
Vom »ersten« deutschen Uran – zwei Belegstücke

Verfasser: Professor Dr. Robert J. Schwankner, Dipl.-Ing. (FH) Peter Schöffl, Dipl.-Ing. (FH) Manfred Gaßner und Dipl.-Ing. (FH) Rudolf Laubinger, Fachgebiet Umweltchemie – Radioökologie, Fachhochschule München, Karlstr. 6, 80333 München; Dr. Jürgen von Czarnecki, Wissenschaftliches Institut für Materialuntersuchungen, 85435 Erding.

1 Zur Kenntnis früher Verwendung von Uranmetall

Die Säkularfeiern zur Entdeckung der X(Röntgen)-Strahlung [1] und der Radioaktivität (A. H. BECQUEREL, M. und P. CURIE) [2] richten den Blick auf die Entdeckungs- und Verwendungsgeschichte von Uran ($Z = 92$) [3–5]. Der Apotheker M. H. KLAPROTH (1743–1817, Abb. 1), weiland Inhaber der Bären-Apotheke zu Berlin, beschreibt 1789 das Produkt seiner Reduktionsbemühungen in Form des Einsatzes einer öligen Paste von gelbem Uranoxid im Holzkohlentiegel als schwarzes, metallisch glänzendes Pulver. Als Ausgangsmaterial diente ihm das gelbe Präzipitat (»gelber Urankalk«), das er aus salpetersaurem Aufschluß von Pechblenden (Johanngeorgenstadt, Joachimsthal) und anschließender Neutralisation mit Pottasche erhielt [5, 6]. Der schwedische Chemiker J. A. ARFVEDSON, Entdecker des Alkalimetalls Lithium (1817) [5], hatte grüne Uranoxidstufen mit molekularem Wasserstoff gleichfalls ohne Erfolg umzusetzen versucht, um zum Element zu gelangen. Es sollte dem französischen Chemiker E.-M. PÉLIGOT (1811–1890), dem späteren Direktor der Pariser Münze, vorbehalten bleiben, 50 Jahre nach der ersten Beschreibung des Urans das Element tatsächlich zu präparieren. Zur Reduktion setzte er 1841 wasserfreies Urantetrachlorid mit metallischem Kalium, das H. DAVY (1778–1829) 1807 entdeckt hatte, um. Als Reaktionsgefäß diente ein im Zuge des Reaktionsfortschritts sich selbständig dabei auf Weißglut erhitzender Platintiegel, als Produkt resultierte pulverförmiges Uranmetall unter der sich ausbildenden Salzschutzschmelze [7–9]. Das unedle Metall ähnelt im Aussehen dem Eisen und läuft an der Luft an (Oxidhaut), in konzentrierter Salzsäure hinterbleibt ein unlöslicher Rückstand, »Uranschwarz« ($\text{HU}(\text{OH})_2$) [4, 10]. Mit einem Gehalt von ≥ 2 g gebundenem Uran pro Tonne Erdkruste übertrifft es an Verbreitung Elemente wie Quecksilber, Silber, Blei und Gold.

Eine bis heute auf uns kommende frühe Verwendung von Uranverbindungen ist in der Farbkraft der Uranoxide und der Uranylfluoreszenz zu sehen, erstere standen ab 1855 in industriellem Maßstab (k.k. Uran-

Nachdem bereits die Farbkraft von Uranoxidstufen (»Uran-keramik«) und von unterschiedlich koordinierten Uranylkationen (»Uran- Glas«) als frühe Verwendungen von Uran in diesem Rahmen vorgestellt wurden, wird nunmehr auf Uranmetall eingegangen. Ausgangspunkt dabei sind zwei ungewöhnliche erste Belegstücke von Uranmetall deutscher Provenienz und ihre qualitative radiometrische Charakterisierung als ein Beitrag zur Technik- und Wissenschaftsgeschichte des Urans.

fabrik Joachimsthal) der Technik zur Verfügung: Muffel-, Aufglasur-, Scharffeuer und Lüsterfarben der Glas- und Keramikmanufakturen [3, 11–13]. Auch spezielle Sonderanwendungen, etwa die Einfärbung von Dentalkeramik oder die Herstellung von speziellem Uran-Lichtschutzglas, werden bis heute betrieben [14].

Eine bemerkenswerte Eigenschaft von Uranmetall-Pulver ist seine Pyrophorie, d. h. daß sich das Metall aufgrund der durch den hohen Zerteilungsgrad bedingten großen Oberfläche, aber auch durch oberflächennahe Gitterstörungen, bei Berührung mit Luftsauerstoff im Zuge fortschreitender Oxidation erwärmt und unter Aufglühen entzündet. Auf dieser Basis wurde im 2. Weltkrieg pulverförmiges Uran bei der Luftwaffe für Leuchtpurgeschosse, Leuchtbomben und Brandsätze herangezogen [3]. Die Legierung Ferro-Uran diente als Zündstein und Anzünder von Docht- und Gaslampen, bis sie wegen zu hohen Abriebs um 1903 durch Cer-Eisen dauerhaft abgelöst wurde. Abbildung 2 gibt als Beispiel ein 1893 erteiltes Patent für den Einsatz von Kohlenstoff-Uran u. a. für »Zündvorrichtungen bei Gasanzündern, Spielzeugen für Kinder . . .« wieder [15].

Im Jahre 1898 experimentierte man mit einem Stahl, welcher bis zu einem Massenprozent Uran enthielt, zur Herstellung von Rohren für schwere Geschütze; in die selbe Zeit fällt die patentierte Uranverwendung für elektrische Glühfäden (1887/98) [16, 17] und die Herstellung von leicht schweißbarem, kohlenstoffreichem (1,5% C) Cobalt-Stahl (2,5% Co) mit einem Urangehalt von rd. 1% [3, 18].

Der sprichwörtliche »Griff in die Luft« bei der Ammoniaksynthese stützte sich in den frühen Tagen der heterogenen Katalyse u. a. auf das sog. »Uranpatent« (DRP 229 126) aus dem Jahre 1909:

»Bei Drucken von etwa 200 Atm. und einer Temperatur von 500° gelingt es unter Verwendung geeigneter Katalysatoren, Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak zu vereinigen. Als Katalysator diente zunächst Osmium. Da aber dessen Weltvorrat bekanntlich relativ gering ist, erfordert die Ammoniakdarstellung im Großen einen anderen katalytischen Stoff, den Haber (zunächst; Anm. d. Verf.) im Uran fand« [19, 20].

2 Würfel für Uranmaschine

Die Entdeckung der Urankernspaltung durch O. HAHN und F. STRASSMANN und ihre Interpretation durch L. MEITNER und O. R. FRISCH [21-23] führten in den Jahren 1939/40 zur Konzentrierung der Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der jungen Kernwissenschaften in Form des »Deutschen Uranvereins« [24-26].

Durch die Bombardierung der Kaiser-Wilhelm-Institute für Chemie und Physik in Berlin-Dahlem im Februar und März 1944 war deren Verlegung in den süddeutschen Raum nach Hechingen, Tailfingen und Haigerloch unumgänglich geworden.

Im Felsenkeller einer Brauerei, welcher unmittelbar unter der Schloßkirche von Haigerloch liegt, wurde ein provisorisches Höhlen-Laboratorium aufgebaut. 664 Uranwürfel (Kantenlänge rd. 5 cm, Abb. 3 a) standen nunmehr in einer Gitteranordnung (Abb. 3 b) zur Verfügung, um in ein mit Schwerem Wasser (D_2O , Norsk Hydro-Elektrisk, Vemork) gefülltes Leichtmetallgefäß (Magnesium-Elektron) gemeinsam mit einer Neutronenquelle eingeführt zu werden. Die gesamte zylindrische Anordnung war mit Graphitblöcken (rd. 10 t) umgeben und wurde in einem Aluminiumkessel aufgenommen (Abb. 3 c). Im wesentlichen wurden Vergleichsmessungen an dieser sog. »Uranmaschine« (Atommeiler) wie folgt durchgeführt. Leermessung: Bestimmung des Neutronenflusses ohne Uran und moderierendes Schwerwasser aber mit eingefahrener Neutronenquelle im Außenraum von Kohle und leichtem Wasser; Vollmessung: Bestimmung des Neutronenflusses im Außenraum mit eingebrachter Uran- und Schwerwasserfüllung. Der so bestimmte Vermehrungsfaktor ergab sich zu etwa 7. Für ein Kritischwerden der Anordnung wäre nach Angaben von K. WIRTZ etwa die doppelte Menge an Brennstoff und Moderator nötig gewesen [27, 28].

