

Frühe Verwendungsgeschichte von Thorium

Abstract

Widespread use of $Z = 90$ Thorium (e. g. Welsbach mantles, thoriated electrodes, optical glasses) will be discussed. The presentation focusses both on custodian radiometry and radiation protection.

So the atoms in turn, we now clearly discern,

Fly to bits with the utmost facility;

They wend on their way, and in splitting, display

An absolute lack of stability.

(William Ramsay, 1852–1916, 1905, [1])

1 Radiometrie im radiogenetischen System von $[^{232}\text{Th}]$ Thorium und seinen Folgeprodukten

J. J. Berzelius schlug die Elementbezeichnung Thorium, benannt nach dem skandinavischen Gott Thor, erstmals 1815 für ein dem Anschein nach einer Falunerde zu Grunde liegendes neues Metall vor; erstere entpuppte sich jedoch zwei Jahre später als Yttriumphosphat. Im Jahre 1928 entdeckte er in einem Mineral der norwegischen Insel Lövön (Thorit) schließlich das Element Thorium [1].

Die Ionisationswirkung von $Z = 90$ Thorium und seinen Verbindungen wurde gleichzeitig und unabhängig voneinander durch G. C. Schmidt (Publikation vom 1. 4. 1898) und M. Curie (vom 12. 4.) entdeckt [2], wobei ersterer in der Folgezeit dabei eine Verknüpfung dieser Phänomene mit dem relativ hohen Atomgewicht – in Analogie zum Uran – vermutete. Da die dokumentierten Eigenschaften der Thorium- und der Uranstrahlen vorerst ähnlich erschienen, schlug M. Curie die Bezeichnung „radioaktive Elemente“ für Uran, Thorium und andere vor.

Die zunächst unter Sir W. Ramsays Anleitung ausgeführte qualitative und quantitative Analyse des ceylonesischen Thorianits durch den Postdoktoranden O. Hahn führte 1905 und 1907 zur Entdeckung von zwei neuen Alpha-Strahlern hoher spezifischer Aktivität, welche sich als wohlfeile, von der

Gewinnung her betrachtet leichter zugängliche Radiumersatzstoffe erwiesen:

Mesothor(1) ($[^{228}\text{Ra}]$ Radium, $T_{1/2} = 5,7$ a) Radiothor ($[^{228}\text{Th}]$ Thorium, $T_{1/2} = 1,9$ a) [3, 44].

Bei radiometrischen Untersuchungen von thoriumhaltigen Proben ist die Abtrennzeit und -vorgeschichte von Bedeutung, da es dabei, aus der Sicht der qualitativen Analytik, um die Abtrennung aller Isotope von $Z = 90$ (Thorium) geht. Diese umfaßt neben den Isotopen der ggf. im Mineralkörper ebenfalls präsenten beiden Uran-Zerfallsreihen, hier nach ansteigender Halbwertszeit aufgeführt: $[^{231}\text{Th}]$ Thorium ($T_{1/2} = 25,6$ h), $[^{227}\text{Th}]$ Thorium ($T_{1/2} = 18,7$ d), $[^{234}\text{Th}]$ Thorium ($T_{1/2} = 24,1$ d), $[^{230}\text{Th}]$ Thorium ($T_{1/2} = 8,4 \cdot 10^4$ a) sowie insbesondere das primordiale Mutternuklid der Thorium-Reihe $[^{232}\text{Th}]$ Thorium ($T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$ a) und sein

o. g. Folgeprodukt $[^{228}\text{Th}]$ Thorium (vgl. Abbildung 1).

Nach der Abtrennung wächst die Thoriumzerfallsreihe somit von *zwei Stellen* nach (Abbildung 1 / Gruppe I und III), woraus ein transientes Verhalten resultiert, d. h., erst innerhalb von rund 60 Jahren stellt sich radiogenetisches Gleichgewicht in dem betreffenden Präparat ein (vgl. Abbildung 2).

Bis diese Zeitspanne verstrichen ist, ermöglicht nuklidspezifische Analyse prinzipiell (z. B. hochauflösende Gamma-Spektrometrie) durch eine Auswertung der unterschiedlichen Nuklidvektoren die Ermittlung des sogenannten Abtrennalters [4]. Die in der Tat markanten Unterschiede in den Nuklidvektoren zweier Thoriumoxid-Proben differierenden Abtrennalters werden in Abbildung 3 vorgestellt (22 ± 5 a und $4,8 \pm 0,2$ a). Unterzieht man zudem Thoriumverbindungen unterschiedlichster Provenienz einer Massenbilanz-Analyse, so zeigt sich, daß selbst in ungünstigen Fällen die Masse des Thoriums zu $> 99,99\%$ ($\pm 0,01\%$ [4]) aus $[^{232}\text{Th}]$ Thorium herrührt.

Eine weitere augenfällige Störung des radiogenetischen Gleichgewichtes einer Probe kann sich zudem durch innere (Festkörperstruktur) und äußere physiko-chemische Bedingungen (Druck, Temperatur, Luftfeuchte etc.) einstellen, es handelt sich dabei um den Anteil des Zerfallsgliedes $Z = 86$ $[^{220}\text{Rn}]$ Radon, welcher bei diesem atomar dispersen Edelgas relativ hohe Mobilität aufweist und damit aus der Quelle austreten kann (Abbildung 1 / Gruppe III und IV). Das detaillierte mechanistische Studium dieses Matrixaustritts (Emanation, Exhalation) ist jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

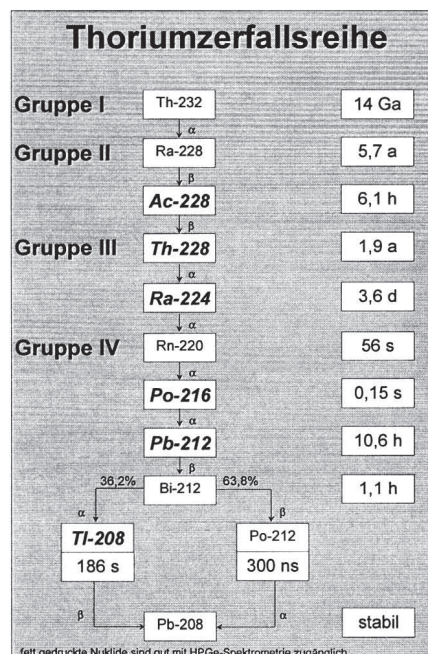


Abb. 1. Thoriumzerfallsreihe. Bedingt durch mögliche Störungen des radiogenetischen Gleichgewichtes, z. B. im Zuge der Abtrennung der Thoriumisotope bei der Erzaufbereitung (I, III) oder der Exhalation eines $[^{220}\text{Rn}]$ Radon-Anteils aus der Festkörpermatrix (IV), empfiehlt sich eine Einteilung der Zerfallsglieder in die Gruppen I–IV (nach [14, 29], Nukleardaten aus [4]).

2 Thoriumhaltige Auerstrümpfe

Eine der frühesten, wenn nicht die erste der industriellen Anwendungen von Thoriumverbindungen geht auf den österreichischen Chemiker Carl Auer von Welsbach (1858–1929) [5] zurück, dessen wissenschaftliches Interesse der

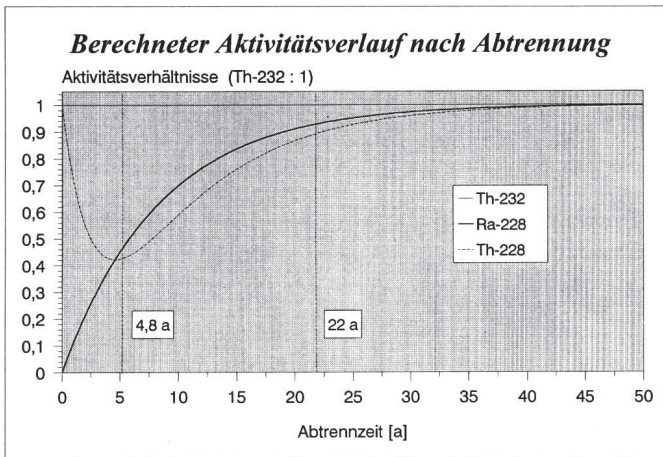


Abb. 2. Transientes Verhalten der Aktivitätsverhältnisse in einer Probe während der ersten Zeit nach der simultanen chemischen Abtrennung der Thoriumisotope (z. B. im Zuge deren Gewinnung) gestattet durch radiometrische Analyse der Nuklidzusammensetzung innerhalb der Zerfallsgliedergruppen II und III, das Abtrennalter einer beliebigen thoriumhaltigen Probe zu ermitteln (nach [14]).

