
Zur Farbkraft von Uranverbindungen. Teil I

Urankeramik/Uranoxidstufen (UO_x ; $x = 2, 3$)

Verfasser: Prof. Dr. Robert J. Schwankner, Fachhochschule München, Umweltchemie – Radioökologie, Lothstraße 34, 8000 München 2; Dipl.-Ing. (FH) Gerolf Lieckfeld, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung m. b. H., 8042 Neuherberg; Dipl.-Chem. Doris Lienert, Lerchenauerstraße 207b, 8000 München 45

Die Farbkraft von nichtstöchiometrischen Uranverbindungen der Oxidationsstufen IV und VI wurde von M. H. Klaproth 1789 (wieder-)entdeckt. Durch die aufkommende keramische Industrie des 19. und 20. Jahrhunderts fanden und finden Uranfarben eine weite Verbreitung. Autoradiographische wie röntgenographische Untersuchungen entsprechender Objekte werden dokumentiert.

1 200 Jahre $Z = 92$: Uran

Von in der Diskussion befindlichen spätrömischen Ausnahmen früher Uranverwendungen – wie etwa dem neapolitanischen Glasmosaik von Kap Posilipo (79 A. D.) [1–3] – abgesehen, beginnt die Ära gezielter Anwendung von $Z = 92$, einem der schwersten natürlich vorkommenden Elemente [4] im Jahre 1789.

Der Berliner Chemiker MARTIN HEINRICH KLAPROTH (1743 bis 1817) präparierte aus dem Mineral Pechblende durch sauren wie alkalischen Aufschluß die ersten definierten chemischen Verbindungen des sechswertigen Urans, worüber er in der Kgl. Preussischen Akademie der Wissenschaften am 24. 9. 1789 vortrug (Abb. 1).

In den ›Chemischen Annalen für die Freunde der Naturlehre‹ (Hg. D. L. VON CRELL) [5] legt er seine

MDCCLXXXVIII. Registre de l'Académie

Le Jeudi 24 Septembre

M. Gestart a lu un Rapport

de Minéralogie

M. Walter a lu un Rapport

d'Anatomie

M. Klaproth a lu

un Discours sur le Uranium, ainsi nommé.

Enfin l'abbé Mathieu.

Offene

Abb. 1. Reproduktion des in französischer Sprache abgefaßten Sitzungsprotokolls der Kgl. Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin vom 24. September 1789.

Chemische Untersuchung des Uranits, einer neu entdeckten metallischen Substanz: wie folgt nieder:

»Unter der Zahl der, ihren Bestandtheilen nach, noch unbekannt Mineralien, die aus dieser Ursach bisher weder einen bestimmten Namen noch angemessenen Platz in den Systemen, gehabt oder haben können, gehört auch die sogenannte Pechblende von der Grube Georg Wagsfort zu Johannegeorgenstadt . . .

. . . Dieses Fossil, bey welchem ich, der Kürze halber, den alten Namen Pechblende so lange noch beybehalten will, bis, am Schluß gegenwärtiger Abhandlung, das Bedürfnis einer neuen Benennung sich darlegen wird, bricht an seinem obengedachten Fundorte, theils derb, theils eingesprengt, oder mit andern Stein- und Erdarten geschichtet. Erstere derbe Abänderung ist von schwärzlicher, in dunkles Stahlgrau sich ziehender Farbe, mäßigem Glanze, dichten, etwas unebenen, und in kleinsten Theilgen flachmuschligten Bruche; ist völlig undurchsichtig, besitzt eine ziemliche Härte, und gibt durch Zerreiben ein schwarzes Pulver. Seine Schwere findet sich im Durchschnitt 7,500. Selten ist es ganz rein, sondern man bemerkt gewöhnlich bleischweisige Theile, von grauweißer Farbe und matten Metallglanze, als kleine Nesterchen oder auch nur als höchstfeine Streifen und Adern, darin eingesprengt . . .

. . . Ein anderweitiges Kennzeichen der Pechblende gibt die gelbe Farbe an die Hand, unter welcher solche aus den Säuren durch die alkalischen Salze niedergeschlagen wird. Die Abstufungen derselben sind sich jedoch nicht stets gleich; sondern sie richten sich sowohl nach den Graden der Reinigkeit des aufgelösten Fossils, als auch nach der Beschaffenheit der niederschlagenden alkalischen Salze. – Durch flüchtiges Alkali niedergeschlagen pflegt die Farbe mehr oder weniger in schmutziggelb sich zu neigen.«

KLAPROTH hielt so die Verbindungen Nitrat, Sulfat, Acetat und Phosphat des neuen Elements sowie die Alkalidiuranate in den Händen. Diese Entdeckung, obschon die Reindarstellung des Elements unter einer Schutzschmelze noch ein halbes Jahrhundert auf sich warten ließ (E. M. PÉLIGOT 1811–1890) 1841 [6]), rief unter den Zeitgenossen erhebliches Aufsehen hervor.

