

FRÜHE ANWENDUNGEN VON Z = 92 (URAN)

EARLY APPLICATIONS OF Z = 92 (URANIUM)

A.Brummeisl[#], G.Lieckfeld⁺, P.Schöffl^{*}, A.Schöpf^{*} und R.J.Schwankner^{*}

^{*} Fachhochschule München, D-8000 München 2

⁺ GSF Forschungszentrum, D-8042 Neuherberg

[#] BRK-Radiometrie, D-8225 Traunreut

Zusammenfassung

M.H. Klaproths 'Farbkraft des Urans' hat zu einer weiten Verbreitung dieses Elements (Uranglas, -keramik) geführt.

Neben der Frühgeschichte derartiger Urananwendungen werden erste Ergebnisse der konservatorischen Radiometrie entsprechender Objekte vorgestellt.

Summary

M.H. Klaproths 'Farbkraft des Urans' has stimulated widespread use of this element (uranium glass, -ceramics).

Prehistory of uranium application is presented as well as preliminary results of custodian radiometry.

1 Klaproths 'Farbkraft des Urans'

Zwischen der im ersten Jahr der französischen Revolution erfolgten Beschreibung von Uran durch *H.M. Klaproth* und 1898, dem Entdeckungsjahr der radiogenetischen Urantochter Radium, sind mehr als 850 Publikationen über Uran und seine Anwendungen erschienen /1/. Ein nicht unwesentlicher Teil davon befaßt sich mit der Produktion farbintensiver Muffel-, Aufglasur-, Scharf- feuer- und Lüsterfarben für die Porzellan/Keramik-Manufaktur, sowie die Produktion von Uranglas und Photochemikalien. Auf die breite Einsatz- möglichkeit der, aufgrund der vielfältigen Chemie des Actinidenelements Uran umfangreichen chromatischen Palette wurde schon sehr früh zurückgegriffen.

Jedoch, von in der Diskussion befindlichen spätrömischen Ausnahmen früher Urananwendungen - wie etwa dem neapolitanischen Glasmosaik von Kap Posilipo (79 A.D.) /2-4/ - abgesehen, beginnt die Ära gezielter Anwendung der 'Farbkraft' von Z = 92, einem der schwersten natürlich vorkommenden Elemente, erst im Jahr 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.

Bald wurden über ganz Europa verstreut 'Erstfunde' von Uran-Mineralien gemeldet.

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

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

Der gelbe Metallkalk, gelinde durchgeglühet, mit dem gehörigen Fluß versetzt und auf Porzellain im Emailfeuer eingebrandt, gab eine gesättigte Orangefarbe" /5/.

2 Bergbaumedaille aus Uranmetall

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 weitere Untersuchungen. Er versuchte den "gelben Urankalk" mit Reduktionsmitteln (Kohlenstoff, Leinöl /5/) 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 /6/.

Trotz verschiedener weiterer Versuche - etwa einer Wasserstoff-Reduktion durch *J.A. Arfvedson* - 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 /7/. Kompaktes metallisches Uran erhielt er 1856 mit Natrium als Reduktionsmittel und einer Schutzschmelze aus Kaliumchlorid /8/. Sein Produkt kam mit der Dichte von $18,4 \text{ g/cm}^3$ dem Wert von reinem Metall ($19,2 \text{ g/cm}^3$) relativ nahe.

Abb. 1 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 Calcio-Thermie unterworfen /9/.

3 Urankeramik

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 /1/ benennt als ersten diesbezüglichen Hinweis im Schriftentum eine Quelle aus dem Jahr 1806, in welcher mitgeteilt wird, daß Uranoxid "als feuerbeständige, orangegelbe Malerfarbe auf Porzellan dient".

"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 Aufglasurfarbe benutzt. Das "schwarze Porzellan" aus der Zeit vor 1850 geht auf die Verwendung von Uranoxid bzw. Ammoniumuranat zurück, das im Garbrand in niedrigere Oxidationsstufen übergeht.

Uran-Lüsterfarben wurden schon vor 1860 angewandt. Es handelt sich dabei um eine Suspension aus einem Teil Uranyl nitrat mit 3 Teilen Harz- und Lavendelöl. Diese Uran-Lüster erzeugen nach dem Einbrennen eine gelbe Farbe mit Perlmutt-glanz /10/.

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 /11, 12/.

Durch Auflegen eines lichtdicht eingepackten 'Röntgenfilms' auf ein keramisches Objekt bzw. durch Umfängen desselben mit einem Film /13/ lassen sich, wie in Abb. 2 für eine Vase mit Uranglasur dokumentiert, 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' entsprechender Objekte eindrucksvoll belegen (Abb. 3) /13/.

Betrag 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 (vgl. Abb. 4-6) - in einem Verkehrswert von 3 Millionen Gulden produziert worden /10/.

4 Uranyl-Lumineszenz

4.1 UV-Stimulation

Während bislang die 'Farbkraft' des Urans durch z.B. gezielte Feuerführung bei Keramikglasuren gesteuert wurde (nichtstöchiometrische rote bis braunschwarze Grenzzusammensetzung: UO_3 bzw. UO_2), variiert bei Urangläsern mit der Natur der Glasmatrix, der Koordination des Uranylkatons ($[UO_2^{2+}]$; z.B. äquatoriale Liganden) sowie zugemischten Schwermetallen, die Lage der Absorptionsbanden und die Lumineszenzfähigkeit /12, 13/. Die höher 0-koordinierten Uranoxidstufen (6-fach und 7-fach Koordination) zeigen keinerlei Fluoreszenz (vgl. UO_3 -glasierter Mantelknopf in Abb. 6). Sie kann allerdings auch im Falle des Vorliegens des Uranylkatons in der Glasmatrix durch benachbarte Schwermetallionen (z.B. Blei) gelöscht werden (Quenching); im Falle von Eisengehalten über 0,03 Gewichtsprozent ist dieser Einfluß bereits nicht mehr zu vernachlässigen.