Trennung, Charakterisierung und Verwendung der Seltenen Erden galt (so war ihm u. a. 1885 die Trennung des sog. Elements „Didym“ im $Z = 59$ Praseodym / $Z = 60$ Neodym gelungen). Auer war im Zuge seiner Studien aufgefallen, daß Baumwollgewebe, welche mit Lanthansalzlösung getränkt wurden, nach dem Abfackeln hell leuchteten, wobei die Gewebeform, dieses später als „Auerstrumpf“ bezeichneten Mantels, ein gleichmäßiges Temperaturfeld erfährt (vgl. Abbildung 4).

Am 18. 09. 1885 ließ Auer sich seinen ersten Glühkörper unter der Bezeichnung „Aktinophor“ mit der Zusammensetzung 60 % Magnesia usta, 20 % Lanthan-, 20 % Yttriumoxid patentieren [6]. Auers grundlegend neue Idee war es, nicht weiterhin die Leuchtkraft der Flamme selbst zu steigern, also nicht länger an der bescheidenen Lichtfülle von Hitze und Geruch verbreitenden Kerzen-, Petroleum- und Gasflammen herumzularbeiten, sondern er legte mit seinem Konzept den Grundstein für eine weltweite Gasglühlicht-Industrie [7], im Angelsächsischen wegen des „unaussprechlichen Namens“ oft als ‚Welsbach Comp.‘ bezeichnet.

„Das Verlangen nach mehr an Licht war aber von äußerster Bedeutung für die damalige Zeit... Der Abend mußte erhellt und der kulturellen und zivilisatorischen Betätigung dienstbar gemacht werden. Jemand hat einmal gesagt, daß die Lichtmenge, über die ein Volk verfügt, das Kriterium seiner Kulturhöhe sei. Dies ist zweifelsohne eine treffende Behauptung (besonders wenn man die Gültigkeit dieses Ausspruches auch auf die Zeit der Luft-

schutzverdunkelung ausdehnt). Kurzum, die Erfindung des Glühstrumpfes durch Auer von Welsbach, die mit einem Schlag die Ökonomie der Gasbeleuchtung um ein Vielfaches heraufsetzte, war eine technische Revolution.“ [8]

Der entscheidende Durchbruch kam durch die Verwendung von Thoriumsalzen. Dabei zeigte es sich, daß mit zunehmender Reinheit der Präparate die Lichtausbeute des, nach dem Abflammen des Baumwollgewebes verbleibenden, Thoriumdioxid-Skeletts abnahm. Unter Mitwirkung von L. Haitinger wurde selbst diese hohe Lichtausbeute noch durch einen Zusatz von Cersalzen gesteigert [9].

Den Siegeszug von Auers neuem Licht, das zeitweilig in den neunziger Jahren des letzten Jahrhunderts dem aufkommenden elektrischen Licht den Rang ablief, trat es mit seinem 1891 patentierten

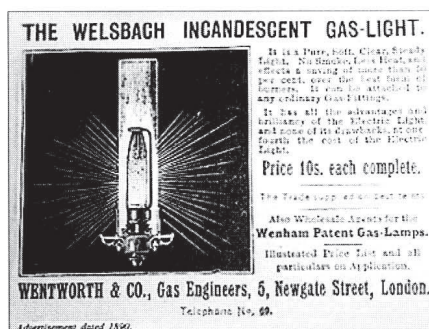


Abb. 4. Frühe Verwendung von Auerstrümpfen (‘Welsbach Mantles’); Aufnahme: P. Schöffl aus [17].

Nuklidvektor von ThO_2 in Abhängigkeit der Abtrennzeit

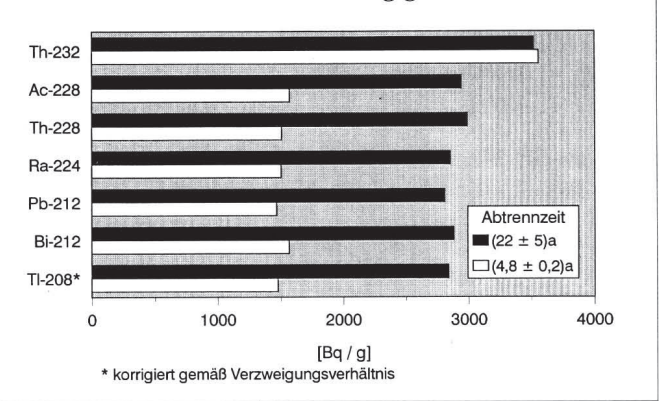


Abb. 3. Gammaskopmetrisch ermittelter Nuklidvektor einer Thoriumdioxidprobe ($m = 67 \text{ mg}$; $t_M = 7200 \text{ s}$). Es errechnet sich eine Abtrennzeit von $22 \pm 5 \text{ a}$ (vgl. Abb. 2); Thoriumdioxidprobe ($m = 9 \text{ mg}$; $t_M = 7200 \text{ s}$). Es errechnet sich eine Abtrennzeit von $4,8 \pm 0,2 \text{ a}$ (vgl. Abb. 2); aufgenommen von Chr. Feigl und P. Schöffl, wie alle in dieser Arbeit aufscheinenden Gammaskopmetrischen Nuklidvektoren, aufgenommen in linearer Intensitätsskalierung mit einem HPGe-Kristall; Tennelec: $155,22 \text{ cm}^3$; 33,5 % Effektivität bezogen auf 3*3 Zoll NaI-Detektor; Energieauflösung (FWHM) bei $1,332 \text{ MeV} \leq 0,936 \text{ keV}$; Peak/-Compton-Verhältnis: 58,7; Abschirmung: Pb (100 mm)/Cu (2 mm)/Plexiglas (4 mm).

Oxidgemisch 99 % Thoriumdioxid (vgl. die Autoradiographie in Abbildung 5) und 1 % Cerdioxid an.

Ein intensives, weißes, ruhiges, fast alle Farben wie in natürlicher Beleuchtung erscheinen lassendes Licht stand somit jedermann zur Verfügung. Die Oxide der seltenen Erden heben sich bezüglich ihres Emissionsverhaltens nämlich deutlich von dem des schwarzen Körpers ab, eine demgegenüber erhöhte Abstrahlcharakteristik vorzugsweise im visuellen Bereich des Spektrums ist zu beobachten. Dieser „Selektivstrahler“ wird in seiner Eigenschaft durch den im visuellen Bereich absorbierenden Cer-Zusatz verstärkt, was gemäß dem Kirchhoffschen Gesetz dort auch die Abstrahlungsintensität erhöht. Nach N. Riehl gehen neben diesen mikroskopischen Eigenschaften die ge-

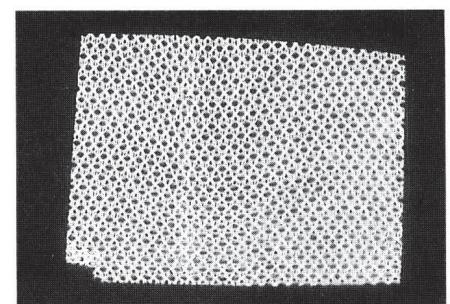


Abb. 5. Autoradiographie eines auf die photographische Emulsion aufgepreßten Ausstrusses eines thoriumhaltigen Auerstrumpfes (vgl. auch [18]); Photo: Deutsches Museum, Abteilung Chemie.