Mit der Einnahme Straßburgs durch die Alliierten im Herbst 1944 waren diesen auch detailliertere Informationen über die Verlagerung der Deutschen Atomforschungslaboratorien zugegangen. Französische Truppen marschierten am 22. 4. 1945 in Hechingen ein, am 23. 04. rückte ein englisch-amerikanisches Spezialkommando (ALSOS-Mission) unter der Führung von B. T. PASH und S. A. GOUDSMIT vor, leitete die Demontage des »Atommeilers« und den Abtransport der – zunächst versteckten – Materialien Uranmetall und Schweres Wasser ein. Am 1. 5. 1945 wurden W. GERLACH in München und am 2. 5. 1945 W. HEISENBERG in Urfeld am Walchensee gestellt und zusammen mit ihren Kollegen aus dem Deutschen Uranverein nach kurzen Zwischenaufenthalten in Deutschland, Frankreich und Belgien schließlich in England in Farmhall, Godmanchester (Cambridge), bis zum Januar 1946 interniert [29-31].

In Zusammenhang mit dem deutschen Atomprojekt ist eine Notiz von A. SPEER zum Thema metallisches Uran von Interesse, der in seinen Erinnerungen 1969 feststellt:

»Im Sommer 1943 drohte infolge der Sperrung unserer Wolfram-Importe aus Portugal eine kritische Lage für die Produktion der Hartkern-Munition. Ich ordnete daraufhin die Verwendung von Uran-Kernen für diese Munitionsart an. Die Freigabe unserer Uranvorräte von etwa 1200 Tonnen zeigte, daß der Gedanke an eine Produktion von Atombomben im Sommer 1943 von meinen Mitarbeitern und mir aufgegeben worden war« [32].

3 Uran-Medaille der Maximilianshütte AG.

Immer wieder sind besonders in Kriegszeiten numismatische Kuriositäten entstanden, so etwa Notgelder aus Eisen, Zink, Aluminium, keramischen Massen, ja sogar Leder wurde herangezogen. Seltene und ungewöhnliche Medaillen begegnen uns nicht nur im Platinrubel, in Palladium-, Cadmium- und Tellurprägungen, sondern auch in Form von Kohlestaub- und Kaliohsalzpreßlingen sowie Preßbernstein. Eine herausragende numismatische Kuriosität verdanken wir der oberpfälzischen Maximilianshütte AG. [33], welche zwischen 1950 und 1957 in Rudolfstein einen Uranversuchsbergbau durch die Gewerkschaft Werra (Weißenstadt i. Fichtelgebirge) betrieben hat. Der Granit weist dort von Torbernit (Uranglimmer, $Cu[UO_2 \cdot PO_4]_2 \cdot 12H_2O$ [34]) durchsetzte Klüfte auf. Dieses Uranophosphat hat einen Urangehalt von rd. 50%, das Fördererz wies einen Gehalt von etwa 600 ppm aus. In der chemischen Fabrik v. Heyden AG. in Regensburg wurde alkalische Laugung des Fördergutes durchgeführt, das erhaltene Natriumdiuranat-Konzentrat wurde im Werk Wolfgang der Degussa in Hanau/Main zu Urantetrafluorid konvertiert und einer anschließenden Calciothermie unterworfen.

»Das Produkt erhielt die für seine Verwendung als Brennstoff-Elemente im Kern-Reaktor [sic!] geeignete Stabform« [35], so resümiert F. KIRCHHEIMER, der Doyen der Urangeschichtsschreibung aus der Sicht des Jahres 1959 . . .

Von einem dieser rd. 500 mm langen Stäbe wurden glattrandige Schrötlinge geschnitten, welche blasenartige Löcher aufgrund des Gußvorganges aufweisen, weshalb sich die Dichte der Medaillen etwas kleiner als die lunkerfreien Uranmetalls erweist. Nach Angaben der Maximilianshütte AG. wurden Stempel geschnitten, mit welchen im Bayerischen Hauptmünzamt in München zunächst 40 Abschläge ($d = 3,1$ mm, $\varnothing = 52,2$ mm, $m = 117,3$ g) hergestellt wurden. Durch oberflächliche Oxidation büßten die Objekte ihre ursprünglich silberweiße Farbe gegen eine fleckige,

(Fortsetzung auf Seite 422)



Abb. 1. Martin Heinrich Klaproth (1743–1817), Entdecker der Elemente Zirconium und Uran und maßgeblich beteiligt bei der Erstcharakterisierung von Tellur und Titan; Ölgemälde (56,5 cm × 71,5 cm) nicht vor 1811 (Aufnahme Deutsches Museum, München).

Abb. 2 (rechts). Deutsches Reichspatent Nr. 77166 vom 16. 12. 1893 [15].

Kaiserliches Patentamt

KAISERLICHES PATENTAMT.



PATENTSCHRIFT

— № 77166 —

KLASSE 78: SPRENGSTOFFE.

CERVAIS MARIE ALEXIS BIGNON UND LOUIS MICHEL BULLIER
IN PARIS.

Verwendung von Kohlenstoffuran für Zündvorrichtungen.

Patentirt im Deutschen Reiche vom 16. December 1893 ab.

Kohlenstoffuran hat die Eigenschaft, durch Aufschlagen eines harten Körpers zahlreiche Funken von sich zu geben, welche unter Entwicklung einer sehr hohen Temperatur vollständig verbrennen.

Die Funken entstehen dadurch, daß bei dem Aufschlagen des harten Körpers auf das verhältnismäßig weiche Kohlenstoffuran zahlreiche Partikelchen abgerissen und zum Glühen gebracht werden und infolge des hohen Kohlenstoffgehaltes vollständig verbrennen bei einer Verbrennungstemperatur von 3200° bis 3500°.

Durch diese Funken können also Gas, Alkohol oder ähnliche entzündbare Körper leicht entzündet werden.

Dementsprechend kann das Kohlenstoffuran in der mannigfachsten Weise für Zündvor-

richtungen aller Art verwendet werden, in welchen auf geeignete Weise ein harter Körper gegen das Kohlenstoffuran geschlagen oder an demselben entlang gestrichen wird, wodurch zahlreiche Funken hervorgerufen werden.

Auch für Spielzeuge aller Art, bei denen es sich um Erzeugung von Funken handelt, kann das Kohlenstoffuran in der mannigfachsten Weise Anwendung finden.

PATENT-ANSPRUCH:
Verwendung von Kohlenstoffuran für Zündvorrichtungen bei Gasanzündern, Spielzeugen für Kinder und dergl. in der Weise, daß durch übliches Schlagen oder Reiben mittelst eines harten Körpers lebhaft Funken hervorgerufen werden.

AUSGEGEBEN DEN 12. SEPTEMBER 1894.

Abb. 3a. Uranmetallwürfel (Gamma-Oberflächendosisleistung = 40 μ Sv/h, Kantenlänge \approx 5 cm, $m \approx$ 2 kg), vermutlich aus der Anordnung des Höhlenlaboratoriums Haigerloch, 1945 [36]; oberflächliche Umsetzung zu gelben, sekundären Uranverbindungen sichtbar (Aufnahme P. Schöffl).