Das lineare Uranylkaton ($O=U=O^{2+}$; $d_{U/O} = 170 - 196$ pm) zeigt als Fluoreszenzfarbe ein brillantes Gelbgrün (vgl. Abb. 4-7) und wurde ab 1838 zunächst von *Brewster*, *Stokes* und (*Edm.*) *Becquerel*, sowie schließlich *Hagenbach* studiert, letzterer weist insbesondere darauf hin, daß auch Uranylsalzlösungen eine - wenn auch schwache - Fluoreszenz aufweisen /14/. Uranylkatonen werden bevorzugt in sauren Glasmatrixen sowie unter oxidierenden Bedingungen stabilisiert, wobei sie in einem breiten Bereich zur Lichtabsorption ($\lambda = 360 - 500$ nm) des Glases beitragen. Glasschmelzen, welche bezüglich ihrer Zusammensetzung überwiegend basischen Charakter haben, stabilisieren zwar ebenfalls die Oxidationsstufe +6 des Urans, allerdings wegen der hier nunmehr aufgelockerten Glasstruktur in Form der, in Durchsicht gelb bis orange erscheinenden ($\lambda = 400 - 650$ nm) Uranatgläser (UO_4^{2-} ; $U_2O_7^{2-}$), welche keinerlei Fluoreszenz zeigen.

Aus chemischer Sicht liegt hier, formal gesehen, mehr der Verbindungstyp von Alkaliuranaten denn Uranylsilicat vor. Reduzierende Bedingungen favorisieren den, ebenfalls nicht zur Fluoreszenz befähigten Chromophor U^{4+} ($\lambda = 600 - 700$ nm) /15/.

Abb. 5 zeigt im langwelligen UV-Licht u.a. einen für optische Experimente im zweiten Drittel des 19. Jahrhunderts in physikalischen Kabinetten anzutreffenden Würfel aus Uranglas, neben einem gleichsam fluoreszierenden Schubladenknopf und dem (nicht-fluoreszierenden) primären Uranmineral Pechblende.

4.2 Röntgen-Stimulation

Bereits unmittelbar nach der ersten Beobachtung *Henri Becquerels* zu den Phänomenen der natürlichen Radioaktivität wurden autoradiographische Effekte auf photographischen Trockenplatten durch das Auflegen von Uranglasquadern erzielt.

Am 2. April 1896 wies A. Hutchinson (in Nature Bd. 53) besonders darauf hin, daß "Röntgen-rays" (sic!) auch bei Uranglas wie Salzen und sekundären Uranmineralien Fluoreszenzerscheinungen auszulösen imstande sind:

"During the past few weeks I have found that quite a number of inorganic substances fluoresce when exposed to the action of the Röntgen rays...

The fluorescence produced in most of these substances is very weak, but autunit, uranium nitrate and uranium glass ... become fairly bright."

Diesen Resultaten wurde ein Röntgenbestrahlungsexperiment nachempfunden ($U_A = 100$ kV). Zur Bestrahlung kamen eine uranrot glasierte Vase, ein Uranglaswürfel (Abb. 5), eine Annagelb-Vase, sowie Kristalle von Uranylнитрат-Hexahydrat. Grüne Fluoreszenz zeigten bis auf die Urankeramik alle genannten Objekte sowohl (bei UV-, wie) bei Röntgen-Anregung. Bemerkenswert ist, daß die röntgeninduzierte Fluoreszenz insbesondere bei Uranylнитрат-Hexahydrat mit hoher Intensität beobachtet wird (Abb. 7). Julius Precht formulierte dazu in seiner 1897 erschienenen Habilitationsschrift: *"Untersuchungen über Kathoden- und Röntgenstrahlen" /16/.*

"... Eine große Anzahl Präparate wurden hinsichtlich ihrer Fluoreszenz- und Phosphoreszenzerregung in Röntgenstrahlen verglichen. Die Substanzen lagen in gleichen Quantitäten dicht nebeneinander auf einer Glimmerplatte, die von unten bestrahlt wurde. Es fand sich von heller leuchtenden zu weniger hellen fortschreitend die Reihenfolge: Calciumplatincyanür, Magnesiumplatincyanür, Kaliumplatincyanür, Baryumplatincyanür, Uranylfluoridfluorammonium, Uran-nitrat..."

Gleichzeitig werden erste Vorschläge für Röntgen-Leuchtschirme auf der Basis von Ammoniumuranylfluorid gemacht, andererseits die Steigerung der photographischen Wirkung durch fluoreszierende mit Uranylнитрат imprägnierte Folien beschrieben /17, 18/.

Die intensive röntgeninduzierte Uranylfluoreszenz (Abb. 7) hat dazu geführt, daß bereits das 1897 zu Darmstadt erschienene Merck'sche *"Verzeichnis sämtlicher Präparate, Drogen und Mineralien" "Uranium-Ammonium fluoratum cryst."* auf S. 190 empfiehlt: *"fluoresziert in den Röntgen-Strahlen" /19/(vgl. dazu auch das bald darauf erscheinende Verzeichnis "Präparate für Röntgen-Versuche")*.