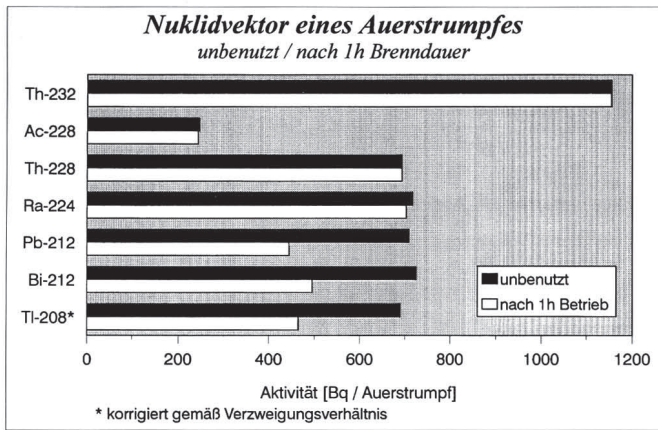


Abb. 6. Gammespektrometrisch ermittelter Nuklidvektor eines unbenutzten Auerstrumpfes (Anchor Mantle Typ 4 D 500/600 C.P.; $m_0 = 3,4$ g; $t_M =$ jeweils 3600 s; ermitteltes Abtrennalter: $2 \pm 0,1$ a), derselbe nach einer Stunde Verwendung in der Gasbeleuchtung ($m_1 = 0,9$ g).

wählte Form des Glühkörpers sowie möglicherweise besondere katalytische Eigenschaften hinsichtlich der Verbrennungsvorgänge an der Oberfläche des Oxidgerüsts in die Gesamtbetrachtung ein [8].

Das zwischen begeisterten Lobreden und skeptischen Betrachtungen in allgemeinen Gebrauch drängende Licht hatte und hat bis heute nach dem Abflammen des Baumwoll-, heute Synthetikgewebes, mit Problemen der mechanischen Stabilität des Oxidgerüsts zu kämpfen. Eine von Auer begründete Fabrik in Atzgersdorf bei Wien erlebte so eine wechselhafte Geschichte.

„Die Berliner Auergesellschaft, die bald auch die Wiener Gesellschaft weit überflügelte, hat sich daraus zu einem Weltunternehmen entwickelt. Die Frage war jetzt nur noch, ob die Strümpfe lange genug halten würden. Als sie zum ersten Male in der Wiener Hofburg ihr Licht ausstrahlten, war das auch die Sorge des alten österreichischen Kaisers Franz Josef. Er fürchtete, daß sie dem Einmarsch der Regimentsmusik nicht gewachsen seien, und behielt recht. Denn einige Glühkörper zerfielen in Staub, als der Tritt der Soldaten und die Schallwellen der Trompeten und Pauken rhythmisch die Lufterschütterten.“ (aus [6])

So kam es zum Beispiel nicht von ungefähr, daß diese bis heute so beliebte Straßenbeleuchtung mit Glühstrümpfen nicht in Europa, sondern zuerst in Bombay eingerichtet wurde.

„In Charlottenburg wurde auf einer verkehrsreichen Straße ein Glühkörper zur Probe anmontiert, und er tat auch die ganze Nacht durchaus zufriedenstellend seine Schuldigkeit, wurde aber morgens immer in zerbrochenem Zustand vorgefunden.

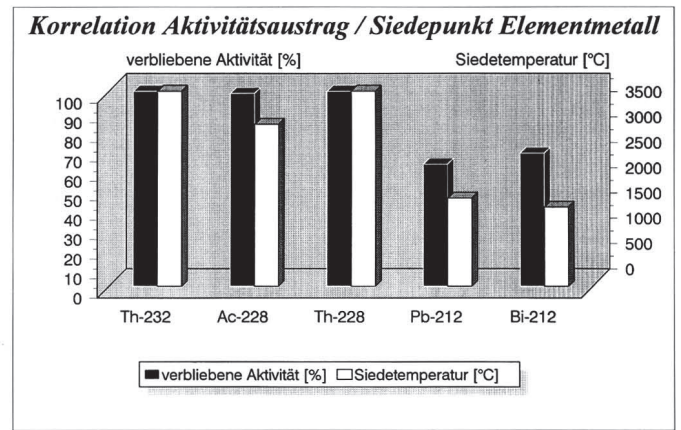


Abb. 7. Korrelation des Nuklidaustrages eines Auerstrumpfes im Zuge eines einstündigen bestimmungsgemäßen Gebrauchs (vgl. Abb. 6) mit dem Siedepunkt der Elementmetalle.

Fast hätte die zuständige Prüfungskommission den Auerstrumpf für praktisch unbrauchbar erklärt, doch da stellte sich heraus, daß ein Friseurlehrling an dem betreffenden Kandelaber jeden Morgen eine Fußmatte auszuklopfen pflegte. Einer solchen Mißhandlung war der Glühstrumpf nicht gewachsen.“ [8]

Der Vollständigkeit halber sei angeführt, daß Auer das aus der Aufarbeitung von Monazitsand stammende und in großem Überschuß anfallende Cer schließlich in Form der Entwicklung von pyrophorem Cereisen der Zündindustrie nutzbar machte, nach dem „Auerlicht“ das „Auermetall“ vorlegte. Auch verdient Beachtung, daß Auer sich bei der Entwicklung einer Osmium-Metallfaden-Lampe mit solchem Erfolg engagierte, daß er von F. Sedlacek in diesem Zusammenhang gemeinsam mit T. A. Edison genannt wird [10].

Für das Jahr 1913 wird ein jährlicher Weltkonsum an Glühkörpern von 300 000 000 Stück berichtet, von welchen jeder rund 500 mg Thoriumdioxid enthielt (entsprechend 1000 mg Thoriumnitrat – eingetrocknet in unabgeflamtem Baumwollgewebe). Um diese Oxidmenge zu garantieren, war eine jährliche Thoriumnitratproduktion von über 300 Tonnen, entsprechend einer Aufarbeitung von rund 3000 Tonnen Monazitsand, notwendig [11]. Neuere Verbrauchszahlen sind für die USA bekannt, hier wird zum Beispiel 1981 ein Jahresbedarf von 25 000 000 Stück mitgeteilt [12]. Nach eigenen Recherchen liegt beispielsweise der über den bayerischen Einzelhandel jährlich abgewinkelte Bedarf in der Größenordnung von einer viertel Million Glühkörper / Glühstrümpfen, wobei der Bedarf von

Großkunden, also gewerblichen Nutzern wie Stadtwerken, Bundesbahn etc., noch nicht eingeschlossen ist.

Die [^{232}Th]Thorium-Aktivität bewegt sich bei handelsüblichen Glühstrümpfen im Bereich von einem Kilobecquerel (Abbildungen 4–6). Bezüglich der radio-genetischen Gleichgewichtssituation kann betreffend der Radon-Exhalation (vgl. Abbildung 1 / Gruppen III und IV) mitgeteilt werden, daß diese im intakten nicht abgeflamten Glühstrumpf weitgehend gegeben ist, wie auch nach einer Stunde Brenndauer (siehe Abbildung 6).

Aus strahlenhygienischer Sicht ist beim Umgang mit Auerstrümpfen anzumerken, daß der Expositionspfad Bestrahlung eine untergeordnete, der der Inkorporation luftgetragener Alphaemitter (besonders auch beim Abflammen und in der ersten Brennphase) eine bedeutende Rolle zukommt [13, 14].

