Geowissenschaften

Organ der Alfred-Wegener-Stiftung

Die Frühgeschichte des Urans

8/89



Strukturwandel in der Weltrohstoffwirtschaft Die geophysikalische Erkundung Haithabus



Robert J. Schwankner, Gerolf Lieckfeld und Doris Lienert

Die Frühgeschichte des Urans

1 200 oder 2000 Jahre Uran?

Gemeinhin wird die erste Beschäftigung mit dem Actinidenmetall Uran mit dem Jahr 1789 indiziert. Ort der Handlung war Berlin. Diese Feststellung bedarf jedoch der Ergänzung. Zu Beginn unseres Jahrhunderts fiel dem englischen Archäologen R. T. Günther bei ausgedehnten Ausgrabungsarbeiten im Bereich einer kaiserlichen Villa am Cap Posilipo bei Neapel ein farbiges Glasmosaik auf [1], dessen Datierung er durch Vergleich mit ähnlichen Objekten mit 79 A. D. vornahm.

Das Mosaik befindet sich am Osthang des sogenannten Gaiola-Hügels in einer Nische, die von einer mit Eisenhalterungen versehenen Marmorumfassung umgeben ist (Breite 74 cm, Höhe 91 cm). Das Glasmosaik (Abbildung 1) zeigt auf strahlend blauem Hintergrund (circa 4,2 Massenprozent Cobalt [2]) eine weiße Taube (frühchristliches Symbol?). Für die dargestellten Pflanzen kam zweifarbiges, opakes, grünes Glas zur Anwendung. Erste in der Arbeitsgruppe von J. J. Manley (Oxford) durchgeführte Analysen zeigten [3], daß das blaßgrüne, gelbstichige Glas Uran enthielt. Eine Reevaluierung des Datenmaterials durch E. R. Caley (Tabelle 1) bestätigte prinzipiell diese Aussage, ebenso wie die geglückte Herstellung eines - in visueller In-

Tabelle 1. Analyse des blaßgrün gelbstichigen Mosaik-Glases von Cap Posilipo (Massenanteile in Prozent); nach Caley 1948 [2].

SiO ₂	62,1 %
Al_2O_3	1,8 %
Fe_2O_3	2,4 %
UŌ,	1,5 %
CaÔ	8,9 %
MgO	2,9 %
K ₂ O	20,4 %

spektion – identischen blaßgrünen, etwas gelbstichigen Glases im Laboratorium auf der Basis referierter analytischer Daten (s. o.) [2].

Anfang der sechziger Jahre erfolgten auf Veranlassung von F. Kirchheimer röntgen-fluoreszenzanalytische Studien an vom Ashmolean Museum Oxford (Department of Antiquities) überlassenen Proben des Roman glass with uranium, welche im Verein mit radiometrischen Untersuchungen die 1912 ermittelten Werte prinzipiell bestätigten [4]. Die analytischen Daten belegen unzweifelhaft, daß der blaßgrüne Glasfluß seine Färbung unter anderem dem Zusatz uranhaltiger Minerale/Sande verdankt.

Die Absenz der sonst für Uranglas (UO₂)²⁺ typischen Fluoreszenz erklärt sich vermutlich aus einem meßbaren, lumineszenzlöschenden Bleigehalt des Untersuchungsmaterials oder eines Vorherrschens von Uran in der Oxidationsstufe 4 in der Glasmatrix. Bis heute ist dies die einzige dokumentierte, frühchristliche römische Glasprobe mit Uranzusatz geblieben [4].

2 Uran/Uranus – Zur Namensgebung eines chemischen Elements

Am 13. März 1781 entdeckte der in Hannover geborene Militärmusiker Friedrich Wilhelm Herschel in England einen - ursprünglich für einen Kometen gehaltenen - neuen Planeten. Zunächst "Georgium sidus" zu Ehren George III. benannt, setzte sich schließlich der Name "Uranus" (nach dem griech. Himmelsgott) durch. Zu dieser Zeit arbeitete der 1743 in Wernigerode im Harz geborene Apotheker (und Inhaber der Simonschen Apotheke zu Berlin) Martin Heinrich Klaproth (Abbildung 2) an der Analyse des Minerals Pechblende aus der Grube Georg Wagsfort ("Georg wage es fort"; Silberförderung seit 1680 [5]) zu Johann-Georgenstadt im sächsischen Erzgebirge.

Seit Mitte des 18. Jahrhunderts war der chemische Charakter der Pechblende umstritten. Seine Deutung des Problems trug Klaproth den 24 Mitgliedern der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin am 24. 9. 1789 unter dem Titel "Über Uranit, ein neues Halbmetall" in persönlicher Lesung vor. Seine erste diesbezügliche Veröffentlichung erfolgte im Spätherbst 1789 [6, 7], so ist etwa in "Crell's chemischen Annalen für die Freunde der Naturlehre" zu lesen:

"Aus diesen Erfahrungen geht nun genugsam hervor, daß jener mineralische Körper weder zu den Zinkerzen, noch zu den Eisenerzen, noch zu den, die Tungstein- oder Wolfram-Säure enthaltenden Fossilien, überhaupt zu keinen, der bis jetzt bekandten mineralischen Substanzen gehöre, sondern daß er als eine eigene, selbständige, halbmetallische Substanz in den Systemen aufzunehmen sey. Es müßten folglich auch deren bisherige falsche Benennungen, als Pechblende, Eisenpecherz, wegfallen, und muß ihn dagegen ein neuer, ausschließend bezeichnender Name beygelegt werden. Bis zur etwaigen Auffindung eines noch schicklicheren, lege ich ihr den Namen Uranit bey, welchen Namen ich, nach dem Beyspiel der alten Philosophen, von einem Planeten, nämlich dem jüngstentdeckten, dem Uranus, entlehne." [7]

Klaproth hat den 1789 geprägten Namen Uranit später durch Uranium ersetzt.

3 Uran-Metall

3.1 Präparation und Atomgewicht

Klaproth verfügte bereits 1789 über folgende Verbindungen des Urans: Nitrat, Sulfat, Acetat, Phosphat, sowie Kalium- und Natriumdiuranat. Außerdem hatte er das von ihm neu entwickelte Aufschlußverfahren der Schmelze mit Ätzkali auf die Pechblende angewandt, welche sich im Gegensatz zu Wolframerz nicht vollständig löste, so daß er erfolgreich aqua regia anwandte. Mit Alkalien erhielt er ein "gelbes Präzipitat", Ausgangsmaterial für die weiteren Untersuchungen. Er

100,0%

versuchte den "gelben Urankalk" mit Reduktionsmitteln (Kohlenstoff, Leinöl [7]) weiterzuverarbeiten und glaubte bis an sein Lebensende, daß das resultierende, schwarze Pulver metallisches Uran sei; tatsächlich hatte er nur ein schlecht definiertes Oxid in Händen [5]. Trotz verschiedener weiterer Versuche - etwa einer Wasserstoff-Reduktion durch J. A. Arfvedson [8] - sollte es noch circa 50 Jahre dauern, bis sich der Erfolg einstellte. 1841 teilte E. M. Péligot mit, daß es ihm mit Hilfe von metallischem Kalium gelungen sei, grünes Uranchlorür zu reduzieren [9]. Kompaktes metallisches Uran erhielt er 1856 mit Natrium als Reduktionsmittel und einer Schutzschmelze aus Kaliumchlorid [10]. Sein Produkt kam mit der Dichte 18,4 g/cm³ dem Wert von reinem Metall (18,9 g/cm3) sehr nahe [4].