Abb. 3b. Raumgitter der Uranwürfel in einer typischen Anordnung im Haigerlocher Laboratorium; Abstand nächster Nachbarn 14 cm (Uraninventar eingeführt über 78 Ketten: 40 à 9 Würfel, 38 à 8 Würfel, vgl. auch [27, 28]; Aufnahme: Deutsches Museum, München).

420

MNU 50/7 Schwankner u. a., Uran

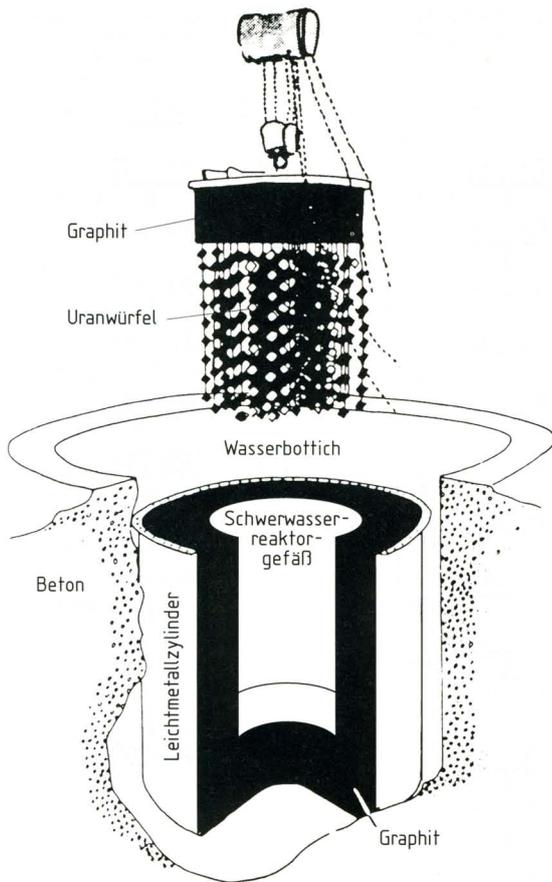


Abb. 3c. Konstruktionsskizze Meiler Haigerloch, verändert (aus [27]).

EDX-Analyse: 35 kV, Meßzeit 3600 s, 23. 8. 94

Element	w (%)
U	99,7
Si	0,3

Tab. 1. Zusammensetzung der Uranmedaille (s. Abb. 4) ermittelt durch energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) mit JSM 6400-Spektrometer; Spot 0,25 mm² (Spektrenaufnahme: O. Rist).

Abb. 4c (rechts). Aufbewahrungsschatulle (in geschlossenem Zustand, bestückt mit Uran-Medaille), Gamma-Oberflächendosisleistung = 3,5 µSv/h (m = 0,63 kg, 11,2 cm × 11,2 cm × 2,8 cm) (Aufnahmen 4a-c, P. Schöffl).



Abb. 4a. Bergbaumedaille aus Uranmetall, Gamma-Oberflächendosisleistung = 33 µSv/h, Uranversuchsbergbau Rudolfstein: Gewerkschaft Werra, Weißenstadt i. F., der Maximilianshütten AG., Sulzbach-Rosenberg (m = 117,3 g; Ø = 52,2 mm, d = 3,1 mm; Zusammensetzung s. Tab. 1).

Prägung: Eisenwerk-Gesellschaft Maximilianshütte AG, MH 1956, URAN, Sulzbach-Rosenberg Hütte.



Abb. 4b. Prägung (Rückseite): ERSTES DEUTSCHES URAN aus Weissenstädter Torbernit-Erz.



schwärzliche Oxidschicht ein. Als Münzmetall wird ihm daher keine große Zukunft bescheinigt (Abb. 4 a, b), »... da seine Oberfläche einer unschönen Oxydation unterliegt und mehrere Eigenschaften des Elementes den Prägevorgang sehr schwierig gestalten. Auch ist die bei der vorliegenden Medaille erhebliche Radioaktivität ein Hindernis für die Zuverlässigkeit des Umlaufs selbst kleinerer Uranmünzen [vgl. Abb. 4 a-c, Anm. d. Verf.]. Die erstmalige Ausprägung von Uran zu dem beabsichtigten Gedenkzweck bedeutet eine der Maximilianshütte AG. zu verdankende Originalität« [35].

Die Elementzusammensetzung der in Abbildung 4 wiedergegebenen Medaille wurde (zerstörungsfrei) mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) bestimmt, wobei sich die hohe Reinheit des wie o. a. dargestellten Uranmetalls ($\geq 99,7\%$ Uran) zeigt (vgl. Tab. 1).

4 Konservatorische Radiometrie

Die hochauflösende rechnergestützte Halbleiterspektrometrie eignet sich zur zerstörungsfreien qualitativen Analyse von konservatorischen Gegenständen, welche ein Nuklidinventar aus dem Bereich der natürlichen Uran-Radium($4n+2$)- und der Uran-Actinium($4n+3$)-Zerfallsreihe beinhalten. Zum Einsatz kam ein Reinstgermanium(HPGe)-Detektor (Fa. Ortec, $V = 172 \text{ cm}^3$, n-Typ; rel. Effektivität 41 %; Peak-to-Compton-Verhältnis: 57) betrieben in einer Abschirmung aus aktivitätsarmem Bolidenblei ($[^{210}\text{Pb}]$ Blei, max. $10 \text{ mBq/g}_{\text{Massivblei}}$, $d = 100 \text{ mm}$; weitere Abschirmungen: 4 mm Kupfer, 4 mm Plexiglas), welche kontinuierlich mit radonfreiem, raumtemperiertem Stickstoff ($> 0,5 \text{ l/min}$) gespült wird [12, 36, 40, 41].

Im Gammaskpektrum einer Standardprobe (Abb. 6) mit einer Isotopenzusammensetzung von mind. 99% $[^{238}\text{U}]$ Uranmetall identifiziert man nur die ersten Glieder der ($4n+2$)-Zerfallsreihe (Abb. 5) bis zum $[^{234}\text{U}]$ Uran ($t_{1/2} = 2,45 \cdot 10^5$ Jahre). Das nächste Glied der Reihe, $[^{230}\text{Th}]$ Thorium, mit seiner charakteristischen Emissionslinie bei 67,67 keV (Emissionswahrscheinlichkeit $p_\gamma = 0,0038$) [37], ist auch nicht ansatzweise zu erkennen (siehe Abb. 6b), was auf eine vollständige chemische Abtrennung bei der Herstellung des Präparats hinweist (hoher chemischer Dekontaminationsfaktor). Das $[^{238}\text{U}]$ Uran ist, da es keine nennenswerten Gamma-Emissionslinien besitzt, nur aufgrund des Vorhandenseins der intensiven Emissionslinien des im Gleichgewicht stehenden kurzlebigen radiogenetischen Enkels $[^{234\text{m}}\text{Pa}]$ Protactinium (bei 1001,03 keV mit $p_\gamma = 0,00845$ [38] bzw. 766,37 keV mit $p_\gamma = 0,00316$ [37], $t_{1/2} = 1,2 \text{ min}$) aufzufinden.

