

# Die Entdeckung des Actiniums

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

In einer 2012 erschienenen Übersicht der Isotope der Elemente vom Actinium bis zum Uranium und deren Entdeckung lesen wir, dass Friedrich Oskar Giesel (1852-1927) im Jahr 1902 in Uranmineralen eine radioaktive Substanz beobachtet hat, die er zwei Jahre später als ein neues Element mit dem Namen Emanium bezeichnet und die sich später als  $^{227}\text{Ac}$  herausgestellt hat.<sup>1</sup> So schreibt auch Adloff, dass wahrscheinlich Giesel der tatsächliche Entdecker des Actiniums ist.<sup>2</sup>

Bis heute wird noch häufig der französischen Chemiker André-Louis Debierne (1874-1949) als Entdecker des Actiniums angesehen. Er beschrieb im Jahre 1899 die Entdeckung eines neuen radioaktiven Körpers, den er zusammen mit den Hydroxiden von Eisen und Aluminium mit Ammoniaklösung aus einer Lösung der Pechblende gefällt und ihm Ähnlichkeiten mit dem Titan zugeschrieben hatte.<sup>3</sup> Ein Jahr später schrieb er diesem radioaktiven Körper eine Ähnlichkeit mit dem Thorium zu und bezeichnet ihn als ein neues radioaktives Element, das er Actinium nannte.

Actinium ist wegen seiner hohen Radiotoxizität, Allgegenwart als Zerfallsprodukt des Urans, hohen Mobilität bei chemischen Prozessen, besonders im Zusammenhang mit der Gewinnung von Uran, relativ guten Aufnahme in die Nahrungskette und chemischen Ähnlichkeit mit dem sehr langlebigen, bei der Kernenergiegewinnung in den Brennstoffen entstehendem Americium, wieder mehr in den Blickpunkt der Radiochemiker gerückt. Deshalb wird hier etwas eingehender auf die Geschichte der Entdeckung mit dem Ziel eingegangen, Giesel mehr als bisher als Entdecker des Actiniums zu würdigen, so wie es auch auf seinem Grabstein in Braunschweig steht, wofür sich besonders Rudolf Fricke aus Wolfenbüttel eingesetzt hat.<sup>4</sup> Das fällt uns umso leichter, wenn wir die entsprechenden, vor mehr als 100 Jahren erschienenen, Publikationen lesen, woraus in den folgenden Abschnitten Auszüge vorgestellt und kommentiert werden. Dabei werden, wie schon Bertram Borden Boltwood feststellte, in den Publikationen von André-Louis Debierne die chemischen Trennungen und Charakterisierungen zwar wortreich aber nur ungenau beschrieben. Daraus werden ausgewählte Abschnitte in den Anhängen in der Originalsprache vorgestellt.

## Die Anfangsjahre der Radiochemie

Die Radiochemie begann damit, dass Marie Curie in den Mineralen des Urans und des Thoriums höhere Radioaktivität als in den beiden Metallen und deren reinen Verbindungen gemessen hatte.<sup>5</sup> Sie vermutete, dass in ihnen bisher unbekannte Elemente enthalten sind, die stärker radioaktiv als Uran und Thorium sind. Auf der Suche nach solchen Elementen trennten Marie und Pierre Curie die Pechblende in chemische Fraktionen auf, wobei man annehmen kann, dass sie dabei nach dem damals bekannten analytischen Gruppentrennungsgang vorgegangen sind. In der Schwefelwasserstoffgruppe fanden sie nach der systematischen Auftrennung der Elemente dieser Gruppe in der Wismutfraktion das erste neue radioaktive Element, das Polonium. Ob sie danach im Niederschlag der im Kationentrennungsgang folgenden Fällung mit Ammoniumsulfid und Ammoniak auch Radioaktivität fanden, und deren Untersuchung sie dann Debierne empfehlen haben, lässt sich nicht belegen, da gerade in der interessanten Zeit zwischen Juli und 11. November im Jahr 1898 ihre Labortagebücher eine Lücke aufweisen.<sup>6</sup> Schließlich fanden sie in der Sulfatgruppe eine hohe Radioaktivität zusammen mit dem Barium, die sie einem neuen Element, dem Radium, zuordneten.<sup>7</sup> Sie trennen daraufhin das Radium und Barium durch fraktionierte Kristallisation der Chloride, wobei sie stets eine Fraktion mit erhöhter Radioaktivität und damit auch erhöhtem Radiumgehalt erhielten. Sie konnten schließlich das Radiumsalz soweit anreichern, dass man dessen Funkenspektrum in dem Barium-Radium-Gemisch erkennen konnte. Später hatte Marie Curie das Radium soweit gereinigt, dass sie nach der Herstellung verschiedener Verbindungen auch das Atomgewicht bestimmen konnte.

Kurze Zeit nach der Publikation der Curies über die Entdeckung des Poloniums erfuhr davon der Chemiker in der Chininfabrik Buchler in Braunschweig, Friedrich Giesel, von seinen Freunden Julius Elster und Hans Geitel. Er war so fasziniert, dass er sich sogleich Rückstände der Uranfarbenherstellung von der Firma de Haen in List organisierte.<sup>8</sup> Beim Versuch, ebenfalls Polonium herzustellen, fand er in der schwefelsauren Lösung auch einen sehr aktiven Bariumniederschlag<sup>9</sup>, doch bevor er diesen näher untersucht hatte, hatten die Curies schon die Entdeckung des Radiums publiziert. Daraufhin untersuchte Giesel die Kristallisation der Bromide und erhielt mit Bromiden sehr viel schneller reineres Radium als mit den Chloriden. Er konnte die Linien des Radiums im Flammenspektrum bestimmen, stellte daraufhin Radiumbromid her und belieferte anschließend auch andere Forscher, unter ihnen auch Marie Curie, mit dem Radiumsalz. Mit seinen Präparaten führte er auch umfangreiche physikalische Untersuchungen durch und bestimmte die Ablenkbarkeit der Strahlen im Magnetfeld.<sup>10</sup> Bei den Untersuchungen zur Gewinnung von Polonium hat er ein ziemlich reines Bismutoxyhy-

drat ausgefällt, dessen Aktivität sich ziemlich schnell verringerte und dessen Strahlung im Magnetfeld abgelenkt wurde. Er schrieb:

„Die Schnelligkeit des Zurückgehens der Activität und des Verhaltens im magnetischen Felde bei meinen Poloniumpräparaten gegenüber den Curie's scheinen mir nur auf dem Alter der Substanz resp. auf abweichenden Versuchsbedingungen zu beruhen.“<sup>11</sup>

Giesel hatte hierbei mit dem  $^{210}\text{Bi}$  das erste radioaktive Isotop eines stabilen Elementes, das Mutternuklid des  $^{210}\text{Po}$  gemessen, aber nicht als Bismutisotop erkannt. Er war überzeugt, dass er das von den Curies entdeckte Polonium gemessen hat, weil er sich nicht vorstellen konnte, dass es sowohl ein nicht radioaktives als auch ein radioaktives Bismut geben könnte. Da man die Isotopie noch nicht kannte, wurden seitdem Otto Hahn 1905 das von ihm Radiothor genannte Thoriumisotop  $^{228}\text{Th}$  entdeckt hatte, bis 1913 die vielen in der Zwischenzeit entdeckten radioaktiven Isotope noch als radioaktive Elemente bezeichnet. Es gab viele vergebliche Versuche, solche Isotope chemisch zu trennen. Deshalb bezeichnete man sie als „chemisch ähnliche“ oder „chemisch nicht trennbare“ radioaktive Elemente.

### **Debierne entdeckte einen neuen radioaktiven Körper**

Da sich Marie Curie auf die Herstellung von reinen Radiumsalzen in wägbaren Mengen konzentriert hatte, blieb ihr keine Zeit für die Suche nach weiteren Radioelementen in der Pechblende. Der Schüler von Pierre Curie, Andre Debierne, wurde von den Curies angeregt, in den Labors der Sorbonne nach weiteren Radioelementen zu suchen. Er fand in der Ammoniakfällung eine erhöhte Radioaktivität, die weder dem Radium noch dem Polonium zuzuordnen war.

Wegen der kurzen Halbwertszeiten der vielen anderen Glieder der Zerfallsreihen konnte man wägbare Mengen nur von Radiumverbindungen herstellen und kurzlebige Radioelemente nur über die Ähnlichkeit mit bekannten Elementen chemisch charakterisieren. Zu Beginn hat man nur die Alphastrahlung gemessen und kaum die Halbwertszeit bestimmt. Angesichts der Tatsache, dass die Mengen sehr gering waren, in Gemischen vorlagen und besonders die Elemente Actinium, Thorium und Protactinium chemisch nicht leicht zu trennen sind, war die Entdeckung des betastrahlenden Actinums besonders schwierig, welches außer über seine chemischen Eigenschaften anfangs nur über die Strahlung der Folgeprodukte nachgewiesen wurde.

In seiner ersten Publikation über den neuen radioaktiven Körper, den er bei Untersuchungen der Pechblende im Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Sorbonne gefunden hat, schrieb Debierne 1899<sup>12</sup> u.a.:

“Der Hauptteil des mit Ammoniak gefällten Produktes besteht aus Eisen- und Aluminiumoxid; aber daneben fand ich in geringen Anteilen eine genügend große Zahl anderer Bestandteile. Dabei konnte ich kleine Mengen an Zink, Mangan, Chrom, Vanadin, Uranium, Titan, Niobium, Tantal; und durch Lanthan, Didym, Cer und Yttererden charakterisierte Seltene Erden abtrennen. ... Ich habe festgestellt, dass der im Titan enthaltene Körper eine hohe Intensität der Radioaktivität zeigt, und nach einer ziemlich komplizierten Behandlung, die ich sehr oft wiederholt hatte, erhielt ich einen Körper, dessen Lösung die hauptsächlich analytischen Eigenschaften des Titans repräsentieren, aber eine extreme Strahlenaktivität aufwies.“

Dabei hat Debierne weder die Art der o. g. komplizierten Behandlung, noch die chemische Form (Hydoxid, Oxid, Sulfat, Chlorid etc.) und ein ungefähres quantitatives Verhältnis zu den von M. und P. Curie gemessenen Präparaten beschrieben. In der 1900 folgenden Publikation<sup>13</sup> schrieb er, dass er die Arbeit an dem von ihm entdeckten radioaktiven Körper fortgesetzt und dabei festgestellt hat, dass dieser doch mehr Ähnlichkeit mit dem Thorium aufweist:

„Seit dieser Mitteilung habe ich meine Untersuchungen fortgesetzt, um den Körper zu gewinnen, bei dem ich festgestellt hatte, dass es von Titan nicht bei allen seinen Reaktionen mitgerissen wird. Neben den Reaktionen, die für alle Elemente der Eisengruppe gemeinsam sind (Fällung mit Ammoniak, Ammoniumsulfid, Natronlauge, Natriumcarbonat, etc.) erscheinen die folgenden Verfahren für die Anreicherung der neuen Substanz etwas besser ....“

Er beschreibt in dieser Publikation vier Reaktionen zur Isolierung und Charakterisierung des radioaktiven Körpers aus der nach Abtrennung von Uran erhaltenen Lösung:

1. Bei der Fällung aus der leicht salzsauren siedenden Lösung durch einen Überschuss an Natriumhyposulfit geht die Radioaktivität fast vollständig in den Niederschlag.
2. Bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure oder Kaliumfluorid auf die Suspension der frisch gefällten Hydroxide wird die Lösung nur gering aktiv und es wird nur wenig Titan abgetrennt.
3. Bei der Fällung der neutralen Azetatlösung mit  $H_2O_2$  reißt der Niederschlag die radioaktive Substanz mit.