5. Uranhaltige Schmuck- und Gebrauchsgläser

Das erste Uranglas neuerer Zeit erhielt Martin Heinrich Klaproth, indem er 1789 aus 10 Gran (Uran-)Metallkalk mit zwei Drachmen *"verglaster Knochensäure"* ein *"smaragdgrünes Glas"*, oder unter Einsatz der doppelten Menge mit zwei Drachmen *"verglaste Phosphorsäure aus Thierknochen"* und zwei Drachmen *"Kieselerde"* ein *"hellapfelgrünes, undurchsichtiges Glas, fast als Chrysopras"* erschmolz /5/. Allerdings fehlte Klaproths Resultaten leider die notwendige Stabilität, da sie sich als hygroskopisch ('weinende') Gläser erwiesen.-

Die Beliebtheit der Urangläser führte zu deren großer Verbreitung in den fünfziger Jahren des 19. Jahrhunderts und geht wohl auf den *"Urandichroismus"* zurück.

Unter diesem Begriff versteht man das Phänomen des *"Changierens von Urangläsern"* im Tageslicht, d.h. in Durchsicht erscheint das Glas gelb, wohingegen es im Auflicht ein wogendes grünes Farbenspiel zeigt. Auch sind gelegentlich im Tageslicht täuschend ähnlich erscheinende Gelbgläser bekannt geworden, welche sich durch mangelnde Fluoreszenz im UV-Licht allerdings als Uranglas-'Imitate' erweisen (Abb. 4).

Bis 1898 sind nach Abschätzungen nahezu zwei Drittel aller erzeugten Uranfarben in die Glasproduktion gegangen /1/. Bei der Annahme eines durchschnittlichen Urangehalts von 1 Massenprozent entspricht dies 15.000 Tonnen uranhaltiger Glaswaren. Für das Jahr 1897 sind insgesamt im deutschen Reich 991 Tonnen (!) Perlen, Knöpfe und Kunstblumen und -früchte aus Uranglas produziert worden (vgl. Abb. 6).

Aus Uranglas wurden allerdings nicht nur Zierwaren, sondern auch eine ganze Reihe von Gebrauchsgegenständen hergestellt, z.B. Briefbeschwerer, Flakons, Schreibzeuge Klingel- und Schubladenknöpfe (vgl. Abb. 5), Eierbecher, Salzfässer, Biergläser, Möbelbeschläge und Mundstücke orientalischer Nargilehs.

Die insbesondere im 19. Jahrhundert in China sehr beliebten uranhaltigen Gebrauchsgläser sind jedoch eingeführt oder zumindest mit böhmischen Uranfarben bzw. Uranglasbruch aus Böhmen hergestellt worden. Das nach 1850 überlieferte Schrifttum zeigt eine Reihe von Rezepten für Kali-Urangläser auf. So gibt etwa *G. Bontemps* 1868 an:

Quarzsand 100 kg
Pottasche 38 kg
Kreide 18 kg
Kalialpeter 3 kg
Urangelb 2,5 kg.

Zeitlich deutlich davor dürften die Arkanisten der böhmischen, sächsischen und schlesischen Glashütten erste urangetönte Farbglasflüsse erschmolzen und insbesondere ihr Wissen um die Präparation von Uranfarbkörpern hermetisch gehandhabt haben. Schon 1831 ist so für eine Glashütte im böhmischen Riesengebirge Uranverwendung mit einem Angebot belegt, also noch vor der Aufnahme der Nutzung von Uranfarben in der keramischen Industrie (vgl. z.B. /20/ und z.B. 1806, *C.C. Haberle* /21/).

Mit 1834 beziffert *F. Kirchheimer* das älteste, ihm so bekannt gewordene Urangeblichglas, ein kurzhalsiges, schwachgelbes "*Schmalzlerglas*" (schliffveredeltes Annaglas) der Sammlung *Lesser* (Karlsruhe), das wohl ein Erzeugnis der Hütten im Bayerischen Wald oder in Nordböhmen darstellt /20/. Durch Zusatz von Kaliumbichromat, Kupfer-/Eisenvitriol bzw. -oxiden im Bereich von zehntel Gewichtsprozent der Glasmasse verändert sich die durchscheinende gelbe Farbe in ein kräftiges Grün mit geringer Fluoreszenzaktivität. Fluoreszenzlöschung wird beobachtet, wenn Uranoxid Bleiglasflüssen zugesetzt wird. Auf dieser Basis wurden in der ersten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts Edelsteinimitationen (*Smaragdfluß*: z.B. 1000 Teile Straß, sieben Teile Kupferoxid und sieben Teile Uranoxidnatron, sowie chrysopras- und topasähnliche Flüsse) hergestellt. Da, wie gezeigt wird, Urangläser unter einer ganzen Palette von Bezeichnungen gehandelt wurden und werden, ist es zweckmäßig, eine Grobeinteilung vorzunehmen:

- Transparentes Gelbglas: Annagelb
- Transparentes Grünglas: Annagrün
- opake Kompositionen
- Sonderkompositionen (rot, irisierend blau, grau...)

Annagelb-, *Topas-*, *Bernstein-*, *Vaseline-* und *Canarienglas* weist einen Urangehalt von bis zu 0,9 % der Glasmasse auf. Letzteres wurde in Cornwall hergestellt (*canary glass*), aber in Frankreich ebenso vertrieben (*verre canari*); zudem findet man dort die Bezeichnung "*jaune d'urane ou verre dichroïde*". Bei der Mehrzahl der bisher analysierten Objekte grüner Urankompositionen wurde in der Regel ein geringer Urangehalt (~ 0,3 %) aufgefunden, zudem sind sie durch weitere chromophore Zuschläge, wie etwa Chrom-, Kupfer-, (Eisen-)Salze (~ 0,2 %) gekennzeichnet /20/. Allen grüngetönten Urangläsern ist gemeinsam, daß sie nur einen schwachen "Dichroismus" zeigen (geringer Urangehalt, sowie 'Fluoreszenzlöschung' durch begleitende Schwermetalle), sie tragen die Bezeichnungen *Anna-*, *Eleonoren-*, *Pompadour-*, *Chrysopras-*, *Sedalon/Atlas-Glas* (vgl. Abb. 5).