Abbildung 3 zeigt Uranmetall in Form einer einheimischen Bergbau-Gedenkmedaille, wie sie von der oberpfälzischen Maximilianshütte AG in den fünfziger Jahren in geringer Auflage geprägt wurde. Das technisch reine Natriumdiuranat-Konzentrat wurde von der Degussa AG (Hanau/Main) zu Urantetrafluorid konvertiert und darauf einer Calcium-Thermie unterworfen.

Die erste Atomgewichtsbestimmung legte Péligot am 26. 4. 1841 ("Sur le poid atomique de l'urane") vor [12]. Nach vorangegangenen Arbeiten von Arfvedson und Berzelius wurde das Atomgewicht zu 2711,3 bestimmt. Péligot erhält jedoch unter Analyse des Azetats 1700. Nachdem Berzelius dem Sauerstoff das Atomgewicht 100 zugewiesen hatte, betrug der Péligot'sche Wert nach heute gültigem Maßstab 272 [5].

3.2 Pyrophorie des Urans

Bereits E. M. Péligot war bekannt, daß sich Uranmetall-Pulver bei Raumtemperatur entzünden kann und mit blendendem Glanze verbrennt. Auf dieser Basis wurde noch im 2. Weltkrieg pulverisiertes Uran für Leuchtspurgeschosse und Brandsätze verwendet. Uran und Uranlegierungen (Ferro-Uran) wurden als Zündsteine und Anzünder von Docht- und Gaslampen gegen Ende des letzten Jahrhunderts bekannt. Abgelöst wurde das Uran in diesen Verwendungszwecken durch Cer-Eisen, welches etwa ab 1903 in allgemeinen Gebrauch kam [4]. C. M. A. Bignon und L. M. Bullier erhielten 1883 ein Patent, welches sich mit der einschlägigen Verwendung von Urancarbid befaßte [13].

3.3 Uran-Metallurgie

In den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts werden sowohl in Deutschland als auch in England und Frankreich Untersuchungen vorgenommen, Uran als Stahlveredler einzusetzen. So vermutet zum Beispiel H. Reinbold 1891, daß der Manganstahl im Geschützguß einmal von Uran abgelöst würde [14]. In Deutschland diente um 1898 ein Stahl mit einem Massenprozent Uran zur Herstellung von Versuchsrohren schwerer Geschütze [15]. Allerdings gelangt Kirchheimer bezüglich des Einsatzes im 1. Weltkrieg zu folgender Einschätzung:

"Nach eingehenden Erhebungen bin ich zu der Gewißheit gelangt, daß man entgegen einer in letzter Zeit geäußerten Ansicht in Deutschland in den Jahren vor dem ersten Weltkrieg und während seiner Dauer keinen Uranstahl für die Rohre der von den Krupp'schen Werke hergestellten schwersten Geschütze verwendet hat." [4]

Abgesehen von der bedeutenden Rolle im deutschen Uran-Projekt [16] gibt uns Albert Speer folgende Hinweise auf artilleristische Verwendung von metallischem Uran:

"Im Sommer 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." [17]

3.4 Uran in der heterogenen Katalyse

Uranmetall sowie Uranverbindungen spielen in der Geschichte der heterogenen Katalyse eine bislang wenig beachtete Rolle.

Fritz Haber stieß bei seinen Hochdruckexperimenten zur Synthese von Ammoniak aus den Elementen ungefähr 1909 auf der Suche nach einem in der Technik geeigneten Katalysator zuerst auf Cer und Osmium (von letzterem hatte die BASF den damaligen Weltvorrat, circa 100 kg, aufkaufen lassen) und danach auf metallisches Uran, welches nach Moisson durch Elektrothermie zugänglich war:

"Beispielsweise gaben 0,9 g Uranpulver bei 600°C und 190 Atm. mit 20 l Stundengeschwindigkeit 5,8 % NH₃, bei geringerer Gasgeschwindigkeit wurden bis zu 12 % NH₃ erhalten. Angesichts der so erschlossenen Möglichkeit, bei niedrigeren Temperaturen arbeiten zu können, war Habers Überzeugung einer technischen Durchführbarkeit der Ammoniakkatalyse nunmehr durchaus gefestigt." [18]

Auch Fachkollegen blieb die neue Uranverwendung (*Uranpatent* [22]) nicht verborgen:

"Die glänzendste von allen chemischen Entdekkungen, die im Jahre 1910 bekannt geworden sind, gehört erfreulicherweise der anorganischen Chemie an: Fritz Haber hat die Synthese des Ammoniaks aus den Elementen in genialer Weise verwirklicht. 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 im Uran fand." [23]

Gegen Ende des Jahres 1909 wurde jedoch das bis heute angewendete katalytische Multikomponenten-System: Eisen mit den strukturellen (Aluminium- und Calciumoxid) sowie elektronischen Promotoren (Kaliumoxid) beschrieben und damit die vielversprechenden Uranarbeiten auf diesem Gebiet eingestellt [19–21]. Die Einsatzmöglichkeiten uranhaltiger Katalysatorsysteme sind damit keineswegs erschöpft (vergleiche etwa: Steam-Reforming [24], Ammonoxidation zu Acrylnitril [25], Acrylsäuresynthese [26]).

4 Von der Farbkraft des Urans

4.1 Farbproduktion der k. k. Uranfabrik zu Joachimsthal

Zwischen der im ersten Jahr der französischen Revolution erfolgten Beschreibung von Uran durch M. H. Klaproth und 1898, dem Entdeckungsjahr der radiogenetischen Urantochter Radium, sind mehr als 850 Publikationen über Uran und seine Anwendungen erschienen [4]. Ein nicht unwesentlicher Teil davon befaßt sich mit der Produktion von farbintensiven Muffel-, Aufglasur-, Scharffeuer- und Lüsterfarben für die Porzellan/Keramik-Manufaktur, sowie die Produktion von Uranglas und Photochemikalien. Auf die breite Einsatzmöglichkeit der, aufgrund der vielfältigen Chemie des Actinidenelements Uran umfangreichen, chromatischen Palette









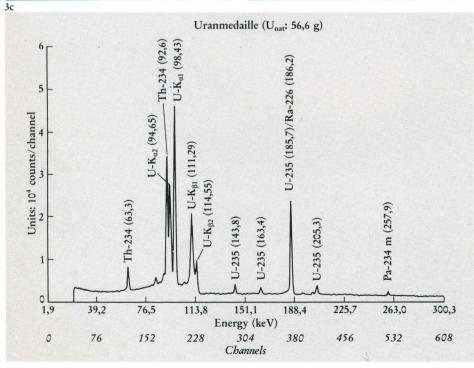


Abb. 1. Antikes Glasmosaik von Kap Posilipo (Neapel) 79 A. D. Urangehalt des opaken, blaßgrünen Glases: ca. 1,5 Massenprozent UO₂ (nach [1]).