4. Nach der Fällung von Bariumsulfat verbleibt in der Lösung ein radioaktiver Körper.

Daraufhin kommt Debierne<sup>14</sup> zu dem Ergebnis:

„Man weiß, dass die Verbindungen des Thoriums schwach radioaktiv sind, sieht nach dieser Prozedur ferner, dass das Actinium den Anschein nach ein dem Thorium ähnliches Element ist. Man kann annehmen, dass die beobachtete Radioaktivität in den isolierten Thoriumverbindungen nicht mit diesem Element übereinstimmt, sondern zu einer anderen Substanz gehört. Die kürzlich von Rutherford durchgeführten Experimente, führten zu derselben Annahme. (Rutherford, Philosophical Magazin). Ich habe mir deshalb vorgenommen, möglichst eine Substanz aus dem Gemisch der Bestandteile mit den radioaktiven Eigenschaften des Thoriums unter Verwendung der beschriebenen Reaktionen zu extrahieren, die mit dem aus der Pechblende abgetrennten Actinium identisch ist.“

Über die angekündigte weitere chemische Trennung schrieb er in den folgenden vier Jahren nichts, dafür beschäftigte er sich intensiv mit dem Phänomen der „induzierten Radioaktivität“, wonach in der Nähe von Actiniumsalzen untergebrachte Bariumverbindungen oder Metallplatten aktiviert werden.<sup>15,16</sup> Diese Untersuchungen führte er mit seinem von ihm Actinium genannten radioaktiven Körper parallel zu den Untersuchungen durch, wie sie Pierre Curie mit Radiumsalzen ausgeführt hat.

Debierne ging sogar so weit, dass er diese Aktivierung einer von ihm entdeckten vom Actinium ausgesandten Aktivierungsstrahlung zuschreibt.<sup>17</sup> Bei dieser „induzierten Radioaktivität“ handelte es sich sicherlich um Radiumisotope, die bei der Lagerung seines Präparates nachgebildet und dann mit dem Barium mitgefällt wurden, sowie um Tochternuklide, die beim Zerfall der Radonisotope entstanden sind. Bei diesen Untersuchungen stimmte Debierne mit Pierre Curie in der Hypothese der „induzierten Radioaktivität“ überein, die im Gegensatz zu der sich als richtig herausgestellten Auffassung von Rutherford stand, dass diese Aktivitäten Zerfallsprodukten der Emanation zuzuordnen sind.

Aus den in den beiden ersten Publikationen beschriebenen Experimenten geht hervor, dass Debierne durch Abtrennung der Eisengruppe aus der Pechblende zuerst ein Gemisch des aus der mit  $^{238}\text{U}$  beginnenden Reihe stammenden  $^{230}\text{Th}$  und aus der mit  $^{235}\text{U}$  beginnenden Reihe stammenden Radionuklide  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{227}\text{Th}$  und  $^{231}\text{Pa}$  erhalten hat. In dem oben genannten Nuklidgemisch überwiegt das  $^{230}\text{Th}$  als Zerfallsprodukt des  $^{238}\text{U}$ . Das Verhältnis der Aktivitäten der Radionuklide der beiden Zerfallsreihen ergibt sich aus dem Quotient der Verhältnisse der Isotopenhäufigkeiten und Halbwertszeiten beider Uranisotope zu 25. Aus diesem Gemisch hat Debierne bei einer Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure mög-

licherweise das Protactinium abgetrennt, aber es gibt in seiner ohnehin nur qualitativen Beschreibung seiner chemischen Versuche und Messungen keinen Hinweis darauf, dass er das später als Actinium bezeichnete Element Nr. 89 angereichert hat. Deshalb muss man davon ausgehen, dass die Hauptaktivität seines von ihm Actinium genannten radioaktiven Elementes, das damals noch nicht bekannte Thoriumisotop  $^{230}\text{Th}$  darstellt. Dafür spricht auch die von ihm betonte chemische Ähnlichkeit mit dem Thorium. So wie Giesel aus der Pechblende ein von ihm nicht angenommenes radioaktives Bismutisotop abgetrennt und gemessen hat, hat Debiere ein von ihm nicht vorstellbares radioaktives Thoriumisotop aus der Pechblende abgetrennt und gemessen. Beide Isotope wären zumindest bis 1913 als neue Elemente akzeptiert worden.

### **Friedrich Giesel entdeckte das Emanium**

Nachdem Marie und Pierre Curie in der Pechblende die Elemente Polonium und Radium entdeckt hatten, beschäftigte sich Giesel mit der Abtrennung aus einem Uranmineral und deren weiteren Untersuchung. Als Ausgangsmaterial verwendete er Rückstände der Herstellung von Uranverbindungen der Firma de Häen. Über seine chemischen Trennungen und Messungen berichtete er in mehreren Artikeln in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Hier soll auch eine Arbeit der Münchner Chemiker Karl Andreas Hofmann und Eduard Strauss erwähnt werden, die radioaktives Blei und radioaktive Seltene Erden entdeckt hatten.<sup>18</sup> Nachdem sie die bisher bekannten, auf photographische Platten wirkenden Verbindungen von Uranium, Thorium und die aus Pechblende isolierten Barium-, Bismut- und Titanpräparate aufgeführt hatten, berichteten sie, dass sie in verschiedenen Mineralien radioaktives Blei und radioaktive Seltene Erden gefunden hätten, die auch nach Abtrennung der o.g. bekannten radioaktiven Stoffe ihre Wirksamkeit beibehielten. Das galt für die intensiv gereinigten Bleisalze ebenso wie für die durch ausführlich beschriebene Trennungen von Uran und Thorium befreiten Seltenen Erden, die ein Gemisch der Cer- und Yttriumgruppe waren. Damit lenkten sie die Aufmerksamkeit von Giesel erneut auf die Radioaktivität von Seltenen Erden, der bereits 1900 bei der Herstellung von 2 kg Radium-Barium-Bromid beim Umkristallisieren aus der Mutterlauge mit Ammoniak und dann mit Oxalat eine geringe Menge ursprünglich an den Bariumsalzen mitgefällten Seltene Erden ausgefällt hatte, die schwach radioaktiv waren.<sup>19</sup>

