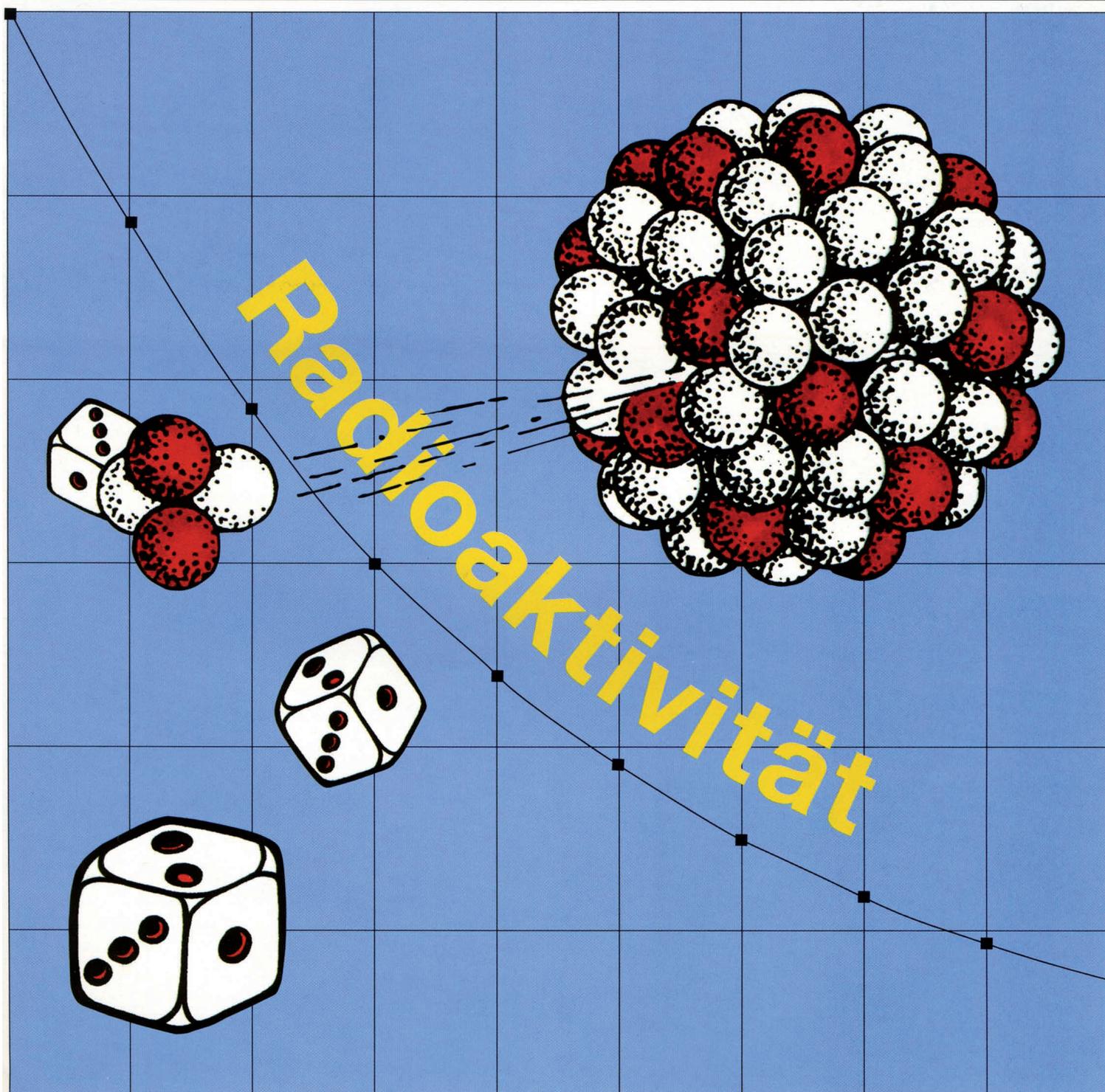


Praxis der Naturwissenschaften Physik

Aulis Verlag Deubner & Co KG · Köln



Uran-Lichtschutzglas

R. Bämayer, S. Brühl, O. Rist und R. J. Schwankner

1 Frühe Uranverwendung

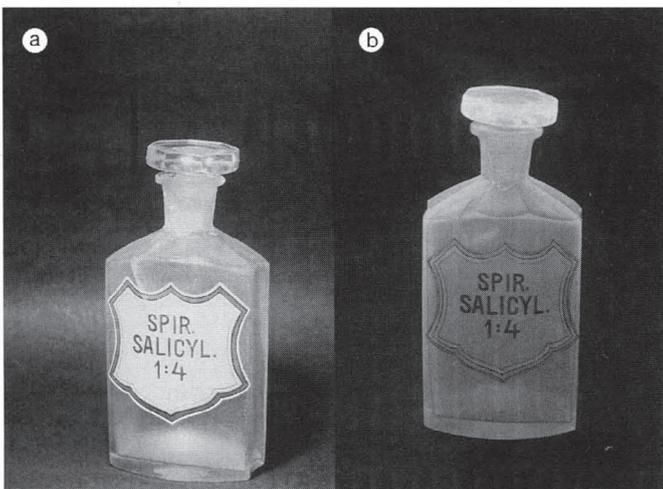
Eine erste diskutierte Verwendung für Uranverbindungen als Farbgeber von Glasflüssen spätrömischer Mosaiken wird von *F. Kirchheimer* [1] referiert.

Die nähere Charakterisierung des Elements 92 erfolgte 1789 durch *M. H. Klaproth*, welcher bereits in seinen ersten Arbeiten auf die Farbkraft von Uranverbindungen im Hinblick auf Porzellan- und Glasmassen eingeht [2].

Die uns heute bekannte Farbpalette von Uranglas reicht von Weinrot über Honiggelb, Annagelb/-grün, Seladongrün („Atlasglas“) und „Chrysopras“ [1, 3, 4]. Das dichroitische Grün von Uranglasmassen, oft als „wogender Farbeindruck“ beschrieben, kann durch Zumischung von Kupfer- bzw. Chromsalzen (und -oxiden) transparenten, dunkelgrünen Tönen weichen (z. B. „Eleonorenglas“ [7]). Die auffällige Fluoreszenz insbesondere im NUV-Bereich (vgl. Abb. 1) kann durch Beimengung von Schwermetallkomponenten (etwa Bleioxiden) zum Glasfluß gelöscht werden.