Alle erwähnten Glassorten sind als Preßglas mit Schliff (Brillantschliff), Überfang- oder als geätztes Dekorglas zur Verarbeitung gelangt. Die gelben und grünen Kompositionen erfreuten sich besonders in der Zeit des Biedermeier

großer Beliebtheit. *Brunnenbecher* und *Freundschaftsgläser* aus den Weltbädern der k.u.k.-Monarchie waren beliebte Souvenirs ihrer Zeit, viele übrigens durch Gravur und/oder Bemalung datiert. Die überwiegende Zahl von heute im Althandel aufscheinenden uranhaltigen Gegenstände sind kunstgewerbliche Objekte aller Art, welche um 1900 herum entstanden sind. Als Trübungsmittel zur Herstellung von uranhaltigem Milch-, Alabaster- bzw. Opalglas diente die Einlagerung kleiner fester Teilchen, welche eine andere Lichtbrechung als die Matrix aufweisen (z.B. durch Zusatz von SnO_2 , Na_3AlF_6 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).

Für strahlenhygienische Überlegungen bezüglich des Umgangs mit Urangläsern ist es von entscheidender Bedeutung, in welcher radiochemischen Reinheit der Chromophor der Glasschmelze zugesetzt wurde. Entsprechende Abschätzungen müssen dabei - ausgehend von der Majoritätskomponente [^{238}U]Uran (Uran-Radium-(4n+2)Zerfallsreihe - drei Aspekte bei bestimmungsgemäßen Gebrauch berücksichtigen:

- Ist eine Exhalation und damit inhalatorische Belastung durch [^{222}Rn]Radon zu erwarten ; dies hängt wesentlich davon ab, ob die radiogenetische Mutter [^{226}Ra]Radium vorliegt und inwieweit die Matrix eine Gasdiffusion zuläßt,
- für den Fall, daß [^{226}Ra]Radium im Glaskörper vorliegt, ist durch die eingeschränkte Exhalation des Tochterprodukts Radon (aus der Glasmatrix) mit dem Vorliegen der gammastrahlenden Töchter (Abb. 5) und deren merklichem Beitrag zur Oberflächendosisleistung des Objekts zu rechnen (vgl. Tab. 1),
- organische Säuren (Citronen-, Weinsäure...) können im Kontakt mit der Glasoberfläche durch Komplexbildung darin enthaltene Radionuklide mobilisieren, womit eine Kontamination des Glasinhaltes einhergehen kann.

Im folgenden werden vorläufige Resultate zu den beiden erstgenannten Punkten vorgestellt (Abb. 5, Tab. 1).

In den klassischen technischen Uranextraktionsverfahren, welche auf A.Patera in den vierziger Jahren des 19. Jahrhunderts zurückgehen /4/, werden nach dem Röstvorgang und saurer Laugung die in Lösung befindlichen Uranisotope der (4n+2)- und (4n+3)-Zerfallsreihe ([$^{234,235,238}\text{U}$]Uran) im Alkalischen präzipitiert. Das so erhaltene "*Urangeleb*" dient(e) u.a. als Ausgangsstoff für die Glasherstellung. Ist die chemische Trennung von Uran und seinen radiogenetischen Töchtern dabei mit hohem Dekontaminationsfaktor erfolgt, so sorgt die relativ hohe Halbwertszeit von unmittelbar auf das [$^{238,234}\text{U}$]Uran folgende in der (4n+2)-Zerfallsreihe folgende [^{230}Th]Thorium ($t_{1/2} = 8 \cdot 10^4$ y) bzw. der radiogenetische Enkel des [^{235}U]Uran aus der (4n+3)-Zerfallsreihe [^{231}Pa]Protactinium ($t_{1/2} = 3,3 \cdot 10^4$ y) dafür, daß praktisch keine Radiumisotope ([$^{223,226}\text{Ra}$]Radium) gebildet werden. Damit scheidet in diesem Fall die Bildung und Exhalation von entsprechenden Radonisotopen ([$^{219,222}\text{Rn}$]Radon) aus. Vergleicht man somit das Gammaspektrum, das man von dem Ausgangsmaterial Pechblende und einem Uranglaswürfel erhält, so stellt man fest, daß in letzterem die für die Radiumtöchter ([^{214}Pb]Blei und [^{214}Bi]Wismut) charakteristischen Emissionslinien fehlen (Abb. 5 (I)). In diesem Fall ist also von einem gut abgetrenntem Uranpräparat auszugehen, welches zur Herstellung der Glasschmelze als Chromophor herangezogen wurde.

Andererseits wurde von einem von uns (R.J.S.) im Althandel (*Auer Dult*, München, Frühjahr 1987) ein Schubladenkopf aus apfelgrünem, nicht transparentem, aber gleichwohl im UV-Licht fluoreszierendem Uranglas (Abb. 5 (III)) erworben, dessen Gammaspektrum (Abb. 5 (III)) eindeutig die Präsenz der Radiumtöchter ([^{214}Pb]Blei und [^{214}Bi]Wismut) belegt.