Als relativ immobil erwiesen sich dabei von den elf Radionukliden der Zerfallsreihe die Thoriumisotope ([^{232}Th] und [^{228}Th]Thorium) sowie [^{228}Ac]Aktinium, wohingegen [^{212}Pb]Blei und [^{212}Bi]Wismut schon während einer Stunde bestimmungsgemäßen Gebrauchs in der Gasflamme in beträchtlichem Umfang (> 30 %) in die Verbrennungsgase übergehen, wie durch Vergleich der Nuklidvektoren vor und nach dem Abbrand festgestellt werden kann. Eine Korrelation mit thermodynamischen Daten stützt diese experimentellen Beobachtungen. In Übereinstimmung mit diesen Aussagen befinden sich die in den Abbildungen 6 und 7 niedergelegten Resultate eines Abbrandversuchs.

Da es sich bei mechanisch zerstörten Glühkörpern um alphaaktivitätshaltige

Produkte (je nach Nuklid) im Promille- bis Prozentbereich der Freigrenzen gemäß Strahlenschutzverordnung [15] handelt, ist auf die mögliche Kontaminations- und Inkorporationsgefahr beim Umgang ebenso hinzuweisen wie auf die Problematik einer geordneten Entsorgung [16].

In letzter Zeit werden Bestrebungen bekannt [19], den Thoriumzusatz im Glühkörper durch nicht radioaktive Oxidgemische (insbesondere der Seltenen Erden, zum Beispiel Y_2O_3 und CeO_2 , in Verbindung mit stabilisierenden Zusätzen von Magnesium-/Aluminium- sowie Manganverbindungen) zu substituieren, was die Produktion im Hinblick auf die bei der Verarbeitung von Thoriumverbindungen notwendigen Strahlenschutzmaßnahmen erleichtert. Entsprechende Produkte – welche noch eine vergleichsweise geringere Leuchtdichte aufweisen – sind bereits im Handel, sie werden als 'non-radioactive' beworben, jedoch liegen noch wenige Langzeiterfahrungen vor, welche eine abschließende Bewertung gestatten.

3 Thorierte Wolframschweißelektroden

Thoriumdioxid fand in der Emaille- und Keramik-Industrie (Unterglasur oder Schmelztiegel für Metalle aus hochreinem ThO_2) bereitwillig Aufnahme, das als Nebenprodukt der Thoriumfabrikation anfallende Cer in Form einer Legierung von 65 % Cer mit 35 % Eisen (Zündsteine aus pyrophorem Cereisen) erfreute sich eines großen Absatzes (siehe dazu das folgende Zitat aus dem Jahre 1930). Demgegenüber entwickelte sich die Verwendung von metallischem Thorium nur langsam.

„Die Herstellung des Auermetalls erfolgt fast ausschließlich aus Monazitsand, der auf Cersalze aufgearbeitet und durch Schmelzflußelektrolyse in den Treibacher Chemischen Werken (Kärnten) erzeugt und in Formen gegossen wird. Der Absatz pyrophorer Legierungen steigt andauernd, und beträgt der Weltbedarf jährlich 100 000 kg, aus denen man 500 Millionen Zündsteine erzeugen kann, die wieder für 500 Milliarden Zündungen genügen und 6 Milliarden Zündholzschachteln ersetzen können.“ [20]

Eine umfangreichere Verwendung von Thoriumlegierungen ist erst mit der aufkommenden Flugzeug-, Raumfahrt- und Turbinenindustrie zu verzeichnen, welche auf der Basis von Aluminium-, Magnesium-Thoriumlegierungen (< 4 %

Massengehalt) bis heute entsprechende Sonderbauteile fertigt. Die spezielle Anwendung der Thorierung von Kathoden-Glühdrahten [21], also der Intensivierung des Edison-Effekts, geht gleichfalls auf Auer zurück.

Da Edisons Kohlenfaden-Lampe die zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit notwendige Temperatursteigerung nicht aushielt, unternahm Auer Versuche mit thorierten Platindrähten, welche zwar nicht zu einer Gebrauchsglühlampe führten, jedoch erneut den Weg zur Metallfadenlampe wiesen, wobei die erste praktikable Fadenherstellungsmethode (Auer-Osmium-Licht) auf ihn zurückgeht.

„Sonst hat es [das Auerlicht] der Bequemlichkeit des elektrischen Lichts weichen müssen, dessen Vormarsch durch Auers Erfindung zwei Jahrzehnte lang aufgehalten wurde, weil das Gasglühlicht billiger und sein Leuchtkörper stabiler als die ersten elektrischen Lampen waren, denen dann Auer ebenfalls zu Hilfe kommen sollte.“ [6]

Die Oberflächenthorierung von Metallen reduziert die Elektronenausstrittsarbeit des Systems, so zum Beispiel im Falle von Wolfram von 4,5 eV auf 2,7 eV (die Austrittsarbeit des Thoriummetalls dagegen beträgt 3,4 eV).

Zahlreiche Vorschriften, den emissionsstimulierenden Thoriumzusatz in Glühdrähte ein- oder aufzubringen, seien es reduktive Verfahren [21] oder Kathodophoresen [23, 24], sind bekannt, jedoch stehen, trotz theoretischer Ansätze zur Deutung des Effekts [25], detaillierte mechanistische Untersuchungen – etwa unter Anwendung des Instrumentariums der modernen Oberflächenanalytik – aus, um Aussagen über die Oberflächen-/Bulk-Zusammensetzung während des Gebrauchs dieser binären und ternären Legierungen zu machen.

Dieses Erkenntnisdefizit steht in gewissem Widerspruch zu der noch weit verbreiteten Anwendung thorierte Elektrodenmaterialien [22], so werden mehr als 90 % des in die Bundesrepublik Deutschland importierten Thoriums auf

diese Verwendung hin verarbeitet [26]. In den USA wurden 1980 mehr als 5 Millionen thorierte Wolfram-Schweißelektroden verbraucht [27], allein in Bayern wurden im Jahre 1990 rund 2 Millionen Stück hergestellt [14].

Als Grund für den Thoriumeinsetz werden die Steigerung der Elektrodenemission, die bessere Lichtbogenzündung und -Stabilität sowie längere Lebensdauer gegenüber reinem Wolfram angegeben. Der Thorierungsanteil wird in 'Gewichtsprozent' (heute: Massengehalt in %; nach DNA – DIN 1310) Thoriumdioxid ausgedrückt und variiert je nach Elektrodentyp zwischen 0,35 bis 4,20 Prozent [28].

Die [^{232}Th]Thorium-Aktivität liegt bei dem am häufigsten und nach wie vor mit bedeutendem Marktanteil eingesetzten Elektrodentyp WT 20 im Bereich von einem Kilobecquerel pro Elektrode (vgl. Tabelle 2). Der Einsatz erfolgt beim sogenannten Wolfram-Schutzgasschweißen, wobei ein Lichtbogen zwischen der nichtabschmelzenden Wolfram-Elektrode und dem Werkstück brennt. Die strahlenhygienische Betrachtung aus der Sicht des Verwenders schließt im Falle der thorierten Schweißelektroden die Berücksichtigung der Bestrahlungssituation im Zuge der Lagerung und des weiteren Umganges ein [29, 31].

Beim Herstellungsprozeß wird, wie bereits betont, zur Erhöhung der erwünschten gesteigerten thermoionischen Emissionsfähigkeit [22] metallisches Wolframpulver mit Thoriumdioxid vermischt, anschließend gepreßt und dann bei 2800 °C unter Wasserstoffatmosphäre gesintert [32]. In Abbildung 8 sind deshalb die Gammaspекtren des Rohstoffs Thoriumdioxid und der unmittelbar daraus hergestellten Mischung mit Wolframpulver vor der oben geschilderten Weiterverarbeitung aufgenommen und gegenübergestellt worden. Deutlich treten dabei die durch radioaktive Zerfallsprozesse im Wolframmetall induzierten charakteristischen Röntgenemissionslinien hervor.