J. G. LEONHARDI schlug in seinem 1790 zu Leipzig erschienenen »Chymischen Wörterbuch« zur Namens-

gebung deshalb, erfolglos zwar, vor: »Meines Erachtens gebührt ihm . . . kein anderer als der Name Klaprothium oder Metallum Klaprothianum . . .« [7].

Daß die Namensgebung nicht ohne den Einfluß der Entdeckung des von dem Hannoveraner FRIEDRICH WILHELM HERSCHEL am 13. März 1781 beobachteten, ursprünglich für einen Kometen gehaltenen, neuen Planeten Uranus (nach dem gr. Himmelsgott) gesehen werden kann, zeigt auch der Titel einer 1802 erschienenen Arbeit aus der Feder von B. G. SAGE: »Analyse d'une mine d'urane, ou d'herschel sulfureuse« [8] (Abb. 2.).

2 Frühe technische Anwendungen

Bald wurden über ganz Europa verstreut Erstfunde von Uran-Mineralien gemeldet, wie sie F. KIRCHHEIMER [9] in Abbildung 3 darstellt.

Schon in seiner ersten diesbezüglichen Arbeit (1789) hat KLAPROTH den Weg gewiesen, die Farbkraft von Uranverbindungen in der Glas- und Porzellanmanufaktur einzusetzen:

»Ich versuchte nun noch die Farben, welche dieser Metallkalk den Glasfritten bey der Verglasung mittheilen, imgleichen wie er als Mahlerfarbe auf Porzellan ausfallen würde . . .

Der gelbe Metallkalk, gelinde durchgeglühet, mit dem gehörigen Fluß versetzt und auf Porzellan im Emailfeuer eingebrant, gab eine gesättigte Orangefarbe« [5].

Es waren die Arkanisten der böhmischen, schlesischen und sächsischen Hütten, welche KLAPROTHS Hinweise zwischen 1789 und 1810 mehrfach in die Praxis umgesetzt hatten. Einzelheiten sind heute indes schwer zu rekonstruieren, da die Rezepturen sorgfältigster Geheimhaltung unterlagen, so daß nur die Arkanisten als einzige Betriebsangehörige mit den Farb Rezepturen vertraut waren.

KIRCHHEIMER [9] benennt als ersten diesbezüglichen Hinweis im Schrifttum eine Quelle [10] aus dem Jahr 1806, in welcher mitgeteilt wird, daß Uranoxid »als feuerbeständige, orangegelbe Malerfarbe auf Porzellan dient«.

3 Herstellung von Uranfarben

Nach dem Klaprothschen Verfahren des Erzaufschlusses mit Aqua regia und dem Niederschlagen von »gelbem Uranoxid« durch Kaliumtartrat stellten sich bis 1850 die Manufakturen die betreffenden Farbkörper selbst dar. So berichtet der Arkanist K. F. SELBMANN 1816 über eine »aschgraue Substanz« aus »1 Pfund blauer Schneeberger Masse, 96 Gran geröstetem Uranpecherz, 3 Drachmen 17 Gran Feldspat und 5 Gran Ruß« [11].

Der Hüttenchemiker ADOLF PATERA (1819–1894) hat sodann 1847 der Kaiserlichen Akademie der Wis-

A N A L Y S E

D' U N E M I N E D' U R A N E,

o u

D' H E R S C H E L S U L F U R E U S E,

D'un brun-noirâtre informe d'Eibenstock en Saxe; extrait d'un mémoire lu à l'Institut, par B. G. SAGE, directeur de la première école des mines.

Abb. 2. B. G. Sages bemerkenswerter Nomenklaturvorschlag für »schweifelsaures Uran« (Uranyl-sulfat) [8].

