fand er, dass die verbliebene Radioaktivität immer noch die Emanation des Thoriums abgab. Er isolierte daraus das Thorium, das viel stärker radioaktiv als das bekannte Thorium war und entdeckte so das Radiothor ( $^{228}\text{Th}$ ). Ramsay teilte diese Entdeckung auf einer Sitzung der Royal Society am 16. März 1905 mit.<sup>52</sup> Die Entdeckung des Radiothors eröffnete die später zum Erkennen der Isotope führende Diskussion über ähnliche und chemisch nicht trennbare Elemente.

Mit Otto Sackur bestimmte Hahn dann auch die Zerfallskonstanten der Emanationen des Emaniums von Giesel und der neuen Probe des Aktiniums von Debi-erne.<sup>53</sup> Hahn ging dann im Herbst 1905 zu Rutherford nach Montreal, wo man bereits ein Thorium X gefunden hatte, und er das Radioactinium ( $^{227}\text{Th}$ )<sup>54</sup> und das Thorium C' ( $^{212}\text{Po}$ ) fand. Im Chemischen Institut der Universität Berlin setzte er seine Untersuchung fort und fand 1907 das Mesothor I ( $^{228}\text{Ra}$ )<sup>55</sup> und 1908 das Mesothor 2 ( $^{228}\text{Ac}$ )<sup>56</sup>. Nach seinen Aufenthalten bei Ramsay und Rutherford und seiner Entdeckung von damals als neue Elemente angesehenen radioaktiven Elementen wurde er in Deutschland auf dem Gebiet der Radiochemie zu einer Autorität und wurde auch zur XIV. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie nach Hamburg (9.–12. Mai 1907) eingeladen.<sup>57</sup> Die Hauptversammlung markiert einen Abschnitt, in der die ungefähren chemischen Eigenschaften, die Allgegenwart der Radioaktivität, die besonders gut in der Atmosphäre, der Bodenluft und den Quellen nachweisbar ist, die ausgesandten Strahlenarten und die radioaktiven Zerfallsreihen weitgehend erforscht worden waren.

In der Diskussion wurde wiederholt die Frage nach dem Charakter der Radioaktivität und den Platz der radioaktiven Elemente im Periodensystem der chemischen Elemente aufgeworfen. Antworten auf diese Fragen waren der nächsten Etappe der Radioaktivitätsforschung vorbehalten, die damit begann, dass 1907 Ernest Rutherford aus der Ablenkung der Alphastrahlen an schweren Atomen auf die Konzentration der Massen in einem im Vergleich zum Atom äußerst kleinen Atomkern schloss und damit die Kernphysik eröffnete. In dem sehr fruchtbaren Jahr 1913 stellte Niels Bohr sein Atommodell vor, Soddy die bislang als chemisch ähnliche und voneinander chemisch nicht trennbaren radioaktive Elemente als Isotope gleicher Elemente benannte, die Hevesy für eine nutzbare Anwendung zur Aufklärung von Vorgängen in der Chemie, der Biologie und später auch der Medizin führten, Moseley schloss aus den Röntgenspektren auf die Kernladungszahl und präziserte mit ihr die Reihenfolge der Einordnung in das Periodensystem und Russel, Fajans und Soddy entdeckten ein allgemeines Verschiebungsgesetz beim radioaktiven Zerfall, das Fajans sogleich zur Entdeckung des Protaktiniums führte.

### **Schlussfolgerung**

Nachdem schon die Entdeckung der Röntgenstrahlung großes Aufsehen erregt hat, bewegte die Entdeckung der Becquerelstrahlung und des Radiums die Aufmerksamkeit mehrerer Wissenschaftler in Deutschland, die Experimente zu wiederholten und sich eigene Gedanken zu machten. Besonders bedeutend waren im ersten Jahrzehnt der Radiumforschung die Entdeckungen des Braunschweig – Wolfenbütteler Freundeskreises und die Bereitstellung radioaktiver Präparate für die Wissenschaftler in Deutschland und im Ausland durch Friedrich Giesel. An die ersten unternommenen Messung der Radioaktivität könnte man sich erinnern, wenn jetzt in vielen Ländern unternommenen Laboratorien zur Messung geringer Radioaktivität und seltener kernphysikalischer Ereignisse arbeiten, und nach der Messung der Radioaktivität in den warmen Quellen wurde nicht nur die hundertjährige Tradition der Radiumbäder begründet, sondern auch darauf hingewiesen, dass bei der Geothermie nicht nur Wärme sondern auch Radioaktivität aus der Tiefe gefördert wird. Die von von Trautenberg festgestellte bevorzugte Löslichkeit des Radons in organischen Lösungsmitteln nutzt man sehr vorteilhaft bei dessen Messung mit Flüssigkeitsszintillationsspektrometern.