Abb. 2. Martin Heinrich Klaproth (1743–1817) entdeckte u.a. die Elemente Ti, Zr und U (Ölgemälde, 56,5 cm × 71,5 cm) – nicht vor 1811; Aufnahme: Deutsches Museum, München.

Abb. 3. Bergbau-Medaille aus Uranmetall. Uranversuchsbergbau Rudolfstein: Gewerkschaft Werra (Weißenstadt i.F.) der Maximilianshütte A. G. a: Textvorderseite: "Eisenwerksgesellschaft · Maximilianshütte · A · G · Sulzbach · Rosenberg · Hütte, 1853", b: Rückseite: "Erstes Deutsches Uran von Weissenstadt im Fichtelgeb. 1956", c: γ-Spektrum dieser Medaille. Zu dieser numismatischen Kuriosität bemerkt Kirchheimer: "Als Münzmetall hat Uran keine Zukunft, da seine Oberfläche einer unschönen Oxydation unterliegt und neben Eigenschaften des Elements den Prägevorgang sehr schwierig gestaltet" [11]; Aufnahme: G. Lieckfeld, H. Gudden.

und Farbkraft seiner Verbindungen hatte bereits M. H. Klaproth hingewiesen:

"Ich versuchte nur noch die Farben, welche dieser Metallkalk [Alkaliuranat] den Glasfritten bey der Verglasung mittheilen, imgleichen, wie er als eine Mahlerfarbe auf Porzellain ausfallen würde..." Verglaste Knochensäure 2 Drachmen, Gelber Metallkalk 10 Gran; ein flaches smaragdgrünes Glas. Beyde letztere Verglasungen zogen nach und nach die Luftfeuchtigkeit an. Der gelbe Metallkalk, gelinde durchgeglühet, mit dem gehörigen Fluß versetzt, und auf Porzellan im Emailfeuer eingebrandt, gab eine gesättigte Orangefarbe..." [7]

Im Herbst 1855 wurde im Joachimsthal in Böhmen in den ehemaligen erzgebirgischen Silbergruben die k. k. Uranfabrik in Betrieb genommen. Bereits 1847 hatte A. Patera der neu gegründeten Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften eine Methode zur Bestimmung des Urangehaltes Joachimsthaler Erze vorgestellt und darauf hingewiesen, daß hierbei auch der Weg zur fabrikmäßigen Produktion aufgezeigt sei [27].

Das von Patera eingeführte Verfahren (Abbildung 4) umfaßte nach dem Zerkleinern des Erzes in gewöhnlichen Getreidemühlen den Röstvorgang mit nachgeschalteter saurer Laugung. Das begehrte Produkt *Urangelb* wurde durch Präzipitieren gewonnen. Bei den in Joachimsthal hergestellten Produkten handelt es sich um Natriumdiuranatpräparate unterschiedlichen Wassergehalts.

Bis 1898 sind in Joachimsthal so etwa 1600 Tonnen Uranfarben mit einem Verkaufswert von 3 Millionen Gulden erzeugt worden [27]. In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts traten als zum Teil konkurrierende Lieferanten die chemische Fabrik E. Merck (Darmstadt), Degussa vorm. Roessler (Frankfurt/M.) sowie E. Schering (Berlin) auf.

4.2 Uranglas

Die Arkanisten der böhmischen, sächsischen und schlesischen Glashütten haben die Entdeckung Klaproths, daß Uranoxide Glasflüsse anfärben können (Annagelb, -grün) wohl aufgegriffen, jedoch dauerte es bis 1834, daß dieses Betriebsgeheimnis publiziert wurde.

G. L. C. Müller spricht in seinem 1834 zu Regensburg erschienenen grundlegenden Werk erstmals über Smaragdfluß mit geeignetem Zu-

satz von kohlensaurem Uran [28]. Kurz darauf berichtet J. Penberthy (1846), daß in Cornwall jährlich über 4 Tonnen Uranerze für die Herstellung von Glas und Uranfarben gewonnen wurden:

"... used as a pigment for giving a very fine yellow colour to glass and china" [29].

In England wurden entsprechend Gläser als Canary glass, in Frankreich hingegen unter der Bezeichnung Verre canari vertrieben (Abbildung 7). Bleireiche Gläser mit Uranzusatz dienten als Edelsteinimitation, so fanden zum Beispiel derartige Chrysopras-Imitationen ebenso Liebhaber wie uranhaltiger Straß.

Der Farbton änderte sich bei Beimengungen von Kupfer oder Chrom in tiefes Grün: Annagrün oder Eleonorengrün. Die so typische Fluoreszenz von sekundären Uranmineralen (Abbildung 5) und Uranylverbindungen zeigt sich im Fall des Uranglases in Form eines speziellen Dichroismus, welcher es im auffallenden Licht in wogendem Grün [4], in Durchsicht gelb erscheinen läßt (Abbildungen 6 bis 8). Durch Bleizusatz wird dieser Effekt unterdrückt (Fluoreszenzlöschung). Ein Rezept für véritable jaune dichroide-Glas gibt G. Bontemps (Tabelle 2) [30].

Seit Mitte des vergangenen Jahrhunderts wurden so in photographischen Ateliers grüne Dunkelkammerscheiben aus Uran-Tafelglas benutzt, um "chemisch wirksames" Licht abzuschalten (siehe auch Abbildung 9). Eine sichtbare Veränderung ist an über 100 Jahre alten Gläsern aus der Biedermeierzeit nicht beobachtet worden [4], jedoch kann durch geeignete Ätzverfahren das Alter solcher Glasflüsse archäometrisch bestimmt werden, da die seltenen Ereignisse der Spontanspaltung von ²³⁸U (partielle Halbwertszeit der Spontanspaltung 9 · 10¹⁵ a) mikroskopisch sichtbar werden [32, 33]. Die Annagelbbzw. -grün-Kompositionen erfreuten sich in

Tabelle 2. Ausgangsstoffe für "Dichroitisches" Uranglas nach G. Bontemps 1868 [30].

Quarzsand	100,0 kg
Pottasche	38,0 kg
Kreide	18,0 kg
Kalisalpeter	3,0 kg
Uranoxid	2,5 kg

den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts steigender Beliebtheit.

Die Namensgebung wird nach F. Kirchheimer auf die 1840 heimgeführte erste Gattin Anna des späteren Besitzers der Glashütte zu Unter-Polaun (böhmisches Iser-Gebirge) Joseph Riedel ("Glaskönig") zurückgeführt. Das häufig auch bunt oder mit Gold- und Silberfarben bemalte, geschliffene oder bemalte Glas ist als Brunnenbecher oder als mit reichem Schliff versehenes Freundschaftsglas der nordböhmischen Bäder in die Welt gelangt, ja ebenso von seinem Gebrauch in Bad Ischl wird berichtet. Nicht nur im Vormärz, sondern auch bis in das späte 19. Jahrhundert und vereinzelt bis in unsere Tage hinein hat man reichlich Gebrauchsgegenstände, von Artikeln der Bijouterie bis zu Eierbechern, Schubladen-, Zier- und Kragenknöpfen (Abbildung 10) daraus gefertigt.