Man hat bei diesem Objekt ganz im Gegensatz zum vorherig Besprochenen davon auszugehen, daß entweder die chemische Trennung bei der Herstellung des Farbkonzentrates ungenügend war oder zur Glasherstellung nicht wie üblich Uran in der Oxidationsstufe +6 (sekundäres Uranmineral), sondern Pechblende (Uran in der Oxidationsstufe +4) herangezogen wurde (Abb. 5 (II)). Gegen die zweite Möglichkeit spricht allerdings, daß der Schubladenkopf intensive Fluoreszenz

bei UV-Anregung zeigt (vgl. Abb. 5 (III)), was bekanntlich auf das Uranyl-kation (Oxidationsstufe +6) hindeutet.

Es ist zu betonen, daß nur wenige Beispiele dieser Art (vgl. Tab. 1, 3 von n = 28 konservatorischen Objekten) - und bisher auch nur bei Glaswaren (canary glass/Sedalonglas/Glasperlen) - aufgefunden wurden. Gleichwohl muß man bei der radiologischen Bewertung nunmehr davon ausgehen, daß man es prinzipiell mit zwei Uranglastypen zu tun hat, einem, welcher im wesentlichen nur die niederenergetischen Gammaquanten der Radiumvorgänger in der Zerfallsreihe (4n+2) emittiert und einem weiteren, bei welchem die höherenergetischen Emissionslinien der Radiumtöchter zur Gamma-Oberflächendosisleistung derartiger konservatorischer Objekte (vgl. Tab. 1) verstärkt beitragen.

Erste Auslaugungsexperimente bei Raumtemperatur mit verdünnter Essigsäure (c = 5,0 Gew.-%) zeigen bei bestimmungsgemäßem Gebrauch im Falle von Innenglasuren [²³⁸U]Uran-Auslaugungsraten von $\sim 10^{-3}$ Bqh⁻¹cm⁻²; einen deutlich geringeren Wert erhält man bei Glasmatrices ($< 10^{-5}$ Bqh⁻¹cm⁻²).

7 Literatur

- / 1/ Kirchheimer, F.: Das Uran und seine Geschichte; Stuttgart, E.Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller) 1963
- / 2/ Caley, E.R.: The earliest known use of a material containing uranium; Isis 38, 190-193 (1948)
- / 3/ Manley, J.J.: Analysis of green and blue glass from the Posilipan Mosaic; Archeologica II. 13, 106-108 (1912)
- / 4/ Schwankner, R.J., G. Lieckfeld, D. Lienert: Die Frühgeschichte des Urans; Die Geowissenschaften 7, 215-224 (1989)
- / 5/ Klaproth, M.H.: Chemische Untersuchung des Uranits, einer neu entdeckten metallischen Substanz; Crells Annalen 12, 387-403 (1789)
- / 6/ Kirsch, H.: Zur Entdeckungsgeschichte des Urans; Chemiker-Zeitung 83, 33-36 (1959)
- / 7/ Péligot, E.: Untersuchungen über das Uranium; Annalen der Chemie und Pharmacie 43, 255-286 (1842)
- / 8/ Péligot, E.: Note sur la préparation de l'uranium; C.R.Acad.Sc. 42, 73-74 (1856)
- / 9/ Kirchheimer, F.: Über eine Bergbau-Medaille aus einheimischen Uran; Bergfreiheit 24, 23-26 (1959)
- /10/ Kirchheimer, F.: Zur Verwendung von Uranfarben in der Keramischen Industrie des 19. Jahrhunderts; Keramische Zeitschrift 16, 272-273 (1964)
- /11/ Lehnhäuser, W.: Glasuren und ihre Farben; Düsseldorf, Wilhelm Knapp 1973
- /12/ Jakó, G.: Keramische Materialkunde; Dresden - Leipzig, Th.Steinkopff 1928
- /13/ Schwankner, R.J., G. Lieckfeld, D. Lienert: Zur Farbkraft von Uranverbindungen, Teil I - Urankeramik/Uranoxidstufen (UO_x; x = 2...3); MNU 44, 25-32 (1991)
- /14/ Hagenbach, E.: Versuche über Fluoreszenz; Ann.Phys. 222, 375-405 (1872)
- /15/ Weyl, A.: Coloured Glasses; Ilkley, Yorkshire, Scolar Press 1951
- /16/ Schwankner, R.J., G. Lieckfeld, A. Schöpf, P. Schöffl, M. Steiner: Zur Farbkraft von Uranverbindungen, Teil II - Uranglas/Fluoreszenz des Uranyl-kations (UO₂²⁺); MNU 45 (im Druck)
- /17/ Precht, J.: Untersuchungen über Kathoden- und Röntgenstrahlen; Ann.d.Phys.Chem. (NF) 297, 330-362 (1897)
- /18/ Arnold, W.: in Ann.Phys.Chem. (NF) 61, 322 (1897)
- /19/ Merck, E.: Verzeichnis sämtlicher Präparate, Drogen und Mineralien; Darmstadt 1897
- /20/ Kirchheimer, F.: Bemerkungen zu den alten Urangläsern; Ber.Naturf.Ges., Freiburg (Br.) 67, 127-142 (1971)
- /21/ Haberle, C.C.: Charakteristische Darstellung der am öftesten vorkommenden Mineralien; Weimar 1806