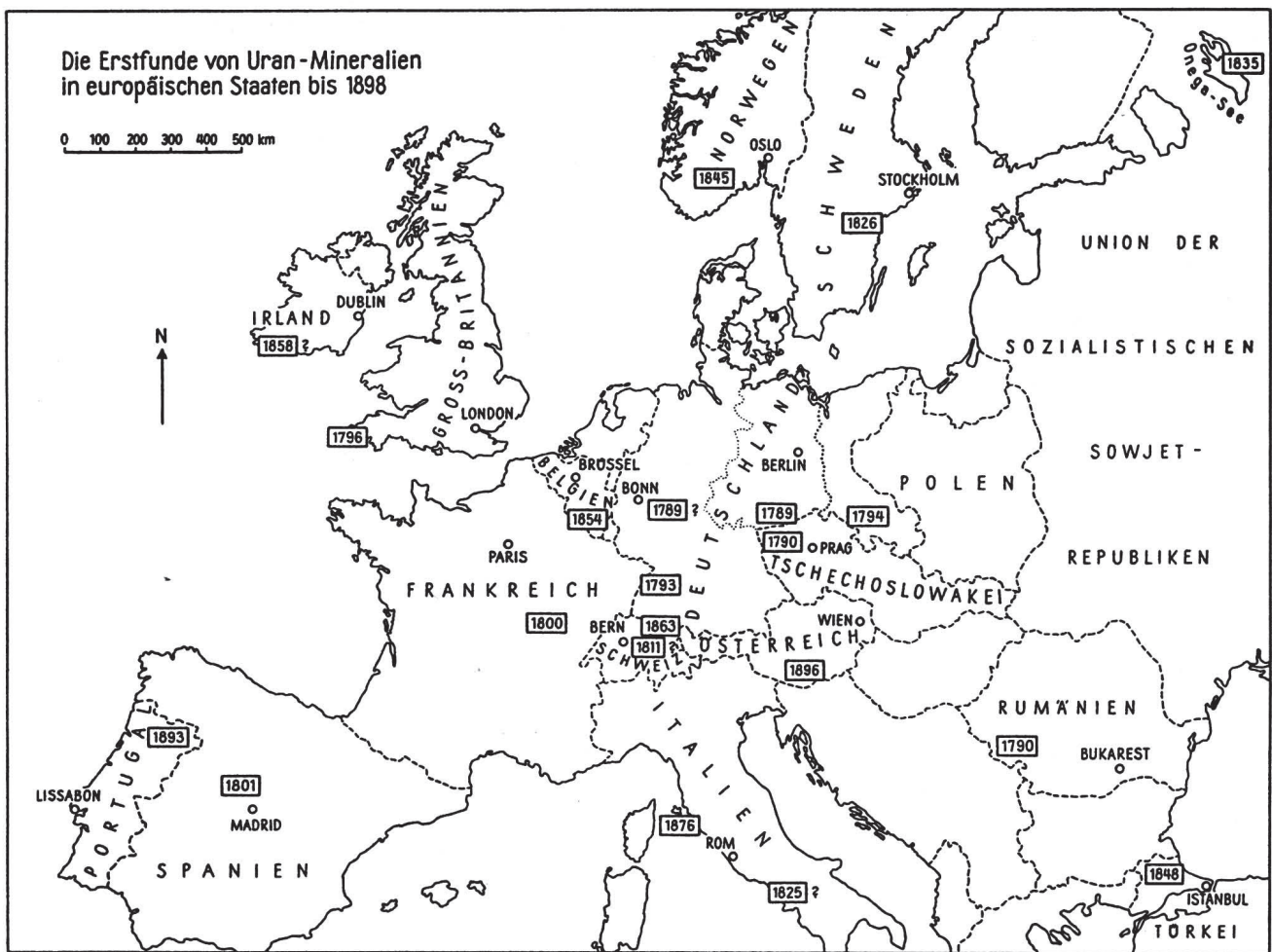


Abb. 3.

Deutsche Gold- u. Silber-Scheide-Anstalt

vorm. ROESSLER

== Frankfurt am Main ==

empfiehlt zu den billigsten Tagespreisen

sämtliche Uranpräparate

der k. k. Bergwerksproducten-Verschleiss-Direction in Wien
und des kgl. sächs. priv. Hauptblaufarbenlagers in Leipzig.
Specialofferten bei Jahrescontracten.

Abb. 5



Abb. 4. Urangelb-Paket, etwa 1870 (l^a = 0,14 m; rd. 0,5 kg Inhalt). Nach P. Tunner ist das Joachimsthaler »Uranoxidnatron, licht u. orange« der k. k. Farbenfabrik 1862 auf der Internationalen Industrieausstellung in London mit einer Medaille ausgezeichnet worden [9, 20].

senschaften in Wien eine neue analytische Methode zur Ermittlung des Urangelhalts Joachimsthaler Erze mitgeteilt [12, 13]. Im Auftrag des k. k. Obersten Montanärars beginnt er im Laboratorium der dortigen Silberhütte mit Erzaufbereitungskampagnen im Tonnenmaßstab. Nach deren erfolgreichem Verlauf wird die Einrichtung einer Fabrik für »Urangelb« angeordnet, welche im ersten Jahr 476 kg »Uranoxidnatron« lieferte.