Aufgrund eines geringen Gehaltes an $[^{235}\text{U}]$ Uran treten im Bezugsstandard auch Mitglieder der ($4n+3$)-Zerfallsreihe auf, allen voran das $[^{235}\text{U}]$ Uran selbst mit seinen intensivsten Emissionslinien bei 185,72 keV ($p_\gamma = 0,572$) und 143,76 keV ($p_\gamma = 0,1096$) [37], vgl. Abb. 6). Auch das $[^{231}\text{Th}]$ Thorium (bzgl. seiner Emis-

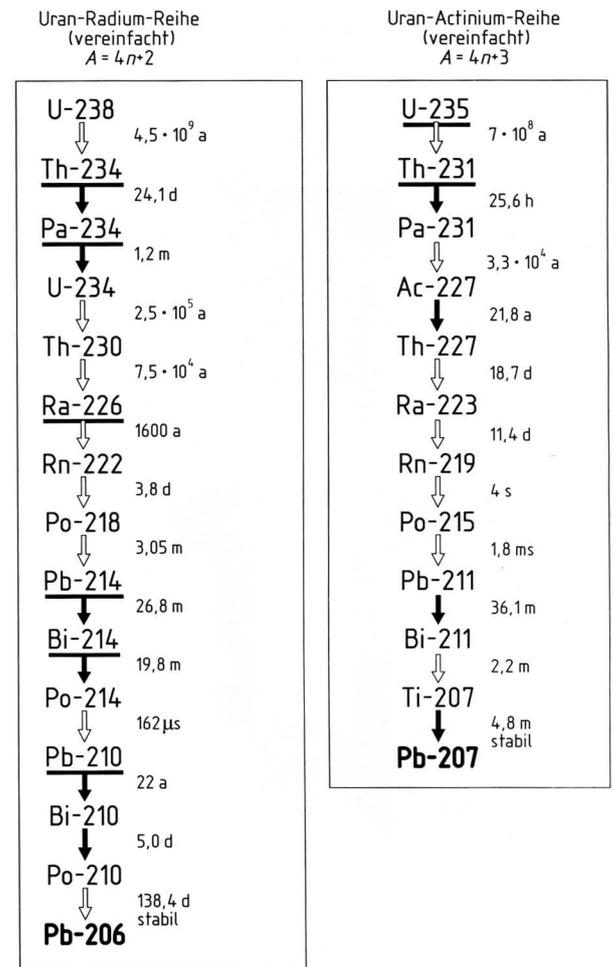


Abb. 5. a (links): Uran-Radium($4n+2$)-Zerfallsreihe; Startnuklid $[^{238}\text{U}]$ Uran. b (rechts): Uran-Actinium($4n+3$)-Zerfallsreihe; Startnuklid $[^{235}\text{U}]$ Uran.

sionslinie bei 84,21 keV, $p_\gamma = 0,0671$ [37]) ist zu identifizieren. Das nächste Zerfallsprodukt der ($4n+3$)-Zerfallsreihe, das auf das $[^{231}\text{Th}]$ Thorium folgende $[^{231}\text{Pa}]$ Protactinium, unterbricht mit seiner Halbwertszeit von $3,28 \cdot 10^4$ Jahren die Reihe der im Spektrum indizierbaren Nuklide, da es dadurch nach der Herstellung des Präparats ein Nachwachsen weiterer Folgeprodukte in nennenswertem Umfang blockiert (vgl. Abb. 5).

Im Bereich der Röntgenlinien (vgl. Abb. 6b) sind sowohl die durch radioaktiven Zerfall stimulierten Uran- K_α - (98,43 keV bzw. 94,65 keV) als auch die Uran- K_β -Emissionslinien (bei 111,30 keV und 114,44 keV [39]) deutlich zu erkennen. Die intensive Gammaemissionslinie des $[^{234}\text{Th}]$ Thorium bei 63,28 keV ($p_\gamma = 0,041$) bzw. die Doppellinie bei 92,37 keV/92,79 keV mit $p_\gamma = 0,0242/0,0239$ [37] treten ebenfalls neben den Röntgenlinien auf. Da der Gehalt an Thoriumisotopen, die als Zerfallsprodukte in der Standardprobe vorkommen, gering ist ($[^{231}\text{Th}]$ Thorium

Abb. 6a. Gammaspektrum (bis 1200 keV) einer Uranmetallstandardprobe mit $\geq 99\%$ Isotopenanteil ^{238}U Uran ($t_M = 15\,000$ Sekunden; $m = 0,135$ g). Deutlich erkennt man neben den Gamma-Emissionen auch die durch den radioaktiven Zerfall und Selbstabsorption stimulierten charakteristischen Röntgenemissionslinien des Urans.

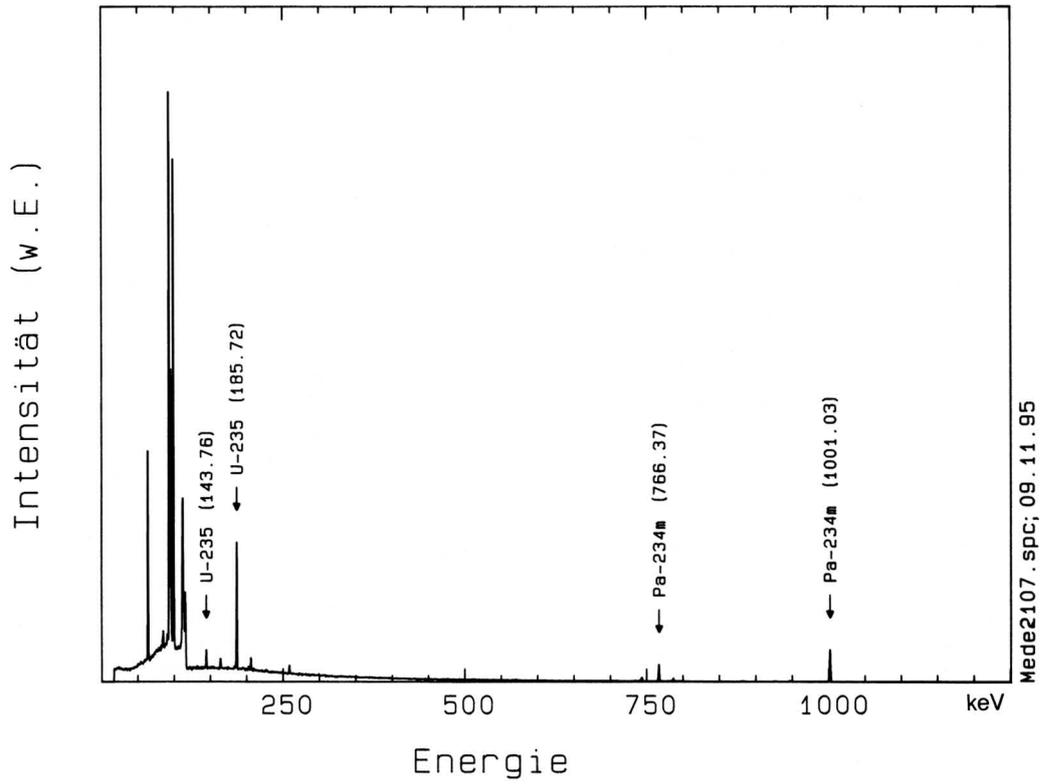
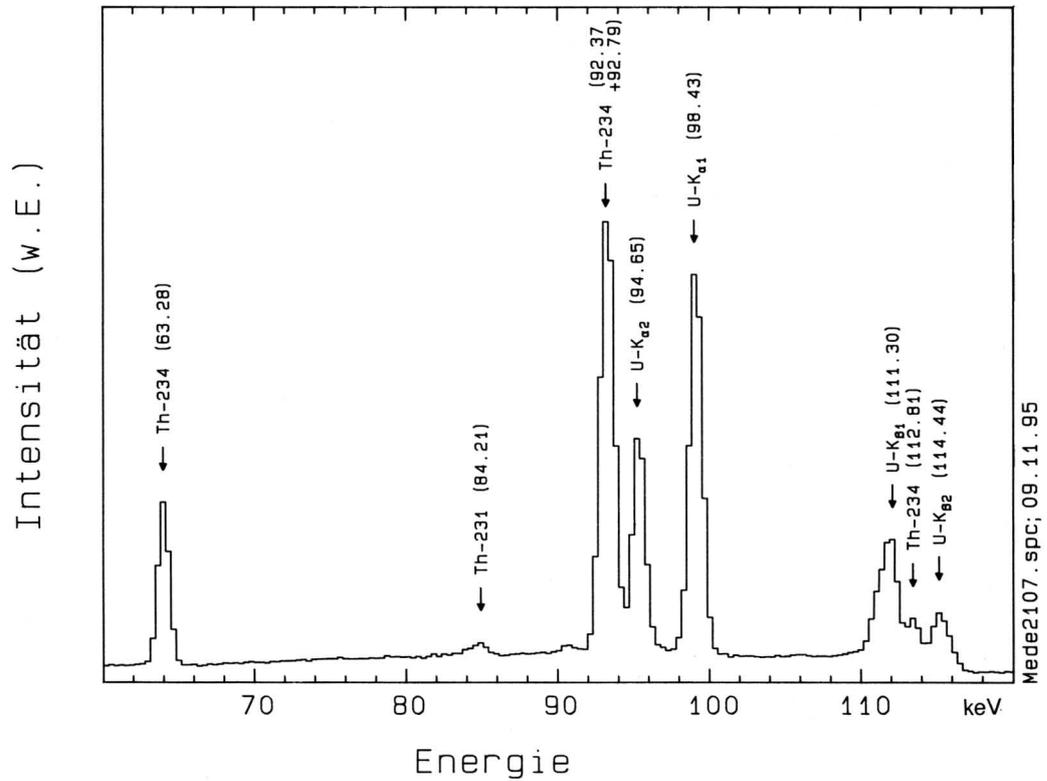