Abb. 1: Bergbau-Gedenkmedaille (Maxhütte AG) /4/

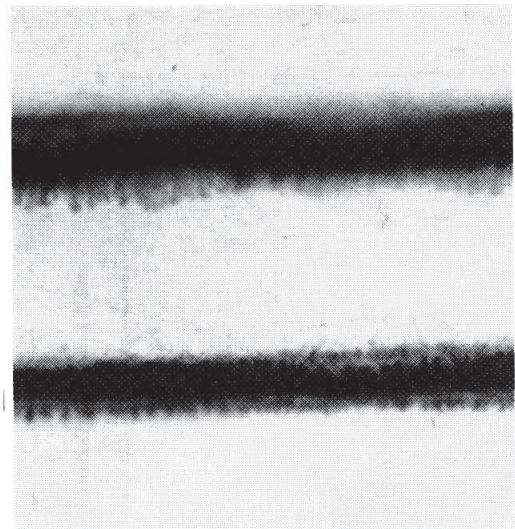


Abb. 2: Urankeramik (h = 18 cm) mit Umfangs-Autoradiogramm ($t_{\text{exp}} = 52 \text{ h}$) /13/

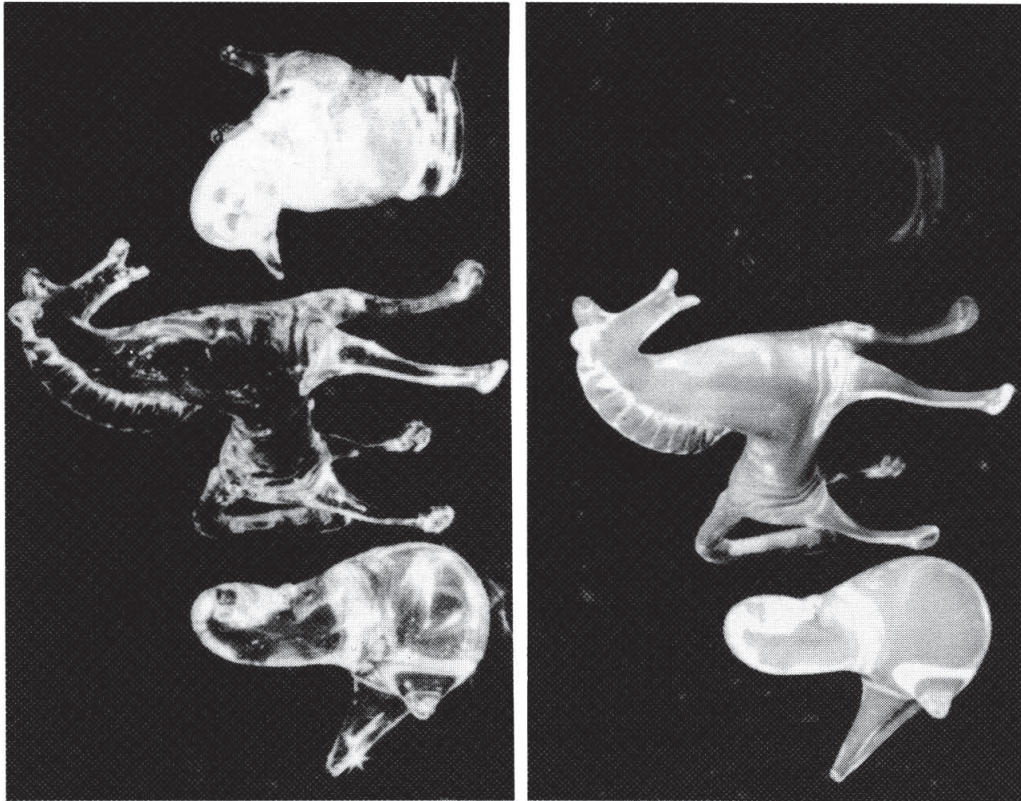


Abb. 4: Uranhaltiges 'Vaselineglas' und 'Uran glas-Imitat' unterscheiden sich in ihrer Fluoreszenz-Fähigkeit

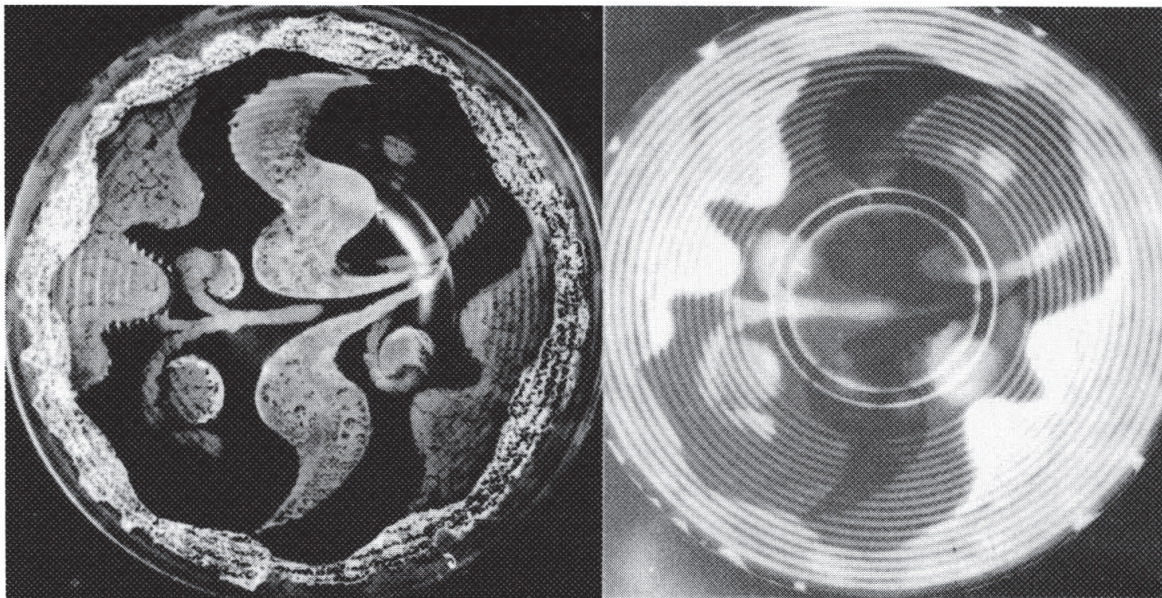


Abb. 3: Uranrotglasierte Obstschale (d = 25 cm) mit Röntgenaufnahme des Objekts ($U_A = 40 \text{ kV}$)

