

Radiometrisches Praktikum

Feldmessfahrt

Prof. Dr. Schwankner
Türkenstraße 78
80799 München
Lab.: 089/1265-2608
Büro.: 089/1265-2667
priv.: 089/33019260



„Du mit Deinem dummen Gold. Warum kannst Du nicht Uranium suchen wie andere Männer?“

URANIUM-238 DECAY CHAIN

half-life $t_{1/2}$	isotopes decay branch, %	α -decay energy, MeV (intensity, %)**	β -decay energy, MeV (intensity, %)**	γ -emission energy, keV (intensity, %)*
4.468*10 ⁹ y	²³⁸ ₉₂ U 100 ↓ α	α : 4.198 (79.0) α : 4.151 (20.9)		γ : 49.55 (0.062) γ : 113.5 (0.0102)
24.10 d	²³⁴ ₉₀ Th 100 ↓ β		β : 0.199 (70.3) β : 0.104 (19.2) β : 0.103 (7.6)	γ : 63.29 (4.11) γ : 92.37 (2.42) γ : 92.79 (2.39)
1.17 m	^{234m} ₉₁ Pa 0.16 99.84 IT ✓ ↘ β		IT β : 2.290 (98.2) β : 1.228 (1.007)	γ : 73.92 γ : 1001.03 (0.838) γ : 766.36 (0.317)
6.70 h 2.455*10 ⁵ y	²³⁴ ₉₁ Pa β^- → ²³⁴ ₉₂ U 100 ✓ α 100	α : 4.7746 (71.38) α : 4.7224 (28.42)	β : 0.472 (31)	γ : 131.30 (0.0286) γ : 53.20 (0.123)
7.538*10 ⁴ y	²³⁰ ₉₀ Th 100 ↓ α	α : 4.6877 (76.3) α : 4.6205 (23.4)		γ : 67.67 (0.38)
1600 y	²²⁶ ₈₈ Ra 100 ↓ α	α : 4.7843 (94.45) α : 4.601 (5.55)		γ : 186.21 (3.59)
3.8235 d	²²² ₈₆ Rn 100 ↓ α	α : 5.4895 (99.92) α : 4.986 (0.078)		γ : 510 (0.076)
3.10 m	²¹⁸ ₈₄ Po 0.020 99.980 β ✓ ↘ α	α : 6.0024 (100)	β : no data	no γ -rays observed
1.6 s 26.8 m	²¹⁸ ₈₅ At ²¹⁴ ₈₂ Pb 99.9 100 α ↘ ✓ β	α : 6.694 (90)	β : 0.728 (42.2) β : 0.670 (48.9) β : 1.030 (6.3)	γ : 351.93 (35.1/37.6) γ : 295.22 (18.15/19.3) γ : 242.00 (7.12/7.43)
19.9 m	²¹⁴ ₈₃ Bi 0.021 99.979 α ✓ ↘ β	α : 5.450 (53.9) α : 5.513 (39.2)	β : 3.275 (18.2) β : 1.542 (17.8) β : 1.508 (17.02) β : 1.425 (8.18) β : 1.894 (7.43)	γ : 609.31 (44.6/46.1) γ : 1764.49 (15.1/15.4) γ : 1120.28 (14.7/15.1) γ : 1238.11 (5.78/5.79) γ : 2204.21 (4.98/5.08)
1.3 m 164.3 μ s	²¹⁰ ₈₁ Tl ²¹⁴ ₈₄ Po 100 100 β ↘ ✓ α	α : 7.6869 (99.99)	β : 4.209 (30) β : 1.863 (24)	γ : 799.7 (0.0104) γ : 799.7 (0.021)
22.3 y	²¹⁰ ₈₂ Pb 100 ↓ β		β : 0.017 (80) β : 0.063 (20)	γ : 46.54 (4.25)
5.013 d	²¹⁰ ₈₃ Bi 100 ↓ β		β : 1.162 (99)	no γ -rays observed
138.376 d	²¹⁰ ₈₄ Po 100 ↓ α	α : 5.3043 (100)		γ : 803.10 (1.21*10 ⁻³)
stable	²⁰⁶ ₈₂ Pb		Ref.: End of '00	Version: 3.7, August 2001

* γ -emission: intensity per 100 decays: equilibrium/absolute; ** α -, β -decay: intensity per 100 decays, Σ 100%

blue: noble gas, cyan: γ -reference line, red: long-lived isotope, green: isotope in equilibrium, **attention**

Tel.: +49 (0)8026 94465; Fax: +49 (0)8026 94464; Mobil: +49 (0)175 400 7424; Email: wahl@isus.de
 Development & Design: © 2001 ISuS all rights reserved, D-83722 Schliersee, P.O. Box 102; Germany

THORIUM-232 DECAY CHAIN

half-life $t_{1/2}$	isotope decay branch, %	α -decay energy, MeV (intensity, %)**	β -decay energy, MeV (intensity, %)**	γ -emission energy, keV (intensity, %)*
1.405*10 ¹⁰ y	²³² ₉₀ Th 100 ↓ α	α : 4.0123 (78.2) α : 3.9472 (21.7)		γ : 63.81 (0.263) γ : 140.88 (0.021)
5.75 y	²²⁸ ₈₈ Ra 100 ↓ β		β : 0.039 (40) β : 0.013 (30)	γ : 13.42 (1.6) γ : 16.2 (0.72)
6.15 h	²²⁸ ₈₉ Ac 100 ↓ β		β : 1.158 (29.9) β : 1.731 (11.66) β : 2.069 (8.6) β : 0.596 (8.0) β : 1.004 (5.92) β : 0.974 (5.1)	γ : 911.20 (25.8) γ : 968.97 (15.8) γ : 338.32 (11.27) γ : 964.77 (4.99) γ : 463.00 (4.40) γ : 794.95 (4.25)
1.9131 y	²²⁸ ₉₀ Th 100 ↓ α	α : 5.4232 (72.2) α : 5.3404 (27.2) α : 5.221 (0.420)		γ : 84.37 (1.22) γ : 215.98 (0.254) γ : 131.63 (0.130)
3.66 d	²²⁴ ₈₈ Ra 100 ↓ α	α : 5.6854 (94.92) α : 5.4486 (5.06)		γ : 240.99 (4.10) γ : 292.70 (0.0062)
55.6 s	²²⁰ ₈₆ Rn 100 ↓ α	α : 6.2881 (99.89) α : 5.747 (0.114)		γ : 549.73 (0.114)
0.145 s	²¹⁶ ₈₄ Po 100 ↓ α	α : 6.7783 (100)		γ : 804.9 (0.0019)
10.64 h	²¹² ₈₂ Pb 100 ↓ β		β : 0.335 (82.5) β : 0.574 (12.3) β : 0.159 (5.17)	γ : 238.63 (43.3) γ : 300.09 (3.28) γ : 115.18 (0.592)
60.55 m	²¹² ₈₃ Bi 35.94 64.06 α ✓ ↘ β	α : 6.0508 (70.2) α : 6.0899 (26.8)	β : 2.248 (55.46) β : 1.521 (4.36)	γ : 39.86 (27.7) γ : 288.07 (0.45) γ : 727.33 (6.67) γ : 1620.50 (1.50)
3.053 m 0.298 μ s	²⁰⁸ ₈₁ Tl ²¹² ₈₄ Po 100 100 β ↘ ✓ α	α : 8.785 (100)	β : 1.80 (48.7) β : 1.29 (24.5) β : 1.52 (21.8) β : 1.04 (3.9)	no γ -rays observed γ : 2614.53 (35.64) γ : 583.19 (30.72) γ : 510.77 (8.13) γ : 860.56 (4.465)
stable	²⁰⁸ ₈₂ Pb			

Ref.: End of '00; Version: 3.7, August 2001

* γ -emission: intensity per 100 decays: in equilibrium; ** α -, β -decay: intensity per 100 decays, Σ 100%

blue: noble gas, cyan: γ -reference line, red: long-lived isotope, green: isotope in equilibrium, attention

Tel.: +49 (0)8026 94465; Fax: +49 (0)8026 94464; Mobil: +49 (0)175 400 7424; Email: wahl@isus.de
 Development & Design: © 2001 ISuS all rights reserved, D-83722 Schliersee, P.O. Box 102; Germany

URANIUM-235 DECAY CHAIN

half-life $t_{1/2}$	isotope decay branch, %	α -decay energy, MeV (intensity, %)**	β -decay energy, MeV (intensity, %)**	γ -emission energy, keV (intensity, %)*
7.038*10 ⁸ y	²³⁵ ₉₂ U 100 ↓ α	α : 4.3987 (55) α : 4.3661 (17) α : 4.2147 (5.7) α : 4.5964 (5.0)		γ : 185.72 (57.2) γ : 143.76 (10.96) γ : 163.33 (5.08) γ : 205.31 (5.01)
25.52 h	²³¹ ₉₀ Th 100 ↓ β		β : 0.288 (37) β : 0.305 (35) β : 0.206 (12.8) β : 0.287 (12)	γ : 25.64 (14.5) γ : 84.21 (6.6) γ : 89.95 (0.94) γ : 81.23 (0.89)
3.276*10 ⁴ y	²³¹ ₉₁ Pa 100 ↓ α	α : 5.0138 (25.4) α : 4.9513 (22.8) α : 5.0284 (20.0) α : 5.0586 (11.0) α : 4.7360 (8.4)		γ : 27.36 (10.3) γ : 300.07 (2.47) γ : 302.65 (2.19) γ : 283.69 (1.70) γ : 330.05 (1.40)
21.773 y	²²⁷ ₈₉ Ac 1.380 α ✓ 98.620 β ↘	α : 4.9533 (47.7) α : 4.9407 (39.6)	β : 0.046 (54)	no γ -rays observed γ : 100 (0.0092)
21.8 m 18.72 d	²²³ ₈₇ Fr ²²⁷ ₉₀ Th 99.994 β ↘ 100 α ✓	α : 6.0380 (24.2) α : 5.9971 (23.5) α : 5.7569 (20.4)	β : 1.13 (67)	γ : 235.97 (12.2) γ : 50.13 (7.9) γ : 256.25 (6.9)
11.435 d	²²³ ₈₈ Ra 100 ↓ α	α : 5.7162 (52.6) α : 5.6067 (25.7) α : 5.7470 (9.2) α : 5.5398 (9.2)		γ : 269.46 (13.7) γ : 154.21 (5.6) γ : 323.87 (3.93) γ : 144.23 (3.22)
3.96 s	²¹⁹ ₈₆ Rn 100 ↓ α	α : 6.8191 (79.4) α : 6.5526 (12.9)		γ : 271.23 (10.8) γ : 401.81 (6.4)
1.781 ms	²¹⁵ ₈₄ Po 100 ↓ α	α : 7.3862 (99.95)		γ : 438.8 (0.04)
36.1 m	²¹¹ ₈₂ Pb 100 ↓ β		β : 1.378 (91.30) β : 0.525 (6.32)	γ : 404.85 (3.78) γ : 832.01 (3.52)
2.14 m	²¹¹ ₈₃ Bi 0.276 β ✓ 99.724 α ↘	α : 6.6229 (83.77) α : 6.2782 (16.23)	β : 0.584 (100)	γ : 351.06 (12.92) no γ -rays observed
0.516 s 4.77 m	²¹¹ ₈₄ Po ²⁰⁷ ₈₁ Tl 100 α ↘ 100 β ✓	α : 7.4503 (98.89)	β : 1.436 (99.73)	γ : 897.77 (0.260) γ : 897.8 (1.55*10 ⁻³)
stable	²⁰⁷ ₈₂ Pb		Ref.: End of '00	Version: 3.7, August 2001

* γ -emission: intensity per 100 decays: in equilibrium; ** α -, β -decay: intensity per 100 decays, Σ 100%

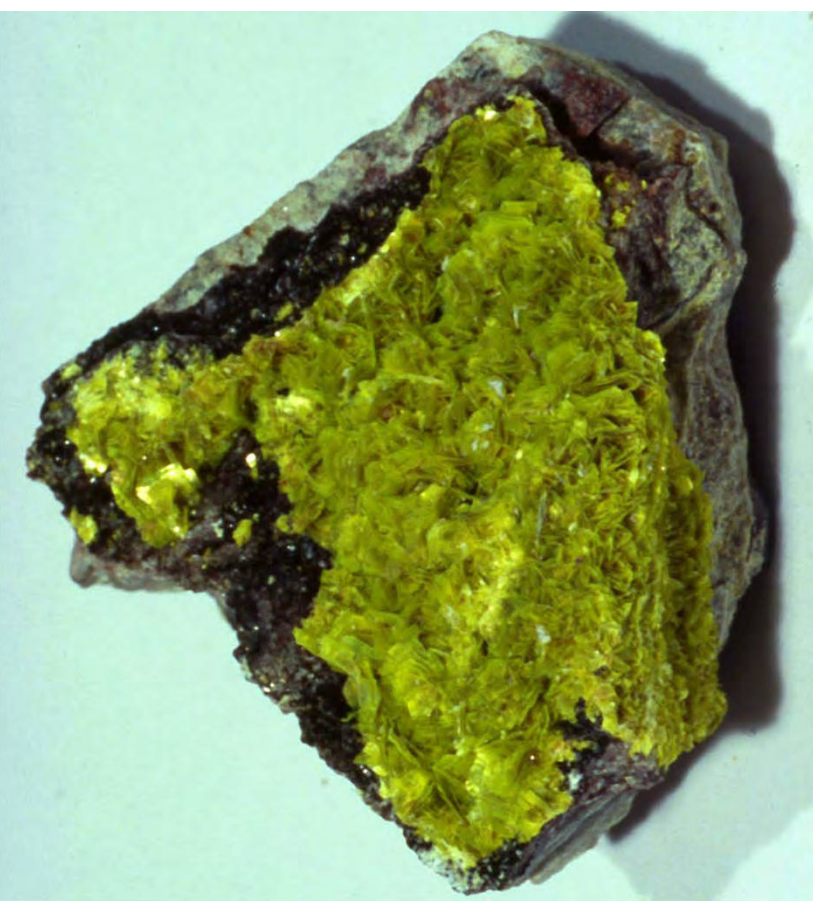
blue: noble gas, cyan: γ -reference line, red: long-lived isotope, green: isotope in equilibrium, attention
Tel.: +49 (0)8026 94465; **Fax:** +49 (0)8026 94464; **Mobil:** +49 (0)175 400 7424; **Email:** wahl@isus.de
 Development & Design: © 2001 **ISuS** all rights reserved, D-83722 Schliersee, P.O. Box 102, Germany

Primäres Uran:
Pechblende

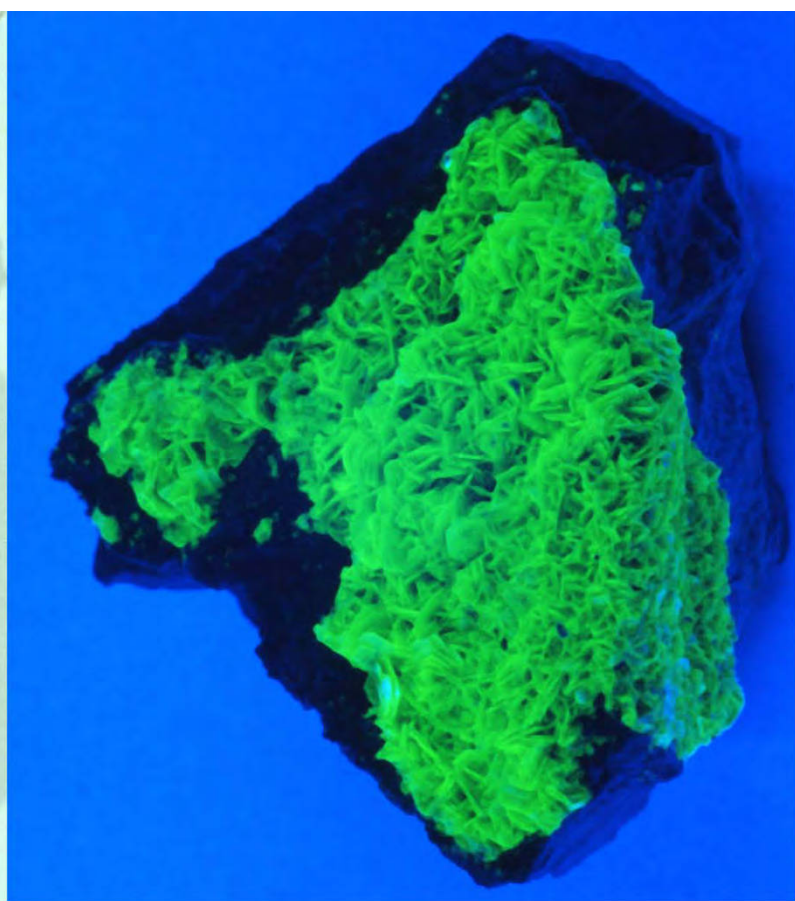




Sekundäres Uran



Tageslicht

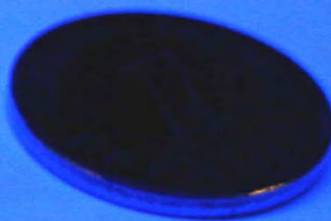
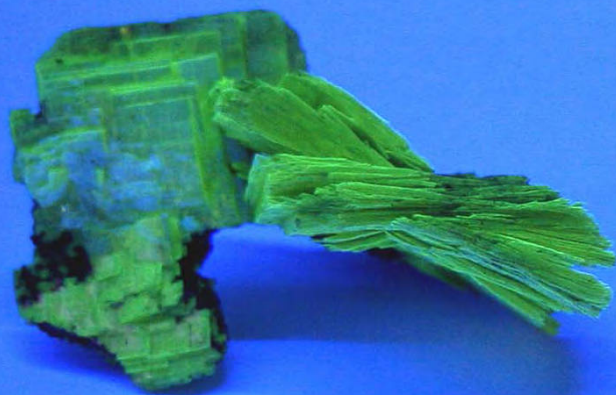