Darauf kam er noch einmal in einem späteren Beitrag zurück.<sup>20</sup> Auf ein neues Element wies er in der Publikation 1902 hin.<sup>21</sup> Er schrieb:

„Es soll nun mehr nach dem die Emanation veranlassenden Körper gesucht werden, der besonderer chemischer Natur zu sein scheint, da kein anderer der bekannten stark radioaktiven Stoffen oder Thorerde eine Emanation in dieser Weise verräth. Der Körper befindet sich nach Abtrennung seltener Erden aus Pechblende mit Oxalsäure in der folgenden Ammoniakfällung. Vielleicht finden sich Beziehungen zu den hypothetischen Rutherford'schen Körper  $\rightarrow$ ThX. Ein Gas scheint die Emanation nicht zu sein, wenigstens wurde mit Wasser keine Gasentwicklung von der Substanz bemerkt. Die Edelerden, welche wesentlich der Cergruppe gehören ... erhalte ich jetzt aus anderen Materialien von constanter Aktivität, und es gelingt eine Anreicherung durch fractionierte Krystallisation der Oxalate aus verdünnter Salpetersäure zu bewirken, so dass Aussicht besteht, dem Actinium Debiernes nachforschen zu können. Thorium ist aber nur minimal vorhanden, und die auf Abscheidung desselben zielenden Trennungen geben jetzt nicht mehr wie früher verstärkte, sondern verringerte Aktivität.“

Damit hat Giesel auch das erste Mal eine fraktionierte Kristallisation der Oxalate beschrieben, mit der er die Cererden zuverlässig vom Thorium getrennt hatte. In der Arbeit *„Über den Emanationskörper aus Pechblende und über Radium“* schreibt Giesel im Jahr 1903:<sup>22</sup>

„Der Emanationskörper der Pechblende gehört zur Gruppe der Cererden oder folgt doch ihren Reaktionen. Ich habe schon berichtet ... daß aus Pechblende gewinnbare seltene Erden constante Aktivität besitzen. Eine Emanation konnte ich damals nicht beobachten, weil dieselbe wie sich jetzt herausgestellt hat, nicht allen Verbindungen gleichermaßen zukommt, sondern vom chemischen Zustand abhängig ist.“

Seiner Sache ganz sicher, ein neues Element entdeckt zu haben, beschreibt Giesel 1904 das uns als Actinium bekannte Element in der am 23. April 1904 in der Redaktion eingegangenen Publikation *„als Begleiter des Lanthans“*:<sup>23</sup>

„Das Funkenspektrum von HH Runge und Precht hat bestätigt, dass die Substanz wesentlich aus Lanthan neben wenig Cer besteht. Thorium, Baryum und Radium waren nicht vorhanden ... Vor allem habe ich mich überzeugt, dass die Aktivität der festen Salze absolut keine Änderung mehr erfährt, sobald das Maximum erreicht ist, was etwa nach 1 Monat nach Abscheiden aus der Lösung eintritt. Durch dieses die primär activen Elemente charakterisierende Verhalten sind meine letzten Zweifel ob der >Emanationskörper< vom Radium verschiedenes neues radioactives Element (Edelerde) enthält, beseitigt. ... Für die Folge werde ich das in dem Emanationskörper anzunehmende, vermutlich dem Lanthan verwandte, stark radioactive Element >Emanium< nennen.“

Dass Giesel ein konstantes Maximum der Aktivität etwa 1 Monat nach Abscheiden aus der Lösung gefunden hat, liegt daran, dass man damals noch nicht die

schwache Betastrahlung des  $^{227}\text{Ac}$ , sondern erst die Alphastrahlung der durch Zerfall des  $^{227}\text{Ac}$  gebildeten Folgenuklide  $^{227}\text{Th}$  und  $^{223}\text{Ra}$  messen konnte. Mit der Feststellung, dass sich die Aktivität erst nach einem Monat in großem Umfang nachbildet, der Eigenschaft, aus einer Reihe fester Verbindungen Emanation zu bilden, und der Ähnlichkeit des aus der mit der Eisengruppe gefällten und dann mit dem Seltenen Erden abgetrennten neuen Elementes mit dem Lanthan, gibt es für eine Zuordnung des von Giesel Emanium genannten neuen Elementes zum  $^{227}\text{Ac}$  keinen Zweifel.

### **Debierne erklärte die Identität des von Giesel entdeckten Emaniums mit seinen von ihm Actinium genannten radioaktiven Element**

Da Debierne bis zuletzt Zweifel hatte, ob er seinem Körper tatsächlich die höchste Ähnlichkeit mit dem Thorium zuschreiben sollte, und möglicherweise fürchtete, dass es sich dabei nicht um ein neues Element, sondern nur um eine Modifikation oder einen angeregten Zustand des Thoriums handeln könnte, entschied er sich, sein Actinium genanntes neues Element als identisch mit dem von Giesel als lanthanähnlich gefundenen Emanium zu erklären. Daraufhin trennte er einen radioaktiven Körper mit Lanthan aus der Pechblende ab und verfasste eine entsprechende Publikation. Man erkennt in ihr die Schwierigkeit, die es ihm bereitete, zu erklären, weshalb er dem von ihm 1900 entdeckten radioaktiven Körper damals eine Ähnlichkeit mit dem Thorium und nach den Veröffentlichungen von Giesel eine solche mit dem Lanthan zuschrieb.<sup>24</sup>