## Summary

After discovery of radio-active elements by Henry Becquerel, Pierre and Marie Curie German scientists started with investigations, which resulted in the discovery of new radioactive elements and the character and the effects of radioactivity. In this paper should be remembered at the scientist, who had been working in the first decade after the discovery of radioactivity. Very productive have been a circle of friends with Justus Elster, Hans Geitel and Friedrich Giesel in Brunswick and Wolfenbüttel, who have mostly done the scientific work beside their professional duties. Some special interesting work has been done by scientist at different universities, which mostly changed after a short time the topic, with exception of Otto Hahn, who was working after his discovery of Radiothor lifelong in Radiochemistry.

- <sup>1</sup> Susann Quinn, Marie Curie–eine Biographie Frankfurt 1999, S. 190.
- <sup>2</sup> Ebd., S. 172.
- <sup>3</sup> Henry Becquerel, “Sur les radiations émises par phosphorescence”. Comptes Rendus de l’Académie des sciences. (Abk. CR) 122 (1896), S. 420–421.
- <sup>4</sup> Ders., “Sur les radiations invisibles émises par les corps phosphorescent”. CR 122 (1896), S. 501–503, (2. März 1896).
- <sup>5</sup> Ders., “Sur quelques propriétés nouvelles des radiations invisibles émises par divers corps phosphorescent”. CR 122 (1896), S. 559–564, (9. März 1896).
- <sup>6</sup> Ders., “Sur les radiations invisibles émises par les sels d’uranium”, CR 122 (1896), S. 689–694, (23. März 1896).
- <sup>7</sup> Ders., “Sur les propriétés différentes des radiations invisibles émises par les sels d’uranium, et du rayonnement de la paroi anticathodique d’un tube de Crookes”, CR 122 (1896), S. 762–767, (30. März 1896).
- <sup>8</sup> Ders., “Émission de radiation nouvelles par l’uranium métallique”. CR 122 (1896), S. 1086–1088, (18. Mai 1896).
- <sup>9</sup> Ders. “Sur diverses propriétés des rayons uraniques”, CR 123 (1896), S. 855-858, (23. November 1896).
- <sup>10</sup> Ders., “Recherches sur les rayons uraniques”, CR 124 (1897), S. 438–444, (12. April 1897), “Sur la loi de la décharge dans l’air de l’uranium électrisé”, CR 124 (1897), S. 800–803, “Influence d’un champ magnétique sur le rayonnement des corps radio-actifs”, CR 129 (1899), S. 996–1001 (11. Dezember 1899).