UV-Licht

Uranocircit



Tageslicht

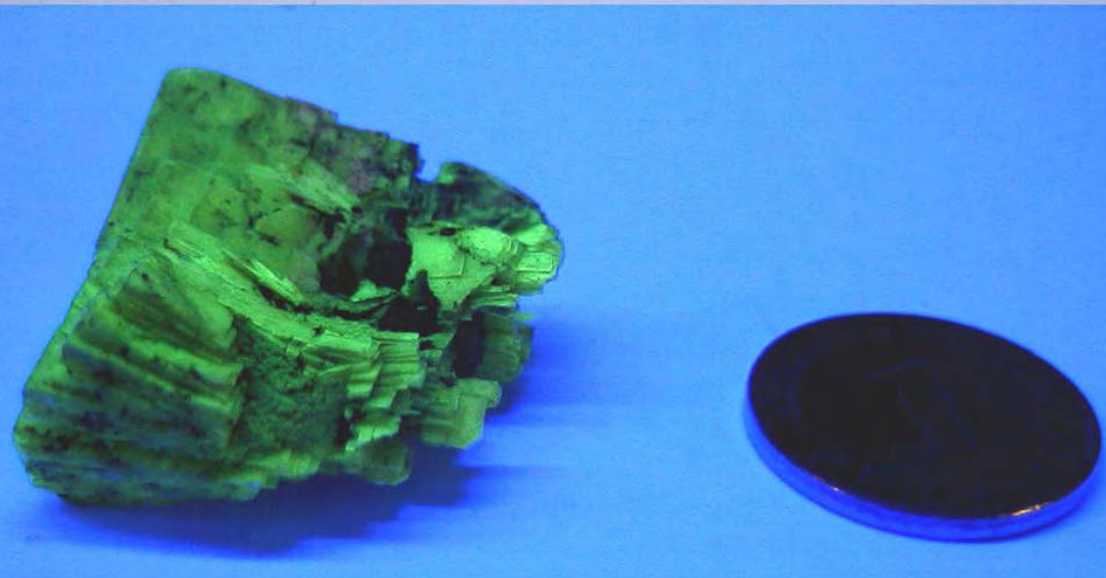


**UV-
licht**

Autunit

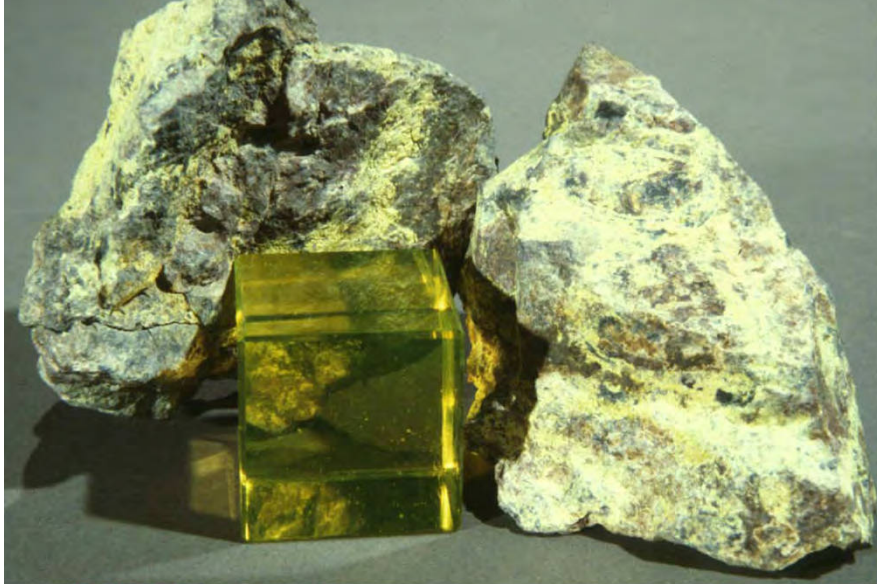


Tageslicht

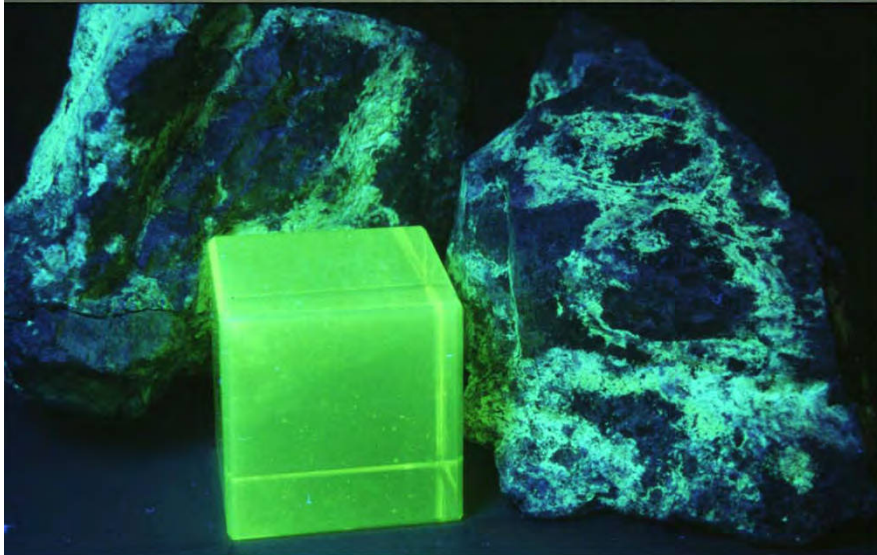


**UV-
licht**

Autunit

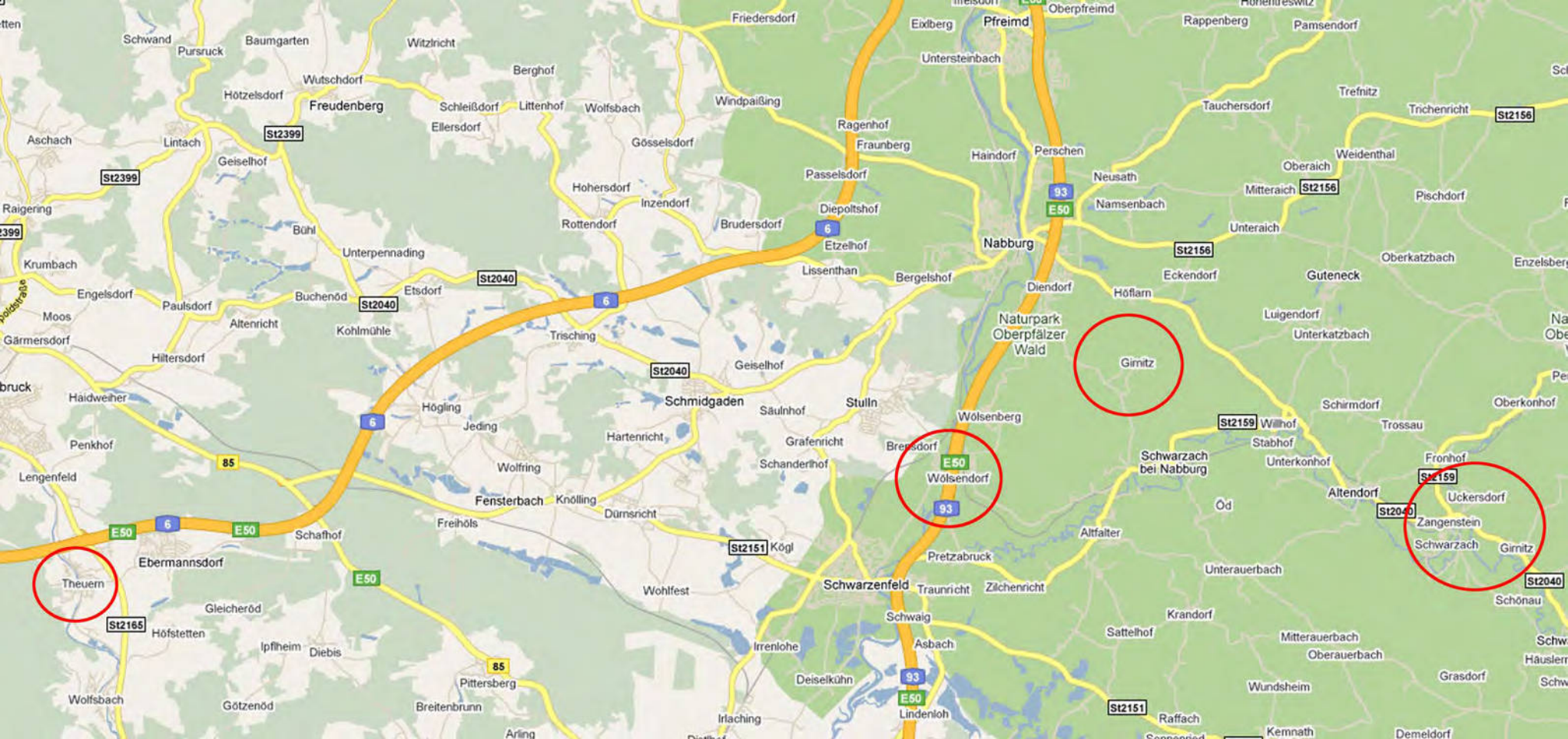


Tageslicht



**UV-
Licht**

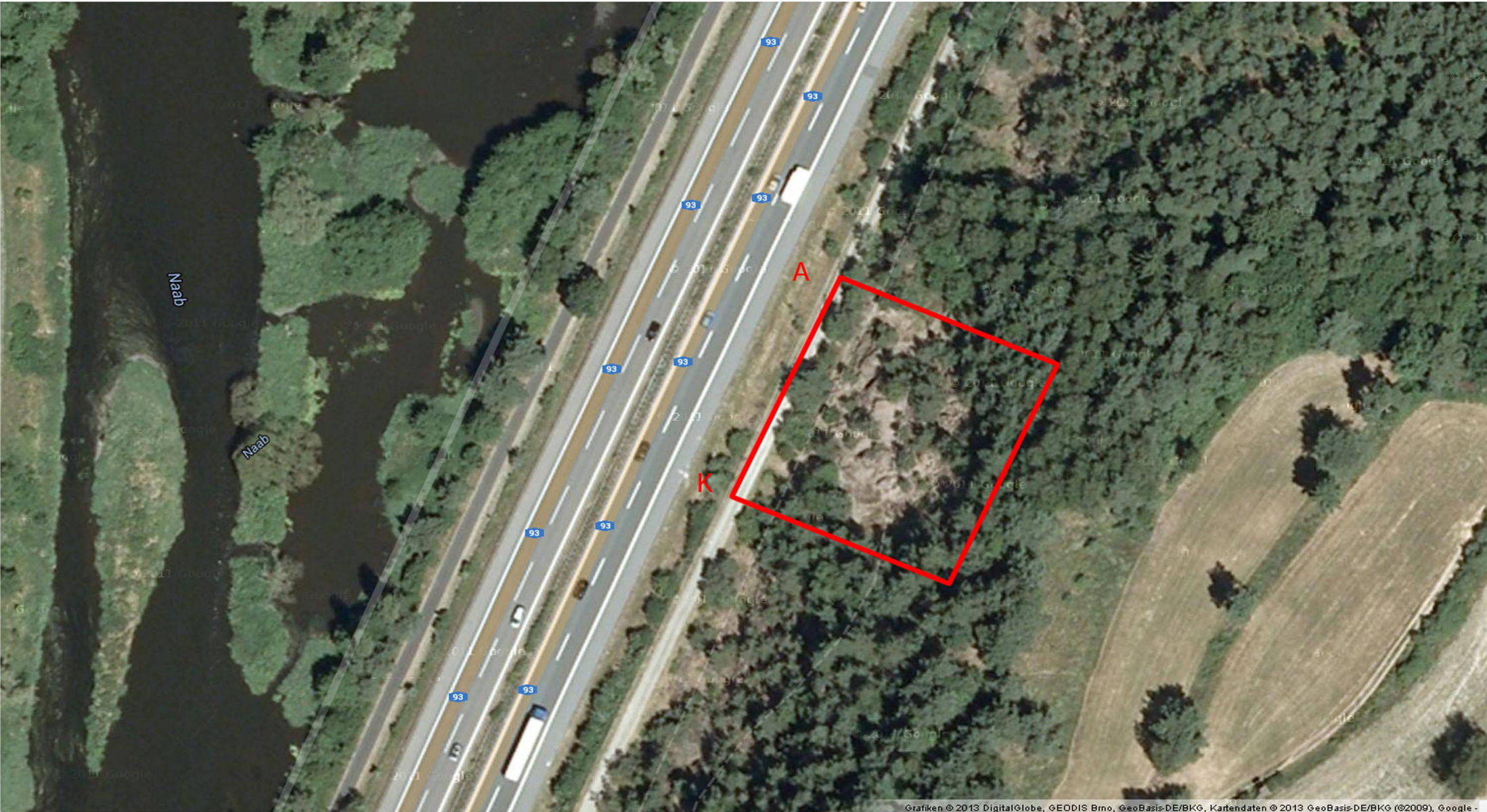
Uranglas neben Uranophan





Wölsendorf
Gde. Schwarzach, Kreis Schwandorf







GPS Koordinaten Hang Wölsendorf

N: 49° 25.349'

O: 012° 10.231'

N: 49° 25.353'

O: 012° 10.199'

N: 49° 25.351'

O: 012° 10.196'

N: 49° 25.348'

O: 012° 10.182'











Elementares Fluor in der Natur

Fluor als reaktivstes Element kommt in der Natur nicht elementar, sondern nur in gebundener Form vor. So wurde es bisher gelehrt. Doch die Aussage muss revidiert werden: Münchner Wissenschaftler haben im Stinkspat, einem Calciumfluorid-Mineral, vor kurzem per Festkörper-NMR-Spektroskopie erstmals *in situ* elementares Fluor nachgewiesen [1].

Der „Stinkspat“ verströmt beim Zerkleinern einen intensiven und offenbar unangenehmen Geruch. Über dessen stoffliche Basis diskutierten schon Friedrich Wöhler und (1800–1882) Justus von Liebig (1803–1873) und viele Chemiker nach ihnen. So wurden neben elementarem Fluor auch Iod, Ozon, Phosphor-, Arsen-, Schwefel- und Selenverbindungen, Chlor, hypochlorige Säure und fluorierte Kohlenwasserstoffe für den Geruch verantwortlich gemacht. Der direkte Nachweis, dass Fluor im Stinkspat eingeschlossen ist und nicht erst

beim Zerkleinern entsteht, gelang aber erst vor Kurzem der Arbeitsgruppe um Florian Kraus. Mit Hilfe der ^{19}F -NMR-Spektroskopie konnten sie das Fluor in seiner natürlichen Umgebung identifizieren und so die rund 200jährige Diskussion um die Ursache des Geruchs beenden.

Calciumcluster durch Bestrahlung

Auffällig am Stinkspat ist aber nicht nur sein Geruch, sondern auch seine dunkle Farbe (Abbildung), denn chemisch reiner Fluorapatit CaF_2 ist eine farblose Verbindung. Bei künstlicher Bestrahlung mit β -, γ - und Laserstrahlung beobachtet man eine Farbveränderung ins Blauviolette sowie die Bildung von Calciumclustern und Gasblasen. Berücksichtigt man nun, dass Stinkspat immer vergesellschaftet mit natürlichen Einschlüssen von Uran oder Thorium gefunden wird, so müssen die letzten Puzzleteile nur noch zusammengefügt werden: Die konstant ionisierende Strahlung der Uraneinschlüsse im Mineral spaltet CaF_2 in Calcium und Fluor. Das Calcium bildet Cluster, die die dunkle Farbe des Minerals hervorrufen; das Fluor liegt in kleinen Einschlüssen vor und bleibt so in elementarer Form erhalten.

[1] J. Schmedt auf der Günne, M. Mangstl und F. Kraus, *Angewandte Chemie*, DOI: 10.1002/ange.201203515.

Andrea Fischer, Berlin



Abb. Reines CaF_2 ist farblos, der natürlich vorkommende Stinkspat (z.B. in Wölsendorf in der Oberpfalz) enthält neben Calciumclustern, die die Farbe verursachen, auch Einschlüsse von elementarem Fluor.

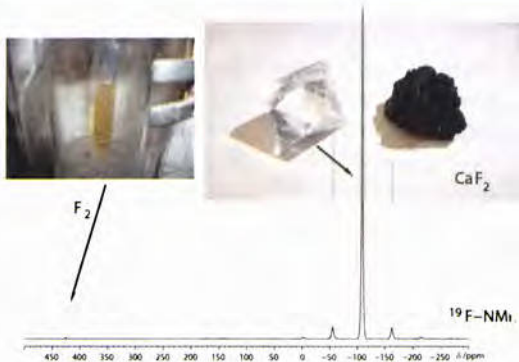
Besuchen Sie ChiuZ auf Facebook:
www.facebook.com/ChemieInUnsererZeit

PERSPEKTIVE MINT-BERUFE

Die Absolventen-Zahlen in Mathematik, Informatik, Naturwissenschaften und Technik – den MINT-Fächern – zu steigern, ist das erklärte Ziel des Bundesministeriums für Bildung und Forschung. Eine der Maßnahmen ist eine rund 80seitige Broschüre, in der Ausbildungs- und Studienmöglichkeiten vorgestellt werden. Dazu berichten exemplarisch Menschen in MINT-Berufen über ihre Ausbildung und ihren Beruf. Zu den Protagonisten gehört der bekannte Physiker und Fernsehmoderator Harald Lesch, aber auch „normale“ Studenten und Absolventen von Ausbildungsberufen stellen ihre Fächer vor.

Darüber hinaus gibt es eine Übersicht über die vom Bundesministerium für Bildung und Forschung und den Forschungsorganisationen unterstützten MINT-Fördermaßnahmen sowie eine Sammlung von Internetangeboten rund um das Thema MINT-Förderung.

Die Broschüre kann im Internet auf der Seite <http://www.bmbf.de/de/mint-foerderung.php> als pdf heruntergeladen werden.



Elementares Fluor? Aber natürlich!

🔪 Fluor ist das reaktivste Element, weshalb die Lehrmeinung vorherrscht, dass Fluor in der Natur nur als Fluoridion vorkommt, etwa in Mineralien wie Fluorit (CaF_2). Schmedt auf der Günne, Mangstl und Krauss zeigen jetzt, dass elementares Fluor auch natürlich in Antazonit, einer Varietät des Minerals Flussspat, vorkommt, die auch als Stinkspat bekannt ist. Seinen Namen verdankt der Stinkspat der Tatsache, dass beim Zerreiben ein starker, unangenehmer Geruch entsteht. Über die Quelle des Geruchs wurde seit Mitte des 19. Jahrhunderts heftig debattiert, wobei auch immer wieder elementares Fluor

vermutet wurde. Die Bestätigung brachte nun ^{19}F -Kernresonanzspektroskopie im Festkörper (^{19}F -MAS-NMR): Ein Signal bei 425 ppm bewies elementares Fluor. Ein maximaler Gehalt von bis zu 0,46 mg F_2 findet sich pro Gramm Stinkspat. Da Stinkspat nur in Gegenwart radioaktiver Mineralien entsteht, ist wohl die Jahrmillionen anhaltende Bestrahlung für die Bildung des elementaren Fluors verantwortlich; der Stinkspat aus dem bayerischen Wölfsendorf ist beispielsweise älter als $2 \cdot 10^8$ Jahre. Die schwarze Farbe des Stinkspats deutet zudem auf Clusterverbindungen des Calciums hin. AS [Angew. Chem. 2012, 124, 7968]

Elementares Fluor F_2 in der Natur – In-situ-Nachweis und Quantifizierung durch NMR-Spektroskopie**

Jörn Schmedt auf der Günne, Martin Mangstl und Florian Kraus*

Fluor, F_2 , ist das reaktivste chemische Element. Um es sicher zu handhaben, sind sowohl experimentelle Expertise, als auch spezielle Apparaturen nötig. Fluor reagiert unter geeigneten Bedingungen mit jedem Element, außer den leichten Edelgasen He und Ne, und jeder Verbindung mit Ausnahme von bereits hoch oxidierten Fluoriden wie CaF_2 oder UF_6 . Daher ist die gängige Lehrmeinung praktisch jeder chemischen Grundvorlesung und von Fachbüchern der allgemeinen und anorganischen Chemie,^[1–3] dass Fluor in der Natur nur als Fluoridion, gebunden in den Mineralien Fluorapatit, Kryolith oder Fluorit, vorkommt. Seit beinahe 200 Jahren besteht jedoch ein kaum beachteter, recht kontrovers geführter Disput über das natürliche Vorkommen von elementarem F_2 . Dieser hat wohl im Jahre 1816 seinen Anfang genommen und bis heute kein Ende gefunden. Hier berichten wir über den ersten direkten In-situ-Nachweis elementaren Difluors in der Natur, das gasförmig in einer Varietät des Minerals Fluorit (CaF_2 , Flussspat) inkludiert ist. Mithilfe der Kernresonanzspektroskopie am Festkörper (^{19}F -MAS-NMR) wurde freies F_2 in „Antozonit“ identifiziert und quantifiziert. Viele Vermutungen über den beim Zerkleinern des Minerals wahrzunehmenden seltsamen Geruch konnten hiermit widerlegt werden.