Bis 1898 sind nach Abschätzungen nahezu zwei Drittel aller erzeugten Uranfarben in die Glasproduktion gegangen [4]. Bei der Annahme eines durchschnittlichen Urangehaltes von 1 Massenprozent entspricht dies 15 000 Tonnen uranhaltiger Glaswaren. Für das Jahr 1897 sind insgesamt im deutschen Reich 991 Tonnen (!) Perlen, Knöpfe sowie Kunstblumen und -früchte aus Uranglas hergestellt worden [34]. Auch der Jugendstil bemächtigte sich des transparenten und opaken Uranglases, und so entstehen um 1900 kunstgewerbliche Gegenstände aller Art, von welchen mit F. Kirchheimer zu hoffen ist:

"... verbleiben dem Sammler unserer Zeit als, hoffentlich auch durch die einschränkenden Bestimmungen der Gesetzgebung über den Strahlenschutz nicht gefährdete, interessante Objekte." [4]

4.3 Uran in der Porzellanmalerei, Keramik und Dentalkeramik

Schon 1790 hat G. A. Suckow M. H. Klaproths Hinweis aufgegriffen, daß Uran imstande ist, Porzellanscherben zu färben [35]. Im Jahre 1806 bezeichnet C. C. Haberle das Uranoxid als "feuerbeständige, orangegelbe Malerfarbe auf Porzellan" [36]. Je nach Verwendung als Unter-, Aufglasur, Lüsterfarben waren entsprechend der Beschaffenheit der Masse unterschiedliche Beimengungen erforderlich und können gezielt Farbtöne erzeugen. Durch reduzierende Brennbedingungen können braunschwarze Töne (niedrige Oxidstufen von Uran) erzeugt werden. In bleirei-

chen Glasuren wird Uranrot (tomaten-, korallenrot) erreicht (Abbildung 11), in borhaltigen dagegen gelbe Farbtöne; Zinkgehalt zeichnet grüne Uranglasuren aus. Beimischungen von Wolframoxid führt nicht mehr zu einer einheitlichen Deckglasur, sondern die Oberfläche ist mit roten Kristalliten überzogen [37–39].

Das begehrte samtschwarze Porzellan war schon in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts durch Uranzusatz zur Masse im Reduktionsfeuer zugänglich. Bereits 1860 hat der französische Porzellanmacher J. H. Brianchon die ersten für das Auftragen auf die Glasur bestimmten Lüsterfarben angerührt. Diese Uranlüster ergaben nach dem Einbrennen einen brillanten Farbton mit Perlmuttglanz. Uranglasuren werden ebenso wie

Urangläser in Süd- und Osteuropa und den USA bis in unsere Tage hinein angewandt.

Um eine strahlenhygienische Überwachung der Bevölkerung sicherzustellen, hat sich das Bundesgesundheitsamt mehrfach gutachterlich mit dieser Fragestellung auseinandergesetzt (z.B. Uran-Farben-Gutachten, 1962) und Produktionskriterien für einen gefahrlosen Einsatz von uranhaltigen Gebrauchsgegenständen vorgeschlagen, welche mit in die Novellierungen der entsprechenden Verordnungen eingeflossen sind [40, 41]. Schon in der Mitte des 19. Jahrhunderts wurde die Fluoreszenz von Uranverbindungen bei der Herstellung künstlicher, gelbgetönter Zähne herangezogen. Während die "englischen Zähne" jener Zeit aus einer einheitlichen porzellanähnlichen Masse bestehen, diente bei "amerikanischen Mineralzähnen" der Uranzusatz der "Tinktion der Glasur über dem opaken Kern" [42].

Bis in unsere Tage werden weltweit Zahnmassen und Kunstzähne (in der Größenordnung von einigen ppm) zur Erreichung der besseren Naturtreue und unter Ermangelung von Ersatzsubstanzen, welche das breite Spektrum der natürlichen Fluoreszenz noch besser imitieren, mit Uranverbindungen angefärbt [41]. Dabei werden - auch unter Berücksichtigung der natürlichen Strahlenbelastung (β-Dosis durch das gleichermaßen in den Zahnmassen enthaltene 40K - zum Beispiel bei den in den USA verwendeten Präparaten Organdosen in der Größenordnung von einigen cSv/a errechnet [43, 44]. Dies ist gleichermaßen ein Aufruf an die anorganische Festkörperchemie, nach geeigneten inaktiven, aber weiß-fluoreszenten Ersatzstoffen Ausschau zu halten.

Erinnert sei zum Abschluß bei der Beschäftigung mit der Farbkraft des Urans, daß dessen radioaktives Tochterprodukt Radium, welches zu Beginn des 20. Jahrhunderts zunehmend Bedeutung in der medizinischen Anwendung erlangte, bei o.g. Aufschluß vollständig in den Rückständen verblieb (im ppb-

Abb. 4. Verfahren zur kommerziellen Uranextraktion nach A. Patera. Es wurde von 1856 bis Ende des ersten Weltkrieges in der k. k. Uranfabrik Joachimsthal angewandt, welche der staatl. Montanverwaltung im Ministerium für öffentliche Arbeiten in Wien unterstand [4].

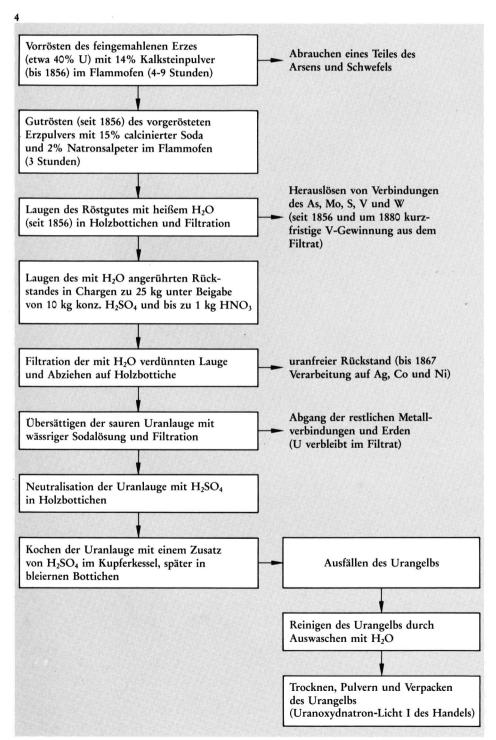


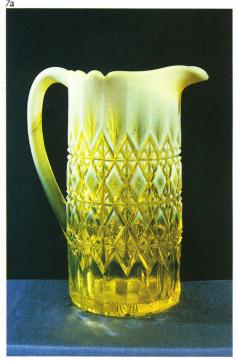


Abb. 5. Sekundäre Uranvererzung im UV(A)-Licht. Aufnahme im Stollen der Untersuchungsgrube Mühlenbach im Schwarzwald (Baden-Baden): H. Essigmann.