Nach Auflösen der seit dem 16. Jahrhundert bestehenden, 1850 neu erbauten Schmelze der oberen Hütte ist die Uranfarben-Produktion in die zuletzt für

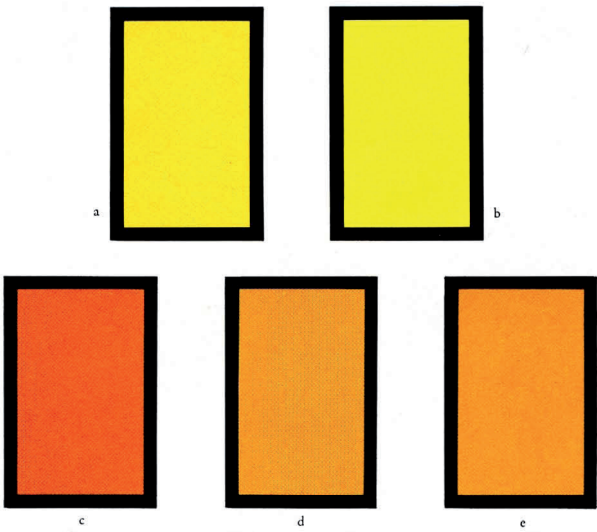
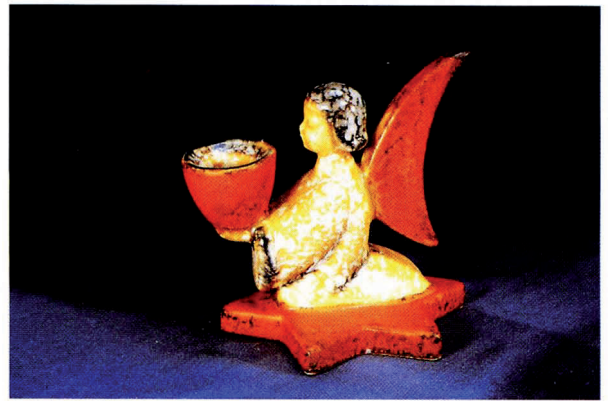
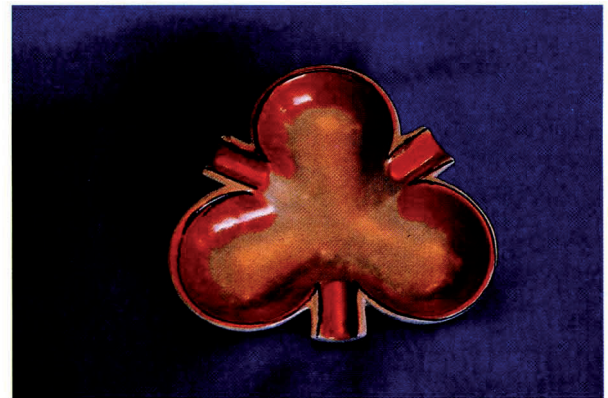


Abb. 6. Farbmustertafel von der k. k. Uranfarbenfabrik zu Joachimsthal (vor 1880).

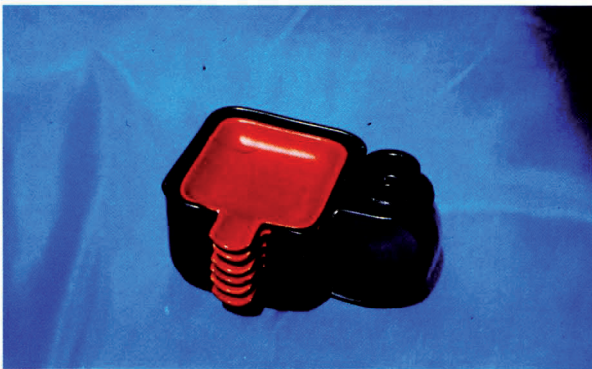
(a Urangelb licht, b Uranoxid-Hydrat, c Uranoxidkali hochorange, d Uranoxidnatron hochorange, e Urangelb licht orangefarbig)
Das Nachdunkeln der beschriebenen Präparate im Laufe von Jahrzehnten ist nach [9] auf Dehydratation zurückzuführen.



c



d



a



e



b



f

Abb. 7a-f. Beispiel für rot/orange/braun uranglasierte Gebrauchskeramik: Aschenbecher, Devotionalien, Obstschalen, keramische Mantelknöpfe (Sammlung G. Lieckfeld).

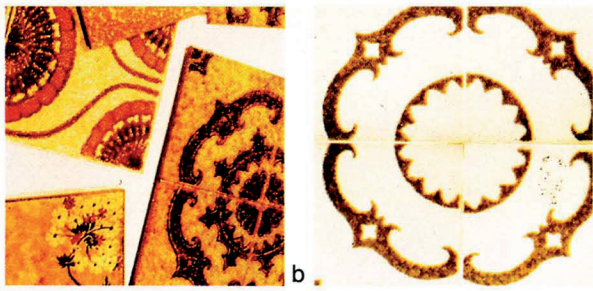
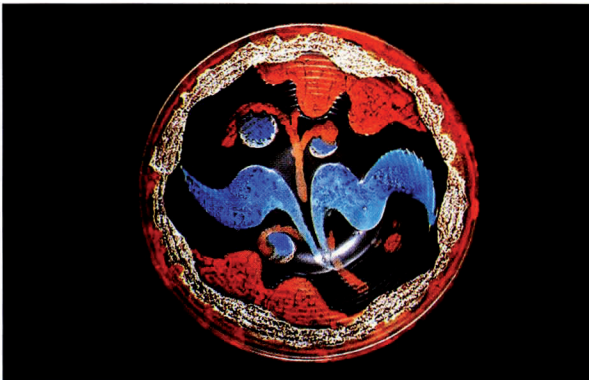