Neben die mengenmäßig beschränkte Urananwendung durch Arkanisten böhmischer Glashütten, tritt in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts die technische Gewinnung von Uranfarbkörpern durch die Uranfarbfabrik Joachimsthal. Nach Erschöpfung der vor Ort über Jahrhunderte abgebauten, namensprägenden Silbervorkommen („Thaler“ bzw. „Dollar“), begann die staatliche k.k. Montanverwaltung dort nach einem technischen Verfahren von *A. Patera* [5] zwischen 1856 und dem Ende des I. Weltkrieges Uranverbindungen industriell zu gewinnen. Chemische Grundlage war ein Erz-Röstverfahren („Vor- und Gutrösten“) mit Kalkmehl und calcinierter Soda, sowie anschließendem schwefelsaurem Auszug.

Abb. 1: Uranapothekerglas, $h=17$ cm, $b=7$ cm, $m=342$ g, a: im Tageslicht, b: unter UVA-Beleuchtung (Aufnahmen: P. Schöffl).



Entsprechend ihrem chemischen Verhalten ging dabei Uran als schwefelsaures Uranyl Salz in Lösung, wohingegen die Erdalkalifraktion als schwerlösliche Sulfate präzipitierten [3, 6]. Aus diesen Rückständen bereiteten die Curies dann in bekannter Weise u. a. Verbindungen des Elementes $Z = 88$ Radium.