„Ich möchte an die chemischen Eigenschaften erinnern, die in meinen vorigen Publikationen über die radioaktive Substanz beschrieben wurden; dass sie bei der Fällung der unlöslichen Sulfate z. B. des Bariumsulfates mitgerissen wird, dass sie mit Oxalsäure gemeinsam mit den Seltenen Erden gefällt wird und dass der aktivere Teil, den ich bei meinen ersten Untersuchungen erhalten habe, das ganze Thorium enthielt, das mit seinem Spektrum von Demarcay beobachtet wurde. Ich habe übrigens festgestellt, »dass man nicht sicher sein kann, dass die Substanz das Thorium in allen seinen Reaktionen begleitet.« Im Ergebnis ist die Menge an Thorium, die man mit großer Schwierigkeit von den Seltenen Erden aus der Pechblende trennen kann, außerordentlich gering, und, falls das Thorium sehr aktiv ist, ist es jedoch nicht verwunderlich, dass ein sehr geringer Anteil des in den Seltenen Erden enthaltenden Actiniums nach Abtrennung des Actinium enthaltenden Thoriums dessen Aktivität nicht sehr verringert.“

In seiner 1900 erschienenen Publikation wies Debierne mit Recht darauf hin, dass er ein neues stark radioaktives thoriumähnliches Element in der Pechblende entdeckt hat, da wegen des geringen Anteils am bekannten Thorium in der Pech-

blende und dessen geringer spezifischen Aktivität, die Aktivität des neuen Elementes nicht von einer Beimengung des bisher bekannten Thoriums selbst stammen kann. In seiner dritten Publikation behauptete er nun, dass das von ihm entdeckte Element zwar die chemischen Reaktionen des Thorium zeigt, sich aber doch als ein Homologes des Lanthans erwiesen hat.

## Giesels Unsicherheit

Giesel war sehr unsicher, ob sein Emanium mit Debiernes Actinium identisch sei, da er sein Emanium von Anfang an wegen dessen starker Emanationswirkung erkannt hat, die Debiere erst in seiner späteren Veröffentlichung beiläufig erwähnte.<sup>25</sup> Debiere hatte auch die Jahre über nicht auf Briefe von Giesel reagiert und auch von Marie und Pierre Curie erhielt Giesel auf eine ihnen zugeschickte Probe keine Antwort, woraufhin Giesel nach Paris fuhr, dort aber auf seine Fragen auch keine Antwort erhielt. Debiere wurde daraufhin sehr aktiv, trug in der Pariser Akademie der Wissenschaften über seine neue Arbeit vor, in der er behauptete, dass Giesels Emanium mit seinem 1899 beschriebenen Actinium identisch sei, worauf sein Vortrag umgehend in deutscher Übersetzung in der *Physikalischen Zeitschrift* erschien.<sup>26</sup> Darin hatte Debiere völlig grundlos behauptet, dass er gegenüber Giesel eine Klärung der Angelegenheit hätte durchsetzen müssen. Giesel hatte nicht ausgeschlossen, dass Debiernes Actinium mit seinem Emanium identisch sei, aber weil sich Debiere einem Kontakt stets widersetzt hatte, musste Giesel darauf antworten:

„Die Gelegenheit zu vergleichenden Prüfungen habe ausschließlich ich gegeben und zwar durch meinen Besuch in Paris und durch die Überlassung von Emaniumproben an Forscher. Herr Debiere hat auf alle meine Publikationen, die sich auf einem Zeitraum von drei Jahren erstreckten, mit Stillschweigen geantwortet, wiewohl ich von Anfang immer auf eine mögliche Identität mit Actinium hingewiesen habe. Er ist auch meiner wiederholten Bitte um Überlassung einer kleinen Probe seines Präparates zwecks Vergleichs nicht nachgekommen, obgleich ich an Frau Curie eine Probe meines Präparates gesandt hatte. ... Ich konstatiere auch, dass ich in Paris nicht die alten Thor-Actiniumpräparate sondern die neueren ... gesehen habe. ... Eine Schmälerung meiner vollständig unabhängig gemachten Entdeckung werde ich nicht zulassen.“<sup>27</sup>

Bei einem von Marie Curie 1904 organisierten Vergleich von Proben von Debiere und Giesel, den William Ramsay von seinen dort gerade tätigen Mitarbeitern Otto Hahn und Otto Sackur durchführen ließ, fanden sie, dass die Zerfallskonstanten der entwickelten Emanation gleich sind.<sup>28</sup> Daraufhin wurde Debiere als Entdecker akzeptiert und seiner Namensgebung der Vorzug gegeben. Otto Hahn

hielt diese Arbeit später für so wichtig, dass er dazu in seinen Lebenserinnerungen schrieb:

„Über die Bestimmung der Halbwertszeit beider Substanzen bewiesen wir, dass es sich um ein und dasselbe Element handelte. Auch der sogenannte aktive Niederschlag, der durch die Emanation entstand, bekräftigte unseren Befund. Prof. Giesel hatte seine Substanz für lanthanähnlich gehalten, während Professor Debierne sie für thoriumähnlich angegeben hatte. Es stellte sich ... heraus, dass Giesel, was die Chemie anbelangt, mit seiner Theorie recht hatte ... Das Actinium ist tatsächlich dem Lanthan ähnlicher als dem Thorium. Da aber Debierne den Begriff <Actinium> geprägt hatte, bevor Giesels Bericht über das Emanium erschienen war, blieb es bei der Bezeichnung Debiernes.“<sup>29</sup>

Giesel hatte bei der Behandlung mit Ammoniaklösung aus einer Lösung von Emanium noch einen  $\alpha$ -strahlenden Bestandteil abscheiden können, der ständig in seinem Präparat nachgebildet wurde. Er nannte in seiner Veröffentlichung von 1905 diese Substanz Emanium-X.<sup>30</sup> Es handelt sich, wie wir jetzt wissen, um das beim Zerfall von  $^{227}\text{Ac}$  gebildete  $^{227}\text{Th}$ , aus dem über das  $^{223}\text{Ra}$  die von Anfang an in seinen Proben gemessene Emanation des Actiniums  $^{219}\text{Rn}$  entsteht.