Abb. 8. a Fliesen mit komplexen Uranornamenten sind vor allem in Südosteuropa weit verbreitet.
b Autoradiogramm eines »Fliesenquartetts« (Aufnahmen J. Martin, Erlangen).



a

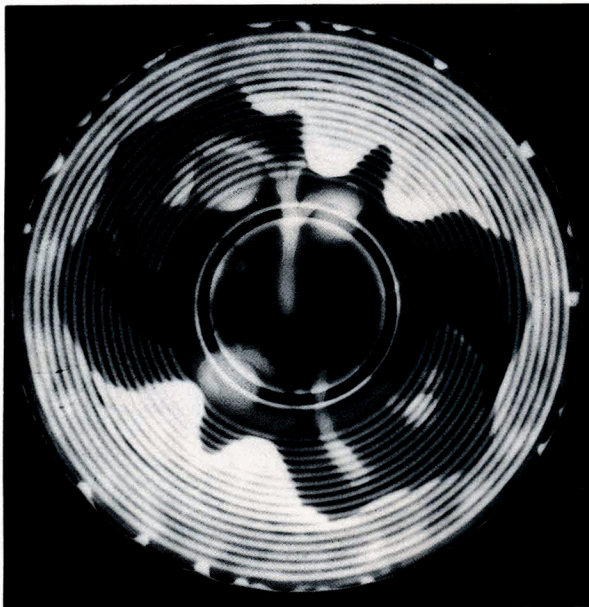
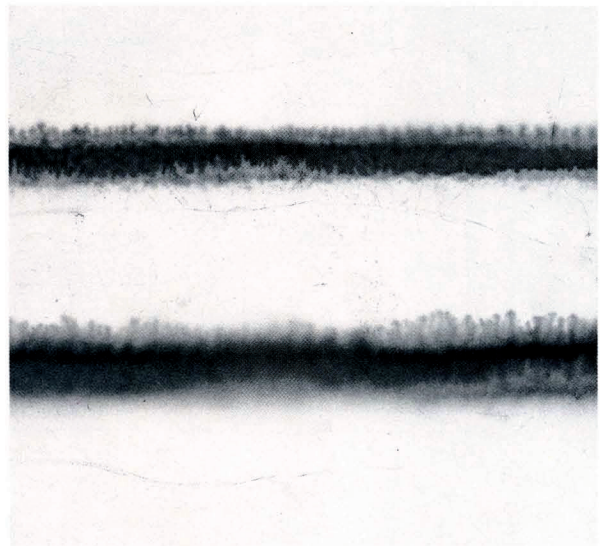


Abb. 9. a: Uranrot glasierte Obstschale ($\varnothing = 25 \text{ cm}$)
b: Röntgenaufnahme des Objekts aus Abb. 9a ($U = 40 \text{ kV}$).
Die unglasierten Bezirke zeigen intensive Schwermetall-Absorption
(Aufnahme G. Lieckfeld und R. J. Schwankner).



a



b

Abb. 10. a: Uranorange verzierte Vase ($h = 18 \text{ cm}$)
b: Umfangs-Autoradiogramm ($t_{\text{expo.}} = 52 \text{ h}$, Kodak X-OmatS - 1596).
Aufnahmen: G. Lieckfeld und R. J. Schwankner).

die Silberextraktion genutzten Räume verlegt worden, wo sie ohne wesentliche Veränderung bis zum Abbruch des Gebäudes im Jahre 1941 verblieb.

PATERAS Verfahren, das die stockenden Einnahmen aus der Silberproduktion aufzufrischen versprach, setzt mit dem Rösten (Kalkstein und calcinierte Soda) des in Getreidemühlen feingemahlten Erzes ein. Es schlossen sich eine schwefel- und salzsaure Laugung des Röstgutes in Holzbottichen sowie geeignete Filtrationsschritte an. Durch Zusatz von Alkalien resultiert ein gelbes Präzipitat, welches durch Umfällen gereinigt wurde.