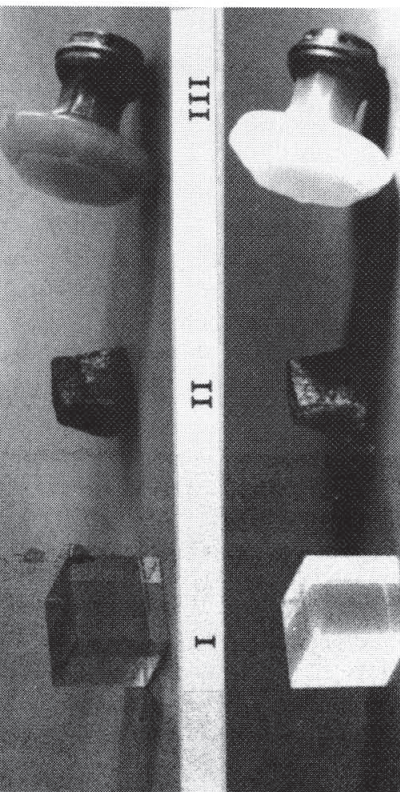
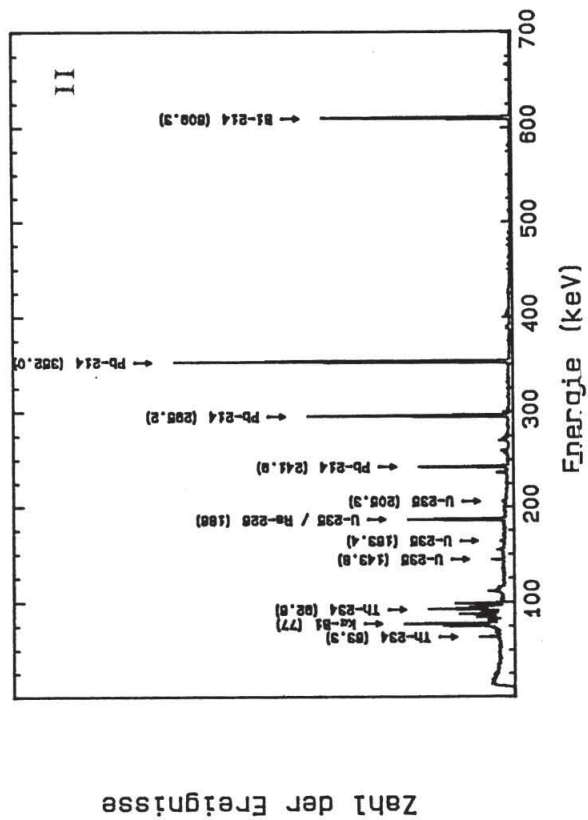
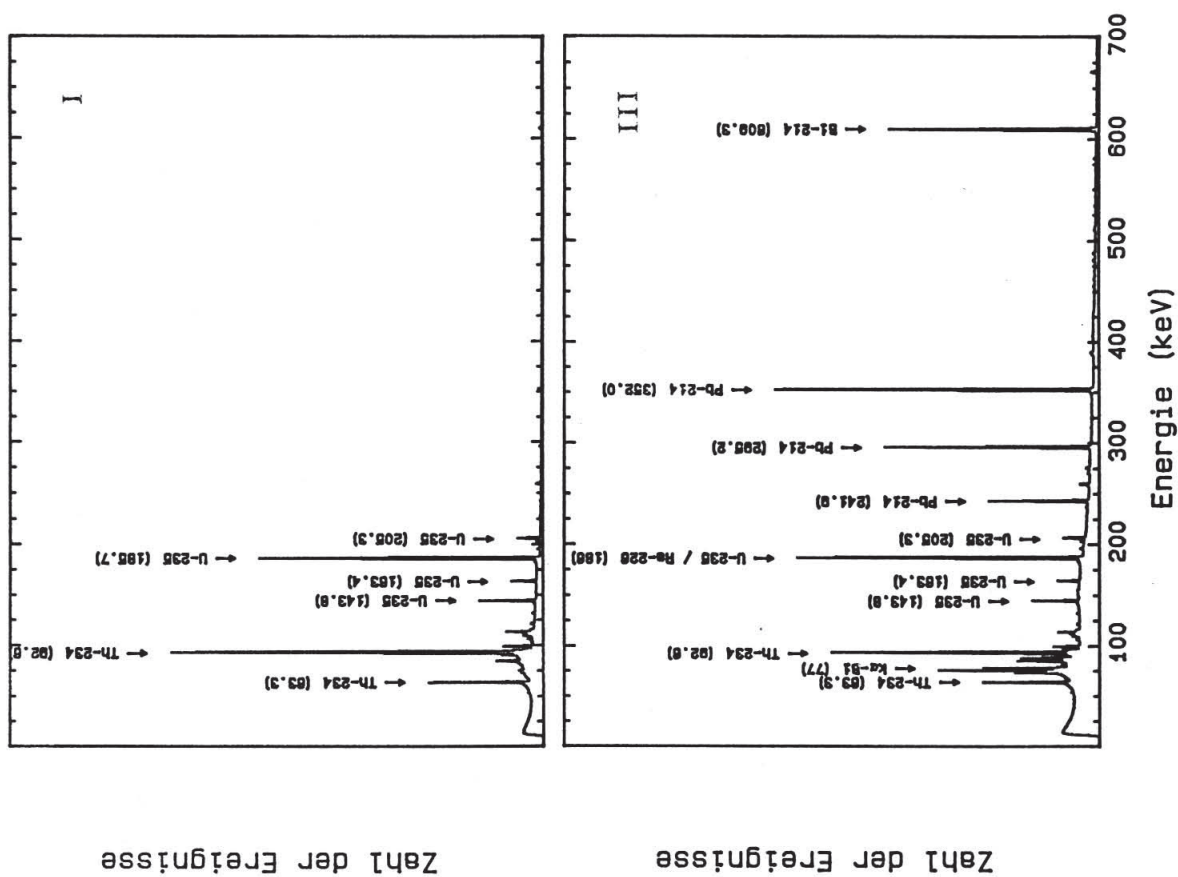