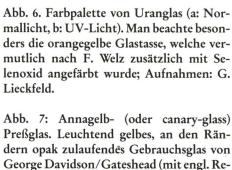


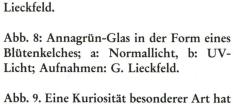












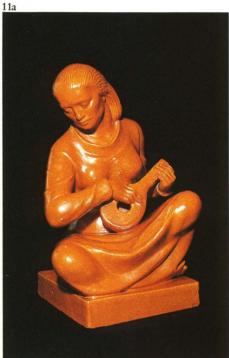
gistriermarke RD 217752 von 1893); a: Normallicht, b: UV-Licht; Aufnahmen: G.



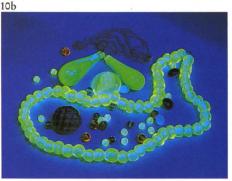


Abb. 9. Eine Kuriosität besonderer Art hat sich in der berühmten Stadt-Apotheke Peer in Brixen erhalten [31]. Es handelt sich um ein Vorratsgefäß, das wohl zum Lichtschutz des Inhalts aus Uranglas gefertigt wurde. Geliefert anläßlich einer Renovierung im Jahre 1914 von der Firma Hermann Steinbuch (Wien); Aufnahme: O. Peer, Brixen.









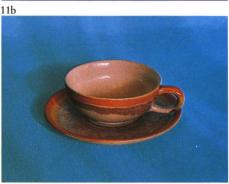


Abb. 10. "1897 sind im gesamten Deutschen Reich 991 t Perlen und Knöpfe sowie künstliche Blumen und Früchte aus [Uran]Glas im Wert von 757 000 Mark hergestellt worden..." [34]; a: Normallicht; b: UV-Licht. Man beachte, daß der mit "UO₃-Orange" glasierte keramische Mantelknopf erwartungsgemäß keine Fluoreszenz zeigt; Aufnahmen: G. Lieckfeld.

Abb. 11. Urankeramik. a: Lautenspielerin, uranrot (UO_3) ; b: Teetasse, uranorange (UO_{3-v}) .

12b

Uranium (Ferricyanure d').

(Perricyanure uranique, Uranium ferricyanatum, Uraniumferricyanid.) (UO³)³ (Pe Cy⁵)³. P. brun rougeâtre, insol. O.

Uranium (Nitrate d') crist.

(Azotate uranique.) Empl. dans la photographie et pour obtenir le lustre d'uranium.

Uranium (Nitrate d') très pur, crist.

(Azotate uranique, Uranium nitricum, Uranylnitrat, salpetersaures Uranoxyd, Uraninitrat). U0² (Az O³)² + 6 H² O. Prismes rhombiques, d'un jaune verdâtre, fluorescents, f. sol. &, A. et Ê. Empl. dans diabète, à la dose de 0,06—0,12, dans beaucoup d'eau, deux ou trois fois par jour, après les principaux repas. Empl. ext. dans gonorrhée, en injections (solut. à 0,5%); dans pharyngite, en sprays (solut. à 0,5%); dans ulcères (eau pour pansements, solut. à 0,5%). L'emploi des composés d'uranium à l'intérieur doit se faire avec une grande circonspection, des doses de 2 à 10 centigr. pouvant déjà donner lieu à des troubles graves. Empl. comme réactif, particulièrement pour le dosage de l'acide phosphorique; en outre, en photographie, dans la peinture sur porcelaime, pour obtenir couleurs d'uranium. Ann. 1895, 1905. M. R. 1913, 443.

Uranium (Nitrate d') tout pur, crist., pr. anal. v. Réact.



Abb. 13. Die Herstellung von uranhaltigen Fliesen wird in Südeuropa noch in unseren Tagen betrieben. Gleichzeitig ist die nach 12stündiger Exposition erhaltene Autoradiographie wiedergegeben, welche die (radioaktiven) UO_{3-x}-Bereiche aufzeigt (vgl. auch [56]); Aufnahme: A. Kraft u. M. Murr.

Bereich) und daraus durch M. und P. Curie erstmals rein dargestellt wurde (1902: 120 mg) [45].

5 Über die medizinische Anwendung von Uran

Lange vor der Entdeckung der Radioaktivität von Uran und seinen Tochtersubstanzen wurde in Joachimsthal den Rückständen aus der Farbenproduktion heilende Wirkung zugeschrieben. So wurden diese Rückstände zum Beispiel säckchenweise abgegeben und von Rheuma-Kranken am Körper getragen, eine Anwendungsform, für die später radiumgetränkte Leinwandstücke Verwendung fanden [46]. Auch die abfließenden Stollenwässer wurden längst vor der Entdeckung ihres Radongehalts als heilkräftig angesehen.

Der erste systematische Beitrag zur Toxikologie des Urans geht 1824 auf G. C. Gmelin zurück [47], welcher im Tierversuch feststellte, daß intravenöse Injektion von Uransalzlösungen unter "Zerstörung der Irritabilität des Herzens und Koagulation der Blutmasse" zum schnellen Tod führt. Obwohl die k. k. Monarchie im letzten Jahrhundert lange Zeit ein Monopol auf die Produktion hatte, wurden Uranverbindungen in der entsprechenden Gesetzgebung nicht berücksichtigt. Sie

Abb. 12. a: Uranylnitrat von E. Merck aus dem Jahre 1926; b: die entsprechende zeitgenössische Substanzbeschreibung aus dem Merck-Index; Aufnahmen: Firmenarchiv Merck, Darmstadt. finden nicht Eingang in das "k. k. Hofkanzleidekret vom 24. April 1839 über den Handel mit Giften" oder die "k. k. Giftordnung vom 21. April 1876", sondern erst Erwähnung in der "österreichischen Giftordnung vom 20. Dezember 1928 (§ 4 Abs. 25: "lösliche Uransalze")".

Im deutschen Reich hingegen verbieten §§ 1, 2 des "Reichsgesetzes vom 5. Juli 1884" ausdrücklich die Verwendung von Uranfarben zur "Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln", ebenso untersagt § 3 die Verwendung zu "kosmetischen Zwecken oder in Spielzeugwaren" (vergleiche Kapitel 3.2). Unter den ersten Herstellern von medizinischen Uranpräparaten ist die Firma E. Merck zu nennen, welche bereits 1865 das Kilo "Uranazetat" zu 85 Gulden anbot [4].

Eine wahre Fundgrube für den Naturwissenschaftshistoriker bietet das Merck'sche "Verzeichnis sämtlicher Präparate und Drogen" und der 1889 erstmals erschienene "Index of fine chemicals and drugs for the Materia Medica and the Arts" sowie die nachfolgend ausgewerteten "E. Merck'schen Jahresberichte", ein Referateorgan für Ärzte, Apotheker und Wissenschaftler [48].