Abb. 6b. Spreizung des Spektrenabschnittes 60–120 keV (Probenbeschreibung siehe Abb. 6a).



bzw. [²³⁴Th]Thorium), sind hier auch keine zugehörigen Röntgenemissionslinien zu erkennen.

Bei einem Standard aus angereichertem Uran (ca. 90% [²³⁵U]Uran, vgl. Abb. 7a, b) fällt zuerst das vollständige Fehlen von Emissionslinien im Energiebereich über 250 keV (siehe Abb. 7a) auf. Es sind nur die Gammaemissionslinien von [²³⁵U]Uran (z. B. 185,72 keV mit $p_\gamma = 0,572$ [37]) und [²³¹Th]Thorium (z. B. 84,21 keV mit $p_\gamma = 0,0671$ [37]) zu indizieren. Ebenfalls fällt noch eine Emissionslinie bei 120,90 keV auf, die vorerst (aufgrund weiterer, hier nicht näher diskutierter Befunde) dem [²³⁴U]Uran (120,90 keV mit $p_\gamma = 0,000342$ [37]) zugeordnet werden muß.

Im niederenergetischen Teil des Spektrums der Röntgenlinien (Abb. 7b) scheinen sowohl die Uran-K_α- (98,43 keV bzw. 94,65 keV) als auch die Uran-K_β-Linien (bei 111,30 keV und 114,44 keV [39]) auf, alle jedoch in ihrer Intensität gegenüber der [²³⁸U]Uranprobe (Abb. 6b) deutlich geschwächt. Dies könnte in dem Fehlen von röntgenstimulierenden höherenergetischen Gammaemissionen über 250 keV (Unterschied zur [²³⁸U]Uranprobe) begründet liegen, so daß bei dem insgesamt weicherem Emissionsspektrum der [²³⁵U]Uranmetall-Probe eine Anregung der Röntgenübergänge der Matrix weniger effektiv erfolgt. Bedingt durch die relativ hohe Bildungsrate von Thorium (hier: [²³¹Th]Thorium) können in der von der (4n+3)-Serie dominierten Standardprobe zusätzlich noch die Thorium-K_α- (93,35 keV bzw. 89,95 keV) bzw. die Thorium-K_β-Linie bei 105,60 keV [39] zugeordnet werden.

Im Spektrum der Untersuchungsprobe von Uranyl-nitrat-Hexahydrat (UO₂(NO₃)₂ · 6H₂O) (Abb. 8) sind sowohl die Gammaübergänge des [^{234m}Pa]Protactiniums (bei 1001,03 keV mit $p_\gamma = 0,00845$ [38] bzw. 766,37 keV mit $p_\gamma = 0,00316$ [37]) zu erkennen als auch z. B. die prominenten Emissionslinien des [²³⁵U]Urans (bei 185,72 keV mit $p_\gamma = 0,572$ und 143,76 keV mit $p_\gamma = 0,1096$ [37]), es zeigt daher Merkmale von beiden vorstehend diskutierten – der (4n+2)- und der (4n+3)-Zerfallsreihe zuzuordnenden – Spektrentypen.

Der Bereich der charakteristischen Röntgenemission ist in diesem Fall, bedingt durch die geringe Matrixdichte des Urans und die damit verbundene größere Durchschnittsentfernung zweier Uranatome (größer als bei den Uranmetallproben), sehr schwach ausgeprägt. Die beiden intensiven Linien im niederenergetischen Bereich sind keine Röntgenlinien, wie im ersten Moment zu vermuten wäre, sondern sie sind dem [²³⁴Th]Thorium (bei 63,28 keV mit $p_\gamma = 0,041$ bzw. Doppellinie bei 92,37 keV/92,79 keV mit $p_\gamma = 0,0242/0,0239$ [37]) zuzuordnen.

Die prominente Probe, deren Spektrum in den Abbildungen 9 und 10 wiedergegeben ist, stellt die Bergbau-Medaille aus Uranmetall der Maximilianshütte AG. ($m = 117,3$ g, vgl. Abb. 4) dar. Prinzipiell

sind dabei Spektralinformationen zu erwarten, die den Verhältnissen von Abbildung 6 [²³⁸U]Uranmetallprobe) ähneln, jedoch infolge der fast um den Faktor 10³ höheren Masse gegenüber jener Probe bestimmte diesbezügliche Besonderheiten aufweisen werden. So sind bei den Spektren dieser Medaille dieselben Nuklide indizierbar, wie sie schon von der Standardprobe (mit [²³⁸U]Uran-Isotopenzusammensetzung > 99%) aus Abbildung 6 bekannt sind: [^{234m}Pa]Protactinium, [²³⁵U]Uran, [²³⁴Th]Thorium und [²³¹Th]Thorium.

Im Bereich der Röntgenlinien (Abb. 9b) fällt auf, daß sowohl die Uran-K_α- (98,43 keV bzw. 94,65 keV) als auch die Uran-K_β-Linien (bei 111,30 keV und 114,44 keV [39]) deutlich erscheinen, die nunmehr sogar die Doppellinie des [²³⁴Th]Thoriums bei 92,37 keV/92,79 keV ($p_\gamma = 0,0242/0,0239$) [37] an Intensität übertreffen (man vergleiche Abb. 9b mit Abb. 6b). Begründet kann dies damit werden, daß bei der massiven Medaille ein größerer Uranmetallkörper für eine Anregung der Röntgenlinien zur Verfügung steht, als dies bei der kleinen Probe mit 0,135 Gramm der Fall war. Damit ist auch nachvollziehbar, warum bei der Medaille hier sogar die Thorium-K_α- (bei 89,96 keV) und die Thorium-K_β-Linie (bei 105,60 keV [39]) indizierbar sind, die bei dem Spektrenausschnitt des Uranmetallstandards (Abb. 6b) bestenfalls erahnt werden können.

Falls diese Bergbau-Medaille aus Uranmetall (Gamma-Oberflächendosisleistung = 33 µSv/h) in ihrer bleiarmierten Aufbewahrungsschatulle (Gamma-Oberflächendosisleistung mit Medaille = 3,5 µSv/h) untersucht wird, zeigt sich ein völlig anderes Spektrum als ohne diesen Absorber (vgl. Abb. 9a, b, mit Abb. 10a, b).

Im niederenergetischen Bereich der charakteristischen Röntgenlinien (Abb. 9b im Vergleich zu Abb. 10b) ist das völlige Fehlen sowohl der Linien des [²³⁴Th]Thoriums als auch der intensiven Uran-Röntgenlinien festzustellen. Statt dessen sind einzig und allein die stimulierten K_α- (bei 74,97 keV bzw. 72,81 keV) und die K_β-Linien (bei 84,94 keV und 87,30 keV [39]) des Abschirmungsbleis der Schatullenummantelung (Abb. 4c) zu erkennen.