2 Frühe Verwendung von Uran-Lichtschutzglas

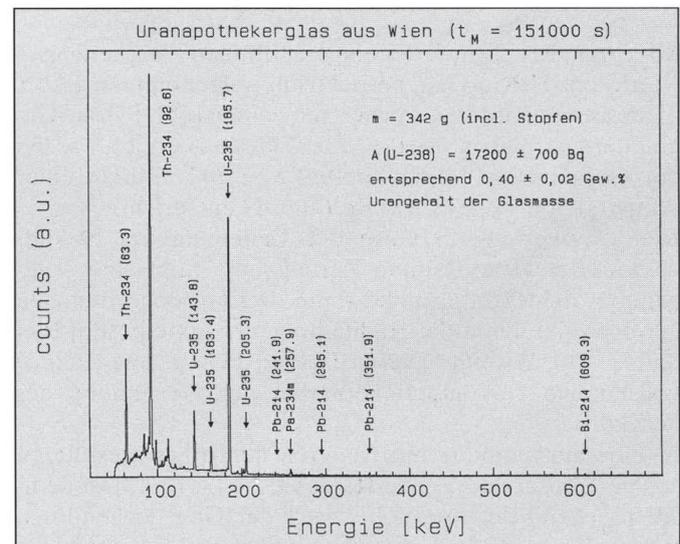
Eine bemerkenswerte Verwendung von Uranglas neben Zierglas- und Kunstgewerbe (Brunnenbecher, Kleider- und Schubladknöpfe etc.) sowie Bijouteriewaren (z. B. Smaragdimitationen) des Jugendstil und Biedermeier [1, 7] ist die als Lichtschutzglas. So wurden in photographischen Ateliers im vergangenen Jahrhundert grüne Dunkelkammerscheiben aus Urantafelglas benutzt um „chemisch wirksames“ Licht abzuhalten [8].

M. Brachet präsentiert 1862 in zwei Notizen – „l'éclairage par la lumière électrique“ – eine mit Uranglas umfangene elektrische Lichtquelle „... en verre d'urane destiné à arrêter les rayons chimiques ...“ [9].

Urangläser zum Schutz lichtempfindlichen Inhalts – etwa als Vorratsgefäß für Sikkativspritzen – scheinen nach wie vor im Altwarenhandel auf [3].

Eine Besonderheit stellen dabei Apothekenstandgefäße aus Uranglas dar. Nach Kenntnis eines dokumentierten ([10] vgl. Abb. in [4]), offenbar aus Wien (Fa. Steinbuch

Abb. 2: Gammaskpektrum des in Abb. 1 vorgestellten Standgefäßes (Probenmasse: 0,6855 g); aufgenommen mit HPGe-Kristall (Tennelec; $155,22$ cm²; Effektivität: 33,5% bezogen auf 3·3 Zoll NaI-Detektor; Energieauflösung (FWHM) bei 1,332 MeV: $\leq 1,95$ keV; bei 0,122 MeV $\leq 0,936$ keV; Photopeak-/Comptonverhältnis 58,7; Abschirmung: Pb (100 mm)/Cu (2 mm)/Plexiglas (4 mm).

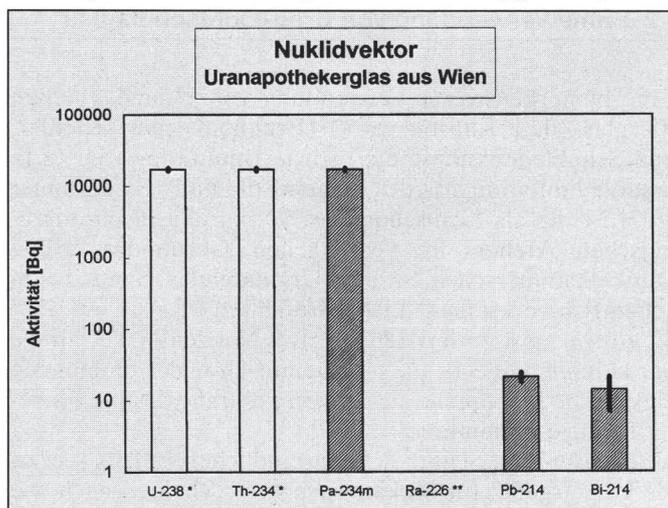


Tab. 1: Nuklidgenetik. Aktivitäten von Gliedern der (4n+2)-Zerfallsreihe in der Untersuchungsprobe.