Als Boltwood 1908 festgestellt hat, dass selbst bei längerer Wartezeit aus gereinigtem Uran keine messbare Aktivität an  $^{226}\text{Ra}$  nachgebildet wurde, suchte er nach einem langlebigen radioaktiven Zwischenglied. Alois Kovarik schreibt in einer Biografie über Boltwood, dass dieser auf der Suche nach einer langlebigen Mutter von Radium prüfte, ob das von Debierne in zwei Publikationen beschriebene Actinium das Mutterelement von Radium sei. Er reinigte daraufhin ein nach Debiernes Beschreibung erhaltenes Präparat. Boltwood fand dabei, dass sich Debiernes Publikationen durch einen Mangel an experimentellen Details auszeichneten. Da das von Debierne beschriebene Actinium dem Thorium ähnliche chemischen Eigenschaften hatte und er es nicht von diesem getrennt hatte, fällt Boltwood die radioaktive Substanz mit Thorium und fand, dass aus Debiernes „Actinium“ Radium gebildet wurde.<sup>31</sup> Danach isolierte er auch das von Giesel beschriebene Emanium gemeinsam mit Seltenen Erden und reinigte es. Aus diesem Actinium entstand kein Radium. So fand er in Debiernes ursprünglichen „Actinium“ ein neues radioaktives Element, das er Ionium nannte.<sup>32</sup> Bei diesem konnte er dann nach längerer Lagerzeit den Aufbau des Radiums nachweisen. Wir wissen jetzt, dass dieses Ionium das radioaktive Thoriumisotop  $^{230}\text{Th}$  ist, das auch die Hauptaktivität des von Debierne als Actinium bezeichneten Elementes lieferte und so fast von Debierne entdeckt wurde. Georg von Hevesy bestätigte 1913, dass das Actinium ein Homologes des Lanthans ist.<sup>33</sup> Er hatte Lise Meitner, mit der er im regen Briefwechsel stand, in einem Brief mitgeteilt, dass er die Dif-

fusionskoeffizienten von Ac ( $^{227}\text{Ac}$ ) und AcX ( $^{223}\text{Ra}$ ) gemessen und daraus deren Wertigkeiten von 3 und 2 berechnet hat.<sup>34</sup>

### **Ein langer Weg zur Anerkennung von Giesel als Entdecker des Actiniums**

Als Giesel Anfang Mai 1904 Debiere und die Familie Curie in Paris besuchte, waren Marie und Pierre Curie wegen der Entdeckung des Radiums weltbekannte Wissenschaftler. Ihre Forschungsergebnisse waren in der Französischen Akademie der Wissenschaften vorgetragen worden, und sie hatten gemeinsam mit dem Entdecker der Radioaktivität Becquerel ein halbes Jahr zuvor den Nobelpreis erhalten. Debiere war seit 1899 Assistent bei Pierre Curie an der Sorbonne und wurde 1934 Direktor des Instituts du Radium an der Sorbonne.<sup>35</sup> So fanden Zweifel an den Arbeitsergebnissen von Debiere damals wenig Gehör. In einer Biografie von Susan Quinn über Marie Curie erfahren wir, dass Debiere als Mitarbeiter von Pierre Curie an der Sorbonne gearbeitet und auf Vorschlag von den Curies nach weiteren radioaktiven Elementen gesucht hatte. Er wurde ein enger Freund der Familie Curie und verkehrte sehr oft bei ihnen. Trotzdem Debiere in der ausführlichen Darstellung mehrfach erwähnt wird, wird in dem Buch nie behauptet, dass Debiere das Actinium entdeckt hätte.<sup>36</sup>

Giesel war ein hervorragender Chemiker, mit den Arbeiten auf dem Gebiet der Radioaktivität bestens vertraut und mit vielen Wissenschaftlern in engem brieflichen Kontakt. Er war anfangs als einziger in der Lage, andere Forscher mit Radiumpräparaten zu versorgen, wovon z.B. 1903 William Ramsay und Frederick Soddy jene 30 mg erhielten, mit denen sie die Bildung von Helium aus Radium nachweisen konnten.<sup>37</sup> Trotzdem hatte seine Stellung als Chemiker in einer Fabrik in der wissenschaftlichen Gesellschaft nicht das Gewicht wie eine Professur an einer Universität. Otto Hahn formulierte in seinen Lebenserinnerungen:

„Da aber Debiere den Begriff ‚Actinium‘ geprägt hatte, bevor Giesels Bericht über das Emanium erschienen war, blieb es bei der Bezeichnung Debiernes.“<sup>38</sup>

Damit nannte Hahn Debiere als Namensgeber des Actiniums, wer es seiner Meinung nach entdeckt hatte, ließ er offen. Es besteht kein Zweifel, dass das ursprünglich von Debiere aus der Pechblende abgetrennte radioaktive Präparat wie Boltwood bereits 1908 festgestellt hat, ein Nuklidgemisch war, das hauptsächlich  $^{230}\text{Th}$  enthielt und das Actinium, was wir jetzt als Homologes des Lanthans mit der Kernladungszahl 89 kennen, von Friedrich Giesel entdeckt wurde. In neuerer Zeit haben auch Harold W. Kirby<sup>39</sup> und Jean-Paul Adloff<sup>40</sup> in Publikationen auf

Widersprüche in den von Debiere verfassten Publikationen von 1899, 1900 und 1904 hingewiesen.

### **Die Bedeutung des Actiniums**

Das  $^{227}\text{Ac}$  mit einer Halbwertszeit von 22 Jahren hat im Vergleich zum  $^{226}\text{Ra}$  mit einer Halbwertszeit von 1640 Jahren eine nahezu 80fache spezifische Aktivität. Man dachte deshalb daran, in einer aus einem  $\alpha$ -Strahler und Beryllium bestehenden Neutronenquelle das Radium durch Actinium zu ersetzen. Da es keine andere Verwendung für Actinium gab, wurde dieses nie industriell aus den Uranerzrückständen abgetrennt, sondern im Kernreaktor aus  $^{226}\text{Ra}$  durch Neutroneneinfang erzeugt. Heute verwendet man in den Neutronenquellen andere Nuklide und für das  $^{227}\text{Ac}$  ergeben sich keine wesentlichen Anwendungen.