Der Fluorit (lat. fluere: fließen) wurde seit dem frühen Mittelalter als Flussmittel für eisenbasierte Metallschmelzen verwendet und erstmals von Agricola im Jahre 1530 in diesem Zusammenhang erwähnt.^[4] Schwanhard setzte schon 1670 Mischungen von Flussspat und Schwefelsäure zur künstlerischen Ätzung von Glas ein, und Scheele führte 1771 detaillierte Untersuchungen an Flusssäure und Fluorwasserstoff durch, welche für den Ätzprozess verantwortlich sind.^[5,6] 1810 bemerkte Ampere, dass Flusssäure Wasserstoff sowie ein weiteres Element enthält, für dessen Namen er „phthore“, griechisch für Zerstörung, vorschlug.^[7] Durch viele Versuche, das „phthore“ zu gewinnen, stellte er fest, dass es mit allem reagierte und sich so seiner Isolierung entzog. Auch Davy unternahm mehrere Experimente zur Herstellung von „phthore“ und schlug 1811 „Fluor (Fl)“ als Name vor.^[7,8] Der Name „Fluor“ stand somit schon lange vor seiner eigentlichen Synthese fest. Um 1860 wurde technische Flusssäure verschiedener Konzentrationen für Ätzzwecke kommerzialisiert. Schließlich gelang es Henry Moissan im Jahre 1886, elementares Fluor herzustellen und zu charakterisieren, wofür er 1906 mit dem Nobelpreis geehrt wurde.^[9,10] Eine ausführliche Zusammenfassung der Entdeckung des Fluors kann der Literatur entnommen werden.^[11] Wegen der zentralen Rolle des Fluors bei der Urananreicherung begann man um 1940 mit der industriellen Produktion durch Schmelzflusselektrolyse. 1986, einhundert Jahre nach Moissans Entdeckung gelang Christe die chemische Synthese elementaren Fluors.^[12] Leider führen viele Schul- und Lehrbücher der Chemie dies immer noch als vergebliches Unterfangen auf.

Natürlich vorkommender Flussspat ist selten farblos, sondern wird häufig in gelber, oranger, roter, grüner, blauer und sogar violetter Farbe aufgefunden. Die Gründe der Farbigekeit wurden gut untersucht und können der Literatur entnommen werden.^[13–15] In Wölsendorf (Oberpfalz, Bayern) kommt eine spröde, dunkelviolette oder auch fast schwarze Varietät des Flussspats vor, welche „Stinkspat“, „Stinkfluss“ oder auch „Antozonit“ genannt wird, da beim Zerreiben des Minerals ein starker, unangenehmer Geruch wahrzunehmen ist.^[14,16] Der Fundort dieses „Antozonits“ ist jedoch nicht einzigartig; es sind mehrere Vorkommen weltweit bekannt. So findet er sich beispielsweise auch in Frankreich,^[17–19] Spanien,^[20] Ungarn,^[21] England,^[22] den USA^[23,24] und Kanada.^[25–28] All den Fundorten ist jedoch gemeinsam, dass radioaktive Mineralien des Urans, manchmal auch des Thoriums, mit dem „Antozonit“ vergesellschaftet sind. Die dunkle Farbe des „Antozonits“ wird auf Cluster elementaren Calciums zurückgeführt,^[15] welche in Bestrahlungsversuchen an farblosem – sowohl synthetischem als auch natürlich vorkommendem – CaF_2 beobachtet wurden. Bezüglich der für den Geruch beim Zerreiben verantwortlichen Spezies wurden

[*] Priv.-Doz. Dr. F. Kraus

AG Fluorchemie
Department Chemie, Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
E-Mail: fluorchemie@tum.de
Homepage: <http://www.ch.tum.de/fkraus/kraus.html>

Dr. J. Schmedt auf der Günne, M. Mangstl
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)

[**] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken J.S.a.d.G. für das Emmy-Noether- und F.K. für das Heisenberg-Stipendium. Wir sind weiterhin zu großem Dank verpflichtet: der Dr.-Ing. Leonhard-Lorenz-Stiftung für finanzielle Unterstützung des Projekts, Solvay Fluor für Spenden an F_2 , Schott AG für CaF_2 -Einkristalle, Prof. H. G. Dill (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover) und B. Weber (Weiden, Oberpfalz) für Literatur und Hilfe, den Stinkspat bei Wölsendorf zu finden, E. Hartl (Freyung, Niederbayern) für erste Stinkspat-Spenden von der Grube Maria, E. Schmidt (Geologie, LMU München) für geologische Karten und Geologenhämmer, P. Woidy und S. A. Baer (Chemie, TU München) für ihre Hilfe beim Graben, U. Madan-Singh (Chemie, TU München) für ihren Einsatz beim Beschaffen der älteren Literatur, Prof. Dr. H. A. Gilg (Geologie, TU München) für hilfreiche Diskussionen, Dr. C. Lierse von Gostomski und G. Grünewald (Radiochemie, TU München) für die Messung der γ -Spektren, Dr. T. Hirata (Nippon Shokubai Co. (Japan)) und A. Monassier (Chemie, TU München) für die Übersetzung japanischer bzw. französischer Manuskripte.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201203515> zu finden.

viele Spekulationen, aber auch chemische Analysen und massenspektrometrische Untersuchungen angestellt. Diese machten Ozon, „Antozon“, Phosphor-, Arsen-, Schwefel-, Selenverbindungen, fluorierte Kohlenwasserstoffe, Iod, Chlor, hypochlorige Säure und schließlich auch das Fluor selbst für den Geruch verantwortlich. Weitere Details sind Abbildung 1 und den Hintergrundinformationen zu entnehmen.

Manche Arbeitsgruppen argumentierten, dass F_2 erst durch beim Zerschlagen von „Antozonit“ auftretende elektrische Entladungen gebildet werde und daher nicht elementar im Mineral vorliege.^[29,30] Mehrfach bemühte man sich um die Quantifizierung des im „Antozonit“ eingeschlossenen, starken Oxidationsmittels.^[26,31] Chemische Analysen führten zu Gehalten zwischen 0.2 und 0.47 mg des starken Oxidationsmittels pro Gramm „Antozonit“. Da man die eigentlich oxidierende Spezies jedoch nicht identifizieren konnte, wurde ihr Gehalt als „Antozon“ (O^+), Sauerstoff oder Fluor angegeben. Es war aber schon damals offensichtlich,^[26,31] dass ein stärkeres Oxidationsmittel als Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid enthalten sein musste, sodass Singulett-Sauerstoff, Ozon, „Antozon“, oxidierend wirkende Fluoride wie OF_2 und das F_2 selbst als mögliche Kandidaten übrig blieben. Alle Berichte zu möglichen Spezies wurden heftig debattiert, be-

stätigt und wieder widerlegt (siehe die Hintergrundinformationen). Zusammenfassend ist festzuhalten, dass bisher keine analytische Methode in der Lage war, in situ die Existenz von F_2 im „Antozonit“ zu zeigen. Stattdessen wurden vielfach Zusammenstellungen und Übersichtsartikel über die für den Geruch verantwortlichen Verbindungen verfasst,^[15,18] der erste im Jahre 1914.^[32] Die Diskussion ging sogar über die wissenschaftliche Fachwelt hinaus und wurde für die Allgemeinheit von Interesse.^[33–35]

Chemisch reiner, synthetischer Fluorapat ist eine farblose Verbindung. Er findet aufgrund seiner Beständigkeit, breiten Bandlücke und anderer physikalischen Eigenschaften häufige Anwendung zur Herstellung optischer Komponenten von Hochleistungslasern und Weltraumteleskopen. Da jedoch im CaF_2 Strahlenschäden induziert werden können, wurden zahlreiche Bestrahlungsversuche mit γ -, β - und Laserstrahlung durchgeführt, um die Defektbildung und deren Mechanismen im Kristallgitter aufzuklären. Durch diese Experimente wurde offensichtlich, dass die Farbe von blauem/violetterem CaF_2 auf Ca-Cluster zurückgeht. Außerdem wurde bei Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen die Bildung von Gasblasen in CaF_2 beobachtet;^[36–38] das eingeschlossene Gas wurde als elementares F_2 identifiziert.^[37,38] Zieht man nun diese Ergebnisse zur F_2 -Bildung durch künstliche Bestrahlung von farblosem, synthetischem oder natürlich vorkommendem, CaF_2 zum Verständnis heran,^[37,38] so ist es plausibel, dass das Auftreten des „Antozonits“, seine Farbe, sein Geruch beim Zerreiben und seine Morphologie mit natürlichen Einschlüssen von Uran, manchmal auch von Thorium, und deren Zerfallsprodukten in Verbindung gebracht werden kann. Henrich scheint als erster vermutet zu haben, dass die Farbe von „Antozonit“ und der Geruch beim Zerreiben mit der Vergesellschaftung mit radioaktiven Mineralien zusammenhängen.^[32] Durch γ -Spektroskopie an den Tochternukliden von ^{235}U und ^{238}U wurde festgestellt, dass die für diesen Bereich verwendeten „Antozonit“-Proben Uran und dessen Tochternuklide in Mengen von circa $2.93 \times 10^{-1} Bq g^{-1}$ enthalten, was $2.36 \times 10^{-5} g$ Uran pro g Probe entspricht. Da der Fluorit aus Wölsendorf circa $2-3 \times 10^8$ Jahre alt ist,^[39] die Halbwertszeit von ^{238}U jedoch 4.468×10^9 Jahre beträgt,^[40] blieb der β -Strahlung der Tochternuklide ^{234}Th , ^{234m}Pa , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{210}Pb und ^{210}Bi ausreichend Zeit für die ausgedehnte Bestrahlung des Fluorits und damit zur Bildung von F_2 .

Die in dieser Untersuchung verwendeten „Antozonit“-Proben stammten aus der „Grube Maria“ in Wölsendorf.^[14] Die Röntgenpulverdiffraktometrie zeigte nur reinstes, hochkristallines CaF_2 an. Die Autoren dieses Artikels haben selbst an frisch zerschlagenem „Antozonit“ gerochen und den Geruch im direkten Vergleich mit reinem Fluor als selbiges identifiziert. Der Geruch von Fluor ist deutlich verschieden zu dem von O_3 , Cl_2 , HOF , HF , OF_2 und XeF_2 , welche ebenso im direkten Vergleich gerochen wurden. F_2 wird vom Menschen bereits in geringster Konzentration wahrgenommen, die Geruchsschwelle liegt bei lediglich 0.035–0.2 ppm.^[41] Da olfaktorische Tests durch die eigene Erwartung verfälscht sein können, wurden im Folgenden andere Nachweismethoden herangezogen. Mithilfe von ^{19}F -Kernmagnetresonanzspektroskopie am Festkörper (MAS-NMR) haben wir hochaufgelöste Spektren von verschiedenen „Antozonit“-Proben

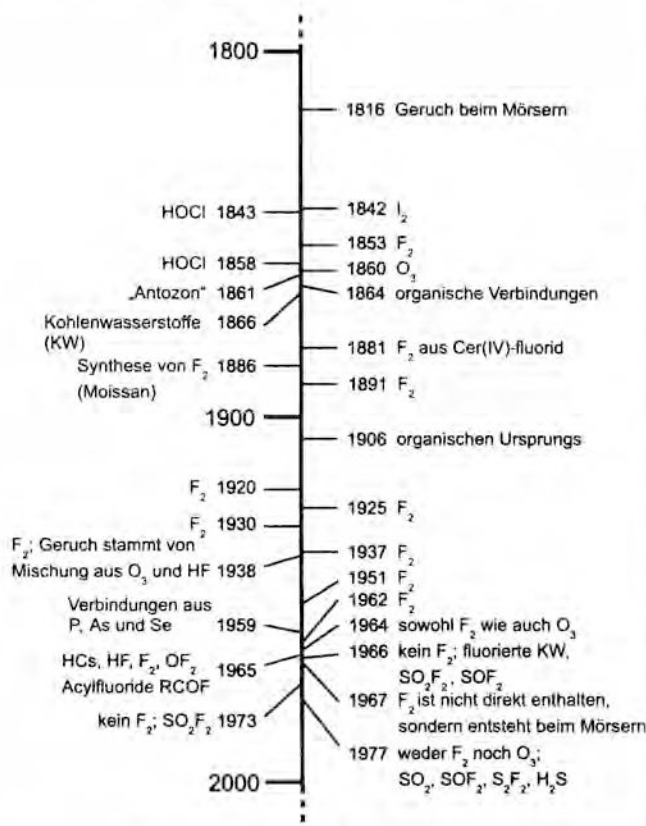


Abbildung 1. Zeitstrahl zur Übersicht über die in der Literatur genannten Gründe für den sonderbaren Geruch von frisch zerbrochenem „Antozonit“; die Farbgebung zeigt die Untersuchungsmethode an (rot: chemische Nachweise, blau: massenspektrometrische Untersuchung, grün: olfaktorische Identifikation, grau: nicht angegeben). Bis heute hat keine In-situ-Methode den Einschluss von F_2 oder der anderen angegebenen Verbindungen im „Antozonit“ bestätigt.

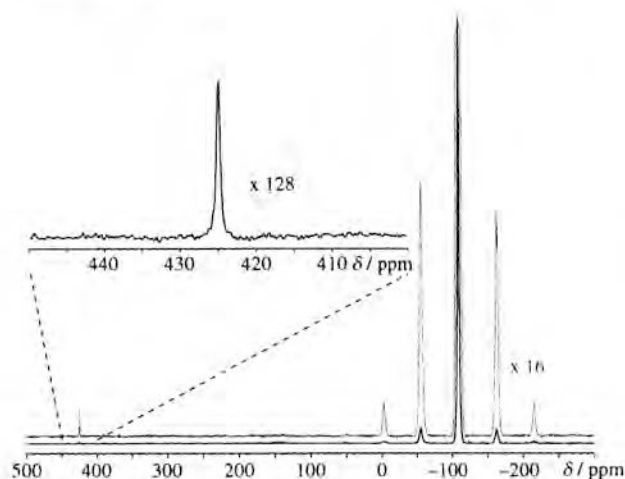


Abbildung 2. Quantitatives ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum von „Antozonit“, erhalten durch direkte Anregung. Das Signal bei 425 ppm kann dem F_2 zugeordnet werden, das Signal (und seine Rotationsseitenbanden) bei -108.8 ppm den F^- -Ionen von CaF_2 ; im Bereich zwischen -1100 bis $+20000$ ppm wurden keine anderen Signale beobachtet.

aufgenommen, wovon eines in Abbildung 2 gezeigt ist. Die Signalzuordnung ist durch Vergleich mit Literaturwerten besonders einfach (siehe Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen).^[42] Das Signal mit den Rotationsseitenbanden bei -109 ppm kann den F^- -Ionen von CaF_2 und das Signal bei 425 ppm dem Difluor, F_2 , zugeordnet werden. Die isotropen chemischen Verschiebungen von reinem gasförmigen und flüssigem F_2 liegen bei 419 bzw. 422 ppm.^[43] Die kleine Abweichung kann auf die Suszeptibilität der Probe und auf den Druck des Difluors im Mineral zurückgeführt werden. Aufgrund des kurzen F-F-Abstands im F_2 -Molekül liegt die homonukleare magnetische Dipol-Dipol-Kopplungskonstante im Bereich von -80 kHz, was bei statischen F_2 -Molekülen unter den gegebenen experimentellen Bedingungen zu einer Vielzahl an Rotationsseitenbanden führen würde. Die Abwesenheit dieser zeigt somit, dass schnelle rotatorische Bewegungen, die in einer Flüssigkeit oder einem Gas stattfinden müssen, sodass die homonukleare Dipolwechselwirkung ausgemittelt wird. In Übereinstimmung mit unserer Interpretation beobachteten wir eine schnelle T_1 -Relaxation für das F_2 -Signal bei 425 ppm ($T_1 = 27$ ms) und eine langsame für das F^- -Signal bei -109 ppm ($T_1 = 64$ s). Das ^{19}F -NMR-Spektrum (Abbildung 2, graues Spektrum) zeigt, dass Einschlüsse anderer oxidativ wirkender Fluorverbindungen (siehe Tabelle S1) im Rahmen des Signal-Rausch-Verhältnisses nicht nachweisbar sind.

Aufgrund der dunklen Farbe des Minerals musste mithilfe von quantitativer ^{19}F -MAS-NMR-Spektroskopie sichergestellt werden, dass das Spektrum für die gesamte Probe repräsentativ war. Messungen gegen einen internen Standard (BaF_2) zeigten, dass paramagnetische Anteile nicht zum Ausblenden signifikanter Bereiche im Spektrum des Minerals führen, zum Beispiel durch Relaxationsprozesse oder große paramagnetische Verschiebung (siehe die Hintergrundinformationen). Die beobachtete Gesamtmenge an Fluor von (25.1 ± 0.8) mmol F pro g „Antozonit“, welche durch eine rückextrapolierte Spinecho-Technik bestimmt und für Offset-

und Relaxations-Effekte korrigiert wurde,^[44] stimmt mit dem Erwartungswert für reines CaF_2 von 25.6 mmol g^{-1} innerhalb des Messfehlers überein. Quantitative ^{19}F -NMR-Experimente an mehreren unterschiedlichen Proben führten bislang zu einem maximalen F_2 -Gehalt von (0.012 ± 0.0015) mmol g^{-1} , was (0.46 ± 0.06) mg F_2 pro Gramm der „Antozonit“-Probe entspricht.

Wir fassen zusammen: Durch ^{19}F -Festkörper-NMR-Spektroskopie an der CaF_2 -Varietät „Antozonit“ aus Wölfsendorf wurde erstmals in situ und somit zweifelsfrei belegt, dass Fluor elementar als F_2 in der Natur vorkommt. Die Anwesenheit von F_2 als Einschluss im „Antozonit“ geht wahrscheinlich auf natürliche Radioaktivität zurück, ebenso wie die dunkle Farbe des Minerals. Diese wird von Ca-Clustern hervorgerufen, ähnlich zu denen, die bei künstlicher Bestrahlung von reinem CaF_2 beobachtet wurden.