Tabelle 1. Thorierte Wolframschweißelektroden; [^{232}Th]Thorium-Aktivitäten, Massen und mittlere Dichten der Thorium-Wolfram-Legierungen berechnet für typische Elektroden-Abmessungen $d = 2,4$ mm, $l = 175$ mm; nach [14, 22, 28].

Schweißelektrode	Kennfarbe	Thoriumgehalt [Masse %]	mittlere Masse [g]	mittlere Dichte [g/cm ³]	Aktivität [Bq]
WT 4	blau	0,35–0,55	15,18	19,18	244
WT 10	gelb	0,80–1,20	15,11	19,08	539
WT 20	rot	1,70–2,20	14,97	18,91	1040
WT 30	violett	2,80–3,20	14,82	18,72	1585
WT 40	orange	3,80–4,20	14,67	18,54	2093

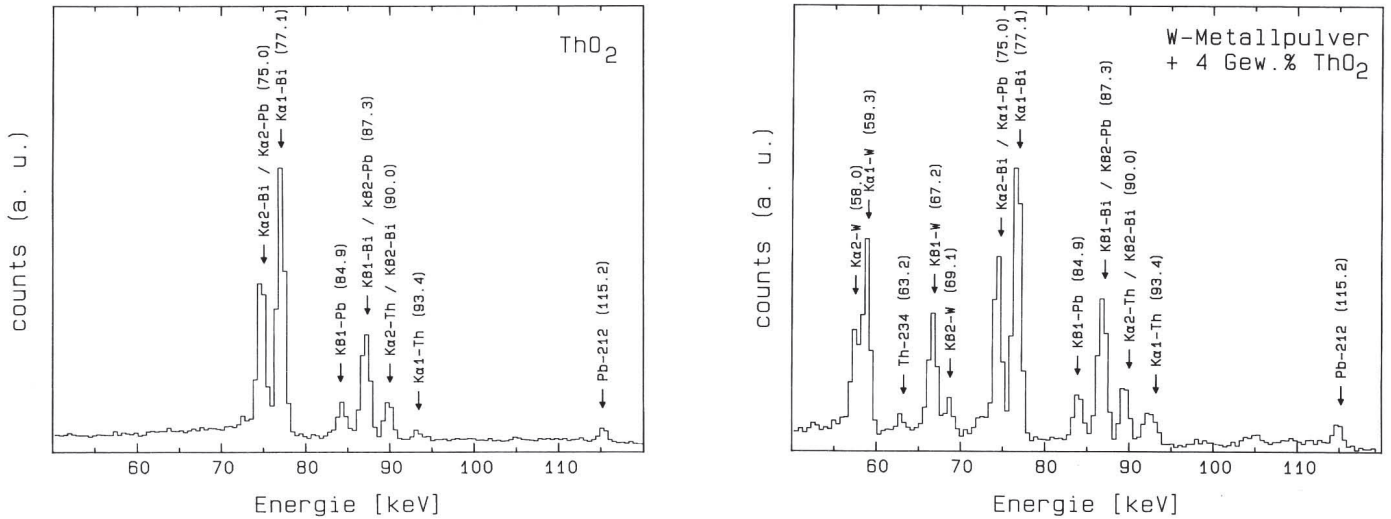


Abb. 8. Gammaspektren (Ausschnitte); rechts: Innige Mischung von W-Metallpulver mit 4 Gewichtsprozent Thoriumdioxid ($m_{\text{Mischung}} = 0,302 \text{ g}$; $t_M = 100 \text{ 000 s}$; Abtrennalter: $07 \pm 0,2 \text{ a}$, Ausgangsmaterial für die Produktion von WT-40-Elektroden). Zusätzlich scheint hier die radiogen stimulierte charakteristische Wolfram-Röntgenfluoreszenz im Energiebereich von 58 bis 70 keV auf; aufgenommen von P. Schöffl und R. J. Schwankner [29]. Links: Thoriumdioxid ($m = 42 \text{ mg}$; $t_M = 6000 \text{ s}$; ermitteltes Abtrennalter $0,7 \pm 0,2 \text{ a}$). Es zeigt sich die im Zuge des radioaktiven Zerfalls stimulierte charakteristische Röntgenfluoreszenzstrahlung der einzelnen Glieder der Zerfallsreihe.

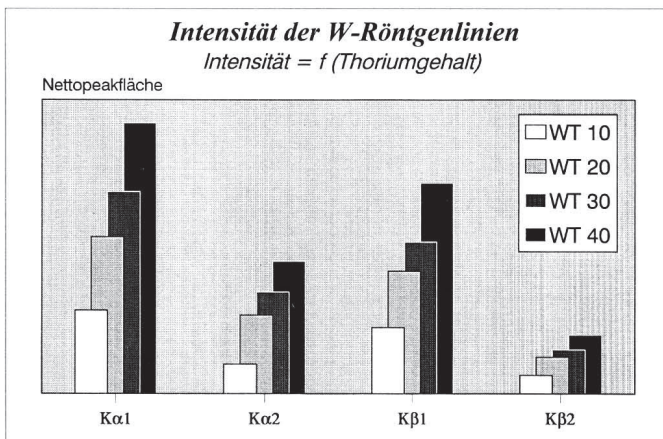


Abb. 9. Auswertung der Intensität der Wolfram-Röntgenfluoreszenzintensitäten von vier thorierten Wolfram-Schweißelektroden; WT 10, WT 20, WT 30, WT 40; vgl. Tab. 2; Abmessungen jeweils $d = 2,4 \text{ mm}$; $l = 175 \text{ mm}$; t_M jeweils 25 000 s ; $d_{\text{Probe/Detektor}} = 10 \text{ mm}$; Abtrennalter jeweils 2 a . Der Thoriumgehalt ist ein Maß für die Fluoreszenzintensität [29].

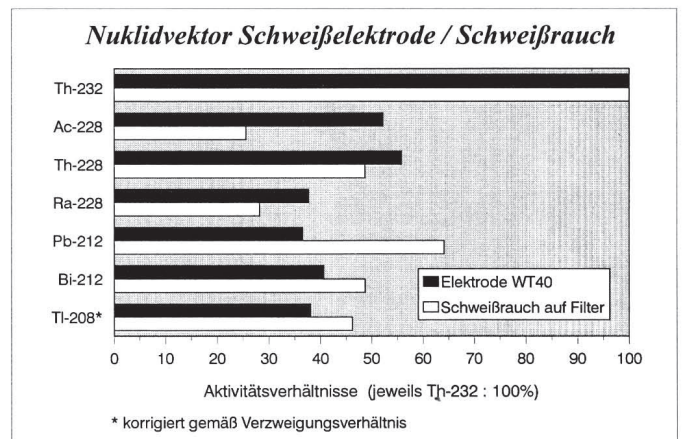


Abb. 10. Gammaspektrometrisch ermittelte Nuklidvektoren einer unbenutzten WT-40-Elektrode ($m = 18,5 \text{ g}$; $t_M = 25 \text{ 795 s}$; Abtrennalter: $6,5 \pm 0,8 \text{ a}$) und Schweißrauchemission beim Wolfram-Inertgasschweißen (150 A ; Ansaugzeit 30 min ; $t_M = 9000 \text{ s}$ sowie nach 36 d : 302 400 s) [14].