Die in die Schatulle eingearbeiteten Bleiabsorber unterdrücken im Bereich bis zu 150 keV außerhalb jegliche Emissionslinien der Medaille und werden dabei ihrerseits in der Funktion als Absorber zu charakteristischen Röntgenemissionen stimuliert. Exemplarisch stehe dafür der Vergleich zwischen den Intensitäten des [²³⁵U]Urans bei 185,72 keV ($p_\gamma = 0,572$ [37]) in den Abbildungen 9a bzw. 10a.

Im höherenergetischen Bereich werden diese Absorber zunehmend transparenter, so daß ihr Einfluß relativ betrachtet sich mit steigender Energie »ins Gegenteil« verkehrt: Durch das Fehlen der Röntgenlinien im niederenergetischen Bereich werden die

Abb. 7a. Gammaspektrum (bis 1200 keV) einer Uranmetallstandardprobe mit rd. 90% Isotopenanteil ^{235}U Uran ($t_M = 40\,000$ Sekunden; $m = 0,121$ g). Es fällt besonders das Fehlen von Emissionslinien im Bereich oberhalb von 250 keV auf.

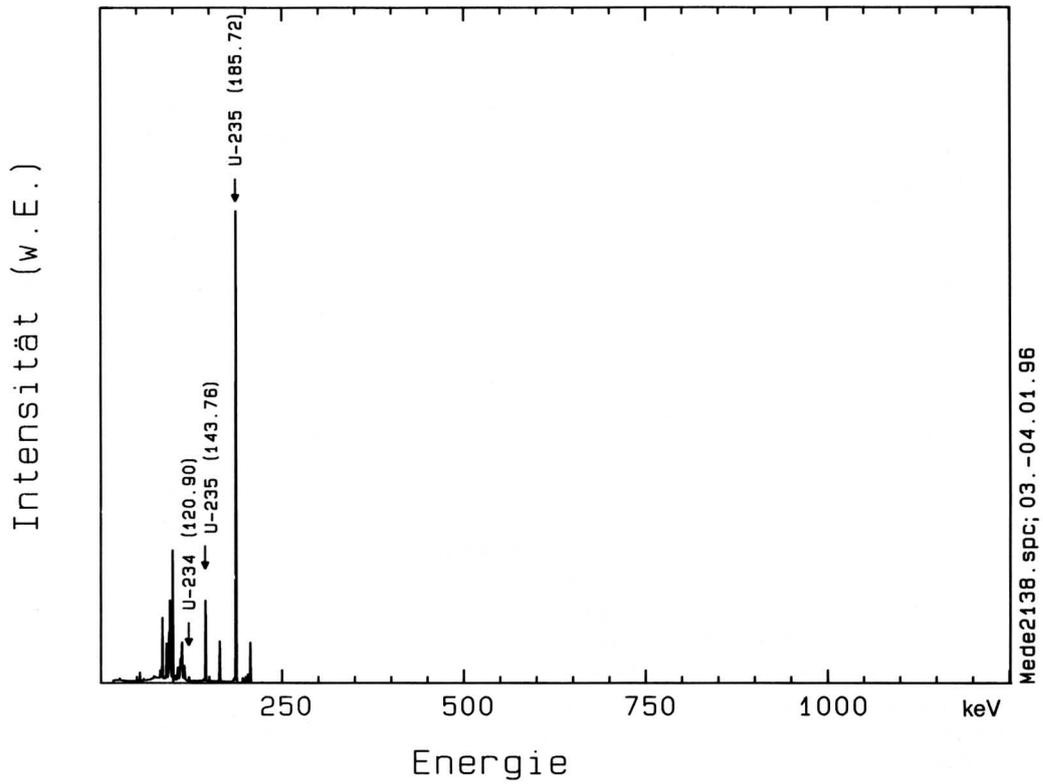
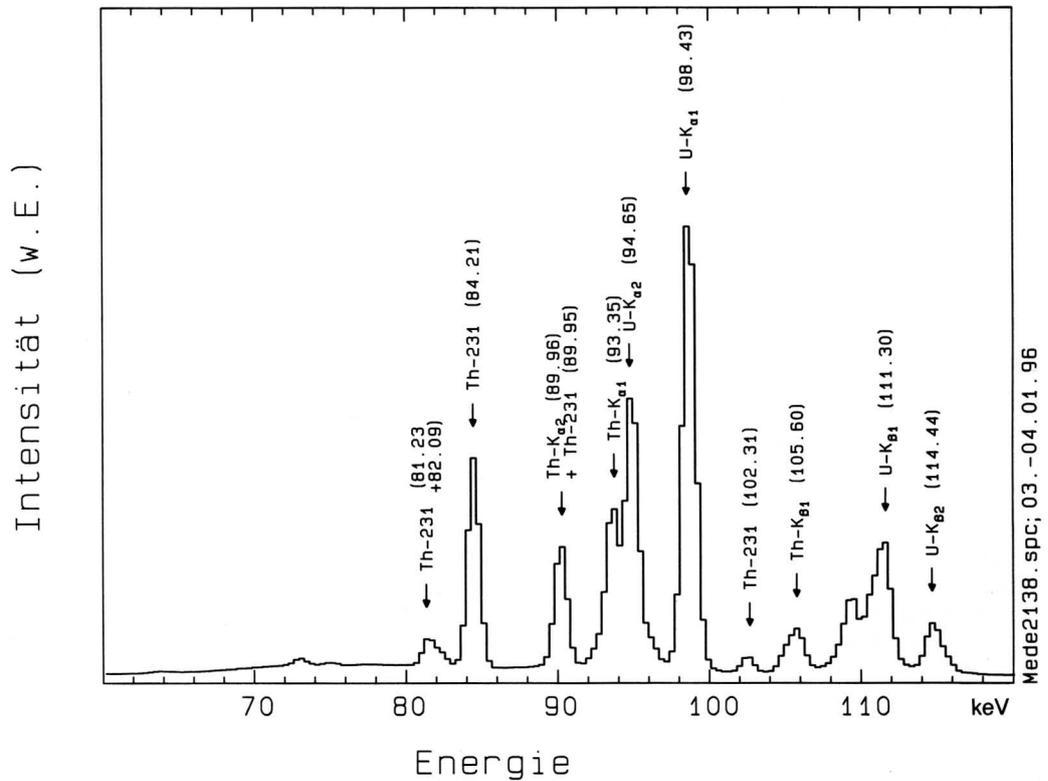


Abb. 7b. Spreizung des Spektrenabschnittes 60–120 keV (Probenbeschreibung siehe Abb. 7a). Im Vergleich zur Uranmetallprobe (Abb. 6b) sind hier die Röntgenlinien wesentlich schwächer ausgeprägt.



Gammaemissionslinien des ^{234m}Pa Protactiniums bei 1001,03 keV mit $p_\gamma = 0,00845$ [38] bzw. 766,37 keV mit $p_\gamma = 0,00316$ [37] jetzt die intensivsten Linien des Spektrums. Durch diese relative Prominenz des höher-energetischen spektralen Bereiches werden nunmehr sogar schwache, sonst nicht erkennbare Emissionslinien, z. B. die des ^{234}Pa Protactiniums bei 569,47 keV mit $p_\gamma = 0,107$ [39], das überhaupt nur zu 0,15 % angeregt wird (ergibt eine Gesamt-Emissionswahrscheinlichkeit bezogen auf ein radiogenetisches Gleichgewicht mit ^{238}U Uran von $p_\gamma = 0,0001605!!$), sichtbar (vgl. Abb. 10 a).