Da Actinium ein Zerfallsprodukt des selteneren Uranisotops  $^{235}\text{U}$  und die Aktivitäten der Zerfallsglieder dieser Reihe um den Faktor 25 geringer sind als die aus der vom  $^{238}\text{U}$  begründeten Reihe, wird es in der Radioökologie etwas vernachlässigt. Andererseits gibt es in den natürlichen und technischen Prozessen Bedingungen, wo das Ac bevorzugt freigesetzt wird, weil es im schwach sauren Milieu löslich ist und nicht gemeinsam mit Bariumsulfat ausgefällt wird. Ein weiterer Grund ist die chemische Ähnlichkeit mit dem bei der Kernenergiegewinnung entstehenden Americium, das wegen seiner langen Halbwertszeit und entsprechender chemischen Mobilisierbarkeit eine wichtige Rolle in der Untersuchung von möglichen Endlagern spielt. So können Beobachtungen über das Verhalten von Actinium in der Natur für die Untersuchungen über das Americium von Nutzen sein.

### **Summary: The discovery of actinium**

Friedrich Giesel discovered actinium in 1902 after coprecipitation with lanthanum. He had suggested to name it emanium, because of its emanating properties. But for a long time only Andre-Louis Debiere was accepted as discoverer of actinium, because in 1904 he has explained, that the radioactive substance found by him in 1900, with chemical properties of thorium, named actinium, and mainly consisting of the thorium isotope  $^{230}\text{Th}$ , has been identical with the emanium

from Giesel. The discoveries of Giesel and Debierne are explained as well as the steps on the way of acceptance of Giesel as discoverer of actinium.

- <sup>1</sup> Charles C. Fry, Michael Thoennesen, „Discovery of the actinium, thorium, protactinium and uranium isotopes“, Rep. ArXiv:1203.1194v1[nucl-ex], 06 03.2012. (gelesen 27.07.2013).
- <sup>2</sup> Jean-Paul Adloff, 100 Years after the discovery of Radiochemistry (München 1996), S. 20: „In fact Debierne's assertion was false. To our knowledge it appears that his substance was a mixture of the two thorium isotopes ionium (<sup>230</sup>Th) and radioactinium (<sup>227</sup>Th) with little of, any, of the now known actinium. The error was quite understandable, however owing to the extreme complexity of the mixture of the natural radionuclides. The real discoverer of actinium was probably Giesel.“
- <sup>3</sup> André-Louis Debierne, „Sur un nouvelle matière radio-active“, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, 129 (1899) S. 593-595.
- <sup>4</sup> Rudolf G.A. Fricke, Friedrich Oskar Giesel – Pionier der Radioaktivitätsforschung, Opfer seiner Wissenschaft (Wolfenbüttel 2001).
- <sup>5</sup> Marie Sklodowska Curie, „Rayons émis par les composés de l'uranium et du thorium“, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, 126 (1898), S. 1101-1103.
- <sup>6</sup> Jean Pierre Adloff, „A short history of polonium and radium“, Chemistry International, 33 (2011), Nr.1, S. 20-27.
- <sup>7</sup> Pierre Curie, Marie Curie, „Sur une nouvelle substance fortement radio-active, contenue dans la pechblende“, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, 127 (1898), S. 1215-1217.
- <sup>8</sup> Rudolf G. A. Fricke, Friedrich Oskar Giesel, S. 86
- <sup>9</sup> Friedrich Giesel, „Einiges über das Verhalten von radioactiven Baryts und über Polonium“, Wiedemanns Annalen der Physik und Chemie, 69 (1899) S. 91-94. – Friedrich Giesel, „Über Radium und Polonium“, Physikalische Zeitschrift, 1 (1899), S. 16-19.
- <sup>10</sup> Friedrich Giesel, „Ueber die Ablenkbarkeit der Becquerelstrahlen im magnetischen Felde“, Wiedemanns Annalen der Physik und Chemie, 69 (1899) S. 834-836.
- <sup>11</sup> Friedrich Giesel, „Ueber radioactives Baryum und Polonium“, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 33 (1900), S. 1665-1668.
- <sup>12</sup> André-Louis Debierne, „Sur un nouvelle matière“, wie Anm. 3: «La majeure partie du produit précipitant par l'ammoniaque était composé d'oxyde de fer et d'alumine; mais, à côté de ces corps j'ai reconnu la présence d'un assez grand nombre d'autres qui s'y trouvaient en proportions très faibles. C'est ainsi que j'ai pu séparer de petites quantités de zinc, de manganèse, de chrome, de vanadium, d'uranium, de titane, de niobium, de tantale; Les terres rares étaient également représentées, et j'ai pu caractériser le lanthane, le didyme, le cérium et les terres yttriques. ... J'ainsi constaté que la portion renfermant le titane et les corps ana-

loques montrait la radio-activité a une degré très intense, et après une traitement assez compliqué, sur la nature duquel je reviendrai plus tard, j'ai obtenu matière dont les solutions présentent les principales propriétés analytiques du titane, mais qui émettait des rayons extrêmement actifs.»