Um 1880 sind in der k. k. Uranfabrik gemäß Aufstellung des ehemaligen k. k. Ackerbaumisteriums folgende Produkte vertrieben worden (der Preis bezieht sich auf je 1 kg bei Abnahme kleiner Chargen):

»Uran gelb licht (Uranoxidnatron licht I, Uransaurer Natron, Natriumuranat; gangbarste Ware) 23 Gulden;
 Orangefarbiges Uran gelb licht (Uranoxidnatron) 23 Gulden;
 Uranoxidnatron hochorange (durch Glühen des Uranoxidnatrons bei 300 °C erhalten) 25 Gulden;
 Uranoxidkali hochorange 29 Gulden;
 Uranoxid-Hydrat (Uransaurer Ammonium, Uranoxidammoniak, Ammoniumuranat, auch »Uranoxid«, »Ammon« oder »Hydrat« genannt;) 25 Gulden;
 Uranprotoxid 32 Gulden«

[9] (vgl. auch Abb. 6).

Die Produkte wurden in kleinen Paketen (1 Pfund Wiener Gewicht = 0,56 kg; vgl. Abb. 4) abgepackt.

Die Deutsche Gold- und SilberScheide-Anstalt (vorm. Rössler) Frankfurt/Main hat ab 1898 Uranverbindungen für die keramische Industrie in den Handel gebracht. Wie eine Annonce aus dem Jahr 1887 be-

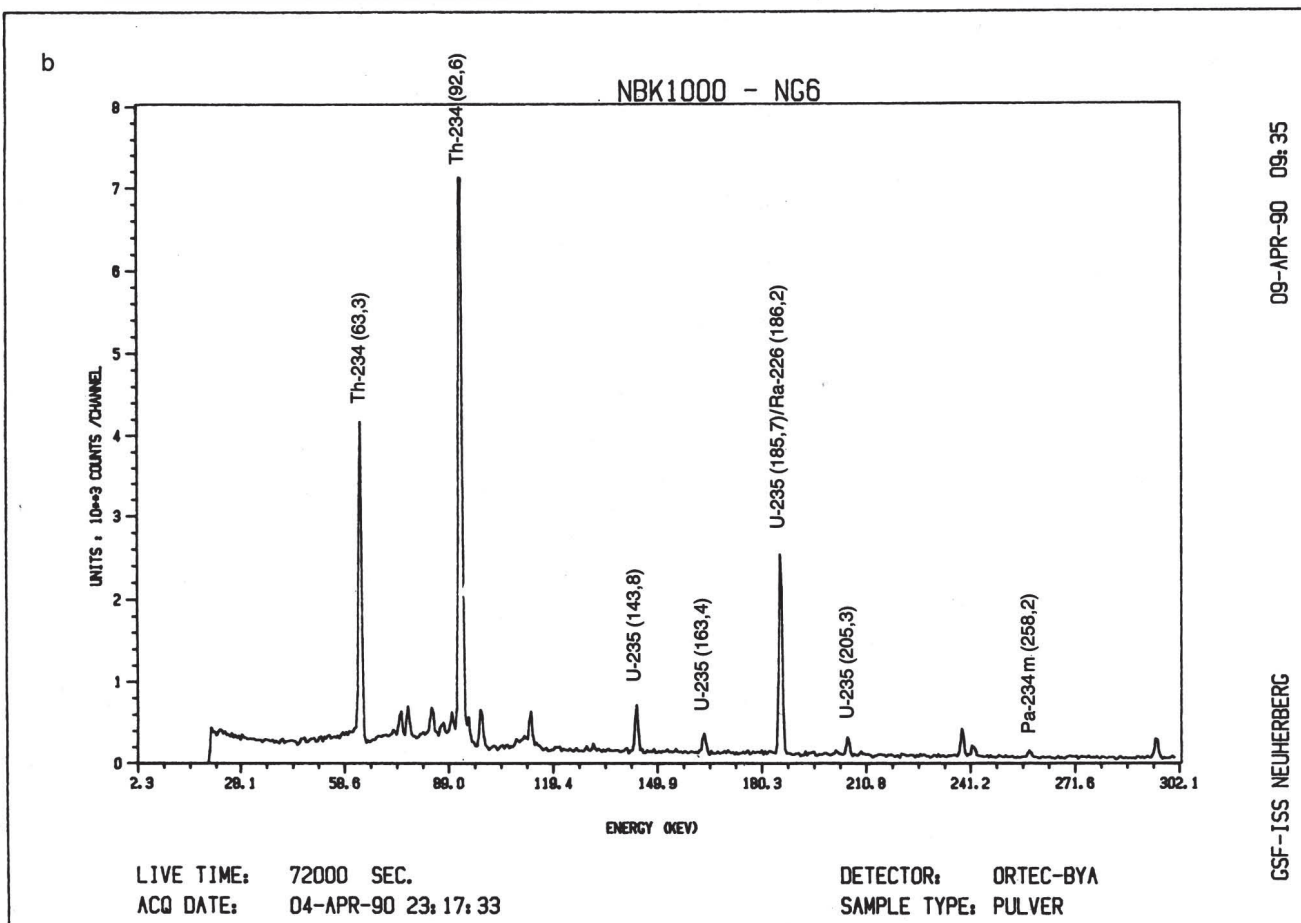


Abb. 11. a: Uranhaltiges Zahnkeramikpulver (Photo G. Goddeng).

b: Gammaspektroskopischer Nachweis von Uran und (4n + 2) Folgeprodukten in Zahnkeramikpulver (G. Lieckfeld, R. Winkler, Neuherberg).

legt, vertrieb sie auch in Joachimsthal hergestellte Präparate.