Eingegangen am 7. Mai 2012

Online veröffentlicht am 4. Juli 2012

Schlüsselwörter: Antozonit · Fluor · Fluorit · NMR-Spektroskopie

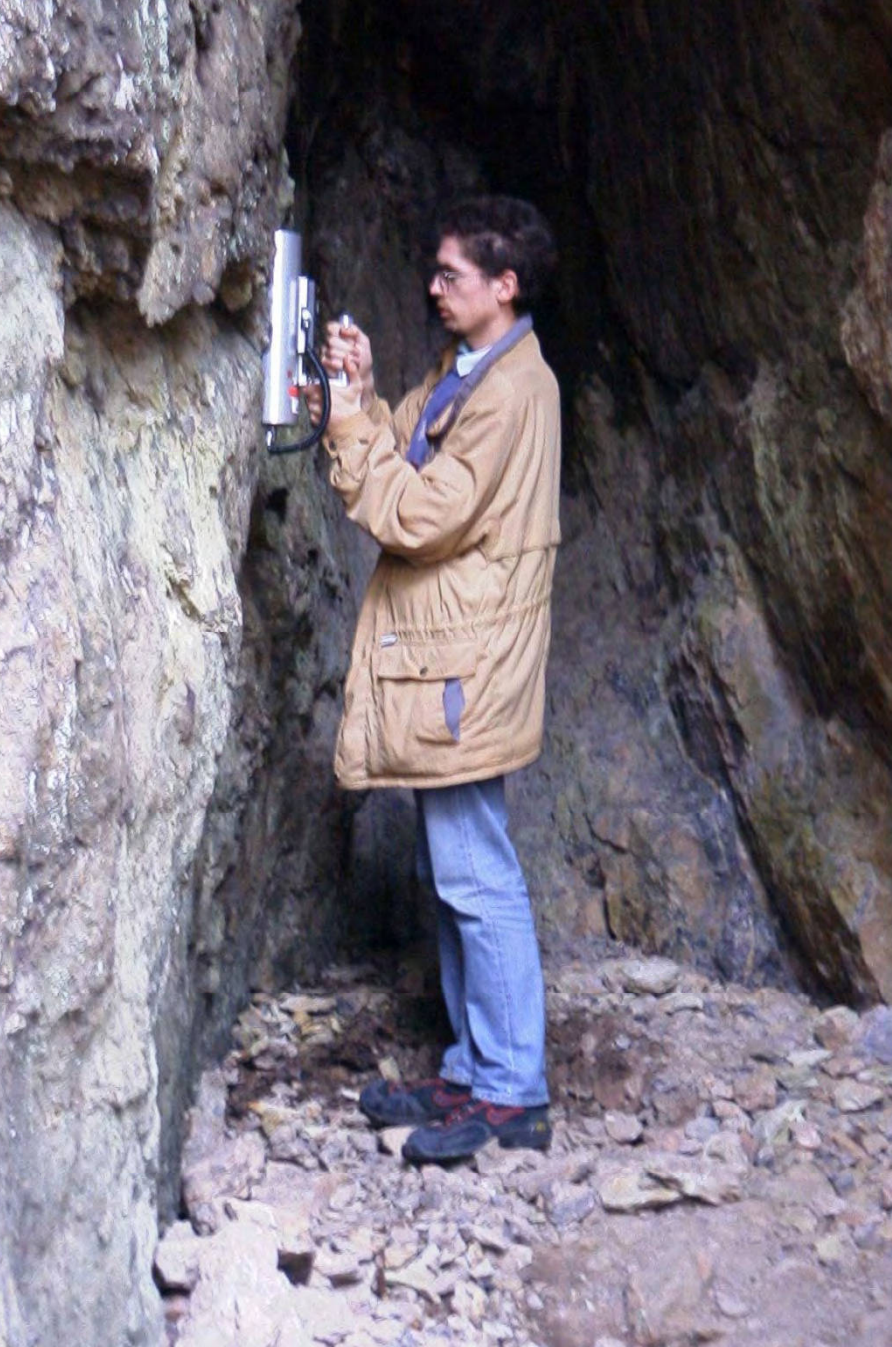
- [1] C. E. Housecroft, E. L. Constable, *Chemistry*, Pearson Education Limited, England, 2010.
- [2] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, 2007.
- [3] D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2006.
- [4] G. Agricola, *Bermannanns, Sive De Re Metallica*, Basel, 1530.
- [5] J. von Sandrart, *L'Academia Todeca della Architettura, Scultura & Pittura oder Teutsche Academie der Bau- Bild- und Mahlerey-Künste*, <http://ta.sandrart.net/568>, Nürnberg, 1675.
- [6] C. W. Scheele, *Der Königlich Schwedischen Akademie der Wissenschaften neue Abhandlungen aus der Naturlehre, Haushaltungskunst und Mechanik* 1771, 33, 122–139.
- [7] H. Davy, *Philos. Trans. R. Soc. London* 1813, 103, 263–279.
- [8] J. J. Berzelius, *Lehrbuch der Chemie*, Dresden, Leipzig, 1833.
- [9] H. Moissan, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* 1886, 102, 1543–1544.
- [10] H. Moissan, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* 1886, 103, 202–205.
- [11] M. E. Weeks, *J. Chem. Educ.* 1933, 9, 1915–1939.
- [12] K. O. Christe, *Inorg. Chem.* 1986, 25, 3721–3722.
- [13] H. Bill, G. Calas, *Phys. Chem. Miner.* 1978, 3, 117–131.
- [14] H. G. Dill, B. Weber, *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 2010, 187, 113–132.
- [15] R. S. W. Braithwaite, W. T. Flowers, R. N. Haszeldine, M. Russell, *Min. Mag.* 1973, 39, 401–411.
- [16] H. G. Dill, B. Weber, *Ore Geol. Rev.* 2010, 37, 65–86.
- [17] H. Moissan, *Le Fluor et ses Composés*, Paris, 1900.
- [18] R. Vochten, E. Esmans, W. Vermeirsch, *Chem. Geol.* 1977, 20, 253–263.
- [19] J. Garnier, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* 1901, 132, 95–96.
- [20] A. Arribas, *Estud. Geol.* 1964, 20, 149–169.
- [21] P. Assadi, M. Chaigneau, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* 1962, 255, 2798–2800.
- [22] P. Asadi, *Phys. Status Solidi* 1967, 20, K71–72.
- [23] R. A. Christman, M. R. Brock, R. C. Pearson, Q. D. Singewald, *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1959, 1072-H.
- [24] E. W. Heinrich, R. J. Anderson, *Am. Mineral.* 1965, 50, 1914–1920.
- [25] H. V. Ellsworth, *Econ. Geol. Rep. Geol. Surv. Can.* 1932, 11.
- [26] F. L. Sine, *Univ. Toronto Stud. Geol. Ser.* 1925, 20, 22–24.

- [27] S. Iimori, *Rikagaku Kenkyusho Iho* **1932**, *11*, 1237–1243.
- [28] H. S. Spence, R. K. Carnochan, *Trans. Can. Inst. Min. Metall. Min. Soc. N. S.* **1930**, *33*, 43–48.
- [29] P. Asadi, *Phys. Status Solidi* **1967**, *20*, K59–61.
- [30] P. Assadi, Dissertation, Paris, **1967**.
- [31] C. F. Schönbein, *J. Prakt. Chem. (Leipzig)* **1861**, *83*, 86–106.
- [32] F. Henrich, *Sitzungsber. Phys.-Med. Soz. Erlangen* **1914**, *46*, 1–14.
- [33] H. A. Gilg, *Extra-Lapis English* **2006**, *9*, 114–116.
- [34] H. G. Dill, M. Füßl, B. Weber, *Oberpfälzer Heimat* **2008**, *53*, 213–225.
- [35] B. Weber, *Aufschluss* **2010**, 107–118.
- [36] E. Johnson, L. T. Chadderton, *Radiat. Eff.* **1983**, *79*, 183–233.
- [37] R. Zanetti, A. J. Bleloch, M. P. Grimshaw, G. A. C. Jones, *Philos. Mag. Lett.* **1994**, *69*, 285–290.
- [38] R. Bennowitz, D. Smith, M. Reichling, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 8237–8246.
- [39] H. G. Dill, B. T. Hansen, B. Weber, *Ore Geol. Rev.* **2011**, *40*, 132–148.
- [40] J. Magill, G. Pfennig, J. Galy, *Karlsruher Nuklidkarte*, Habersbeck, Lage/Lippe, **2006**.
- [41] *Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten* (Hrsg.: D. Henschler), Verlag Chemie, Weinheim, **1986**.
- [42] K. MacKenzie, M. E. Smith, *Multinuclear Solid-state NMR of Inorganic Materials*, Pergamon, Oxford, **2002**.
- [43] J. W. Nebgen, W. B. Rose, F. I. Metz, *J. Mol. Spectrosc.* **1966**, *20*, 72–74.
- [44] Y. S. Avadhut, D. Schneider, J. Schmedt auf der Günne, *J. Magn. Reson.* **2009**, *201*, 1–6.









automess

S/N 90995



903







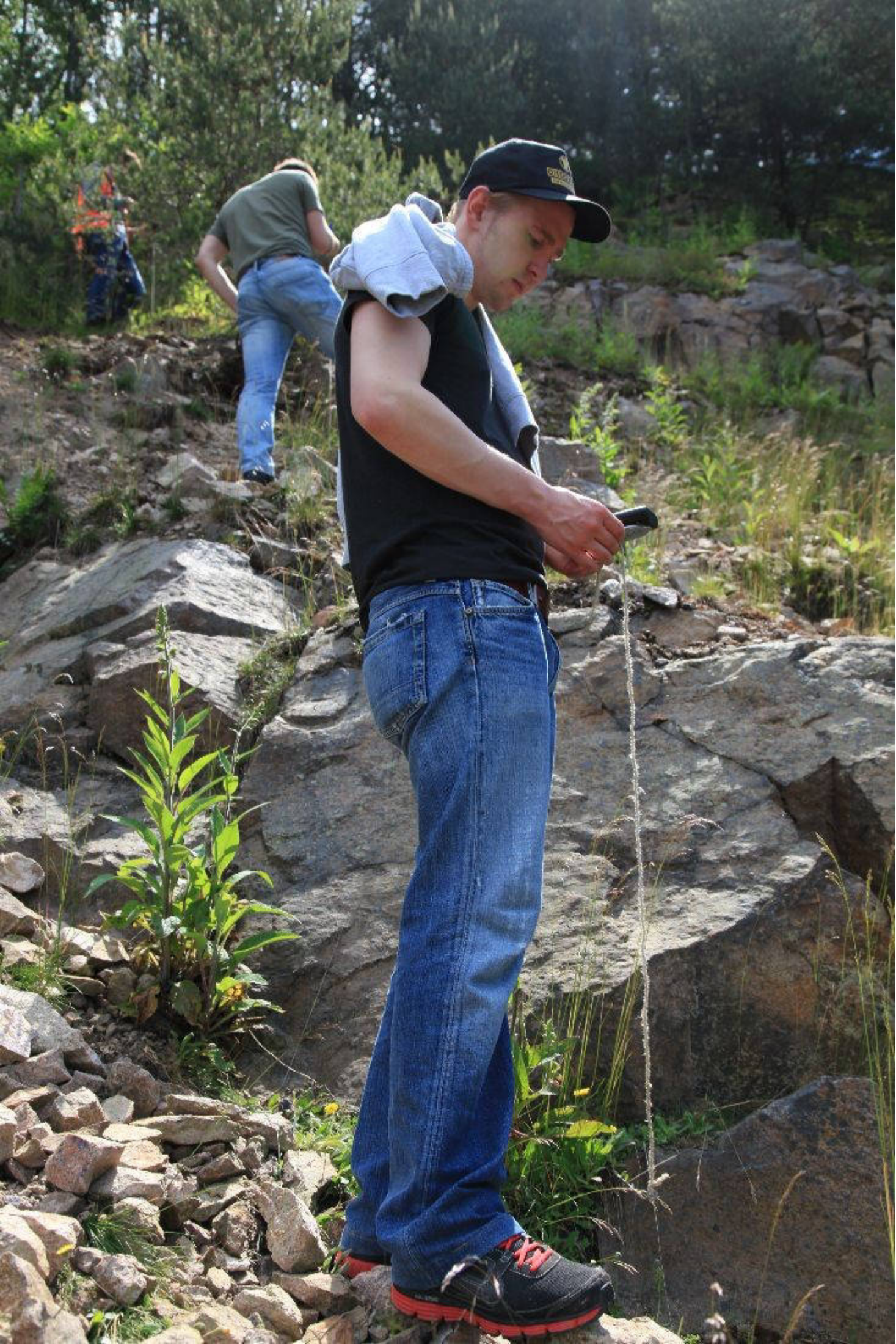




REDC

Station	Time	Temp	Humidity	Wind	Pressure	Notes
1	10:00	22.5	65%	15	1013	Clear
2	10:15	23.0	68%	18	1012	Light clouds
3	10:30	23.5	70%	20	1011	Increasing clouds
4	10:45	24.0	72%	22	1010	Overcast
5	11:00	24.5	75%	25	1009	Thunderstorm
6	11:15	25.0	78%	28	1008	Heavy rain
7	11:30	25.5	80%	30	1007	Thunder
8	11:45	26.0	82%	32	1006	Clearing
9	12:00	26.5	85%	35	1005	Partly cloudy
10	12:15	27.0	88%	38	1004	Hot and humid
11	12:30	27.5	90%	40	1003	Thunderstorm
12	12:45	28.0	92%	42	1002	Heavy rain
13	13:00	28.5	95%	45	1001	Thunder
14	13:15	29.0	98%	48	1000	Clearing
15	13:30	29.5	100%	50	999	Partly cloudy
16	13:45	30.0	100%	52	998	Hot and humid
17	14:00	30.5	100%	55	997	Thunderstorm
18	14:15	31.0	100%	58	996	Heavy rain
19	14:30	31.5	100%	60	995	Thunder
20	14:45	32.0	100%	62	994	Clearing
21	15:00	32.5	100%	65	993	Partly cloudy
22	15:15	33.0	100%	68	992	Hot and humid
23	15:30	33.5	100%	70	991	Thunderstorm
24	15:45	34.0	100%	72	990	Heavy rain
25	16:00	34.5	100%	75	989	Thunder
26	16:15	35.0	100%	78	988	Clearing
27	16:30	35.5	100%	80	987	Partly cloudy
28	16:45	36.0	100%	82	986	Hot and humid
29	17:00	36.5	100%	85	985	Thunderstorm
30	17:15	37.0	100%	88	984	Heavy rain
31	17:30	37.5	100%	90	983	Thunder
32	17:45	38.0	100%	92	982	Clearing
33	18:00	38.5	100%	95	981	Partly cloudy
34	18:15	39.0	100%	98	980	Hot and humid
35	18:30	39.5	100%	100	979	Thunderstorm
36	18:45	40.0	100%	102	978	Heavy rain
37	19:00	40.5	100%	105	977	Thunder
38	19:15	41.0	100%	108	976	Clearing
39	19:30	41.5	100%	110	975	Partly cloudy
40	19:45	42.0	100%	112	974	Hot and humid
41	20:00	42.5	100%	115	973	Thunderstorm
42	20:15	43.0	100%	118	972	Heavy rain
43	20:30	43.5	100%	120	971	Thunder
44	20:45	44.0	100%	122	970	Clearing
45	21:00	44.5	100%	125	969	Partly cloudy
46	21:15	45.0	100%	128	968	Hot and humid
47	21:30	45.5	100%	130	967	Thunderstorm
48	21:45	46.0	100%	132	966	Heavy rain
49	22:00	46.5	100%	135	965	Thunder
50	22:15	47.0	100%	138	964	Clearing
51	22:30	47.5	100%	140	963	Partly cloudy
52	22:45	48.0	100%	142	962	Hot and humid
53	23:00	48.5	100%	145	961	Thunderstorm
54	23:15	49.0	100%	148	960	Heavy rain
55	23:30	49.5	100%	150	959	Thunder
56	23:45	50.0	100%	152	958	Clearing
57	00:00	50.5	100%	155	957	Partly cloudy
58	00:15	51.0	100%	158	956	Hot and humid
59	00:30	51.5	100%	160	955	Thunderstorm
60	00:45	52.0	100%	162	954	Heavy rain
61	01:00	52.5	100%	165	953	Thunder
62	01:15	53.0	100%	168	952	Clearing
63	01:30	53.5	100%	170	951	Partly cloudy
64	01:45	54.0	100%	172	950	Hot and humid
65	02:00	54.5	100%	175	949	Thunderstorm
66	02:15	55.0	100%	178	948	Heavy rain
67	02:30	55.5	100%	180	947	Thunder
68	02:45	56.0	100%	182	946	Clearing
69	03:00	56.5	100%	185	945	Partly cloudy
70	03:15	57.0	100%	188	944	Hot and humid
71	03:30	57.5	100%	190	943	Thunderstorm
72	03:45	58.0	100%	192	942	Heavy rain
73	04:00	58.5	100%	195	941	Thunder
74	04:15	59.0	100%	198	940	Clearing
75	04:30	59.5	100%	200	939	Partly cloudy
76	04:45	60.0	100%	202	938	Hot and humid
77	05:00	60.5	100%	205	937	Thunderstorm
78	05:15	61.0	100%	208	936	Heavy rain
79	05:30	61.5	100%	210	935	Thunder
80	05:45	62.0	100%	212	934	Clearing
81	06:00	62.5	100%	215	933	Partly cloudy
82	06:15	63.0	100%	218	932	Hot and humid
83	06:30	63.5	100%	220	931	Thunderstorm
84	06:45	64.0	100%	222	930	Heavy rain
85	07:00	64.5	100%	225	929	Thunder
86	07:15	65.0	100%	228	928	Clearing
87	07:30	65.5	100%	230	927	Partly cloudy
88	07:45	66.0	100%	232	926	Hot and humid
89	08:00	66.5	100%	235	925	Thunderstorm
90	08:15	67.0	100%	238	924	Heavy rain
91	08:30	67.5	100%	240	923	Thunder
92	08:45	68.0	100%	242	922	Clearing
93	09:00	68.5	100%	245	921	Partly cloudy
94	09:15	69.0	100%	248	920	Hot and humid
95	09:30	69.5	100%	250	919	Thunderstorm
96	09:45	70.0	100%	252	918	Heavy rain
97	10:00	70.5	100%	255	917	Thunder
98	10:15	71.0	100%	258	916	Clearing
99	10:30	71.5	100%	260	915	Partly cloudy
100	10:45	72.0	100%	262	914	Hot and humid





















MULTI-TRACE

002.54

CPS 5.83









MARCO' 10' 0"
Since 19-67
Mardi Gras Heritage











1. Schritt - 1. Schritt
M10 M2
Feldhochschule Walschert
Inv. Nr. - 001/044
1996









IA

Hakle
DISINFECTANT WIPES
70% ALCOHOL
Hakle

Hakle
DISINFECTANT WIPES
70% ALCOHOL
Hakle

Hakle
DISINFECTANT WIPES
70% ALCOHOL
Hakle

DURACELL
ULTRA POWER
LONG LASTING POWER
DURACELL

VARTA
DURACELL
ULTRA POWER
LONG LASTING POWER
DURACELL

Clipboard with a blue pen and a yellow label.



Girnitz

Markt

Schwarzhofen

Kreis Schwandorf

A wooden sign with a gabled roof and a silver car parked on a cobblestone driveway. The sign is mounted on a wooden post and has the text "Gästehaus" and "Sorgenfrei" written in white. The car is a silver hatchback, and the driveway is made of cobblestones. The background shows a grassy area and a fence.

Gästehaus
Sorgenfrei













automess

S/N 90995



Battery



MARKUS 10

Radon gas



kBq/m^3

Start



MARKUS 10

Battery



Charge



Radon gas



kBq/m^3

Start



Battery



Charge



MARKUS 10

Radon gas



kBq/m³

Start















Bergbau- und Industriemuseum Theuern



Fluorit



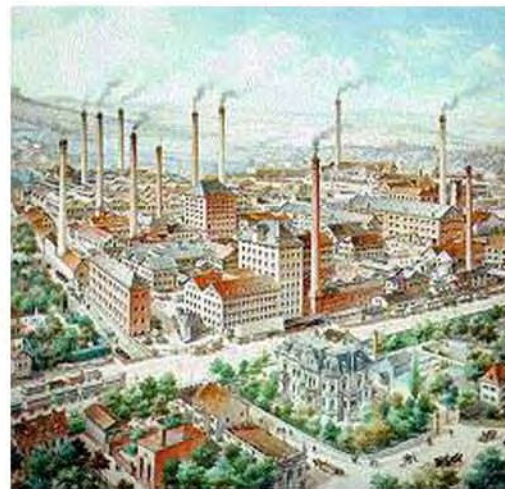
Pyromorphit



Quarz



Bergknappen in Paradehabit, 1794



Stanz- und Emailwerk Bergman, 1910







OSTBAYERN
ST BAVARIA







ERSTES
DEUTSCHES
URAN

AUS

WEISSENSTÄDTER
TORBERNIT-ERZ









Vom »ersten« deutschen Uran – zwei Belegstücke

Verfasser: Professor Dr. Robert J. Schwankner, Dipl.-Ing. (FH) Peter Schöffl, Dipl.-Ing. (FH) Manfred Gaßner und Dipl.-Ing. (FH) Rudolf Laubinger, Fachgebiet Umweltchemie – Radioökologie, Fachhochschule München, Karlstr. 6, 80333 München; Dr. Jürgen von Czarnecki, Wissenschaftliches Institut für Materialuntersuchungen, 85435 Erding.