Im Jahr 1853 teilt C. Leconte mit, daß Urannitrat im Tierexperiment das Auftreten von Zucker im Harn bewirkt [49]. Nach dem "Gesetz" der Homöopathie similia similibus wurde so in Uransalzen ein spezifisches Mittel gegen Diabetes gesehen, zumal bei den bedauernswerten Probanden auch eine Hemmung des Durstes festgestellt wurde, allerdings war der Heilerfolg nach dem Absetzen der Uran-Medikation nur von kurzer Dauer. Überraschend hoch wirken die oralen Tagesdosen, so referiert Merck's Jahrbuch für das Jahr 1895 3× täglich 600-1200 mg, 1917/18 hingegen 10-20 mg. Schon 1904 wird darauf hingewiesen, daß der "innerlichen Anwendung des Urannitrats wegen seiner Nieren-schädigenden Eigenschaften zu widerraten sei". Als Reagenz der klinischen Chemie wird es in den Jahren 1905 ("Uran-Fehling") und 1914 (Farbreagenz auf Hydroxylverbindungen, namentlich Rotfärbung bei Morphin und Phenolen) aufgeführt (Abbildung 12). Die therapeutische Anwendung von Uran-Doppelsalzen wird vereinzelt bei Gonorrhoe (1905) und Syphilis (1927) beschrieben.

Zweifellos einen Höhepunkt der Urananwendung stellt die von Stanislaus von Stein, Privatdozent an der Universität zu Moskau, gefundene äußerliche Medikation "zur Erzielung reichlichen Schleimflusses aus der Nase bzw. zur Verhinderung von Ohrenentzündungen" dar:

"später fand v. Stein jedoch, daß lauwarme Lösungen von essigsaurem Uran in ihrer nasenschleimtreibenden Wirkung der Trichloressigsäure überlegen sind." [50]

Das reiche Repertoir der Dermatologie wurde 1931 durch dreiprozentige Uransalz-Lösungen zur Behandlung von Akne, Lupus erythematodes, Psoriasis usw. ergänzt. Seit 1890 wurde ausgehend von der Apotheke von M. Pesqui (Paris) "vin urané pesqui" vertrieben. Dieser bedenkliche Medizinalwein, welcher noch in der 1927 zu Berlin erschienenen Bearbeitung von H. Hager's "Handbuch der pharmazeutischen Praxis" genannt wird (Rp. Uran. nitric. 1,0; Glycerin 50,0; Vin. rubri 1000,0) konnte noch um die Jahrhundertwende nach Österreich eingeführt werden, "um den unerträglichen Durst der Diabetiker zu stillen ... "Nach 1931 verzeichnen die Merck'schen Jahresberichte keine der inzwischen obsoleten Uran-Medikationen mehr, aber es sind zum Beispiel in der 1953 zu Berlin erschienenen III. Auflage der 2. Ausgabe des "Homöopathischen Arzneibuchs" die betreffenden Abschnitte über die Bereitung von Arzneiformen mit "Uranium nitricum" belassen worden.

6 Uran in der Photographie

Schon in den Jahren 1804/5 wurde die Photo-Reduktion von Uransalzen beschrieben. So teilte etwa A. F. Gehlen mit:

"Eine Auflösung von reinem salzsaurem Uran wurde so weit abgedamft, daß sie in der Kälte ein trockenes Salz ergab. Dieses wurde in einem Glas mit absolutem Äther aufgelöst. Die schön citronengelbe Auflösung in einem ganz damit erfüllten Glas den Sonnenstrahlen ausgesetzt, wurde schon in wenigen Stunden verändert, sie wurde grünlich trübe und es schied sich ein schmutzig grüner Niederschlag aus." [51]

Erwähnenswert in diesem Zusammenhang dürfte auch die Dissertation von J. Fiedler (Universität Breslau 1835) "De lucis effectibus chemicis in corpora anorganica" sein. Die Auswertung der Lichtempfindlichkeit bestimmter Uranverbindungen für die Photographie dürfte erstmals C. J. Burnett 1857 vorgeschlagen haben. Er setzte mit Uransalzen getränkte Papiere für Kopierzwecke ein,

wobei er das nur angedeutete *Uranbild* aus *Uranoxidul* durch Reduktion mit Edelmetallsalzen und anschließender Fixierung sichtbar machte [52]. Bereits 1859 wurden nach vorangegangenen Studien über einen Uran-Photokopierprozeß durch C. F. A. Niépce de Saint-Victor [53] erste Uranbilder auf der 3. Ausstellung der Société Française de Photographie in Paris gezeigt, wobei sich nach dem Belichten eine Behandlung mit Silbernitrat, Chlorgold oder Quecksilberchlorid anschloß.

Der Konstruktionsvorschlag eines Aktinometers, welches als Funktionsprinzip die photochemische Zersetzung von Uranoxalat-Lösungen nutzt, stammt ebenfalls von C. J. Burnett (1838) [54]. E. Hornig gibt seinem Vortrag vom 19. März 1858 "Über die Anwendung des salpetersauren Uranoxydes in der Photographie" eine erste Übersicht und erwähnt:

"..., daß einer der tüchtigsten Photographen die positiven Abdrücke seiner Portraits nur mehr mit salpetersaurem Uranoxid anfertigt und bereits mehrere Kilogramm desselben verbrauchte." [55]

Die bedeutsamste, aber gleichwohl umstrittenste Uran-Reproduktion geht auf Jakob Wotli (alias Wothly 1823–1873) im Jahr 1864 zurück. Sein Verfahren, dessen "Geheimnis" er mit Erfolg Photographen für 200 Franken, verbunden mit "5jähriger Schweigepflicht" verkaufte, beruht auf der Verwendung von Collodium (*Collotypie*, 1863) als gemeinsamen Träger für Uranyl- und Silbernitrat [4]. Der "empfindlich machende Uranliqueur" bestand aus:

"sechs Lot Uransalz, gelöst in 12 Lot Alkohol von 90–95 % versetzt mit einer Lösung von 60 Gran kristallisiertem, salpetersaurem Silber in 1/4 Lot destilliertem Wasser".

"Urancollodium" erhielt man schließlich, indem 3 Unzen "Harzcollodium" mit "1–1 1/2 Unzen Uranliqueurs" versetzt wurden. Die Fabrikation der für das Urancollodium-Verfahren benötigten Photochemikalien wurde zunächst dem Laboratorium des Apothekers E. Schering in Berlin übertragen. Trotz der erfreulich guten Haltbarkeit auf uns gekommener Urancollodium-Bilder waren die Prognosen zeitgenössischer Sachverständiger über den Einsatz von wothlysaurem Uranoxid überwiegend ungünstig. Dies konnte man beispielsweise 1865 dem 6. Jahr-

gang des "Photochemischen Archivs" entnehmen:

"Die Furcht von plötzlicher Erschöpfung der Bergwerke an Uranerzen (!) wird sich ... wohl ebenso bald gelegt haben wie die Hoffnung derjenigen geschwunden sein wird, welche meinten, daß mit der Wothlytypie ein neues wertvolles Verfahren in die Wissenschaft eingeführt werde."