Nuklid	Energie [keV]	Emissionswahrscheinlichkeit in %	Aktivität [Bq]	1 σ -Unsicherheit [Bq]
U-238*	via 1001	–	17200	700
Th-234*	via 1001	–	17200	700
Pa-234m	1001	0,84	17200	700
Ra-226**	186	3,28	–	–
Pb-214	352	37,2	21	3
Bi-214	609	46,1	14	7

* berechnet über Nuklidgenetik
 ** wegen geringer Aktivität und starker Peak-Überlagerung mit U-235 der Emissionslinien (186 keV) nicht quantifizierbar

Abb. 3: Nuklidvektor des in Abb. 1 vorgestellten konservatorischen Objekts (inkl. Stopfen) ermittelt mit Multinuklidstandard (Amersham) in Punktgeometrie aus Gammaskopfung von Abb. 2 (vgl. Tab. 1).



1914) stammenden Offizinalglases für das lichtempfindliche Purinderivat Coffein [11], gelangte schließlich ein in Abb. 1 wiedergegebenes Objekt aus dem Antiquitätenhandel (Antiquitäten Körbel, Nestroyhaus, Bräunerstraße, A-1010 Wien) in unseren Besitz.

3 Objektcharakterisierung

Mit einem Bruchstück des eingeschliffenen Flaschenhalses wurde ein HPGe-Gammaskopfung aufgenommen (Abb. 2), dessen quantitative Auswertung einen [²³⁸U] Uran-Gehalt der Glasmatrix von $0,40 \pm 0,02$ Gew.-% ergibt, was bei der Objektmasse (inkl. Stopfen) von 342 Gramm einer Aktivität von 17200 ± 200 Bq (Tab. 1) entspricht.

Eine Auswertung in Form der Erstellung des Nuklidvektors der Uran-Radium Zerfallsreihe zeigt eine – gegenüber dem Mutternuklid – um drei Größenordnungen geringere Aktivität der Radiumfolgeprodukte [²¹⁴Pb] Blei und [²¹⁴Bi] Wismut. Dieser Befund belegt eine nahezu vollständige Dekontamination bei der Gewinnung des Farbkörpers.

In Übereinstimmung mit weiteren derartigen Resultaten aus der konservatorischen Radiometrie [3, 12, 13] ist dementsprechend der ermittelte Wert der Oberflächendosisleistung von $0,2 \mu\text{Sv/h}$ durch die fast vollständige Absenz

Tab. 2: Uranapothekerglas. Zusammensetzung der Glasmatrix, ermittelt durch energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) mit JSM 6400-Spektrometer; Spot $0,25 \text{ mm}^2$.

EDX-Analyse: 25 kV, Meßzeit 7901,0 s; 26. 07. 94			
Element	Gew.-%	Formel	Verbindung [%]
Si-K	37,8	SiO ₂	80,7
K-K	8,2	K ₂ O	9,9
Ca-K	1,9	CaO	2,6
Na-K	4,0	Na ₂ O	5,5
Cu-K	0,3	CuO	0,4
Zn-K	0,1	ZnO	0,2
U-M	0,4	UO ₂	0,5
Al-K	0,1	Al ₂ O ₃	0,2
O-K	47,2	–	–
Gesamt	100,0		100,0