Bei einer Bewertung der Bestrahlungssituation von thorierten Wolfram-schweißelektroden ist somit zu berücksichtigen, daß nicht nur die Gamma- und Röntgenemission von Thoriumisotopen und ihrer ggf. nachgewachsenen Folgeprodukte zu berücksichtigen sind. Im Energiebereich von 58 bis 70 keV ist zusätzlich mit Emission charakteristischer Röntgenfluoreszenzstrahlung des Wolframs zu rechnen. Weitere radiometrische Erhebungen zeigten, daß die Matrixvariation im Zuge der Weiterverarbeitung der oben untersuchten Mischung zu konfektionierten WT-40-Elektroden nurmehr

geringfügige Änderungen gegenüber des in Abbildung 8 wiedergegebenen Spektrums bewirkt. Bei den weiteren Untersuchungen wurde Thoriumdioxid einer Charge (d. h. gleichen Abtrennalters) eingesetzt und daraus WT-10- bis WT-40-Elektroden (1–4 % Massengehalt an ThO_2) gleicher Abmessungen, also Strahlenquellen mit identischer Selbstabsorption, gefertigt. Wie die in Abbildung 9 dargestellte Intensitätsauswertung der charakteristischen Röntgenlinien des Wolframs zeigt, kann radiogen induzierte Röntgenfluoreszenzintensität als Maß für den

^{232}Th Thoriumgehalt der Schweißelektroden genommen werden [29]. Unter typischen Einsatzbedingungen wurde sodann die geringfügige aber nicht vernachlässigbare Freisetzung von Radionukliden – insbesondere der dosisrelevanten Thoriumisotope – während des bestimmungsgemäßen Gebrauchs bestimmt [14]. Um die geringen Freisetzungen radiometrisch im mit Glasfaserfiltern aufgegangenen Schweißrauch mit größerer Sicherheit ermitteln zu können, wurden WT-40-Elektroden, welche den höchsten Thoriumgehalt aufweisen, zum Wechsel-

Tabelle 2. Aktivitäten und Nukleardaten zu den im Text und den einzelnen Abbildungen vorgestellten gamma-spektrometrischen Messungen im radiogenetischen System von [²³²Th]Thorium und seinen Folgeprodukten; aufgenommen von Chr. Feigl, P. Schöffl und R. J. Schwankner; vgl. u. a. auch [14, 29].

Gruppe	Nuklid	E [keV] /a/	p(E) [%] /a/	ThO ₂	ThO ₂	Glüh- strumpf	Glüh- strumpf	WT 40	WT 40
				Abtrennzeit (22 ± 5)a spez. Aktivität [Bq/g]	Abtrennzeit (4,8 ± 0,2)a spez. Aktivität [Bq/g]				
I	Th-232	<i>berechnet aus Ac-228 und Pb-212</i>		3515	3553	1155	1155	2294	3,9
II	Ac-228	338,3	11,26	3938	1572	236	244	902	-
		911,1	26,60	2940	1568	248	245	958	< 1,0
III	Th-228	215,9	0,27	2985	1508	694	694	/d/	1,9 /f/
III	Ra-224	241,0	4,05	2851	1505	717	703	685	-
IV	Pb-212	238,6	43,90	2806	1469	709	445	676	2,5
		300,1	3,27	2801	1462	723	440	643	-
IV	Bi-212	727,2	7,35	2881	1567	725	495	706	1,9
IV	Tl-208 /e/	583,2	84,80	2836	1477	695	465	693	1,9

γ-spektrometrisch ermittelte Aktivitäten abhängig von Nuklid N und γ-Emissionsenergie E;

- /a/ γ-Emissionsenergien und Emissionswahrscheinlichkeiten p(E) aus [44];
 /b/ Glühstrumpf Anchor Mantle vgl. Abb.4;
 /c/ WT 40 Elektrode d = 2,4mm, l = 175mm vgl. Abb. 7;
 /d/ kein Meßwert über der Nachweisgrenze;
 /e/ unter Berücksichtigung des Aufspaltungsverhältnisses von 36,2% errechnet;
 /f/ errechnet;

stromschweißen herangezogen. Die an die Umgebungsluft freigesetzte Aktivität erwies sich dabei überwiegend an die Teilchengrößenfraktion < 0,1 Mikrometer gebunden und beträgt für [²³²Th]Thorium 8, für [²²⁸Th]Thorium 4 Becquerel/Stunde [14].

Vergleicht man die radiometrisch ermittelte qualitative Zusammensetzung der abgeschiedenen Filteraktivität mit dem Nuklidvektor der intakten WT-40-Elektrode (Abbildung 10), so zeigt sich, daß bei den hohen Temperaturen des Lichtbogens (von über 3000 °C) alle Nuklide aller Elemente (im Gegensatz zu den in Kapitel 2 ermittelten Daten bei Auerstrümpfen) mobilisiert werden, tendenziell besonders jeweils diejenigen mit relativ niedrigem Siedepunkt.

Damit ist belegt, daß bei Lagerung und Umgang mit thorierten Wolframschweißelektroden und deren Rückständen aus strahlenhygienischer Sicht Anlaß gegeben ist, die Expositionspfade der Bestrahlung und der inhalativen Inkorporation sowie mögliche Kontamination mit Schweißrauch näher zu untersuchen. Dabei sollten die laufenden Bemühungen zur Entwicklung von inaktiven Ersatz-

stoffen auch weiterhin betrieben werden [25, 33, 34, 35].

4 Thoriumlinsen

Die ersten Versuche, Thoriumdioxid als Glasbestandteil zu verwenden, gehen auf E. Berger von den Jenaer Glaswerken zurück [36]. Den Anstoß jedoch, die Glaskataloge um optisches Thoriumglas zu erweitern, lösten die Patente von L. W. Eberlin und G. W. Morey, Mitarbeiter von Eastman Kodak, New Jersey, in der zweiten Hälfte der 30er Jahre aus [37, 38]. Beide waren auf der Suche nach silikatarmem bzw. -freiem Glas, welches bei einem Brechungsindex (nd) von über 1,65 eine relativ hohe Dispersionszahl¹⁾ (> 50) aufweisen sollte.

Es wurden dabei die Oxidsysteme (sowie deren Mischungen) von Lanthan, Tantal, Titan, Bor und Thorium/Zirkon schrittweise untersucht.

Als Beispiel der Bemühungen von L. W. Eberlin sei ein Glas angeführt, das aus ei-

nem Oxidgemisch von jeweils 22,2 % Lanthan-, Tantal-, Thorium- sowie 33,4 % Boroxid (La₂O₃; Ta₂O₅; ThO₂; B₂O₃) erschmolzen, eine Probe mit dem Brechungsindex (n_D) 1,7175 und der Dispersionszahl 53,5 ergab [37]. Derartige Systeme fanden als sogenannte „neue Gläser“ Aufnahme in die Kataloge von namhaften Herstellern wie Schott und Gen., der Kodak Company sowie Corning Glass Works. Sie spielten im Zuge der aufkommenden Farbphotographie bei der Herstellung neu kombinierter Objektive eine Rolle, welche damit den gestiegenen Anforderungen an die Farbkorrektur durch Verkleinerung der sphärochromatischen Fehler Rechnung trugen.

Es wurden so von den genannten Autoren optische Glasproben erschmolzen, welchen zwischen 9 und 41 % Massenanteil an Thoriumdioxid zu Grunde lag, um so auch extreme Lagen von optischen Eigenschaften zu erreichen. Der Thoriumdioxidgehalt, welcher, wie die Auswertung einer Reihe von Patentschriften jener Zeit durch G. Meinicke ergab, lag typischerweise zwischen 10 bis 20 % Massenanteil, entsprechend einem Thoriumanteil von 8,9 bis 17,7 %.

¹⁾ $n_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$. (Abbesche Zahl)

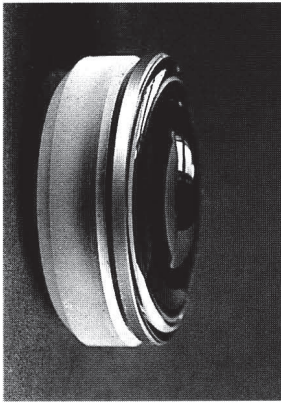


Abb. 11. Zusammengesetztes Thorium-Linsensystem aus dem Besitz der Autoren (Sammlung BRK-Radiometrie); Photo: P. Schöffl, R. J. Schwankner (aus [29]).