Betrug die Gesamtproduktion in Joachimsthal zwischen 1853 (Beginn) und 1865 jährlich zwischen 0,6 und 4,5 Tonnen Uranfarbe, so wurden in den Jahren großer Nachfrage (1885/86) über 22 Tonnen des Produkts abgesetzt. Im Jahre 1898 – dem Zeitpunkt der Entdeckung des Radiums – sind 4,3 Tonnen erzeugt worden.

Bis 1898 sind in Joachimsthal etwa 160 Tonnen Uranfarben – der Hauptteil für die Glasproduktion – in einem Verkehrswert von 3 Millionen Gulden produziert worden [13].

4 Verwendungsarten

»Ein Schwarz aus Uranoxid, welches das stärkste Feuer aushält, die Vergoldung gut annimmt und mit Terpentinöl aufgebracht wird«, wurde um 1820 in der Wiener Porzellanmanufaktur eingeführt. In Sèvres wurde um 1844 ein »Jaune orangé d'urane« als Aufglasurenfarbe benutzt. Das »schwarze Porzellan« aus der Zeit vor 1850 geht auf die Verwendung von Uranoxid bzw. Ammoniumuranat zurück, das im Garbrand in die niedrige Oxidationsstufe übergeht.

Uran-Lüsterfarben wurden schon vor 1860 angewandt. Es handelt sich dabei um eine Suspension aus 1 Teil Uranylнитrat mit 3 Teilen Harz- und Lavedelöl. Diese Uran-Lüster erzeugten nach dem Einbrennen eine gelbe Farbe mit Perlmuttglanz [9, 13]. Die Farbpalette für Muffel-, Auf- und Unterglasurfarben läßt sich einerseits durch Reduktionsbrand (Rot/Orange-Töne durch Urantrioxid in Braun/Schwarz-Töne durch Urandioxid), andererseits durch Zusatz von Schwermetallen wie Blei (Tomaten-/Korallenrot), Zink (Grün), Wolfram (rote Kristalle auf einer nicht einheitlichen Deckglasur) oder gar durch Bor-Zuschlag (Gelbtöne) erweitern [14, 15].

Beispiele für die breite Uranverwendung [16] lassen sich aufgrund der Tatsache, daß mit zunehmendem zeitlichen Abstand von der erfolgten chemischen Abtrennung der α -Strahler Uran radiogenetisch die β - und γ -emittierenden Tochterprodukte bildet, mit einfachen Geiger-Müller-Detektoren auf Geschirr- und Trödelmärkten oder im Antiquitätenhandel in der ganzen Breite der Farbpalette aufspüren [3] (Abb. 7).

Durch Auflegen eines lichtdicht eingepackten »Röntgenfilms« auf ein keramisches Objekt bzw. durch Umfängen eines solchen Objekts mit einem solchen Film [17] lassen sich, wie die Abbildungen 8, 9 und 10 für Fliesen und eine Vase mit Uranglasur dokumentieren, die aktiven Glasurmuster bei moderaten Expositionszeiten (6–24 h) autoradiographisch nachweisen.

Die Zuordnung, welcher Glasurbezirk tatsächlich uranhaltig ist, also eine Deckschicht eines Elementes hoher Ordnungszahl aufweist, kann jedoch auch

durch Aufzeichnung der Transmission elektromagnetischer Strahlung geeigneter Energie erfolgen, wie »Röntgenaufnahmen« von entsprechenden Objekten (vgl. Abb. 10) eindrucksvoll belegen.

Nicht unerwähnt soll in diesem Zusammenhang bleiben, daß weltweit Kunstzähne (Dentalkeramik) verwendet werden, deren Porzellanmasse, wohl in Ermangelung geeigneter inaktiver Ersatzstoffe, zwischen 300 und 1000 ppm Uran zugesetzt ist, um die Weißfluoreszenz des Naturzahns zu imitieren [16]. Allein in der Bundesrepublik Deutschland sind dies jedoch einige Tonnen uranhaltiger Zahnmassen, entsprechend einigen Millionen Kunstzähnen pro Jahr. [18]. Dosisabschätzungen für die Mundschleimhaut liegen dabei in der Größenordnung von mSv/a bis cSv/a Organdosis [19].