der gammastrahlenden Radiumtöchter gekennzeichnet. Die Ermittlung der Zusammensetzung der Glasmatrix mit Hilfe energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) ergibt ein kalium-, natriumhaltiges Silicatglas, gleichzeitig wird der radiometrisch ermittelte Urangehalt bestätigt. Die genannte Röntgenfluoreszenzanalyse liefert zudem Hinweise auf einen weiteren Farbkörper (Kupfer: 0,3 Gew.-%), welcher offenkundig in der gegebenen Matrix nicht im Stande ist, die Uranyl-Fluoreszenz wirksam zu löschen (vgl. Abb. 1 b). Da die Auslaugraten derartiger Objekte gegenüber Weinsäure und Fruchtsäuren gewöhnlich gering sind [12], und eine Radonexhalation – ganz abgesehen von der geringen vorliegenden [²²⁶Ra] Radium-Aktivität – aus der Glasmatrix praktisch ausscheidet [14] möchten wir hoffen, daß dieselben der allgemeinen Anschauung auch weiterhin – nicht nur aus der Sicht konservatorischer Radiometrie – zur Verfügung stehen mögen.

Literatur

- [1] Kirchheimer, F.: „Das Uran und seine Geschichte“. Stuttgart 1963
- [2] Klaproth, M. H.: „Chemische Untersuchung des Urans, einer neu entdeckten metallischen Substanz“. Crell's Annalen **12**, 387–403 (1789)
- [3] Schwankner, R. J., G. Lieckfeld, A. Schöpf, P. Schöffl, M. Steiner: „Zur Farbkraft von Uranverbindungen. Teil II. Uranglas/Fluoreszenz des Uranyl(VI)ions“. MNU **45**, 88–98 (1992)
- [4] Schwankner, R. J., G. Lieckfeld, D. Lienert: „Die Frühgeschichte des Urans“. Die Geowissenschaften **7**, 215–224 (1989)
- [5] Kolbe, E. A.: „Adolf Paterna und seine Arbeiten betreffend die werksmäßige Gewinnung von Uranverbindungen aus Pechblende in St. Joachimsthal im böhmischen Erzgebirge vor 100 Jahren“. Blätter für Technikgeschichte, 73–77 (1957)
- [6] Weigel, F.: „Radium“. Chem.-Ztg. **101**, 486–499 (1977)
- [7] Hais, R.: „Böhmisches Uranglas im Wandel der Zeit – Annagelb und Eleonorengrün“. Weltkunst, 2195–2197, (16/1991)
- [8] Anonym: „Real-Encyklop. ges. Pharmacie“, Bd. 10, Wien–Leipzig 1891 (zit. nach [1])
- [9] Brachet, A.: Compt. rend. **55**, 409 (1862)
- [10] Habrich, C., E. Peer: „Ars Pharmaceutica – Handwerk und Wissenschaft; Katalog der Pharmazeutischen Ausstellung zum 200. Jubiläum der Stadtapotheke Peer in Brixen“. Brixen 1987.
- [11] Peer, O.: Privatmitteilung vom 09. 03. 1988.
- [12] Schöffl, P.: Beitrag zur radiometrischen Charakterisierung von radioaktiven Alltagsgegenständen. Diplomarbeit, FH München 1992.
- [13] Brummeisl, A., G. Lieckfeld, P. Schöffl, R. J. Schwankner: „Early Applications of Z = 92 (Uranium)“ in Jacobs, H., Bonka, H. (Hrsg.): Strahlenschutz für Mensch und Umwelt Bd. II, 85–95, Aachen 1991.
- [14] Bämayer, R.: Zur Kenntnis des radiogenetischen Gleichgewichtes: [^{222,220}Rn] Radon-Exhalation. Diplomarbeit, FH München 1993.

Anschriften der Verfasser:

Prof. Dr. R. J. Schwankner, Fachgebiet Umweltchemie – Radioökologie, Fachhochschule München, Karlstr. 6, 80333 München;
 Dipl.-Ing. (FH) R. Bämayer; Dipl.-Ing. (FH) St. Brihl, BRK-Radiometrie, 80331 Traunreut;
 Dipl.-Ing. (FH) O. Rist, Wehrwissenschaftliches Institut für Materialuntersuchungen, 85435 Erding.