Schädlichen Einwirkungen der radioaktiven Linsen auf die photographische Emulsion versuchte man durch dem Film nächstliegende bleihaltige Linsen oder durch zwischengeschaltete Planparallelplatten aus Bleiglas zu begegnen. Dies erklärt wohl auch das „asymmetrische radiometrische Verhalten“ einer konservatorischen Rarität, welche sich im Besitz der Verfasser befindet (Abbildung 11). Es handelt sich dabei um ein Linsensystem, das aus einem (Thorium-)aktiven und einem inaktiven Linsenteil zusammengesetzt ist [29]. Das Spektrum unterscheidet sich deutlich darin, welche Seite dieses Objekts dem (HPGe)-Detektor des Gammasktometers zugewandt wird. Liegt der aktive Linsenteil auf, so detektiert man die radiogen stimulierte Röntgenfluoreszenz der Elemente Thorium, Blei und Wismut mit hoher Intensität, dreht man das Linsensystem

um 180 Grad, so werden nurnoch schwach die Emissionslinien des Bleis nachgewiesen (Abbildung 12). Für nähere Informationen über dieses bemerkenswerte Studienobjekt konservatorischer Radiometrie wird auf [29] und [39] verwiesen.

Während die Verwendung einzelner thoriumhaltiger Objektive seinerzeit als unbedenklich eingestuft wurde [36], wurden doch die Produktionsverhältnisse aus dem Blickwinkel des Strahlenschutzes seit der Aufnahme des Thoriumglas-Schmelzens studiert.

Dieses spielte sich typischerweise mit einer Glasmasse von 20 bis 50 kg in Platingefäßen ab, was unter der Annahme eines Thoriumdioxidgehalts von 10 % einem Thoriumanteil von 2 bis 4 kg entsprach. Eine gutachterliche strahlenhygienische Stellungnahme über die Produktionsbedingungen aus dem Jahre 1951 (durch das Max-Planck-Institut für Biophysik) und die Tatsache, daß mit den zwischenzeitlich erschlossenen Gläsern, beispielsweise das Oxidsystem: $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-BeO-CaO}$ [40], nunmehr inaktive Ersatzstoffe vergleichbarer optischer Qualität zur Verfügung standen, führte zum Rückgang der Produktion, welche zunächst noch für Sonderanfertigungen und Zwecke der Glasforschung betrieben wurde.

So berichtet M. Faulstich u. a. über das Fünfstoffsystem der Oxide von Bor-Lanthan-Tantal-Niob-Thorium ($\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-ThO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$), innerhalb welchem es ihr in kleinen Glasgebieten unter gleichzeitiger hoher chemischer Stabilität der Produkte gelang, höchste

Brechung (1,91...2,00) bei hohen Dispersionszahlen (40...34) zu erreichen [41].

Wir hoffen, mit der vorliegenden Darstellung erneut aufzeigen zu können [42, 43], daß die radiometrische Auseinandersetzung mit der frühen Verwendungsgeschichte schwerer Radioelemente ein – aus der Sicht des Strahlenschutzes – aktuelles Gebiet ist. Mit fortschreitender Strahlenhygiene werden so weitere, bislang nicht genügend beachtete Expositionspfade quantifiziert.

Danksagung

Die radiometrischen Daten dieser Arbeit wurden im Rahmen von Diplomarbeiten im Fachgebiet Strahlenschutz/Radiökologie, Studiengang Physikalische Technik / Technischer Umweltschutz der Fachhochschule München sowie im Zuge des radiometrischen Qualitätssicherungsprogramms der BRK-Radiometrie Traunreut ermittelt. Die Autoren schulden Dank für Unterstützung in Rat und Tat:

Dipl.-Ing. (FH) R. Bäumayr, BRK-Radiometrie (Traunreut), Dr. M. Faulstich, ehemals Jenaer Glaswerke Schott & Gen. (Mainz), Dipl.-Ing. G. Lieckfeld, GSF-Forschungszentrum (Neuherberg), Dipl.-Ing. R. Litty jr., Wolframindustrie (Traunstein), Dipl.-Ing. (FH) M. Mundenbruch (München), Dipl.-Ing. (FH) A. Schöpf, LMU (München), Dipl.-Ing. (FH) M. Steiner, BRK-Radiometrie (Traunreut), Prof. Dr. J. Vogl, Umweltministerium (München), Dr. H. Zeising, Landesamt für Umweltschutz (München).

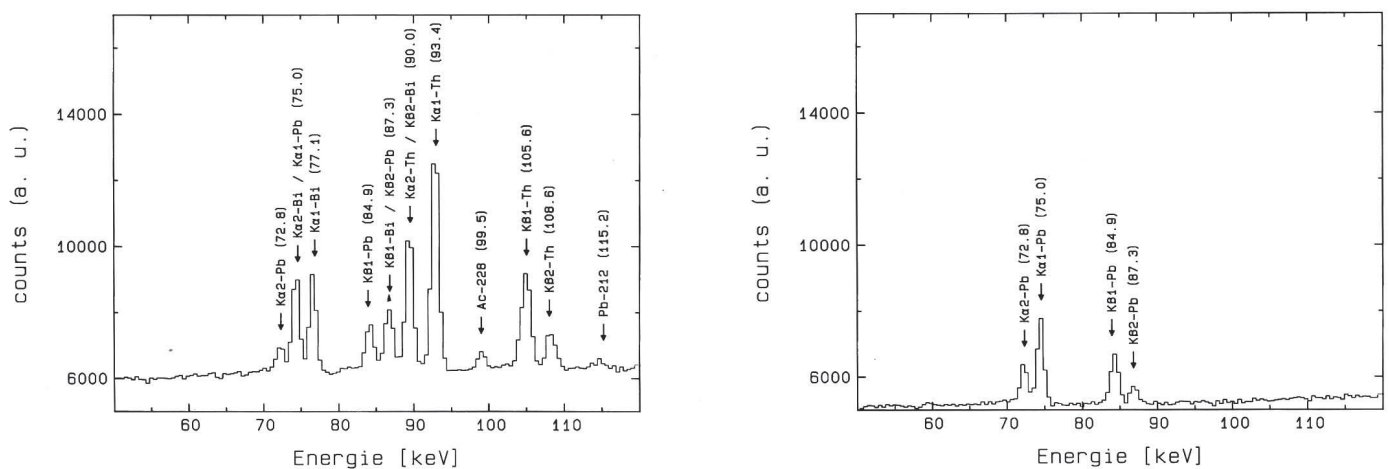


Abb. 12. Gammasktoren (Ausschnitt) des konservatorischen Originalobjektes Thoriumlinsensystem (Abb. 11); weitere radiometrische und optische Daten siehe [29, 39]; $t_M = 1800$ s; Abstand Linsensystem/ Detektor = 165 mm, max. Oberflächendosisleistung $20 \mu\text{Sv/h}$. Links: Thoriumhaltiger Linsenteil liegt auf Detektor auf. Es zeigen sich die Röntgenfluoreszenzlinien der im Zuge des rad. Zerfalls stimulierten charakteristischen Röntgenemission der einzelnen Zerfallsglieder. Rechts: Inaktiver Linsenteil liegt auf Detektor auf. Es zeigen sich nurnoch die Röntgenfluoreszenzlinien des Bleis; Spektren aufgenommen von P. Schöffl und R. J. Schwankner 10/1991 [29].