- <sup>13</sup> André-Louis Debierne, „Sur un nouvelle matière radio-actif l'actinium", Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, 130 (1900), S. 906–908. – «Depuis cette Communication, j'ai continué mes recherches en vue de l'obtention de ce corps et j'ai constaté que le titane ne l'entraînait pas dans toutes ses réactions. ... En dehors des réactions communes à tous les éléments du groupe du fer (précipitation par l'ammoniaque, le sulfhydrique de l'ammoniaque, la soude, le carbonate de soude, etc.), les procédés suivants paraissent être les meilleurs pour concentrer la nouvelle matière: ... On sait que les composés du thorium sont légèrement radio-actifs; on voit de plus, d'après ce qui précède, que l'actinium semble être un élément voisin du thorium, on peut donc supposer que la propriété radio-active observée dans les composés du thorium n'appartient pas à cet élément, mais est due à une substance étrangère. De récentes expériences sur la radio-activité du thorium, faites par M. Rutherford, peuvent également conduire à la même supposition. Je me propose donc de rechercher s'il est possible, en utilisant les réactions décrites plus haut, de priver les composés du thorium de la propriété radio-active, ou si l'on peut extraire de ces composés une substance identique à l'actinium extrait de la pechblende.»
- <sup>14</sup> André-Louis Debierne, „Sur un nouvelle matière radio-actif l'actinium". Weiterer Abschnitt: »On sait que les composés du thorium sont légèrement radio-actifs; on voit de plus, d'après ce qui précède, que l'actinium semble être un élément voisin du thorium, on peut donc supposer que la propriété radio-active observée dans les composés du thorium n'appartient pas à cet élément, mais est due à une substance étrangère. De récentes expériences sur la radio-activité du thorium, faites par M. Rutherford (Philosophical Magazine), peuvent également conduire à la même supposition. Je me propose donc de rechercher s'il est possible, en utilisant les réactions décrites plus haut, de priver les composés du thorium de la propriété radio-active, ou si l'on peut extraire de ces composés une substance identique à l'actinium extrait de la pechblende.»
- <sup>15</sup> André-Louis Debierne, „Sur du baryum radio-actif artificiel“, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, 131(1900), S. 333-335.
- <sup>16</sup> André-Louis Debierne, „Sur la radioactivité induite provoquée par les sels d'actinium“, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, 136 (1903), S. 446-449.
- <sup>17</sup> André-Louis Debierne, „Sur la production de la radioactivité induite par l'actinium“, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, 136 (1903), S. 671-673.
- <sup>18</sup> Karl Andreas Hofmann, Eduard Strauss, „Radioactives Blei und radioactive seltene Erden“, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 35 (1902), S. 3126-3131.
- <sup>19</sup> Friedrich Giesel, „Über radioactive Stoffe“, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 33 (1900), S. 3569-3571.

- <sup>20</sup> Friedrich Giesel, „Über radioactive Stoffe“, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 34 (1901), S. 3772.
- <sup>21</sup> Friedrich Giesel, „Über Radium und radioaktive Stoffe“, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 35 (1902), S. 3608-3611, hier S. 3611.
- <sup>22</sup> Friedrich Giesel, „Über den Emanationskörper aus Pechblende und über Radium“, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 36 (1903), S. 342-347.
- <sup>23</sup> Friedrich Giesel, „Über den Emanationskörper (Emanium)“, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 37 (1904), S. 1696.
- <sup>24</sup> André-Louis Debierne, „Sur l’actinium“, Comptes rendus heptomadaires des séances de l’Académie des sciences, 139 (1904), S. 538-540. – Auszug: «Parmi les propriétés indiquées dans mes publications sur cette substance radioactive, je rappellerai seulement qu’elle est entraînée dans la précipitation des sulfates insolubles, en particulier dans celle du sulfate de baryte; qu’elle précipite par l’acide oxalique avec les terres rares et que la portion la plus active que j’ai obtenue au moment de mes premières recherches contenait surtout du thorium, caractérisé par son spectre observé par Demarcay. J’ajoutais d’ailleurs» que l’on ne pouvait assurer que cette substance suivrait le thorium dans toutes ses réactions. En effet, la quantité de thorium que l’on peut, avec beaucoup de difficulté, extraire des terres rares de la pechblende, est extrêmement petite, et, si ce thorium est très actif, il ne contient cependant qu’une fraction assez faible de la totalité de l’actinium contenu dans ces terres rares, car, après l’élimination du thorium actinifère, l’activité de celles – ci n’a pas beaucoup diminué.»
- <sup>25</sup> André-Louis Debierne, „Sur l’actinium“, S. 538.
- <sup>26</sup> André-Louis Debierne, „Über das Aktinium“, Physikalische Zeitschrift, 5, Nr. 22 (1904), S. 732-34.
- <sup>27</sup> Friedrich Giesel, „Über Aktinium-Emanium (Erwiderung an Herrn A. Debierne)“, Physikalische Zeitschrift, 5, Nr. 25 (1904), S. 822-823.
- <sup>28</sup> Otto Hahn, Otto Sackur, „Die Zerfallskonstanten der Emanationen des Emaniums und Actiniums“, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 18 (1905), S. 1943-946.
- <sup>29</sup> Otto Hahn, Mein Leben (München 1968), S. 60-61.
- <sup>30</sup> Friedrich Giesel, „Über Emanium“, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 38 (1905), S. 775-778, hier S. 777.
- <sup>31</sup> Alois F. Kovarik, Bertram Bolden Boltwood, 1870 – 1927, National Academy of Sciences of the United States of America, Biographical Memoirs, Vol. XIV, 3rd Memoir (1929).
- <sup>32</sup> Bertram Boltwood, „Ionium, a new radio-active element“, American Journal of Science, 4, 25 (1908), S. 365-381.
- <sup>33</sup> Georg von Hevesy, „Diffusion und Valenz der Radiumelemente“, Phys. Zeitschrift, 14 (1913), S. 1202.
- <sup>34</sup> Georg von Hevesy an Lise Meitner, 17.8.1913, Niels Bohr Archiv, George Hevesy Scientific Correspondence, 1910-1966.

- <sup>35</sup> Rudolf Fricke, Friedrich Oskar Giesel, S. 116.
- <sup>36</sup> Susan Quinn, Marie Curie – eine Biographie (Frankfurt am Main 1999), S. 183-484.
- <sup>37</sup> Klaus Hoffmann, Otto Hahn - Stationen aus dem Leben eines Naturforschers (Berlin 1978), S. 57.
- <sup>38</sup> Otto Hahn, Vom Radiothor zur Uranspaltung: eine wissenschaftliche Selbstbiographie (Braunschweig 1962), S. 15.
- <sup>39</sup> Harold W. Kirby, „The Discovery of Actinium“, Isis, 62, 3 (1971), S. 290–308.
- <sup>40</sup> Jean-Paul Adloff, „The centenary of a controversial discovery: actinium“, Radiochimica Acta, 88 (2000), S. 123-125.