Abb. 5: Uranglas-Würfel (Annagelb)(I), Pech-
blende (II) und Schutadenknopf
(Sedalonglas)(III) im Tages- und UV-
Licht mit zugehörigen Gammapektren /16/



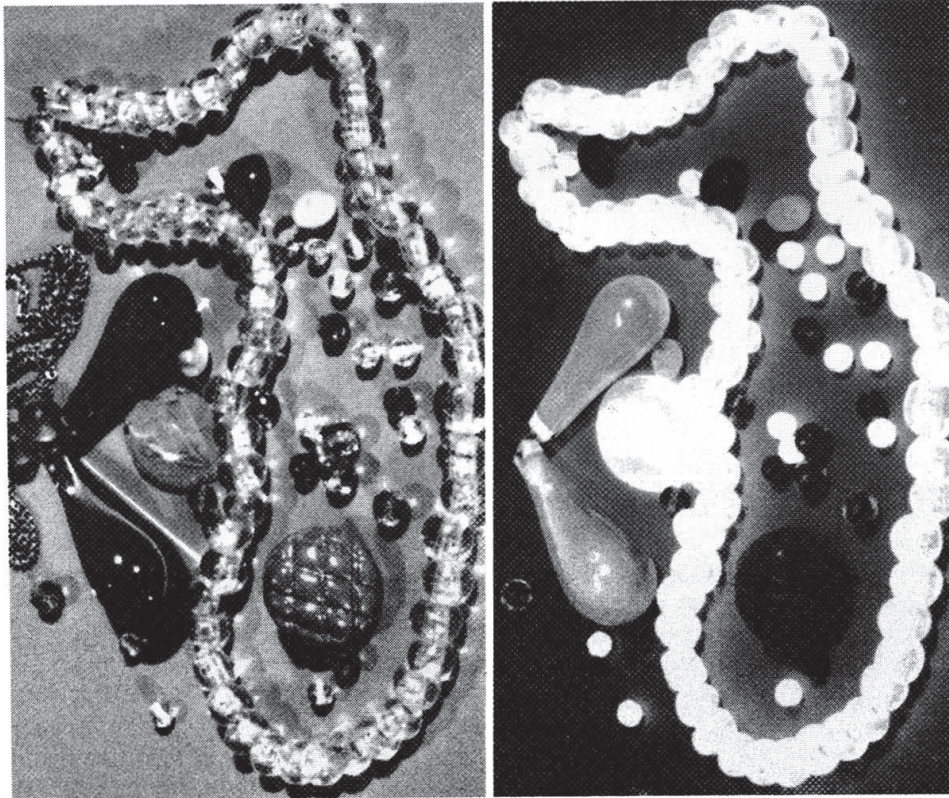
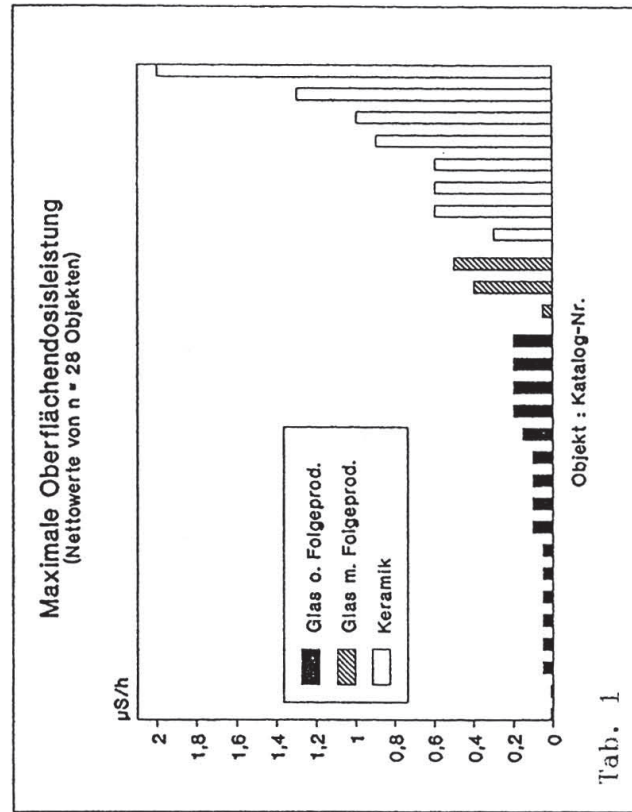


Abb. 6: Uranhaltiges Schmuckglas und UO_3 -glasierter keramischer Mantelknopf /4/



Abb. 7: Röntgeninduzierte Fluoreszenz (VIS) von Uranylnitrat-Hexahydrat ($U_A = 100 \text{ kV}$) /16/



Tab. 1