Literatur

- [1] M. E. Weeks: *Discovery of the Elements*. Easton (Pa.): Mack Comp., 1960.
- [2] St. Meyer, E. Schweidler: *Radioaktivität*. Leipzig-Berlin: B. G. Teubner, 1927.
- [3] F. Henrich: *Chemie und chemische Technologie radioaktiver Stoffe*. Berlin: J. Springer, 1918.
- [4] K. F. Walz, U. Schötzig: *Natürliche radioaktive Substanzen als Aktivitätsnormale*. Braunschweig: PTB-Ra-23, 1989.
- [5] K. Peters: *Carl Freiherr Auer von Welsbach, zum Gedenken anlässlich des 100. Geburtstages* (geb. 1. September 1858); *Österr. Chem.-Ztg.* 60 (1959) 1–5.
- [6] E. Schmahl: *Carl Auer von Welsbach, in: Abhandlungen und Berichte des Deutschen Museums*, 20. Jahrgang, Heft 1, München: R. Oldenbourg, 1952.
- [7] C. R. Böhm: *Das Gasglühlicht, seine Geschichte, Herstellung und Anwendung*. Leipzig: Verlag von Veit & Comp., 1905.
- [8] N. Riehl: *Auer von Welsbachs Werk und seine neuzeitlichen Auswirkungen in Atomkerntechnik und Lichttechnik*; *Österr. Chem.-Zeit.* 60 (1959), 5–11.
- [9] J. D'Ans: *Karl Freiherr Auer von Welsbach zum 70. Geburtstag*; *Z. Angew. Chemie* 41 (1928).
- [10] F. Sedlacek: *Auer von Welsbach; Blätter f. Geschichte d. Technik* (2) (1934) 1–11.
- [11] C. R. Böhm: *Die Verwendung der seltenen Erden*. Leipzig: Verlag von Veit & Comp., 1913.
- [12] F. R. O'Donell, E. L. Etnier: *An Assessment of Radiation Doses from Incandescent Gas Mantles that Contain Thorium*. Oak Ridge: ORNL, NUREG/CR-1910, 1981.
- [13] J. W. Luetzelschwab, S. W. Googins: *Radioactivity Released from Burning Gas Lantern Mantles*; *Health Physics* 46 (1984) 873–881.
- [14] Chr. Feigl: *Strahlenexposition beim Umgang mit thorierten Wolframschweißelektroden*. München: Diplomarbeit Fachhochschule München / Physikalische Technik, 1992.
- [15] *Strahlenschutzverordnung*. BGBl Teil I (1989) 1322–1376.
- [16] E. Elmer: *Strahlenexposition beim Gebrauch von Camping-Gaslampen*, Lübeck-Travemünde: FVS, FS-85-37-T, 278–281, 1985.
- [17] D. Gledhill: *Gas Lightning*. Haverfordwest: Shire Publ., 1981.
- [18] M. Gläser: *Was ist Radiographie?* Leipzig: B. G. Teubner, 1971.
- [19] G. J. Addison: *Yttrium Oxide Mantles for Fuel-Burning Lanterns*. United States-Patent Nr. 4,533,317 vom 06. August 1985.
- [20] H. Pabisch: *Dr. Karl Auer-Welsbach – ein Gedenkblatt*; *Z. f. Physik und Chemie* (1930) 51–53.
- [21] Kemet Laboratories Comp., Inc. N.Y.: *Verfahren zur Herstellung von Thoriumlegierungen*. Deutsches Reichspatent Nr. 505964 vom 23. Dezember 1926.
- [22] J. F. Lancaster, W. K. B. Marshall: *Wolframelektrode zum Schweißen von Metallen und Verfahren zu ihrer Herstellung*. Deutsches Patent Nr. 805899 vom 4. Juni 1951.
- [23] J. G. von Dijck: *Einführung in die Elektronenphysik*: Eindhoven, Philips Technische Bibliothek, 1966.
- [24] D. Briggs (Hrsg.): *Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*. London: Heyden 1977.
- [25] Ch. Buxbaum: *Eine neue thermoionische Drahtkathode mit hoher Emissionsstromdichte auf der Basis: Molybdän-Lanthan-Kohlenstoff-Platin*. Zürich: Dissertation, ETH 1978.
- [26] H. Lange: *Persönliche Mitteilung*. Hamburg: Auer Remy 1992.
- [27] D. W. Buckley, R. Belanger, P. E. Martin et al.: *Environmental Assessment of Consumer Products Containing Radioactive Material*, 6. *Thoriated Tungsten Welding Rods*. Washington (DC): NUREG/CR-1775, 1981.
- [28] CEN: *Wolframelektroden für Wolfram-Schutzgasschweißen und für Plasmaschneiden*, Europäische Norm Nr. EN 26848, 1991.
- [29] P. Schöffl: *Beitrag zur radiometrischen Charakterisierung von radioaktiven Alltagsgegenständen*. München: Diplomarbeit, Fachhochschule München / Physikalische Technik, 1992.
- [30] H. Saito, Y. Ishida: *Radioactivity of tungsten rods containing thorium*; *Welding International* 6 (4) (1992) 257–262.
- [31] H. M. Ortner: *Gammaskopische Schnellbestimmung von Thorium in Wolfram-Schweißelektroden*. Heidelberg: 1. European Conference of Analytical Chemistry, 1972.
- [32] R. Litty: *Einfluß von Herstellungsparametern auf die Eigenschaften von Wolframelektroden*, in: *Technologie Transfer Schutzgasschweißen*. München 1991.
- [33] A. J. Breslin, W. B. Harris: *Use of Thoriated Tungsten Electrodes in Inert Gas Shielded Arc Welding Investigation of Potential Hazard*; *Industrial Hygiene Quarterly* 13 (1952) 191–195.
- [34] R. König: *Das Wolfram-Inertgas-Schweißen entwickelt sich weiter*; *Humane Produktion* 5 (1989) 11–16.
- [35] A. P. V. Company, Ltd.: *Wolframelektrode zum Schweißen von Metallen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung*. Deutsches Patent Nr. 805899 vom 22. März 1951.
- [36] G. Meinicke: *Thoriumhaltige Gläser für die Optik*; *Glas-Email-Keramo-Technik* (5) (1958) 170–172.
- [37] L. W. Eberlin: *Optical Glass*. United States Patent Nr. 2,206,081 vom 02. Juli 1940.
- [38] G. W. Morey: *Optical Glass*. United States Patent Nr. 2,150,694 vom 14. März 1939.
- [39] (in Vorbereitung)
- [40] W. A. Armistead: *Optical Glass*. United States Patent Nr. 2,584,975 vom 12. Februar 1952.
- [41] M. Faulstich: *Mehrstoffsysteme zum Aufbau optischer Gläser, Teil II*; *Glastechn. Ber.* 34 (1961) 102–107.
- [42] R. J. Schwankner, G. Lieckfeld, D. Lienert: *Die Frühgeschichte des Urans*; *Die Geowissenschaften* 7 (1989) 215–224.
- [43] R. J. Schwankner, A. Brummeisl, G. Lieckfeld, P. Schöffl, A. Schöpf: *Die Frühgeschichte des Radiums – Teil I/II*; *Die Geowissenschaften* 10 (1992) 160–167, 190–198.
- [44] U. Schötzig, H. Schrader: *Halbwertszeiten und Photonen – Emissionswahrscheinlichkeiten von häufig verwendeten Radionukliden*. Braunschweig: PTB-Ra-16, 1989.

Anschriften:

Prof. Dr. R. J. Schwankner, Fachhochschule München, Fachbereich 06 / Technischer Umweltschutz, Lothstraße 34, D-80335 München.

AOM (FA) Alexander Brummeisl, Radiometrisches Labor des BRK, Banaterstraße 2 a, D-83301 Traunreut.

Dipl.-Ing. (FH) Christian Feigl, Heinrichstraße 7, D-84453 Mühldorf.

Dipl.-Ing. (FH) Peter Schöffl, Spitzwegstraße 54 c, D-85521 Ottobrunn.