- <sup>11</sup> Rudolf Fricke, J. Elster & H. Geitel, Braunschweig 1992, S. 114.
- <sup>12</sup> K. Kuhn, „Gerhard Carl Schmidt“ (Nachruf), Naturwissenschaftliche Rundschau 4 (1951) S. 41.
- <sup>13</sup> Gerhard Carl Schmidt, "Über die von den Thorverbindungen und einigen anderen Substanzen ausgehende Strahlung ". Annalen der Physik und Chemie 65 (1889) S. 141–151 (erschienen am 23. April 1898, eingereicht nach einem Vortrag vor der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 24. März 1898).
- <sup>14</sup> Marie Curie-Sklodowska, "Rayons emise par les composes de l uranium et du thorium" CR 126 (1898), S. 1101–1103.
- <sup>15</sup> Pierre Curie, Marie Curie, „Sur une substance nouvelle radio-active, contenue dans la pechblende“, CR 127 (1898), S. 175–178.
- <sup>16</sup> Pierre Curie, Marie Curie, M.P. Bemont, „Sur une nouvelle substance fortement radio-active, contenue dans la pechblende“, CR 127 (1898). S. 1215–1217.
- <sup>17</sup> William Crookes, "Radio-activity of Uranium", Proc. Royal. Soc. 66 (1900) S. 409-422.
- <sup>18</sup> William Crookes, „Certain Properties of the Emanation of Radium“, Chem. News 87 (1903) S. 241.
- <sup>19</sup> Justus Elster, Hans Geitel, „Über die durch radioaktive Emanation erregte scintillierende Phosphorecenz der Sidot-Blende“, Phys. Zeitschrift 4 (1903) S. 439-440.
- <sup>20</sup> Ernest Rutherford, "A radioactive substance emitted from thorium compounds". Philosophical Magazine, Series 5, 49 (1900) S. 1–14.
- <sup>21</sup> Friedrich Ernst Dorn, "Die von radioactiven Substanzen ausgesandte Emanation", Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle 23 (1900), S. 1–15.
- <sup>22</sup> Julius Elster, Hans Geitel, „Versuche an Becquerel-Strahlen“, Annalen der Physik und Chemie 66 (1898), S. 735-740.
- <sup>23</sup> Rudolf Fricke, J. Elster und H. Geitel, Braunschweig 1992, S. 115.
- <sup>24</sup> Julius Elster, Hans Geitel, „Über die Radioaktivität der im Erdboden enthaltenden Luft“, Physik. Zeitschrift. 3 (1902), S. 574–477.
- <sup>25</sup> Julius Elster, Hans Geitel, „Weitere Versuch über die Elektrizitätszerstreuung in abgeschlossenen Luftmengen“, Physik. Zeitschrift 2 (1901), S. 560-563, diegl., „Über eine fernere Analogie in dem elektrischen Verhalten der natürlichen und der durch Becquerelstrahlung abnorm leitend gemachten Luft“, Physik. Zeitschrift 2 (1901), S. 590-593, und „Über die durch atmosphärische Luft induzierte Radioaktivität“, Physik. Zeitschrift 3 (1901) S. 76-79.
- <sup>26</sup> Julius Elster, Hans Geitel, „Über die Radioaktivität von Erdarten und Quellsedimenten“ Physikalische Zeitschrift 5 (1904), S. 321-325.
- <sup>27</sup> Julius Elster, Hans Geitel, „Weitere Untersuchungen über die Radioaktivität von Quellsedimenten“, Physikalische Zeitschrift 6 (1905), S. 67-70.

- <sup>28</sup> Friedrich Giesel, „Einiges über das Verhalten des radioaktiven Barytes und über Polonium“, *Annalen der Physik* 69 (1899), S. 91-94, (eingegangen am 5.8.1899).
- <sup>29</sup> Ders. „Über die Ablenkbarkeit der Becquerelstrahlung im magnetischen Felde“, *Annalen der Physik* 69 (1899), S. 834-836.
- <sup>30</sup> Ders. „Über radioaktives Barium und Polonium“ *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, Berlin ( *Abh. Chem. Ber.*) 33 (1900) S. 1665–1668.
- <sup>31</sup> Bertran Boltwood, „Ionium, a new radio-active element“, *American Journal of Science, An International Earth Science Journal*, Series 4, 25 (1908) S. 365-381.
- <sup>32</sup> Ernest Rutherford, „The Collected papers of Lord Rutherford of Nelson“, Vol. 1, New York, 2014, S. 691.
- <sup>33</sup> Friedrich Giesel, „Untersuchungen über das Emanium (Aktinium)“, *Jahrbuch der Radioaktivität* 1 (1904), S. 345-358.
- <sup>34</sup> Rudolf Fricke, Günter & Tegetmeyer 1901–1958–Instrumente für die Wissenschaft aus Braunschweig, Wolfenbüttel 2011.
- <sup>35</sup> Rudolf Fricke, Kurzbiografien <<http://www.rudolf-fricke.de/Peronen.htm>> (11.01.2015).
- <sup>36</sup> Karl Andreas Hoffmann (1870–1940) war Professor für Chemie in München.
- <sup>37</sup> Karl Andreas Hofmann, Eduard Strauss, „Radioactives Blei und radioactive seltene Erden“, *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, 33 (1900), S. 3126-3131.
- <sup>38</sup> Karl Andreas Hofmann, Eduard Strauss, „Über das radioaktive Blei“, *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, 34 (1901), S. 8–11.
- <sup>39</sup> C. Frey, M. Thoennessen, „Discovery of the thallium, lead, bismuth, and polonium isotopes, <https://people.nsl.msu.edu/~thoennessen/2009/tl-pb-bi-po-adndt.pdf> (23.12.2014)
- <sup>40</sup> Willy Markwald (1864–1942) hatte im I. Chemischen Institut an der Friedrich-Wilhelms-Universität Berlin über schwefelorganische Verbindungen promoviert, über Furanverbindungen 1889 habilitiert und wurde zum Abteilungsvorsteher des II. Chemischen Instituts ernannt. Seitdem beschäftigte er sich auch mit der Radiochemie. Er war 1928–1931 Präsident der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Er wurde 1930 emeritiert und emigrierte 1936 nach Brasilien, weil er mit einer jüdischen Frau verheiratet war.
- <sup>41</sup> Willy Marckwald, „Ueber das radioactive Wismuth (Polonium)“, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 35 (1902), S. 2285-2288.
- <sup>42</sup> Marie Curie, *Die Radioaktivität* (Übersetzte Ausgabe), Paderborn 2012, S.176 – 178.
- <sup>43</sup> Willy Marckward, „Beiträge zur Kenntnis des Radiums“, *Berichte der deutschen Chemischen Ges.* 37 (1904), S. 88–91.
- <sup>44</sup> Alfred Coehn, „Über das elektrochemische Verhalten des Radiums“, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 37 (1904), 811-816.
- <sup>45</sup> Richard Lucas, „Über das elektrochemische Verhalten radioaktiver Elemente“, *Physikalische Zeitschrift* 7(1906), S. 340.