Immerhin waren laut Kirchheimer 1866 bei der United Association of Photography in London vier weibliche Arbeitskräfte mit einer Tagesproduktion von 1200–1400 Reproduktionen von besonders schleierwidrigen Portrait-Aufnahmen nach dem Urancollodium-Verfahren beschäftigt.

7 Varia

Über die bisher besprochenen Verwendungen von Uran hinaus – ohne Berücksichtigung seiner kerntechnischen Eigenschaften – lassen sich noch eine Reihe anwendungstechnischer Versuche aufspüren, von welchen nachfolgend noch einige aufgezählt seien (siehe auch Abbildung 13).

Neben Stolaskas Empfehlung, die ertragssteigernde Reiz-Düngungswirkung von Uranoder Bleiverbindungen landwirtschaftlich zu nutzen [57], sei die Verwendung von Uranylverbindungen zwecks Beschichtung früher Röntgen-Fluoreszenzschirme [58, 59] ebenso genannt wie Vermutungen bezüglich des Einsatzes des gelben, sekundären Uranminerals Carnotit (Uranyl-Vanadate) zur Körperbemalung:

"The first known use of uranium ores was made by the Ute, Navajo and Hopi Indians to paint hideous patterns on their bodies and faces for ceremonial dances... Among the colors they used for war paint the brilliant yellow came from carnotite." [60]

Schon 1802 hatte S. F. Hermbstaedt angeregt Uransulfat in der Zeugfärberei (Kattundrukkerei, Baumwollbeize) einzusetzen [61]. Um 1892 wird ein patentiertes Verfahren (DRP 72523 vom 23. Juli 1892; Klasse 8) zur Uran-Färbung "von Textilfaser, Leder, Papier und Gummistoffen sowie Holz- und Horngegenständen" bekannt [62]. Während man im ausgehenden 19. Jahrhundert Glühfäden elektrischer Lampen aus Uranverbindungen einzusetzen versuchte [63], wurden zunächst im Zuge der Photographiegeschichte Entdek-

kungen gemacht, welche nunmehr die Eigenschaften des Urankerns betrafen.

Alle bisher geschilderten Urananwendungen wurden ins Auge gefaßt, bevor im Jahre 1896 Henri Becquerel erste Autoradiographien (siehe Abbildung 13) unter anderem von grünfluoreszierenden Uranylsalzen fertigte. Er interpretierte diese - nicht von ihm erstmals beobachtete - Erscheinung insofern richtig, als er sie schließlich als Eigenschaft des Elementes Uran erkannte. Allerdings ging er zunächst davon aus, eine Art "Hyper-Phosphoreszenz" entdeckt zu haben. Er war nicht der erste, welcher derartige Effekte studierte, jedoch auf die Frühgeschichte der Radioaktivität kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. So endet dieser Abriß über die Frühgeschichte des Urans noch vor dem Beginn des 20. Jahrhunderts.

Die Autoren schulden Dank:

Dr. H. Essigmann, Interuran (Kirchenlamnitz); Dr. H. Gudden, Geologisches Landesamt (München); Dr. Dr. Chr. Habrich, Medizinhistorisches Museum (Ingolstadt); Dr. I. Letsch, Reinbold & Strick (Köln); Dr. O. Mayr, Deutsches Museum (München); Dr. O. Peer, Stadt-Apotheke Peer (Brixen); Frau H. Pils (München); Frau Dr. I. Possehl, Firmenarchiv Merck (Darmstadt); Frau S. Rappel, städt. Heimatmuseum (Sulzbach-Rosenberg); Prof. Dr. H. Schmier, Bundesgesundheitsamt (Neuherberg); Dr. M. Schwarzmann, BASF AG (Ludwigshafen); Dr. J. Vogl, Umweltministerium (München); Dr. R. Voigtländer, Europäisches Patentamt (Berlin); Dr. R. Winkler, GSF mbH (Neuherberg).

Literatur

- [1] R. T. Günther: A Mural Glass Mosaic from the Imperial Roman Villa near Naples; Archeologia II. 13 (1912) 99–105.
- [2] E. R. Caley: The Earliest Known use of a Material Containing Uranium; Isis 38 (1948) 190–193.
- [3] J. J. Manley: Analyses of Green and Blue Glass from the Posilipan Mosaic; Archeologica II. 13 (1912) 106–108.
- [4] F. Kirchheimer: Das Uran und seine Geschichte. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller) 1963.
- [5] H. Kirsch: Zur Entdeckungsgeschichte des Urans; Chemiker-Zeitung 83 (1959) 33–36.
- [6] M. H. Klaproth: Uranit, ein neues Metall;

- Oktoberheft d. Bergmänn. J. 2 (1789) 923-925.
- [7] M. H. Klaproth: Chemische Untersuchung des Uranits, einer neuentdeckten metallischen Substanz; Crell's Annalen 12 (1789) 387–403.
- [8] J. A. Arfvedson: Beitrag zur näheren Kenntnis des Uran's; Annalen der Physik 77 (1824) 245–270.
- [9] E. Péligot: Untersuchungen über das Uranium; Annalen der Chemie und Pharmacie 43 (1842) 255–286.
- [10] E. Péligot: Note sur la préparation de l'uranium. C. R. Acd. Sc. 42 (1856) 73-74.
- [11] F. Kirchheimer: Über eine Bergbau-Medaille aus einheimischen Uran; Bergfreiheit 24 (1959) 23-26.
- [12] D. Mendelejeff: Die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente, übers. v. Wreden; Annalen der Chemie und Pharmacie VIII. Supplementband (1872) 10–229.
- [13] Anonym: Kohlenstoffuran für Zündvorrichtungen; Z. angew. Chem. 7 (1874) 655.
- [14] H. Reinbold: Uranium in the Black Hills; Eng. min. J. 52 (1891) 75.
- [15] P. Baud: Traité de chimie industrielle. Bd. 1. Paris: 1951; S. 1022.
- [16] J. Herbig: Kettenreaktion. München: Carl Hanser Verlag, 1976.
- [17] A. Speer: Erinnerungen. Berlin: Ullstein-Verlag, 1969.
- [18] A. Mittasch: Geschichte der Ammoniaksynthese. Weinheim: Verlag Chemie, 1951
- [19] B. Timm: The ammonia synthesis and heterogeneous catalysis A historical review; in: Proceedings of 8th International Congress on Catalysis Berlin (West), Vol. I, 2–6 July 1984. Frankfurt 1984.
- [20] G. Ertl: Primary steps in catalytic synthesis of ammonia; J. Vac. Sci. Technol. *A1* (1983) 1247.
- [21] R. J. Schwankner, M. Eiswirth: Historische und mechanistische Anmerkungen zur Ammoniak-Synthese; Praxis der Naturwissenschaften (Chemie); 38 (1/1989) 9–15.
- [22] F. Haber, DPR 229126 (1909) ("Uranpatent").
- [23] A. Gutbier: Anorganische Experimentalchemie im Jahre 1910; Z. angew. Chem. 24 (1911) 917.
- [24] J. R. Rostrup-Nielsen: Cat. Steam. Ref. Berlin: Springer Verlag, 1984.
- [25] Nitto Chem. Ind., EP O 138447; 24. 04.
 85. Monsanto Co., US 4 487850; 30. 09. 82.
 [26] D. J. Hucknall: Select. Ox. of Hydrocarbons. New York: Academic Press, 1974.
- [27] E. A. Kolbe: Adolf Patera und seine Ar-

beiten, betreffend die werksmäßige Gewinnung von Uranverbindungen aus Pechblende in St. Joachimsthal im böhmischen Erzgebirge vor 100 Jahren; Blätter f. Technikgeschichte (1957) 73–77.