1 Zur Kenntnis früher Verwendung von Uranmetall

Die Säkularfeiern zur Entdeckung der X(Röntgen)-Strahlung [1] und der Radioaktivität (A. H. BECQUEREL, M. und P. CURIE) [2] richten den Blick auf die Entdeckungs- und Verwendungsgeschichte von Uran ($Z = 92$) [3–5]. Der Apotheker M. H. KLAPROTH (1743–1817, Abb. 1), weiland Inhaber der Bären-Apotheke zu Berlin, beschreibt 1789 das Produkt seiner Reduktionsbemühungen in Form des Einsatzes einer öligen Paste von gelbem Uranoxid im Holzkohlentiegel als schwarzes, metallisch glänzendes Pulver. Als Ausgangsmaterial diente ihm das gelbe Präzipitat (»gelber Urankalk«), das er aus salpetersaurem Aufschluß von Pechblenden (Johanngeorgenstadt, Joachimsthal) und anschließender Neutralisation mit Pottasche erhielt [5, 6]. Der schwedische Chemiker J. A. ARFVEDSON, Entdecker des Alkalimetalls Lithium (1817) [5], hatte grüne Uranoxidstufen mit molekularem Wasserstoff gleichfalls ohne Erfolg umzusetzen versucht, um zum Element zu gelangen. Es sollte dem französischen Chemiker E.-M. PÉLIGOT (1811–1890), dem späteren Direktor der Pariser Münze, vorbehalten bleiben, 50 Jahre nach der ersten Beschreibung des Urans das Element tatsächlich zu präparieren. Zur Reduktion setzte er 1841 wasserfreies Urantetrachlorid mit metallischem Kalium, das H. DAVY (1778–1829) 1807 entdeckt hatte, um. Als Reaktionsgefäß diente ein im Zuge des Reaktionsfortschritts sich selbständig dabei auf Weißglut erhitzen-der Platintiegel, als Produkt resultierte pulverförmiges Uranmetall unter der sich ausbildenden Salzschutzschmelze [7–9]. Das unedle Metall ähnelt im Aussehen dem Eisen und läuft an der Luft an (Oxidhaut), in konzentrierter Salzsäure hinterbleibt ein unlöslicher Rückstand, »Uranschwarz« ($\text{HU}(\text{OH})_2$) [4, 10]. Mit einem Gehalt von ≥ 2 g gebundenem Uran pro Tonne Erdkruste übertrifft es an Verbreitung Elemente wie Quecksilber, Silber, Blei und Gold.

Eine bis heute auf uns kommende frühe Verwendung von Uranverbindungen ist in der Farbkraft der Uranoxide und der Uranylfluoreszenz zu sehen, erstere standen ab 1855 in industriellem Maßstab (k.k. Uran-

*Nachdem bereits die Farbkraft von Uranoxidstufen (»Uran-keramik«) und von unterschiedlich koordinierten Uranylkat-
ionen (»Uran-glas«) als frühe Verwendungen von Uran in diesem
Rahmen vorgestellt wurden, wird nunmehr auf Uranmetall ein-
gegangen. Ausgangspunkt dabei sind zwei ungewöhnliche erste
Belegstücke von Uranmetall deutscher Provenienz und ihre
qualitative radiometrische Charakterisierung als ein Beitrag zur
Technik- und Wissenschaftsgeschichte des Urans.*

fabrik Joachimsthal) der Technik zur Verfügung: Muffel-, Aufglasur-, Scharffeuer und Lüsterfarben der Glas- und Keramikmanufakturen [3, 11–13]. Auch spezielle Sonderanwendungen, etwa die Einfärbung von Dentalkeramik oder die Herstellung von speziellem Uran-Lichtschutzglas, werden bis heute betrieben [14].

Eine bemerkenswerte Eigenschaft von Uranmetall-Pulver ist seine Pyrophorie, d. h. daß sich das Metall aufgrund der durch den hohen Zerteilungsgrad bedingten großen Oberfläche, aber auch durch oberflächennahe Gitterstörungen, bei Berührung mit Luft-sauerstoff im Zuge fortschreitender Oxidation erwärmt und unter Aufglühen entzündet. Auf dieser Basis wurde im 2. Weltkrieg pulverförmiges Uran bei der Luftwaffe für Leuchtpurgeschosse, Leuchtbomben und Brandsätze herangezogen [3]. Die Legierung Ferro-Uran diente als Zündstein und Anzünder von Docht- und Gaslampen, bis sie wegen zu hohen Abriebs um 1903 durch Cer-Eisen dauerhaft abgelöst wurde. Abbildung 2 gibt als Beispiel ein 1893 erteiltes Patent für den Einsatz von Kohlenstoff-Uran u. a. für »Zündvorrichtungen bei Gasanzündern, Spielzeugen für Kinder . . .« wieder [15].

Im Jahre 1898 experimentierte man mit einem Stahl, welcher bis zu einem Massenprozent Uran enthielt, zur Herstellung von Rohren für schwere Geschütze; in die selbe Zeit fällt die patentierte Uranverwendung für elektrische Glühfäden (1887/98) [16, 17] und die Herstellung von leicht schweißbarem, kohlenstoffreichem (1,5% C) Cobalt-Stahl (2,5% Co) mit einem Uragehalt von rd. 1% [3, 18].

Der sprichwörtliche »Griff in die Luft« bei der Ammoniaksynthese stützte sich in den frühen Tagen der heterogenen Katalyse u. a. auf das sog. »Uranpatent« (DRP 229 126) aus dem Jahre 1909:

»Bei Drucken von etwa 200 Atm. und einer Temperatur von 500° gelingt es unter Verwendung geeigneter Katalysatoren, Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak zu vereinigen. Als Katalysator diente zunächst Osmium. Da aber dessen Weltvorrat bekanntlich relativ gering ist, erfordert die Ammoniakdarstellung im Großen einen anderen katalytischen Stoff, den Haber (zunächst; Anm. d. Verf.) im Uran fand« [19, 20].

2 Würfel für Uranmaschine

Die Entdeckung der Urankernspaltung durch O. HAHN und F. STRASSMANN und ihre Interpretation durch L. MEITNER und O. R. FRISCH [21–23] führten in den Jahren 1939/40 zur Konzentrierung der Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der jungen Kernwissenschaften in Form des »Deutschen Uranvereins« [24–26].

Durch die Bombardierung der Kaiser-Wilhelm-Institute für Chemie und Physik in Berlin-Dahlem im Februar und März 1944 war deren Verlegung in den süddeutschen Raum nach Hechingen, Tailfingen und Haigerloch unumgänglich geworden.

Im Felsenkeller einer Brauerei, welcher unmittelbar unter der Schloßkirche von Haigerloch liegt, wurde ein provisorisches Höhlen-Laboratorium aufgebaut. 664 Uranwürfel (Kantenlänge rd. 5 cm, Abb. 3a) standen nunmehr in einer Gitteranordnung (Abb. 3b) zur Verfügung, um in ein mit Schwerem Wasser (D_2O , Norsk Hydro-Elektrisk, Vemork) gefülltes Leichtmetallgefäß (Magnesium-Elektron) gemeinsam mit einer Neutronenquelle eingeführt zu werden. Die gesamte zylindrische Anordnung war mit Graphitblöcken (rd. 10 t) umgeben und wurde in einem Aluminiumkessel aufgenommen (Abb. 3c). Im wesentlichen wurden Vergleichsmessungen an dieser sog. »Uranmaschine« (Atommeiler) wie folgt durchgeführt. Leermessung: Bestimmung des Neutronenflusses ohne Uran und moderierendes Schwerwasser aber mit eingefahrener Neutronenquelle im Außenraum von Kohle und leichtem Wasser; Vollmessung: Bestimmung des Neutronenflusses im Außenraum mit eingebrachter Uran- und Schwerwasserfüllung. Der so bestimmte Vermehrungsfaktor ergab sich zu etwa 7. Für ein Kritischwerden der Anordnung wäre nach Angaben von K. WIRTZ etwa die doppelte Menge an Brennstoff und Moderator nötig gewesen [27, 28].

Mit der Einnahme Straßburgs durch die Alliierten im Herbst 1944 waren diesen auch detailliertere Informationen über die Verlagerung der Deutschen Atomforschungslaboratorien zugegangen. Französische Truppen marschierten am 22. 4. 1945 in Hechingen ein, am 23. 04. rückte ein englisch-amerikanisches Spezialkommando (ALSOS-Mission) unter der Führung von B. T. PASH und S. A. GOUDSMIT vor, leitete die Demontage des »Atommeilers« und den Abtransport der – zunächst versteckten – Materialien Uranmetall und Schweres Wasser ein. Am 1. 5. 1945 wurden W. GERLACH in München und am 2. 5. 1945 W. HEISENBERG in Urfeld am Walchensee gestellt und zusammen mit ihren Kollegen aus dem Deutschen Uranverein nach kurzen Zwischenaufenthalten in Deutschland, Frankreich und Belgien schließlich in England in Farmhall, Godmanchester (Cambridge), bis zum Januar 1946 interniert [29–31].

In Zusammenhang mit dem deutschen Atomprojekt ist eine Notiz von A. SPEER zum Thema metallisches Uran von Interesse, der in seinen Erinnerungen 1969 feststellt:

»Im Sommer 1943 drohte infolge der Sperrung unserer Wolfram-Importe aus Portugal eine kritische Lage für die Produktion der Hartkern-Munition. Ich ordnete daraufhin die Verwendung von Uran-Kernen für diese Munitionsart an. Die Freigabe unserer Uranvorräte von etwa 1200 Tonnen zeigte, daß der Gedanke an eine Produktion von Atombomben im Sommer 1943 von meinen Mitarbeitern und mir aufgegeben worden war« [32].

3 Uran-Medaille der Maximilianshütte AG.

Immer wieder sind besonders in Kriegszeiten numismatische Kuriositäten entstanden, so etwa Notgelder aus Eisen, Zink, Aluminium, keramischen Massen, ja sogar Leder wurde herangezogen. Seltene und ungewöhnliche Medaillen begegnen uns nicht nur im Platinrubel, in Palladium-, Cadmium- und Tellurprägungen, sondern auch in Form von Kohlestaub- und Kaliohsalzpreßlingen sowie Preßbernstein. Eine herausragende numismatische Kuriosität verdanken wir der oberpfälzischen Maximilianshütte AG. [33], welche zwischen 1950 und 1957 in Rudolfstein einen Uranversuchsbergbau durch die Gewerkschaft Werra (Weißenstadt i. Fichtelgebirge) betrieben hat. Der Granit weist dort von Torbernit (Uranglimmer, $Cu[UO_2 \cdot PO_4]_2 \cdot 12H_2O$ [34]) durchsetzte Klüfte auf. Dieses Uranophosphat hat einen Urangelhalt von rd. 50%, das Fördererz wies einen Gehalt von etwa 600 ppm aus. In der chemischen Fabrik v. Heyden AG. in Regensburg wurde alkalische Laugung des Fördergutes durchgeführt, das erhaltene Natriumdiuranat-Konzentrat wurde im Werk Wolfgang der Degussa in Hanau/Main zu Urantetrafluorid konvertiert und einer anschließenden Calciothermie unterworfen.

»Das Produkt erhielt die für seine Verwendung als Brennstoff-Elemente im Kern-Reaktor [sic!] geeignete Stabform« [35], so resümiert F. KIRCHHEIMER, der Doyen der Urangeschichtsschreibung aus der Sicht des Jahres 1959 ...

Von einem dieser rd. 500 mm langen Stäbe wurden glattrandige Schrötlinge geschnitten, welche blasenartige Löcher aufgrund des Gußvorganges aufweisen, weshalb sich die Dichte der Medaillen etwas kleiner als die lunkerfreien Uranmetalls erweist. Nach Angaben der Maximilianshütte AG. wurden Stempel geschnitten, mit welchen im Bayerischen Hauptmünzamt in München zunächst 40 Abschläge ($d = 3,1$ mm, $\varnothing = 52,2$ mm, $m = 117,3$ g) hergestellt wurden. Durch oberflächliche Oxidation büßten die Objekte ihre ursprünglich silberweiße Farbe gegen eine fleckige,

(Fortsetzung auf Seite 422)



Abb. 1. Martin Heinrich Klaproth (1743–1817), Entdecker der Elemente Zirconium und Uran und maßgeblich beteiligt bei der Erstcharakterisierung von Tellur und Titan; Ölgemälde (56,5 cm × 71,5 cm) nicht vor 1811 (Aufnahme Deutsches Museum, München).

Abb. 2 (rechts). Deutsches Reichspatent Nr. 77166 vom 16. 12. 1893 [15].

Kaiserliches
Patentamt

KAISERLICHES PATENTAMT.



PATENTSCHRIFT

— № 77166 —

KLASSE 78: SPRENGSTOFFE.

CERVAIS MARIE ALEXIS BIGNON UND LOUIS MICHEL BULLIER
IN PARIS.

Verwendung von Kohlenstoffuran für Zündvorrichtungen.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 16. December 1893 ab.

Kohlenstoffuran hat die Eigenschaft, durch Aufschlagen eines harten Körpers zahlreiche Funken von sich zu geben, welche unter Entwicklung einer sehr hohen Temperatur vollständig verbrennen.

Die Funken entstehen dadurch, daß bei dem Aufschlagen des harten Körpers auf das verhältnismäßig weiche Kohlenstoffuran zahlreiche Partikelchen abgerissen und zum Glühen gebracht werden und infolge des hohen Kohlenstoffgehaltes vollständig verbrennen bei einer Verbrennungstemperatur von 3200° bis 3500°.

Durch diese Funken können also Gas, Alkohol oder ähnliche entzündbare Körper leicht entzündet werden.

Dementsprechend kann das Kohlenstoffuran in der mannigfachsten Weise für Zündvor-

richtungen aller Art verwendet werden, in welchen auf geeignete Weise ein harter Körper gegen das Kohlenstoffuran geschlagen oder an denselben entlang gestrichen wird, wodurch zahlreiche Funken hervorgerufen werden.

Auch für Spielzeuge aller Art, bei denen es sich um Erzeugung von Funken handelt, kann das Kohlenstoffuran in der mannigfachsten Weise Anwendung finden.

PATENT-ANSPRUCH:
Verwendung von Kohlenstoffuran für Zündvorrichtungen bei Gasanzündern, Spielzeugen für Kinder und dergl. in der Weise, daß durch übliches Schlagen oder Reiben mittelst eines harten Körpers lebhaft Funken hervorgerufen werden.

AUSGELEGT DEN 12. SEPTEMBER 1894

Abb. 3a. Uranmetallwürfel (Gamma-Oberflächendosisleistung = 40 μ Sv/h, Kantenlänge \approx 5 cm, $m \approx$ 2 kg), vermutlich aus der Anordnung des Höhlenlaboratoriums Haigerloch, 1945 [36]; oberflächliche Umsetzung zu gelben, sekundären Uranverbindungen sichtbar (Aufnahme P. Schöffl).

Abb. 3b. Raumgitter der Uranwürfel in einer typischen Anordnung im Haigerlocher Laboratorium; Abstand nächster Nachbarn 14 cm (Uraninventar eingeführt über 78 Ketten: 40 à 9 Würfel, 38 à 8 Würfel, vgl. auch [27, 28]; Aufnahme: Deutsches Museum, München).

420

MNU 50/7 Schwankner u. a., Uran

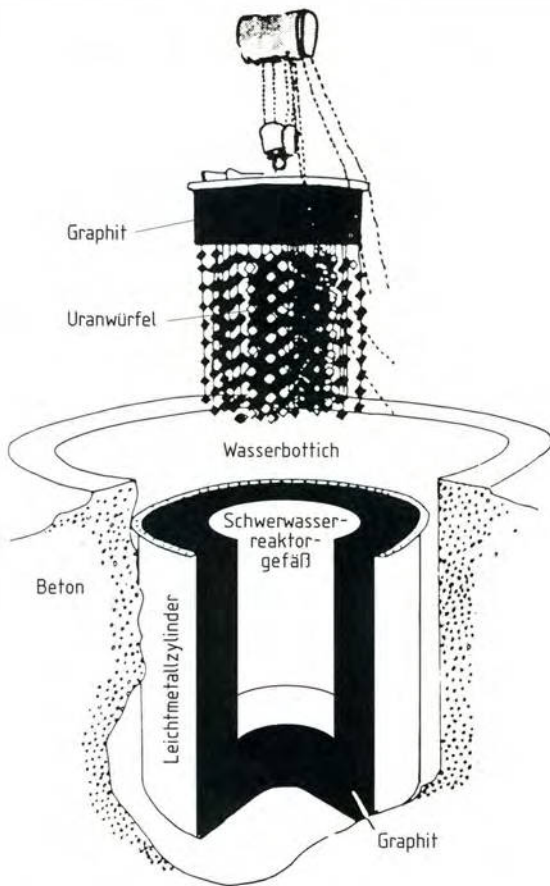


Abb. 3c. Konstruktionsskizze Meiler Haigerloch, verändert (aus [27]).

EDX-Analyse: 35 kV, Meßzeit 3600 s, 23. 8. 94

Element	w (%)
U	99,7
Si	0,3

Tab. 1. Zusammensetzung der Uranmedaille (s. Abb. 4) ermittelt durch energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) mit JSM 6400-Spektrometer; Spot 0,25 mm² (Spektrenaufnahme: O. Rist).

Abb. 4c (rechts). Aufbewahrungsschatulle (in geschlossenem Zustand, bestückt mit Uran-Medaille), Gamma-Oberflächendosisleistung = 3,5 µSv/h (m = 0,63 kg, 11,2 cm × 11,2 cm × 2,8 cm) (Aufnahmen 4a-c, P. Schöffl).



Abb. 4a. Bergbaumedaille aus Uranmetall, Gamma-Oberflächendosisleistung = 33 µSv/h, Uranversuchsbergbau Rudolfstein: Gewerkschaft Werra, Weißenstadt i. F., der Maximilianshütten AG., Sulzbach-Rosenberg (m = 117,3 g; Ø = 52,2 mm, d = 3,1 mm; Zusammensetzung s. Tab. 1).
Prägung: Eisenwerk-Gesellschaft Maximilianshütte AG, MH 1956, URAN, Sulzbach-Rosenberg Hütte.



Abb. 4b. Prägung (Rückseite): ERSTES DEUTSCHES URAN aus Weissenstädter Torbernit-Erz.



schwärzliche Oxidschicht ein. Als Münzmetall wird ihm daher keine große Zukunft bescheinigt (Abb. 4 a, b), »... da seine Oberfläche einer unschönen Oxydation unterliegt und mehrere Eigenschaften des Elementes den Prägevorgang sehr schwierig gestalten. Auch ist die bei der vorliegenden Medaille erhebliche Radioaktivität ein Hindernis für die Zuverlässigkeit des Umlaufs selbst kleinerer Uranmünzen [vgl. Abb. 4 a-c, Anm. d. Verf.]. Die erstmalige Ausprägung von Uran zu dem beabsichtigten Gedenkzweck bedeutet eine der Maximilianshütte AG. zu verdankende Originalität« [35].