Das Spektrum der Untersuchungsprobe (Abb. 11a, b), die wahrscheinlich vom Haigerlochschon Versuchsreaktor (1945; Abb. 3) stammt, ähnelt im wesentlichen dem der Uranylнитrat-Hexahydratprobe (Abb. 8); wie diese zeigt sie Elemente sowohl der ^{238}U Uran- (^{234m}Pa Protactinium bei 1001,03 keV mit $p_\gamma = 0,00845$ [38] und bei 766,37 keV mit $p_\gamma = 0,00316$ [37]) als auch der ^{235}U Uranreihe (^{235}U Uran bei 185,72 keV mit $p_\gamma = 0,572$ und bei 143,76 keV mit $p_\gamma = 0,1096$ [37]). Jedoch fällt auf, daß die Linien des ^{235}U Urans im Spektrum des Haigerloch-Würfels deutlicher ausgeprägt sind als im Spektrum des sekundären Uransalzes (man vergleiche das ^{235}U Uran-Signal bei 185,72 keV in Abb. 11a mit Abb. 8).

Im Gegensatz zur gegenüber Natururan abgereicherten Untersuchungsprobe Uranylнитrat-Hexahydrat weist das pulverförmige Untersuchungsmaterial von der Oberfläche des Uranmetallwürfels ($m \approx 0,035$ g) natürliche Isotopenzusammensetzung auf. Bei seiner

Gewinnung mit Hilfe eines Metallsägeblattes mußte bei der Präparation wegen der hohen Pyrophorie von pulverförmigem Uranmetall mit großer Sorgfalt vorgegangen werden (intensiver Funkenflug, Kontaminationsgefahr [36]).

Im Bereich der charakteristischen Röntgenlinien (siehe Abb. 11b) erkennt man, daß sowohl die Uran- K_α - (98,43 keV bzw. 94,65 keV) als auch die Uran- K_β -Linien (bei 111,30 keV und 114,44 keV [39]) in ihrer Intensität deutlich hinter den Linien der ^{238}U Uranprobe zurückbleiben (man vergleiche Abb. 11b mit Abb. 6b). Zugleich sind aber die Signale des ^{234}Th Thoriums (bei 63,28 keV mit $p_\gamma = 0,041$ bzw. die Doppellinie bei 92,37 keV/92,79 keV mit $p_\gamma = 0,0242/0,0239$) [37] von vergleichbarer Intensität.

Dieser Effekt (reduzierte Intensität der charakteristischen Röntgenlinien bei vergleichbaren Gammaintensitäten) läßt sich verstehen, wenn die unterschiedliche Masse der radiometrierten Proben in Betracht gezogen wird. Die ^{238}U Uranmetallprobe ($m = 0,135$ g) besitzt etwa die vierfache Masse im Vergleich zum Untersuchungsgegenstand. Damit steht zur Generierung von Röntgenemissionen auch vierfach mehr Matrix-Uran zur Verfügung, womit diese Übergänge deutlicher in den Vordergrund treten.

Wie schon in den beiden vorangegangenen Arbeiten zur Farbkraft von Uranverbindungen [11, 12] hoffen wir, etwas von dem Reiz konservatorischer Radiometrie mit der bisher vorliegenden Trilogie Uranoxidstufen, koordinierte Uranylverbindungen, Uranmetall aufgezeigt zu haben.

Abb. 8. Gammaspektrum (bis 1200 keV) einer Untersuchungsprobe von handelsüblichem Uranylнитrat-Hexahydrat (abgereicherter ^{235}U Uran-gehalt $< 0,7\%$; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck Nr. 8476; $t_M = 400\,000$ Sekunden; $m = 0,1842$ g). Hier sind spektrale Merkmale beider relevanter Zerfallsreihen ($4n + 2/3$) zu erkennen, wobei die charakteristischen Röntgenlinien des Urans infolge der geringen Matrixdichte der Uranatome nur sehr schwach ausgeprägt sind. Es lassen sich, wie zu erwarten, durch die vollständige Abtrennung von ^{226}Ra Radium keine Radiumtöchter nachweisen.

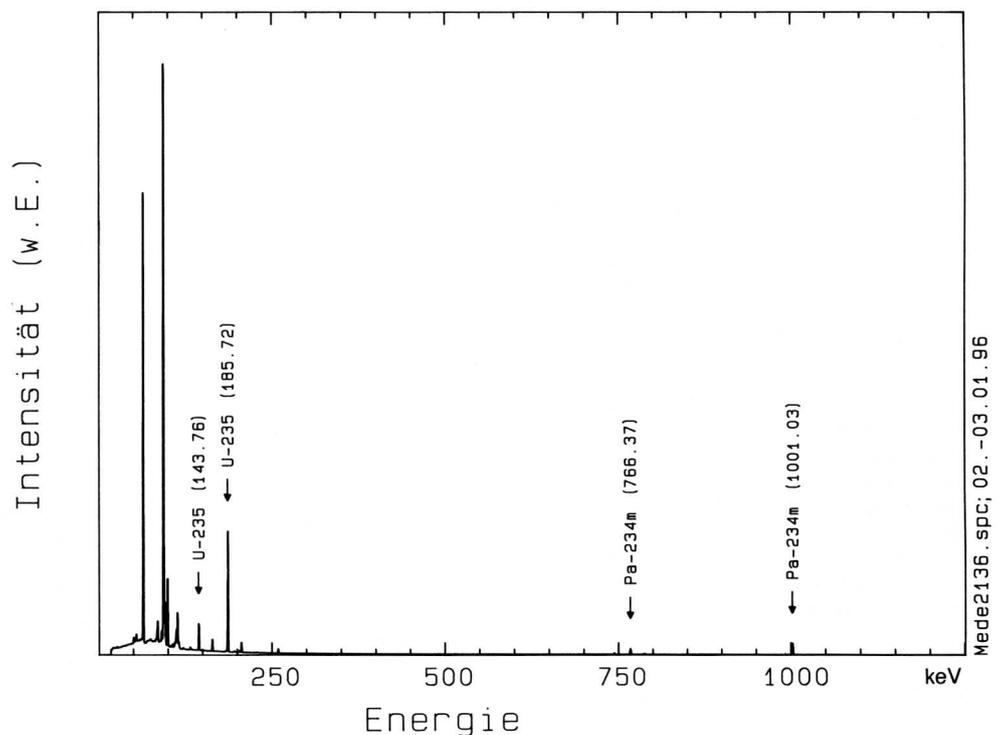


Abb. 9a. Gammaspektrum (bis 1200 keV) einer Medaille aus metallischem Uran ($t_M = 1000$ Sekunden; $m = 117,3$ g, vgl. Abb. 4). Bei dieser Untersuchungsprobe war infolge der hohen Aktivität (Gamma-Oberflächen-dosisleistung = $33 \mu\text{Sv/h}$) nur eine kurze Meßzeit zur Erzielung eines aussagekräftigen Spektrums notwendig.

Intensität (w.E.)