[28] G. L. C. Müller: Anleitung zum Verfertigen der Glasflüsse, künstlicher Edelsteine, Emaille und der Schmelzfarben. II. Aufl. Regensburg: 1834.

[29] I. Penberthy: Notice on the discovery of a quantity of pitchblende, at the Providence mines, near St. Ives; Trans. roy. geol. Soc. Cornwall 6 (1846).

[30] G. Bontemps: Guide de Verrier. Paris 1868.

[31] C. Habrich, E. Peer: Ars Pharmaceutika – Handwerk u. Wissenschaft; Katalog der Pharmaziehistorischen Ausstellung zum 200. Jubiläum der Stadtapotheke Peer in Brixen; Stadtapotheke Brixen 1987.

[32] G. A. Wagner, P. A. Zaun: Spaltspuren – Uhr und Thermometer für Gesteine; Geowissenschaften in unserer Zeit 3 (1985) 127–134. [33] W. Gentner: Naturwissenschaftliche Forschungsmethoden in Archäologie, Frühgeschichte und Urgeschichte; Physikalische Blätter 33 (1977) 635–644.

[34] R. Grossmann: Die technische Entwicklung der Glasindustrie in ihrer wirtschaftlichen Bedeutung. Leipzig 1908.

[35] G. A. Suckow: Anfangsgründe der Mineralogie. Leipzig 1790.

[36] C. C. Haberle: Charakteristische Darstellung der am öftersten vorkommenden Mineralien. Weimar 1806.

[37] W. Lehnhäuser: Glasuren und ihre Farben. Düsseldorf: Farben Verlag Wilhelm Knapp, 1973.

[38] L. Schätzer: Keramik. Berlin: VEB Verlag Technik, 1954.

[39] G. Jakó: Keramische Materialkunde. Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff-Verlag, 1928.

[40] Bundesgesundheitsamt, Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene: Gutachterlichte Stellungnahme zur Frage der Strahlenbelastung durch die Verwendung von Urangläsern und Uranfarben in der Technik vom 1. 10. 62 (AZ B-A 1370) Berichterstatter: W. Seelentag, H. Schmier und F. Kossel.

[41] H. Schmier: Uran in keramischen Gegenständen: STH-Berichte 12 (1981) 135–144.

[42] J. Parreidt: Handbuch der Zahnersatzkunde. Leipzig 1880.

[43] E. Sairenji: Estimation of Radiation Dose from Porcelain Teeth Containing Uranium Compound; J. Dent. Res. 59 (1980) 1136–1140.

[44] E. Sairenji et al.: Determination of Uranium Content in Dental Porcelains by Means of the Fission Track Method and Estimation of Radiation Dose to Oral Mucosa by Radioactive Elements; Health Physics 38 (1980) 483–492.

[45] R. Reid: Marie Curie. Düsseldorf-Köln: Eugen Diedrichs Verlag 1980.

[46] M. Heiner: Radium das natürliche Strahlenheilmittel. Leipzig: J. J. Arnd Verlag 1941.

[47] C. G. Gmelin: Versuche über die Wirkungen des ... Urans ... auf den thierischen Organismus. Tübingen 1824.

[48] E. Merck's Jahresberichte. Darmstadt 1894-1931.

[49] C. Leconte: C. R. Mém. Soc. Biol. 5 (1853) 171-173.

[50] St. von Stein: Ein weiterer Beitrag zur Anwendung des Acidum trichloraceticum; Monatszeitschrift f. Ohrenheilkunde 28 (1894) 2.

[51] A. F. Gehlen; N. all. J. Chem. 3 (1804) 569.

[52] C. J. Burnett; Photogr. Notes 2 (1857) 97.

[53] C. F. A. Niépce de Saint Victor; C. R. Acd. Sc. Paris 46 (1858) 448-452.

[54] C. J. Burnett; Phil. Mag. IV Ser. 20 (1860) 50-51.

[55] E. Hornig: Über die Anwendung des salpetersauren Uranoxydes in der Photographie. Wien: Carl Gerold's Sohn, 1858.

[56] H. v. Philipsborn: Radiometrie im Felde und im Labor. Teil I: Effekte und Parameter; Geowissenschaften in unserer Zeit 5 (1987)

[57] J. Stolaska: Über radioaktive Düngemittel; Chemiker-Ztg. 38 (1914) 841-852.

[58] E. Merck: Präparate für Röntgen-Versuche, Darmstadt ca. 1900.

[59] W. Arnold: Ann. Phys. Chem. N. F. 61 (1897) 322.

[60] A. Look: 1000 million years on the Colorado Plateau. Denver 1961.

[61] S. F. Hermstaedt; Phil. Mag. 14 (1802) 317.

[62] E. Odernheimer: Über Fixierung von Uranoxid auf der Gewebefaser und die Verwendung der Uransalze als Beize für Farbstoffe; Färber-Ztg. 5 (1894) 17–19.

[63] Häfner & Langhans: Herstellung von Leuchtfäden u. a. mit Uranoxid, DRP 109864 vom 9. November 1887. Robert J. Schwankner, geb. 1958 in Traunstein, Studium der Chemie und Geschichte der Naturwissenschaften in München (Dipl.-Chem.). 1986–1988 Konservator am Deutschen Museum, Leiter der Abteilung Chemie. Ab Frühjahr 1988 Referent im Bayerischen Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen; Regierungsrat. Seit 1986 Lehrbeauftragter für Geschichte der Naturwissenschaften an der TU und FHS München.

Gerolf Lieckfeld, geb. 1946 in Hindelang, Dipl.-Ing. (FH), ist Mitarbeiter der Gruppe "Fortbildung" der Gesellschaft für Strahlenund Umweltforschung mbH, Neuherberg und befaßt sich dort mit den Aus- und Fortbildungs-Maßnahmen im Strahlenschutz.

Doris Lienert, geb. 1961, cd. Dipl.-Chem., ist am Institut für Physikalische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München tätig.

Anschriften:

Dr. Robert J. Schwankner, Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, Rosenkavalierplatz 2, D-8000 München 81.

Gerolf Lieckfeld, Gesellschaft für Strahlenund Umweltforschung mbH, Institut für Strahlenschutz, Gruppe Fortbildung, Ingolstädter Landstraße 1, D-8042 Neuherberg.

Doris Lienert, Hammerbachstraße 3, D-8059 Walpertskirchen.