Die Elementzusammensetzung der in Abbildung 4 wiedergegebenen Medaille wurde (zerstörungsfrei) mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) bestimmt, wobei sich die hohe Reinheit des wie o. a. dargestellten Uranmetalls ($\geq 99,7\%$ Uran) zeigt (vgl. Tab. 1).

4 Konservatorische Radiometrie

Die hochauflösende rechnergestützte Halbleiterspektrometrie eignet sich zur zerstörungsfreien qualitativen Analyse von konservatorischen Gegenständen, welche ein Nuklidinventar aus dem Bereich der natürlichen Uran-Radium($4n+2$)- und der Uran-Actinium($4n+3$)-Zerfallsreihe beinhalten. Zum Einsatz kam ein Reinstgermanium(HPGe)-Detektor (Fa. Ortec, $V = 172 \text{ cm}^3$, n-Typ; rel. Effektivität 41 %; Peak-to-Compton-Verhältnis: 57) betrieben in einer Abschirmung aus aktivitätsarmem Bolidenblei (^{210}Pb)Blei, max. 10 mBq/g_{Massivblei}, $d = 100 \text{ mm}$; weitere Abschirmungen: 4 mm Kupfer, 4 mm Plexiglas), welche kontinuierlich mit radonfreiem, raumtemperiertem Stickstoff ($> 0,5 \text{ l/min}$) gespült wird [12, 36, 40, 41].

Im Gammaskpektrum einer Standardprobe (Abb. 6) mit einer Isotopenzusammensetzung von mind. 99% ^{238}U Uranmetall identifiziert man nur die ersten Glieder der ($4n+2$)-Zerfallsreihe (Abb. 5) bis zum ^{234}U Uran ($t_{1/2} = 2,45 \cdot 10^5$ Jahre). Das nächste Glied der Reihe, ^{230}Th Thorium, mit seiner charakteristischen Emissionslinie bei 67,67 keV (Emissionswahrscheinlichkeit $p_\gamma = 0,0038$) [37], ist auch nicht ansatzweise zu erkennen (siehe Abb. 6b), was auf eine vollständige chemische Abtrennung bei der Herstellung des Präparats hinweist (hoher chemischer Dekontaminationsfaktor). Das ^{238}U Uran ist, da es keine nennenswerten Gamma-Emissionslinien besitzt, nur aufgrund des Vorhandenseins der intensiven Emissionslinien des im Gleichgewicht stehenden kurzlebigen radiogenetischen Enkels $^{234\text{m}}\text{Pa}$ Protactinium (bei 1001,03 keV mit $p_\gamma = 0,00845$ [38] bzw. 766,37 keV mit $p_\gamma = 0,00316$ [37], $t_{1/2} = 1,2 \text{ min}$) aufzufinden.

Aufgrund eines geringen Gehaltes an ^{235}U Uran treten im Bezugsstandard auch Mitglieder der ($4n+3$)-Zerfallsreihe auf, allen voran das ^{235}U Uran selbst mit seinen intensivsten Emissionslinien bei 185,72 keV ($p_\gamma = 0,572$) und 143,76 keV ($p_\gamma = 0,1096$ [37], vgl. Abb. 6). Auch das ^{231}Th Thorium (bzgl. seiner Emis-

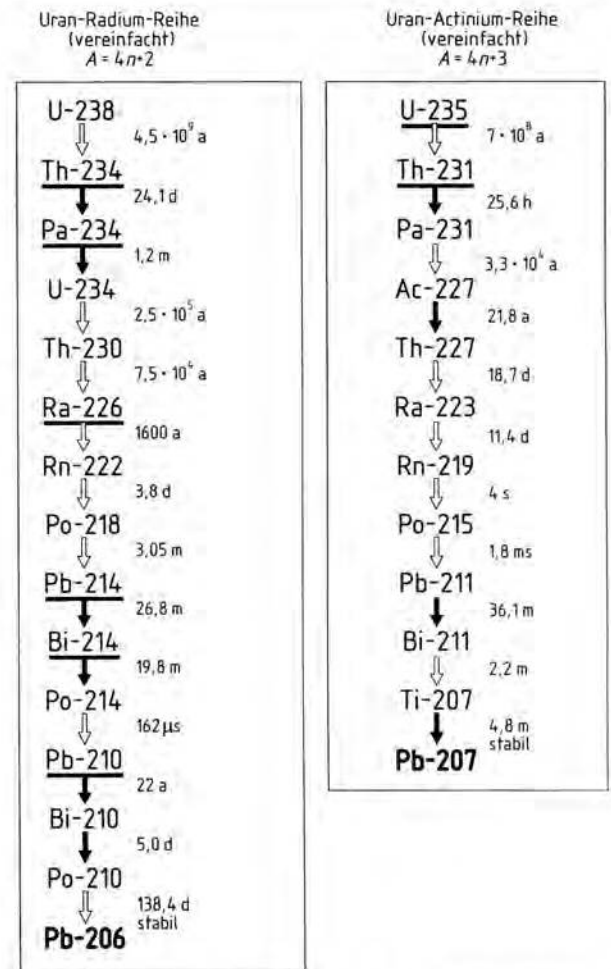


Abb. 5. a (links): Uran-Radium($4n+2$)-Zerfallsreihe; Startnuklid ^{238}U Uran. b (rechts): Uran-Actinium($4n+3$)-Zerfallsreihe; Startnuklid ^{235}U Uran.

sionslinie bei 84,21 keV, $p_\gamma = 0,0671$ [37]) ist zu identifizieren. Das nächste Zerfallsprodukt der ($4n+3$)-Zerfallsreihe, das auf das ^{231}Th Thorium folgende ^{231}Pa Protactinium, unterbricht mit seiner Halbwertszeit von $3,28 \cdot 10^4$ Jahren die Reihe der im Spektrum indizierbaren Nuklide, da es dadurch nach der Herstellung des Präparats ein Nachwachsen weiterer Folgeprodukte in nennenswertem Umfang blockiert (vgl. Abb. 5).

Im Bereich der Röntgenlinien (vgl. Abb. 6b) sind sowohl die durch radioaktiven Zerfall stimulierten Uran- K_α - (98,43 keV bzw. 94,65 keV) als auch die Uran- K_β -Emissionslinien (bei 111,30 keV und 114,44 keV [39]) deutlich zu erkennen. Die intensive Gammaemissionslinie des ^{234}Th Thorium bei 63,28 keV ($p_\gamma = 0,041$) bzw. die Doppellinie bei 92,37 keV/92,79 keV mit $p_\gamma = 0,0242/0,0239$ [37] treten ebenfalls neben den Röntgenlinien auf. Da der Gehalt an Thoriumisotopen, die als Zerfallsprodukte in der Standardprobe vorkommen, gering ist (^{231}Th Thorium

Abb. 6a. Gammaspektrum (bis 1200 keV) einer Uranmetallstandardprobe mit $\geq 99\%$ Isotopenanteil ^{238}U Uran ($t_M = 15\,000$ Sekunden; $m = 0,135$ g). Deutlich erkennt man neben den Gamma-Emissionen auch die durch den radioaktiven Zerfall und Selbstabsorption stimulierten charakteristischen Röntgenemissionslinien des Urans.

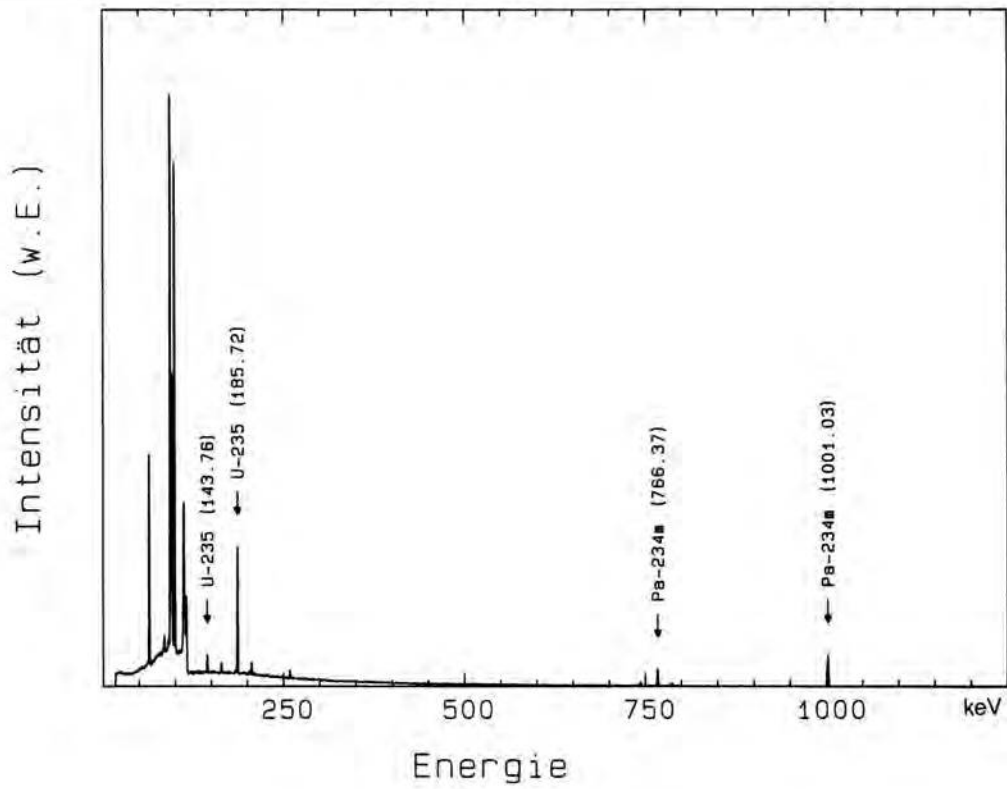
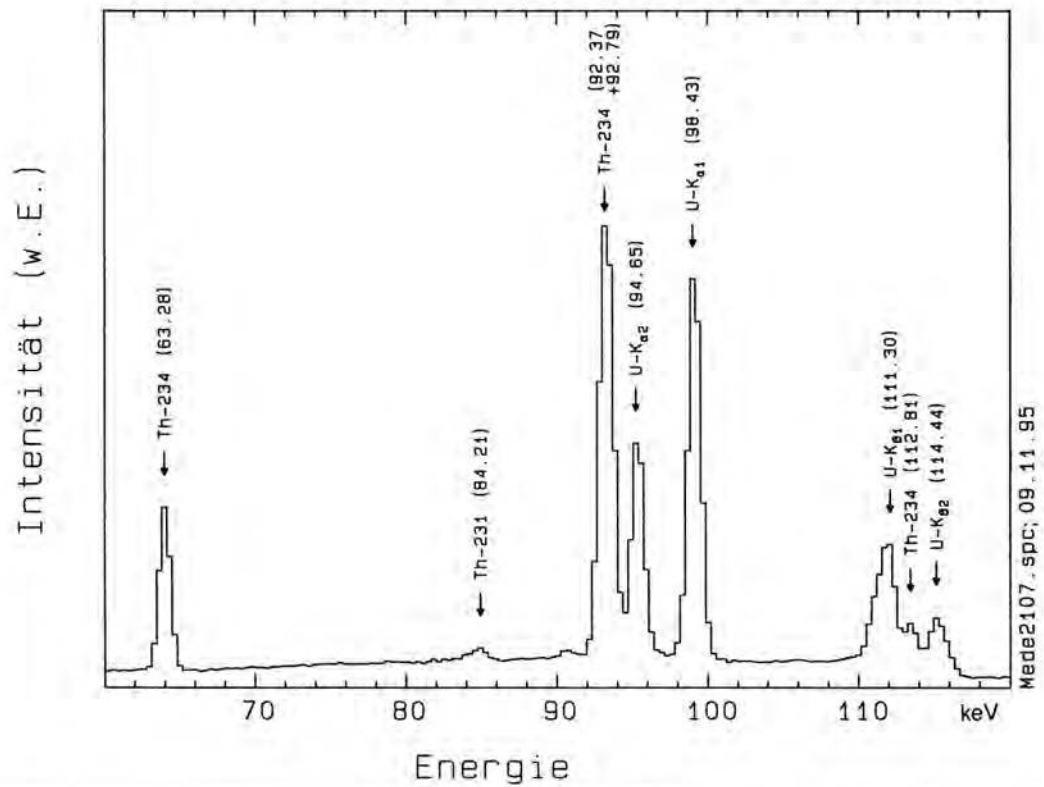


Abb. 6b. Spreizung des Spektrenabschnittes 60–120 keV (Probenbeschreibung siehe Abb. 6a).



bzw. [^{234}Th]Thorium), sind hier auch keine zugehörigen Röntgenemissionslinien zu erkennen.

Bei einem Standard aus angereichertem Uran (ca. 90% [^{235}U]Uran, vgl. Abb. 7a, b) fällt zuerst das vollständige Fehlen von Emissionslinien im Energiebereich über 250 keV (siehe Abb. 7a) auf. Es sind nur die Gammaemissionslinien von [^{235}U]Uran (z. B. 185,72 keV mit $p_\gamma = 0,572$ [37]) und [^{231}Th]Thorium (z. B. 84,21 keV mit $p_\gamma = 0,0671$ [37]) zu indizieren. Ebenfalls fällt noch eine Emissionslinie bei 120,90 keV auf, die vorerst (aufgrund weiterer, hier nicht näher diskutierter Befunde) dem [^{234}U]Uran (120,90 keV mit $p_\gamma = 0,000342$ [37]) zugeordnet werden muß.

Im niederenergetischen Teil des Spektrums der Röntgenlinien (Abb. 7b) scheinen sowohl die Uran- K_α - (98,43 keV bzw. 94,65 keV) als auch die Uran- K_β -Linien (bei 111,30 keV und 114,44 keV [39]) auf, alle jedoch in ihrer Intensität gegenüber der [^{238}U]Uranprobe (Abb. 6b) deutlich geschwächt. Dies könnte in dem Fehlen von röntgenstimulierenden höherenergetischen Gammaemissionen über 250 keV (Unterschied zur [^{238}U]Uranprobe) begründet liegen, so daß bei dem insgesamt weicheren Emissionsspektrum der [^{235}U]Uranmetall-Probe eine Anregung der Röntgenübergänge der Matrix weniger effektiv erfolgt. Bedingt durch die relativ hohe Bildungsrate von Thorium (hier: [^{231}Th]Thorium) können in der von der $(4n+3)$ -Serie dominierten Standardprobe zusätzlich noch die Thorium- K_α - (93,35 keV bzw. 89,95 keV) bzw. die Thorium- K_β -Linie bei 105,60 keV [39] zugeordnet werden.

Im Spektrum der Untersuchungsprobe von Uranyl-nitrat-Hexahydrat ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Abb. 8) sind sowohl die Gammaübergänge des [$^{234\text{m}}\text{Pa}$]Protactiniums (bei 1001,03 keV mit $p_\gamma = 0,00845$ [38] bzw. 766,37 keV mit $p_\gamma = 0,00316$ [37]) zu erkennen als auch z. B. die prominenten Emissionslinien des [^{235}U]Urans (bei 185,72 keV mit $p_\gamma = 0,572$ und 143,76 keV mit $p_\gamma = 0,1096$ [37]), es zeigt daher Merkmale von beiden vorstehend diskutierten - der $(4n+2)$ - und der $(4n+3)$ -Zerfallsserie zuzuordnenden - Spektrentypen.

Der Bereich der charakteristischen Röntgenemission ist in diesem Fall, bedingt durch die geringe Matrixdichte des Urans und die damit verbundene größere Durchschnittsentfernung zweier Uranatome (größer als bei den Uranmetallproben), sehr schwach ausgeprägt. Die beiden intensiven Linien im niederenergetischen Bereich sind keine Röntgenlinien, wie im ersten Moment zu vermuten wäre, sondern sie sind dem [^{234}Th]Thorium (bei 63,28 keV mit $p_\gamma = 0,041$ bzw. Doppellinie bei 92,37 keV/92,79 keV mit $p_\gamma = 0,0242/0,0239$ [37]) zuzuordnen.

Die prominente Probe, deren Spektrum in den Abbildungen 9 und 10 wiedergegeben ist, stellt die Bergbau-Medaille aus Uranmetall der Maximilianshütte AG. ($m = 117,3$ g, vgl. Abb. 4) dar. Prinzipiell

sind dabei Spektralinformationen zu erwarten, die den Verhältnissen von Abbildung 6 [^{238}U]Uranmetallprobe) ähneln, jedoch infolge der fast um den Faktor 10^3 höheren Masse gegenüber jener Probe bestimmte diesbezügliche Besonderheiten aufweisen werden. So sind bei den Spektren dieser Medaille dieselben Nuklide indizierbar, wie sie schon von der Standardprobe (mit [^{238}U]Uran-Isotopenzusammensetzung $> 99\%$) aus Abbildung 6 bekannt sind: [$^{234\text{m}}\text{Pa}$]Protactinium, [^{235}U]Uran, [^{234}Th]Thorium und [^{231}Th]Thorium.

Im Bereich der Röntgenlinien (Abb. 9b) fällt auf, daß sowohl die Uran- K_α - (98,43 keV bzw. 94,65 keV) als auch die Uran- K_β -Linien (bei 111,30 keV und 114,44 keV [39]) deutlich erscheinen, die nunmehr sogar die Doppellinie des [^{234}Th]Thoriums bei 92,37 keV/92,79 keV ($p_\gamma = 0,0242/0,0239$) [37] an Intensität übertreffen (man vergleiche Abb. 9b mit Abb. 6b). Begründet kann dies damit werden, daß bei der massiven Medaille ein größerer Uranmetallkörper für eine Anregung der Röntgenlinien zur Verfügung steht, als dies bei der kleinen Probe mit 0,135 Gramm der Fall war. Damit ist auch nachvollziehbar, warum bei der Medaille hier sogar die Thorium- K_α - (bei 89,96 keV) und die Thorium- K_β -Linie (bei 105,60 keV [39]) indizierbar sind, die bei dem Spektrenausschnitt des Uranmetallstandards (Abb. 6b) bestenfalls erahnt werden können.

Falls diese Bergbau-Medaille aus Uranmetall (Gamma-Oberflächendosisleistung = $33 \mu\text{Sv/h}$) in ihrer bleiarmierten Aufbewahrungsschatulle (Gamma-Oberflächendosisleistung mit Medaille = $3,5 \mu\text{Sv/h}$) untersucht wird, zeigt sich ein völlig anderes Spektrum als ohne diesen Absorber (vgl. Abb. 9a, b, mit Abb. 10a, b).

Im niederenergetischen Bereich der charakteristischen Röntgenlinien (Abb. 9b im Vergleich zu Abb. 10b) ist das völlige Fehlen sowohl der Linien des [^{234}Th]Thoriums als auch der intensiven Uran-Röntgenlinien festzustellen. Statt dessen sind einzig und allein die stimulierte K_α - (bei 74,97 keV bzw. 72,81 keV) und die K_β -Linien (bei 84,94 keV und 87,30 keV [39]) des Abschirmungsbleis der Schatullenummantelung (Abb. 4c) zu erkennen.

Die in die Schatulle eingearbeiteten Bleiabsorber unterdrücken im Bereich bis zu 150 keV außerhalb jegliche Emissionslinien der Medaille und werden dabei ihrerseits in der Funktion als Absorber zu charakteristischen Röntgenemissionen stimuliert. Exemplarisch stehe dafür der Vergleich zwischen den Intensitäten des [^{235}U]Urans bei 185,72 keV ($p_\gamma = 0,572$ [37]) in den Abbildungen 9a bzw. 10a.