- <sup>46</sup> Franz Himstedt, „Über die radioaktive Emanation in Wasser und Ölquellen“, *Annalen der Physik* 318 (1904) S. 573-582.
- <sup>47</sup> Franz Himstedt, Georg Meyer, „Über die Bildung von Helium aus der Radiumemanation“, *Annalen der Physik* 320 (1904), S. 184–192.
- <sup>48</sup> Franz Himstedt, Georg Meyer, „Über die Bildung von Helium aus der Radiumemanation, 2. Mitteilung, *Annalen der Physik* 322 (1905), S. 1005–1008.
- <sup>49</sup> Heinrich Rausch von Traubenberg, *Physikalische Zeitschrift* 5 (1904), S. 130.
- <sup>50</sup> Viktor Moritz Goldschmidt, *Die Pyrolumineszenz des Quarzes*, Kristiana 1906
- <sup>51</sup> Gerhard Hoffmann, „Diffusion von Thorium X“, *Annalen der Physik* 326 (1906), S. 239-269.
- <sup>52</sup> Otto Hahn, “A New Radio-Active Element which Evolves Thorium Emanation”, *Proc. Royal. Soc. London*, 24. März 1905, 67A(1905) S.115–117, vorgetragen 24. März 1905 von Sir William Ramsay. S. a. „Ein neues Radioaktives Element welches Thoriumstrahlung aussendet“, *Z. Phys. Chem.* 51(1905), S. 717-720.
- <sup>53</sup> Otto Hahn, Otto Sackur, „Die Zerfallskonstanten der Emanation des Emaniums und Actiniums“, *Berichte der dt. Chem. Ges.* 38 (1905) 1943–1946.
- <sup>54</sup> Otto Hahn, “On some Properties of the alpha rays from Radiothorium (I)”, *Philosophical Magazine*. . 11 (1906) S. 793-805 und *Physikalische Zeitschrift*. 7 (1906), S. 412-419.
- <sup>55</sup> Otto Hahn, „Ein neues Zwischenprodukt im Thorium“, *Berichte der dt. Chem. Ges.* 40 (1907), S.1462–1469.
- <sup>56</sup> Otto Hahn, „Ein kurzlebiges Zwischenprodukt zwischen Mesothor und Radiothor“, *Physikalische Zeitschrift* 9 (1908), S. 246-248.
- <sup>57</sup> Die zusammenfassenden Vorträge und Diskussionsbeiträge über Radioaktivität und Atomzerfallshypothese der Hauptversammlung wurden in der *Zeitschrift für Elektrochemie* 13(1907) 369–408, (5. Juli) veröffentlicht. Mit dem einleitenden Vortrag über die Radioaktivität war Professor Carl August Voller (1842–1920) aus Hamburg betraut worden.