Bezüglich der Verwendung uranhaltiger Gegenstände ist aus radiologischer Sicht zu bemerken, daß die Situation direkter Bestrahlung beim Umgang nur einen kleinen Beitrag zur zivilisatorischen Strahlenexposition des Menschen leistet [16], wobei besonders darauf hingewiesen werden muß, daß für bestimmte Anwendungen (hochbrennende Farbkörper) noch keine inaktiven Ersatzstoffe bekannt sind.

Radiologische Überlegungen sollten sich jedoch mit der Tatsache befassen, daß gerade organische Fruchtsäuren (z. B. Citronensäure) mit Uran und seinen Folgeprodukten leicht wasserlösliche Komplexverbindungen bilden und es somit bei bestimmungsgemäßem Umgang mit uranglasiertem Gebrauchsgeschirr u. U. zu einer entsprechenden Inkorporationssituation und damit einer unnötigen inneren Strahlenexposition des Anwenders kommen kann.

Literatur

- [1] E. R. CARLEY: The earliest known use of a material containing uranium, – *Isis* **38** (1948) 190–193.
- [2] J. J. MANLEY: Analysis of green and blue glass from the Posilipan Mosaic. – *Archeologica* II. **13** (1912) 106–108.
- [3] R. J. SCHWANKNER – G. LIECKFELD – D. LIENERT: Die Frühgeschichte des Urans. – *Die Geowissenschaften* **7** (1989) 215–224.
- [4] R. J. SCHWANKNER – M. EISWIRTH: Zur Kenntnis von [^{238-242, 244}Pu] Plutonium in der Ökosphäre. – *Praxis der Naturwissenschaften (Chemie)* **34**, (1985) 25–31.
- [5] M. H. KLAPROTH: Chemische Untersuchung des Urans, einer neuentdeckten metallischen Substanz. – *Crells Annalen* **12** (1789) 387–403.
- [6] E. M. PÉLIGOT: Untersuchungen über das Uranium. – *Annalen der Chemie und Pharmacie* **43** (1842) 255–286.
- [7] J. G. LEONHARDI: Chymisches Wörterbuch, II: Aufl., Bd. 6. – Leipzig 1790 (zitiert nach [9]).
- [8] B. G. SAGE: Analyse d'une mine d'urane, ou d'herschel sulfureuse. – *Journal Physique et Chimie* **55** (1802) 314–317.

-
- [9] F. KIRCHHEIMER: Das Uran und seine Geschichte. - Stuttgart: E. Schweizerbarth 1963.
- [10] G. A. SUCKOW: Anfangsgründe der Mineralogie. - Leipzig 1790 (zitiert nach [9]).
- [11] Werksarchiv der Staatl. Porzellanmanufaktur Meißen, Abt. IIIA (Nr. 42 Erdenwerke), Abt. IIID (Nr. 3 Laboratorium).
- [12] A. KOLBE: Adolf Patera und seine Arbeiten betreffend die werkmäßige Gewinnung von Uranverbindungen aus Pechblende in St. Joachimsthal im böhmischen Erzgebirge vor 100 Jahren. - Blätter für Technikgeschichte **19** (1957) 73-77.
- [13] F. KIRCHHEIMER: Zur Verwendung von Uranfarben in der Keramischen Industrie des 19. Jahrhunderts. - Keramische Zeitschrift **16** (1964) 272-273.
- [14] W. LEHNHÄUSER: Glasuren und ihre Farben. - Düsseldorf: Wilhelm Knapp 1973.
- [15] G. JAKÓ: Keramische Materialkunde. - Dresden-Leipzig: Th. Steinkopff 1928.
- [16] H. SCHMIER: Uran in keramischen Gegenständen. In: A. KAUL (Hg.): 20 Jahre Strahlenhygiene im Bundesgesundheitsamt, STH-Berichte (12/1981) S. 135-144.
- [17] R. J. SCHWANKNER: Radiochemie-Praktikum, Einführung in das kern- und radiochemische Grundpraktikum. - Paderborn: F. Schöningh 1980.
- [18] BGA-ISH: Neuerliche Stellungnahme zur Frage der Verwendung von Uran für das Einfärben von Zahnmassen vom 29. 7. 77 (AZ E-520/76, 15/77). Erstattet i. A. des Bundesministers für Jugend, Familie und Gesundheit und des Bundesministers des Innern. Berichterstatter: H. SCHMIER.
- [19] E. SAIRENJI - K. MORIWAKI - M. SHIMIZU - K. NOGUCHI: Estimating of radiation dose from porcelain teeth containing uranium compounds. - Journal of Dental Research **59** (1980) 1136-1140.
- [20] P. TUNNER: Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch **12** (1883) 125. □