Im höherenergetischen Bereich werden diese Absorber zunehmend transparenter, so daß ihr Einfluß relativ betrachtet sich mit steigender Energie »ins Gegenteil« verkehrt: Durch das Fehlen der Röntgenlinien im niederenergetischen Bereich werden die

Abb. 7a. Gammaspektrum (bis 1200 keV) einer Uranmetallstandardprobe mit rd. 90% Isotopenanteil ^{235}U Uran ($t_M = 40000$ Sekunden; $m = 0,121$ g). Es fällt besonders das Fehlen von Emissionlinien im Bereich oberhalb von 250 keV auf.

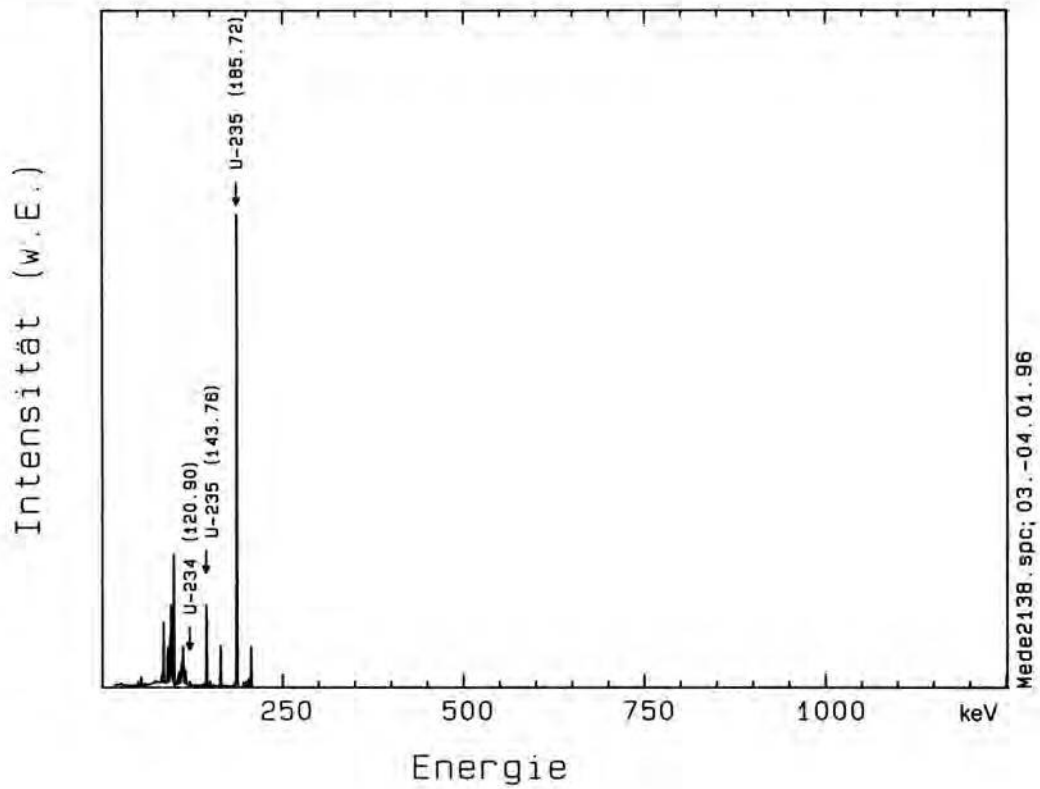
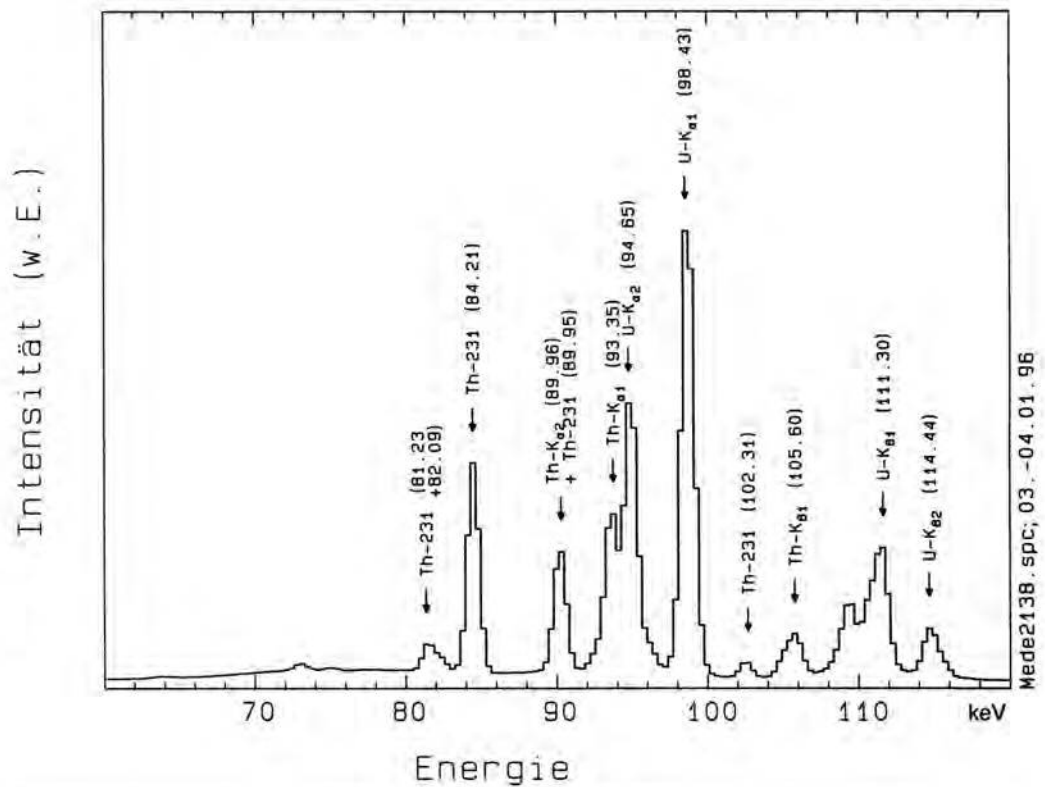


Abb. 7b. Spreizung des Spektrenabschnittes 60–120 keV (Probenbeschreibung siehe Abb. 7a). Im Vergleich zur Uranmetallprobe (Abb. 6b) sind hier die Röntgenlinien wesentlich schwächer ausgeprägt.



Gammaemissionslinien des ^{234m}Pa Protactiniums bei 1001,03 keV mit $p_\gamma = 0,00845$ [38] bzw. 766,37 keV mit $p_\gamma = 0,00316$ [37] jetzt die intensivsten Linien des Spektrums. Durch diese relative Prominenz des höherenergetischen spektralen Bereiches werden nunmehr sogar schwache, sonst nicht erkennbare Emissionslinien, z. B. die des ^{234}Pa Protactiniums bei 569,47 keV mit $p_\gamma = 0,107$ [39], das überhaupt nur zu 0,15% angeregt wird (ergibt eine Gesamt-Emissionswahrscheinlichkeit bezogen auf ein radiogenetisches Gleichgewicht mit ^{238}U Uran von $p_\gamma = 0,0001605!!$), sichtbar (vgl. Abb. 10 a).

Das Spektrum der Untersuchungsprobe (Abb. 11a, b), die wahrscheinlich vom Haigerlochschchen Versuchsreaktor (1945; Abb. 3) stammt, ähnelt im wesentlichen dem der Uranylнитrat-Hexahydratprobe (Abb. 8); wie diese zeigt sie Elemente sowohl der ^{238}U Uran- (^{234m}Pa Protactinium bei 1001,03 keV mit $p_\gamma = 0,00845$ [38] und bei 766,37 keV mit $p_\gamma = 0,00316$ [37]) als auch der ^{235}U Uranreihe (^{235}U Uran bei 185,72 keV mit $p_\gamma = 0,572$ und bei 143,76 keV mit $p_\gamma = 0,1096$ [37]). Jedoch fällt auf, daß die Linien des ^{235}U Urans im Spektrum des Haigerloch-Würfels deutlicher ausgeprägt sind als im Spektrum des sekundären Uransalzes (man vergleiche das ^{235}U Uran-Signal bei 185,72 keV in Abb. 11a mit Abb. 8).

Im Gegensatz zur gegenüber Natururan abgereicherten Untersuchungsprobe Uranylнитrat-Hexahydrat weist das pulverförmige Untersuchungsmaterial von der Oberfläche des Uranmetallwürfels ($m \approx 0,035$ g) natürliche Isotopenzusammensetzung auf. Bei seiner

Gewinnung mit Hilfe eines Metallsägeblattes mußte bei der Präparation wegen der hohen Pyrophorie von pulverförmigem Uranmetall mit großer Sorgfalt vorgegangen werden (intensiver Funkenflug, Kontaminationsgefahr [36]).

Im Bereich der charakteristischen Röntgenlinien (siehe Abb. 11b) erkennt man, daß sowohl die Uran- K_α - (98,43 keV bzw. 94,65 keV) als auch die Uran- K_β -Linien (bei 111,30 keV und 114,44 keV [39]) in ihrer Intensität deutlich hinter den Linien der ^{238}U Uranprobe zurückbleiben (man vergleiche Abb. 11b mit Abb. 6b). Zugleich sind aber die Signale des ^{234}Th Thoriums (bei 63,28 keV mit $p_\gamma = 0,041$ bzw. die Doppellinie bei 92,37 keV/92,79 keV mit $p_\gamma = 0,0242/0,0239$) [37] von vergleichbarer Intensität.

Dieser Effekt (reduzierte Intensität der charakteristischen Röntgenlinien bei vergleichbaren Gammaintensitäten) läßt sich verstehen, wenn die unterschiedliche Masse der radiometrierten Proben in Betracht gezogen wird. Die ^{238}U Uranmetallprobe ($m = 0,135$ g) besitzt etwa die vierfache Masse im Vergleich zum Untersuchungsgegenstand. Damit steht zur Generierung von Röntgenemissionen auch vierfach mehr Matrix-Uran zur Verfügung, womit diese Übergänge deutlicher in den Vordergrund treten.

Wie schon in den beiden vorangegangenen Arbeiten zur Farbkraft von Uranverbindungen [11, 12] hoffen wir, etwas von dem Reiz konservatorischer Radiometrie mit der bisher vorliegenden Trilogie Uranoxidstufen, koordinierte Uranylverbindungen, Uranmetall aufgezeigt zu haben.

Abb. 8. Gammaspektrum (bis 1200 keV) einer Untersuchungsprobe von handelsüblichem Uranylнитrat-Hexahydrat (abgereicherter ^{235}U Uran-gehalt $< 0,7\%$; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck Nr. 8476; $t_M = 400\,000$ Sekunden; $m = 0,1842$ g). Hier sind spektrale Merkmale beider relevanter Zerfallsreihen ($4n + 2/3$) zu erkennen, wobei die charakteristischen Röntgenlinien des Urans infolge der geringen Matrixdichte der Uranatome nur sehr schwach ausgeprägt sind. Es lassen sich, wie zu erwarten, durch die vollständige Abtrennung von ^{226}Ra /Radium keine Radiumtöchter nachweisen.

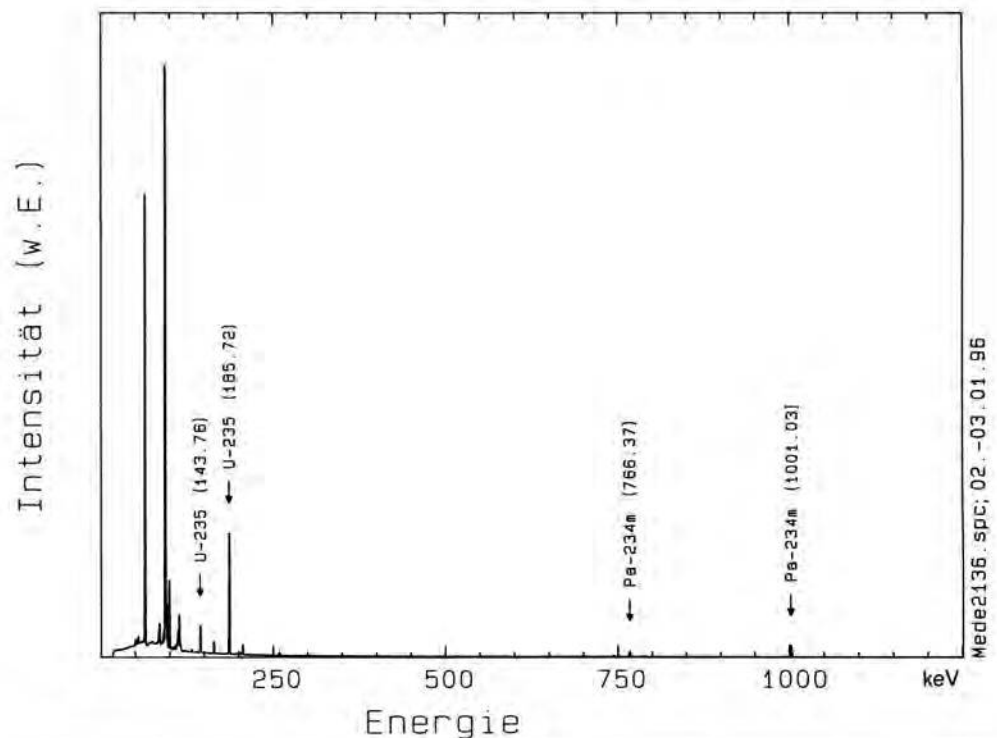


Abb. 9a. Gammaspektrum (bis 1200 keV) einer Medaille aus metallischem Uran ($t_M = 1000$ Sekunden; $m = 117,3$ g, vgl. Abb. 4). Bei dieser Untersuchungsprobe war infolge der hohen Aktivität (Gamma-Oberflächen-dosisleistung = $33 \mu\text{Sv/h}$) nur eine kurze Meßzeit zur Erzielung eines aussagekräftigen Spektrums notwendig.

Intensität (w.E.)

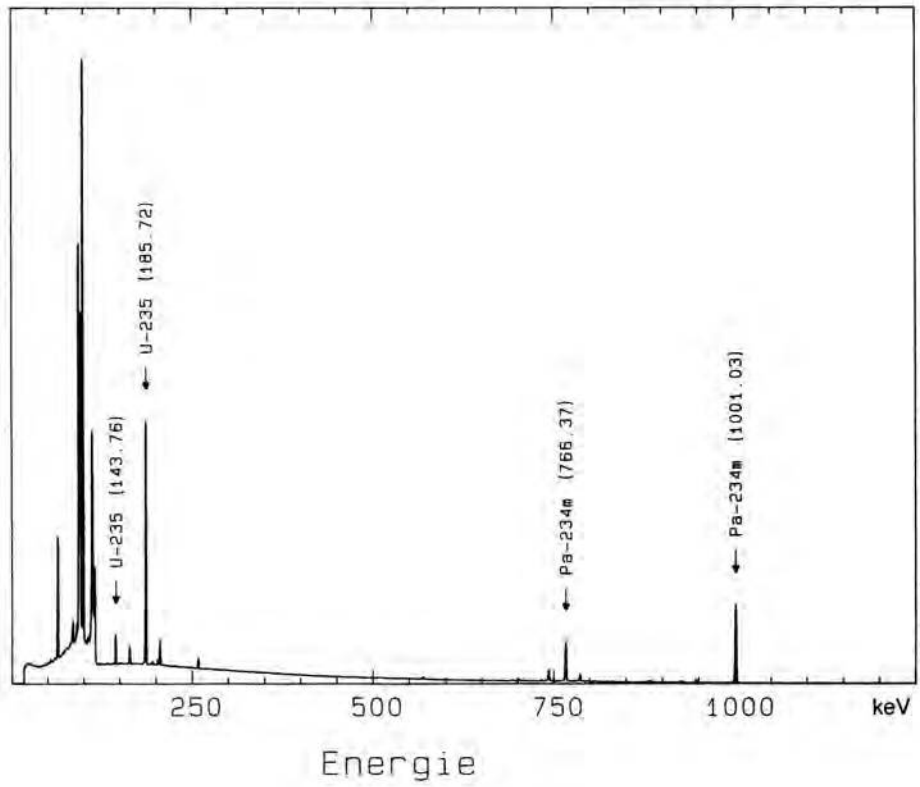


Abb. 9b. Spreizung des Spektrumsabschnittes 60–120 keV (Probenbeschreibung siehe Abb. 9a). Bei Betrachtung des niederenergetischen Bereichs des Spektrums fällt die Dominanz (vgl. Abb. 6b) der charakteristischen Röntgenlinien auf; infolge der relativ großen Probenmasse sind sogar Röntgenemissionslinien des Thoriums indizierbar.

Intensität (w.E.)

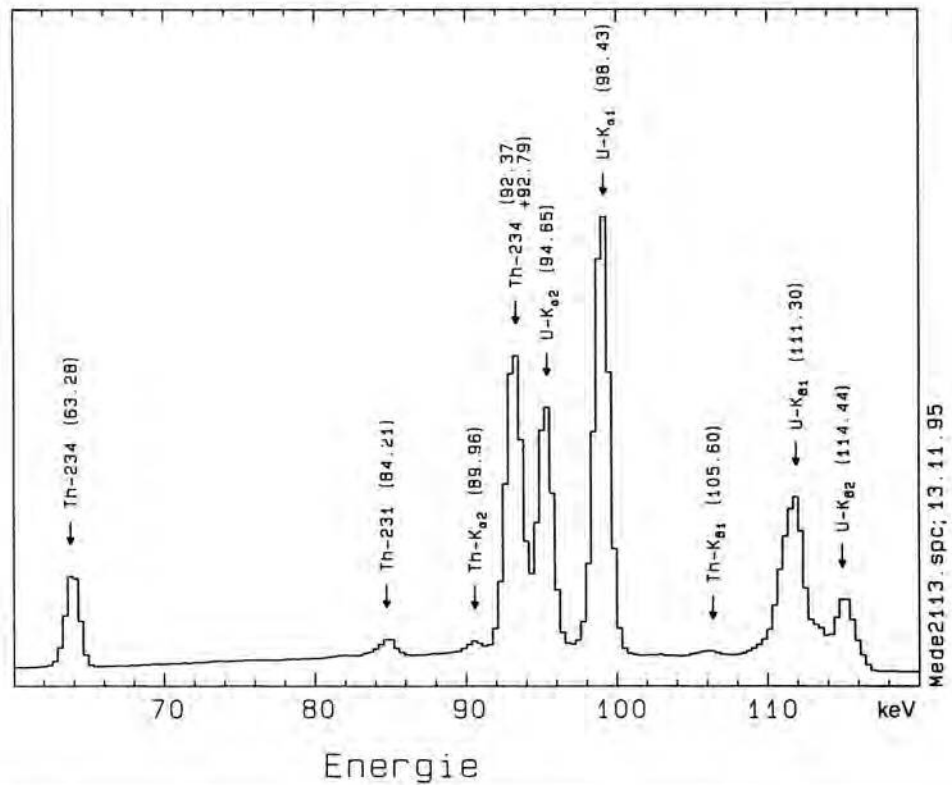


Abb. 10a. Gammastpektrum einer Medaille aus metallischem Uran ($t_M = 20\,000$ Sekunden; $m = 117,3$ g), die in der bleibewehrten Aufbewahrungsschatulle ($m = 511$ g, vgl. Abb. 4c) eingeschlossen radiometriert wurde (Gamma-Oberflächendosisleistung der Schatulle = $3,5 \mu\text{Sv/h}$). Hier fällt auf, daß durch das Einschließen der Medaille das Spektrum besonders im niederenergetischen Bereich bis 250 keV ein anderes Muster annimmt (vgl. Text).

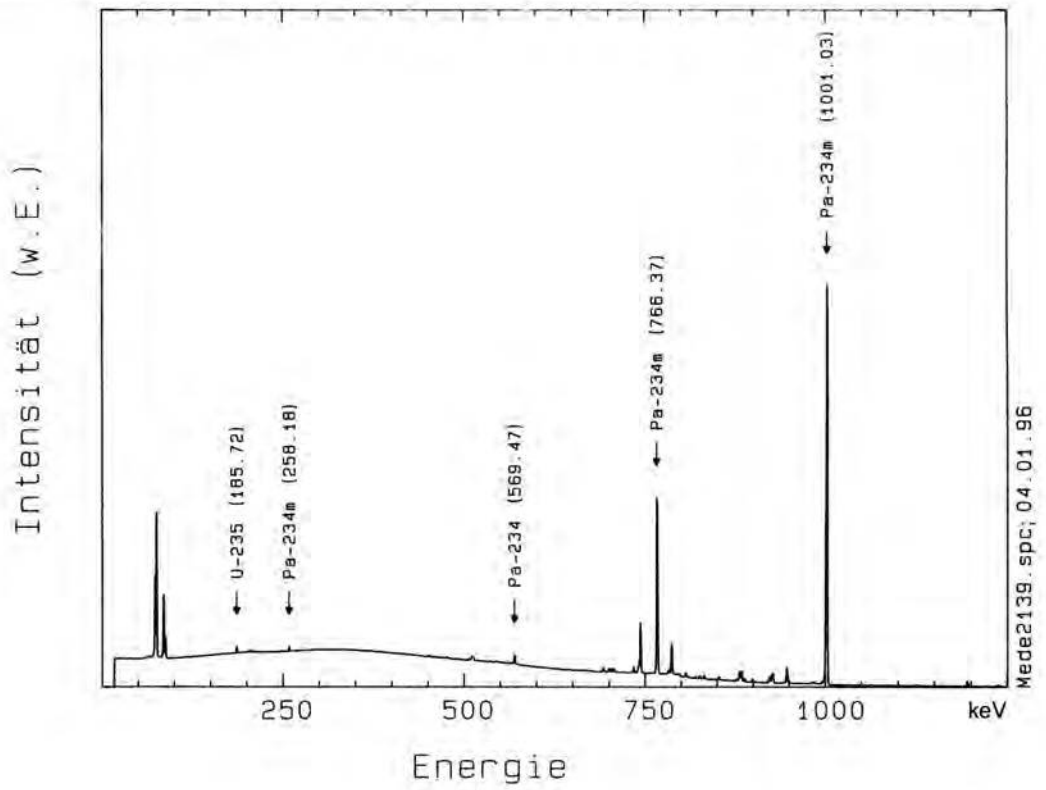


Abb. 10b. Spreizung des Spektrabschnittes $60\text{--}120$ keV (Probenbeschreibung siehe Abb. 10a). Im niederenergetischen Spektralbereich fehlen die charakteristischen Uran-Röntgenlinien völlig, es erscheinen nur noch die stimulierten Röntgenfluoreszenzlinien des Bleis der Schatullenbewehrung (Gamma-Oberflächendosisleistung = $3,5 \mu\text{Sv/h}$).

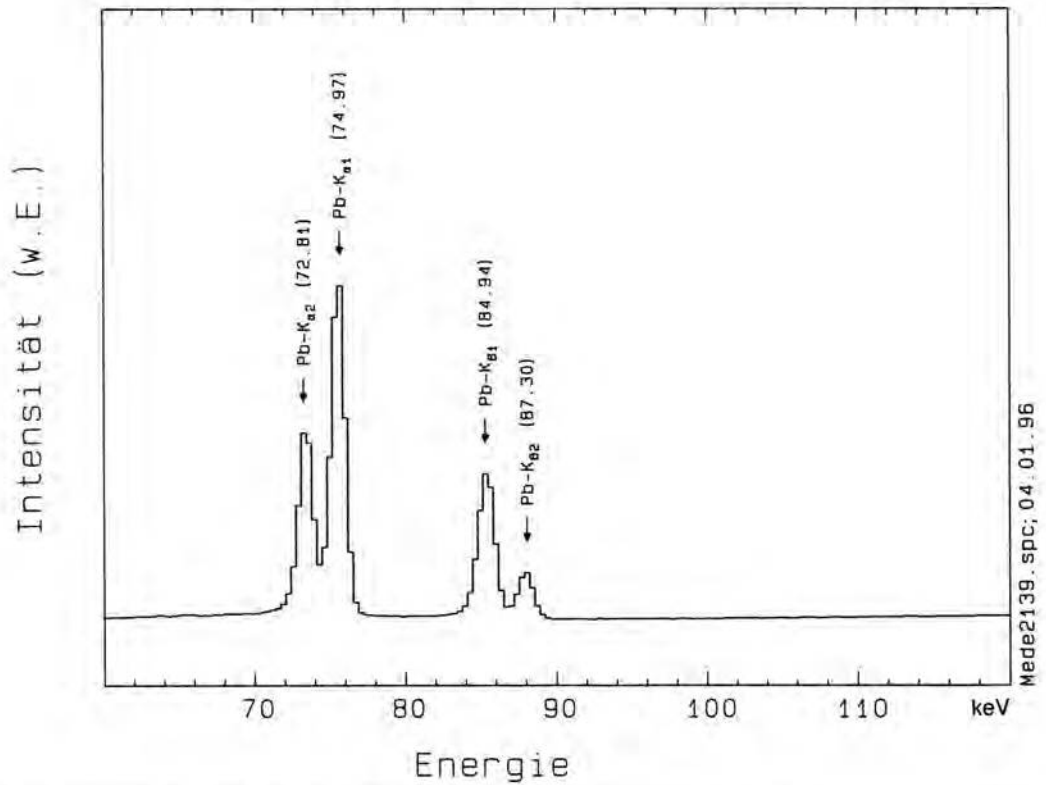


Abb. 11a. Gammaspektrum (bis 1200 keV) einer Probe des Uranmetallwürfels ($t_M = 78\,000$ Sekunden; $m \approx 0,035$ g, vgl. Abb. 3a, Gamma-Oberflächendosisleistung = $40\ \mu\text{Sv/h}$). Im Vergleich zum Uranyl-nitrat-Hexahydrat (vgl. Abb. 8) treten die ^{235}U -Linien stärker hervor, da das vorliegende Material offenbar natürliche Isotopenzusammensetzung aufweist.

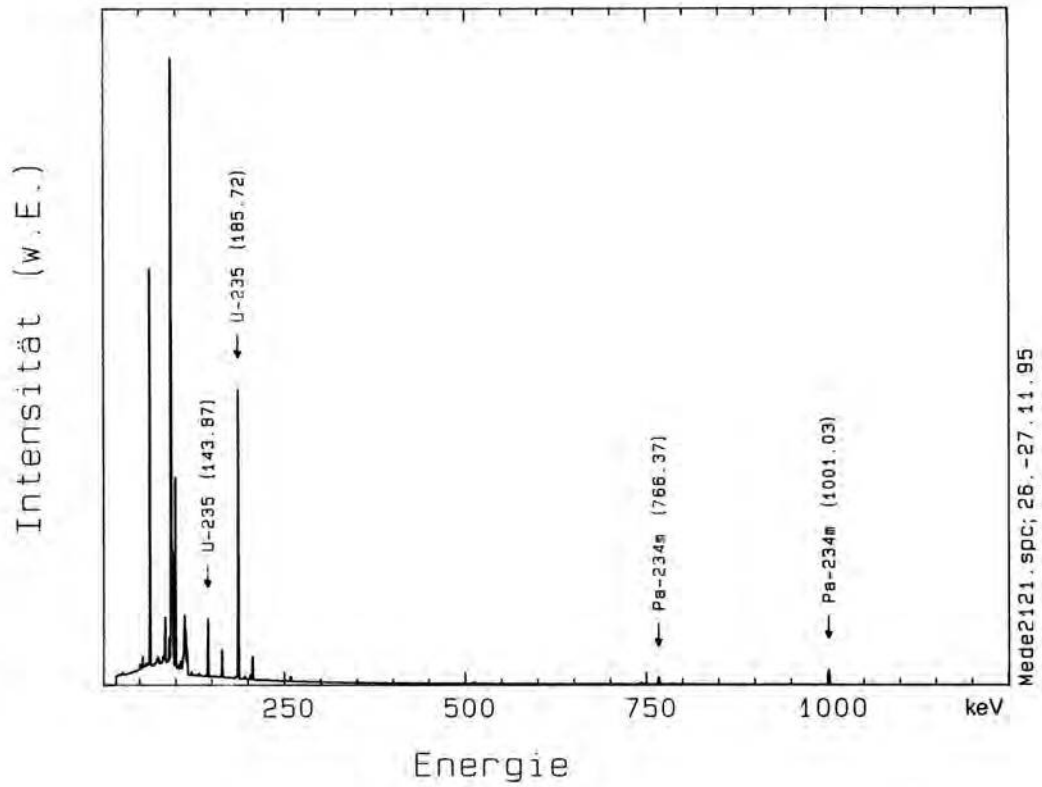
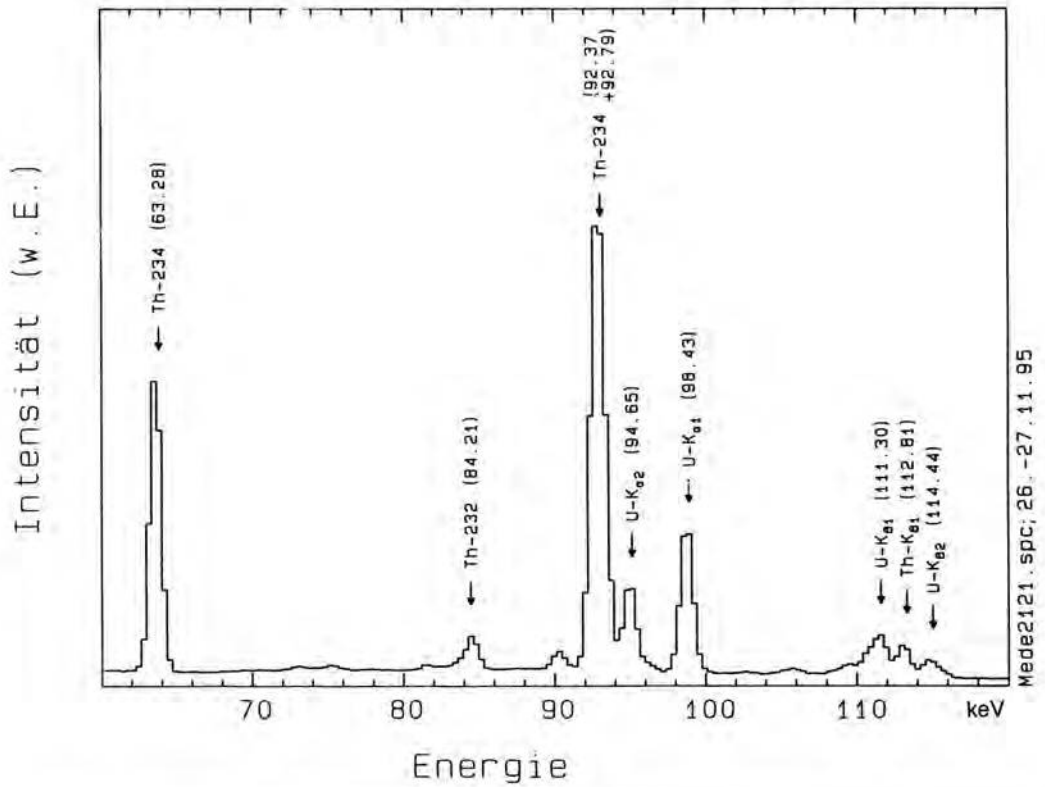


Abb. 11b. Spreizung des Spektrabschnittes 60–120 keV (Probenbeschreibung siehe Abb. 11a; vgl. Text).



Danksagung

Die Autoren schulden Dank für aktive Unterstützung Herrn A. BRUMMEISL, BRK-Radiometrie, Traunreut; Herrn H. J. DORNER, Herrn S. KRONESTER, Deutsches Museum, München; Herrn Dipl.-Ing. (FH) G. LIECKFELD, Herrn Dr. W. WAHL und Herrn Dr. G. WINKLER, GSFmbH, Neuherberg; Herrn Prof. H. LOSERT, München; Herrn Dipl.-Ing. (FH) O. RIST, WIM, Erding; Herrn Prof. Dr. J. VOGL, München; Herrn Prof. Dr. R. WÖRLE, München; Herrn Dr. H. WOLF, Museum Theuern; Herrn Dr. H. ZEISING, Landesamt für Umweltschutz, München.

Literatur

- [1] J. LEMMERICH: 100 Jahre Röntgenstrahlen. – Würzburg: Universität 1995.
- [2] R. J. SCHWANKNER – A. BRUMMEISL – G. LIECKFELD – P. SCHÖFFL – A. SCHÖPF: Die Frühgeschichte des Radiums – Teil I. – *Geowissenschaften* **10** (1992) 160–167.
- [3] F. KIRCHHEIMER: Das Uran und seine Geschichte. – Stuttgart: E. Schweizerbart 1963.
- [4] F. WEIGEL: Uranium and uranium compounds. – In: KIRK-OTHMER: *Encyclopedia of Chemical Technology*, Bd. 23, 3. Aufl. – New York: J. Wiley 1983.
- [5] E. WEEKS: Discovery of the Elements. – *Journal of chemical Education* 1956.
- [6] M. H. KLAPROTH: Chemische Untersuchung des Urans, einer neuentdeckten metallischen Substanz. – *Crell's Annalen* **12** (1789) 387–403.
- [7] E.-M. PÉLIGOT: Sur le poids atomique de l'urane. – *C. R. Acad. Sc.* **12** (1841) 735–737.
- [8] E.-M. PÉLIGOT: Untersuchungen über das Uranium. – *Annalen der Chemie und Pharmacie* **43** (1842) 255–286.
- [9] E.-M. PÉLIGOT: Note sur la préparation de l'uranium. – *C. R. Acad. Sc.* **42** (1856) 73–74.
- [10] N. N. GREENWOOD – A. EARNSHAW: *Chemie der Elemente*. – Weinheim: VCH 1990.
- [11] R. J. SCHWANKNER – G. LIECKFELD – D. LIENERT: Zur Farbkraft von Uranverbindungen. Teil I Urankeramik/Uranoxidstufen (UO_x ; $x = 2 \dots 3$). – *MNU* **44** (1991) 25–32.
- [12] R. J. SCHWANKNER – G. LIECKFELD – A. SCHÖPF – P. SCHÖFFL – M. STEINER: Zur Farbkraft von Uranverbindungen. Teil II Uranglas/Fluoreszenz des Uranyl(VI)-ions. – *MNU* **45** (1992) 88–98.
- [13] W. NEUWIRTH: *Farbenglas I*. – Wien: Selbstverlag 1993.
- [14] O. RIST – R. J. SCHWANKNER: Uran-Lichtschutzglas. – *PdN (Ph)* **44** (1995) Nr. 3, 23–24.
- [15] C. M. A. BIGNON – L. M. BULLIER: Verwendung von Kohlenstoffuran für Zündvorrichtungen. – Deutsches Reichspatent Nr. 77 166, 16. 12. 1893.
- [16] Fa. HÄFNER & LANGHANS: Leuchtfarben für elektrische Glühlampen. – Deutsches Reichspatent Nr. 44 183, 9. 11. 1887.
- [17] W. L. VOELKNER: Verfahren zur Herstellung elektrischer Glühfäden für Glühlampen aus Carbiden. – Deutsches Reichspatent 109 864, 18. 3. 1898.
- [18] W. PRUSZKOWSKI: Verfahren zur Herstellung von leichtschweißbarem und härtbarem Kobaltstahl. – Deutsches Reichspatent Nr. 130 686, 30. 7. 1901.
- [19] A. GUTBIER: Anorganische Experimentalchemie im Jahre 1910. – *Z. f. angew. Chemie* **24** (1911) 917.
- [20] A. MITTASCH: *Geschichte der Ammoniaksynthese*. – Weinheim: Vlg. Chemie 1951.
- [21] O. HAHN – F. STRASSMANN: Über den Nachweis und das Verhalten der bei der Bestrahlung des Urans mittels Neutronen entstandenen Erdalkalimetalle. – *Die Naturwissenschaften* **27** (1939) 11–15.
- [22] L. MEITNER – O. R. FRISCH: Disintegration of Uranium by Neutrons: A new Type of Nuclear Reaction. – *Nature* **143** (1939) 239–240.
- [23] H. WOHLFAHRT (Hg.): *40 Jahre Kernspaltung – Eine Einführung in die Originalliteratur*. – Darmstadt: Wiss. Buchgesellschaft 1979.
- [24] O. HAHN: *Erlebnisse und Erkenntnisse*. – Düsseldorf: Econ 1975.
- [25] M. WALKER: *Die Uranmaschine*. – Berlin: Siedler 1990.
- [26] D. IRVING: *Der Traum von der deutschen Atombombe*. – Gütersloh: S. Mohn 1967.
- [27] Stadtverwaltung Haigerloch: *Atomuseum Haigerloch. Geschichte deutscher Atomforschung, der erste Atommeiler*. – Haigerloch 1982.
- [28] W. BOTHE – S. FLÜGGE (Hg.): *Kernphysik und kosmische Strahlen. Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946*, Bd. 14. – Weinheim: Verlag Chemie 1948.
- [29] B. T. PASH: *The Alsos Mission*. – New York: Award House 1969.
- [30] S. A. GOUDSMIT: *Alsos*. – New York: Henry Schumann 1947.
- [31] CH. FRANK: *Operation Epsilon: The Farm Hall Transcripts*. – Bristol – Philadelphia: Institute of Physics 1993.
- [32] A. SPEER: *Erinnerungen*. – Berlin: Ullstein 1969.
- [33] R. J. SCHWANKNER – G. LIECKFELD – D. LIENERT: Die Frühgeschichte des Urans. – *Geowissenschaften* **7** (1989) 215–224.
- [34] F. KIRCHHEIMER – P. RAMDOHR: *Uranschau*. – Karlsruhe: GfKmbH 1971.
- [35] F. KIRCHHEIMER: Über eine Bergbau-Medaille aus einheimischem Uran. – *Bergfreiheit* **24** (1959) 23–26.
- [36] P. SCHÖFFL: Beitrag zur radiometrischen Charakterisierung von radioaktiven Alltagsgegenständen. – Diplomarbeit: FH München 1992.
- [37] U. SCHÖTZIG – H. SCHRADER: *Halbwertszeiten und Photonen-Emissionswahrscheinlichkeiten von häufig verwendeten Radionukliden (PTB-Ra-16/4): 4. erw. Auflage*. – Braunschweig: Physikalisch-Technische Bundesanstalt 1993.
- [38] K. SIEMON – R. A. ESTERLUND – W. WESTMEIER et al.: [^{234m}Pa]Protactinium als Zerfallsprodukt des [^{238}U] Uran; *Strahlenschutz für Mensch und Umwelt*. – Köln: TÜV Rheinland 1991.
- [39] E. BROWNE – R. FIRESTONE: *Table of Radioactive Isotopes*. – New York: Wiley 1986.
- [40] K. DEBERTIN – R. G. HELMER: *Gamma and X-Ray Spectrometry with Semiconductor Detectors*. – Amsterdam: North Holland 1988.
- [41] M. GASSNER: Beitrag zur radiometrischen Charakterisierung [$^{238,235}\text{U}$]Uranhaltiger Festkörpermatrices: Diplomarbeit FH München 1995. □