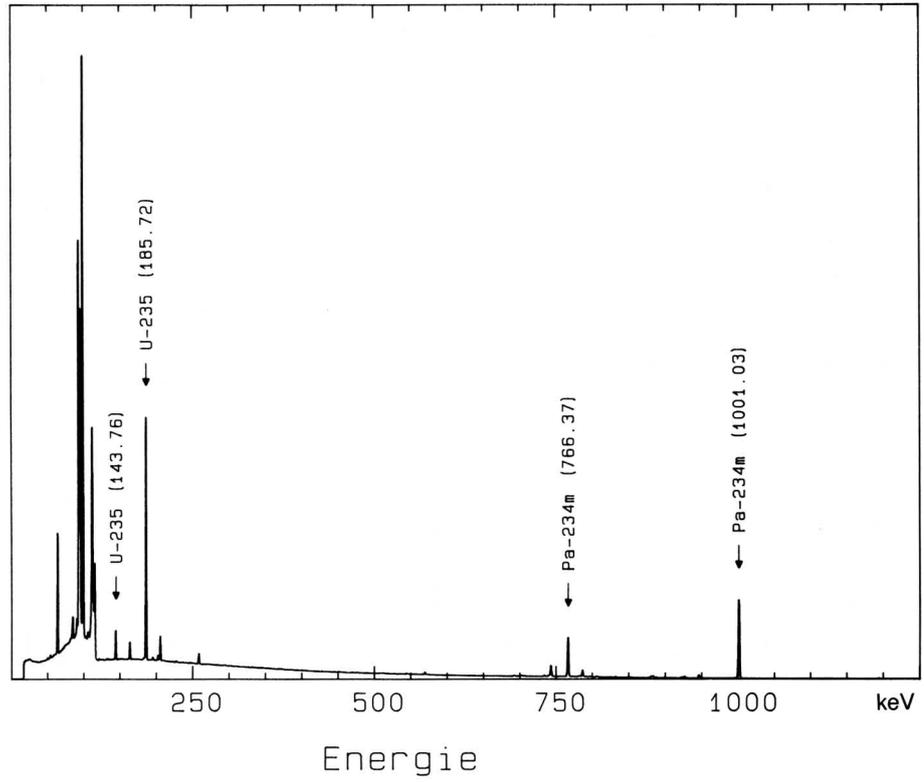


Abb. 9b. Spreizung des Spektrabschnittes 60–120 keV (Probenbeschreibung siehe Abb. 9a). Bei Betrachtung des niederenergetischen Bereichs des Spektrums fällt die Dominanz (vgl. Abb. 6b) der charakteristischen Röntgenlinien auf; infolge der relativ großen Probenmasse sind sogar Röntgenemissionslinien des Thoriums indizierbar.

Intensität (w.E.)

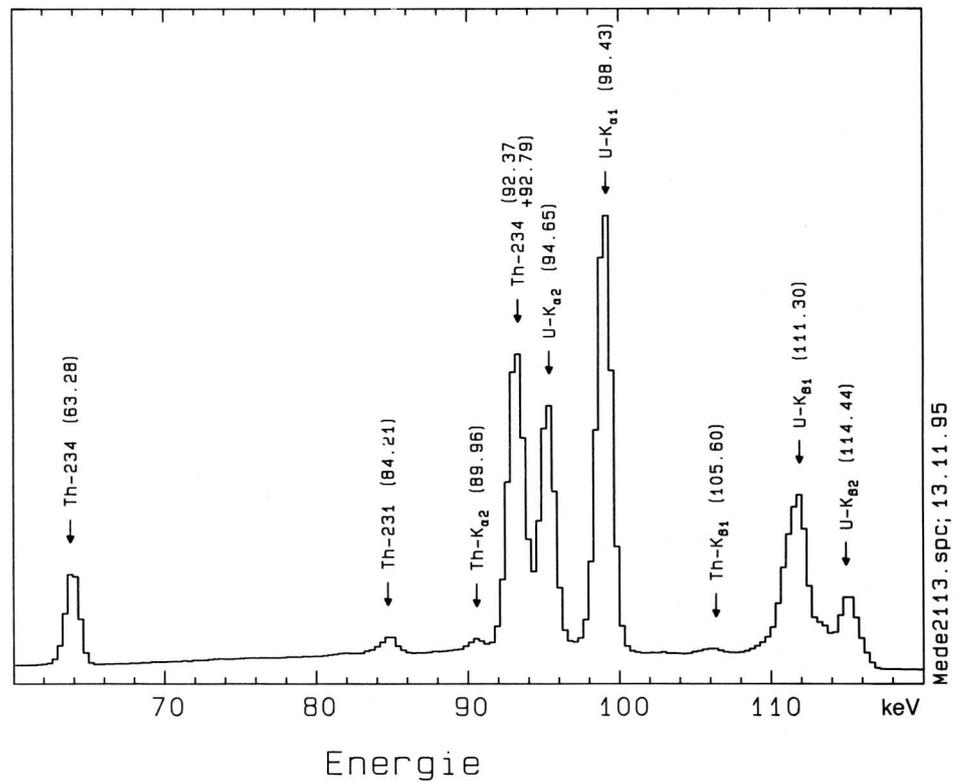


Abb. 10 a. Gammaskpektrum einer Medaille aus metallischem Uran ($t_M = 20\,000$ Sekunden; $m = 117,3$ g), die in der bleibewehrten Aufbewahrungsschatulle ($m = 511$ g, vgl. Abb. 4c) eingeschlossen radiometriert wurde (Gamma-Oberflächendosisleistung der Schatulle = $3,5 \mu\text{Sv/h}$). Hier fällt auf, daß durch das Einschließen der Medaille das Spektrum besonders im niederenergetischen Bereich bis 250 keV ein anderes Muster annimmt (vgl. Text).

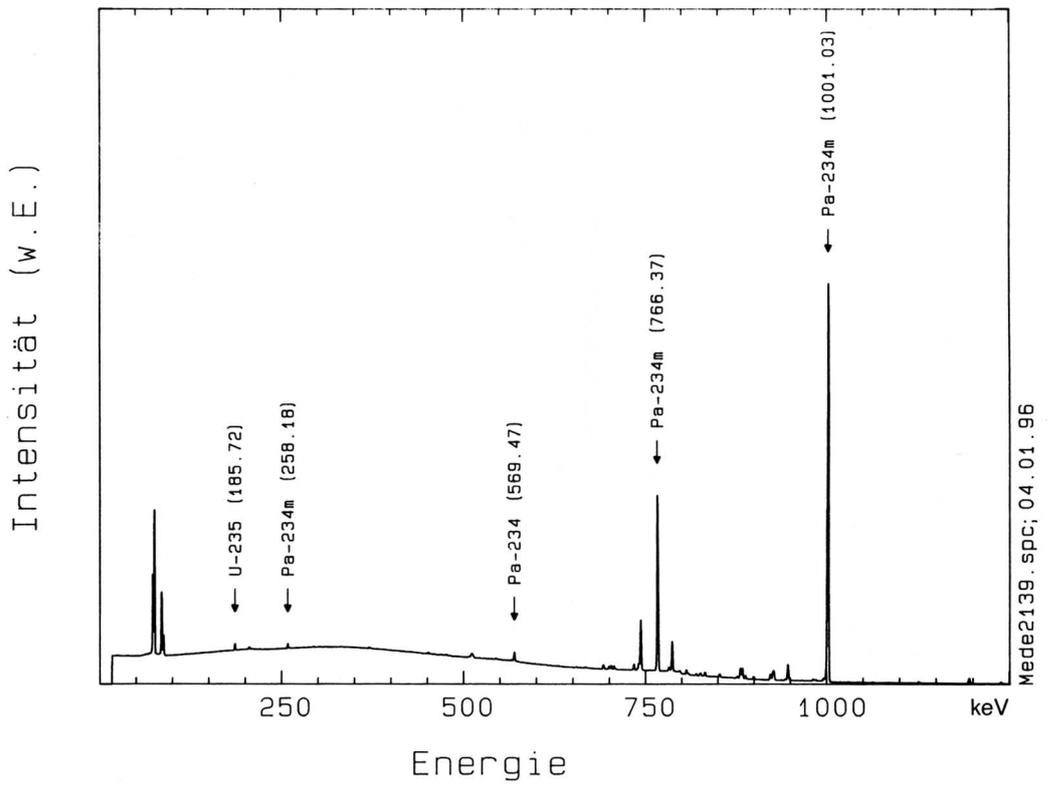


Abb. 10 b. Spreizung des Spektrenabschnittes $60-120$ keV (Probenbeschreibung siehe Abb. 10 a). Im niederenergetischen Spektralbereich fehlen die charakteristischen Uran-Röntgenlinien völlig, es erscheinen nur noch die stimulierten Röntgenfluoreszenzlinien des Bleis der Schatullenbewehrung (Gamma-Oberflächendosisleistung = $3,5 \mu\text{Sv/h}$).

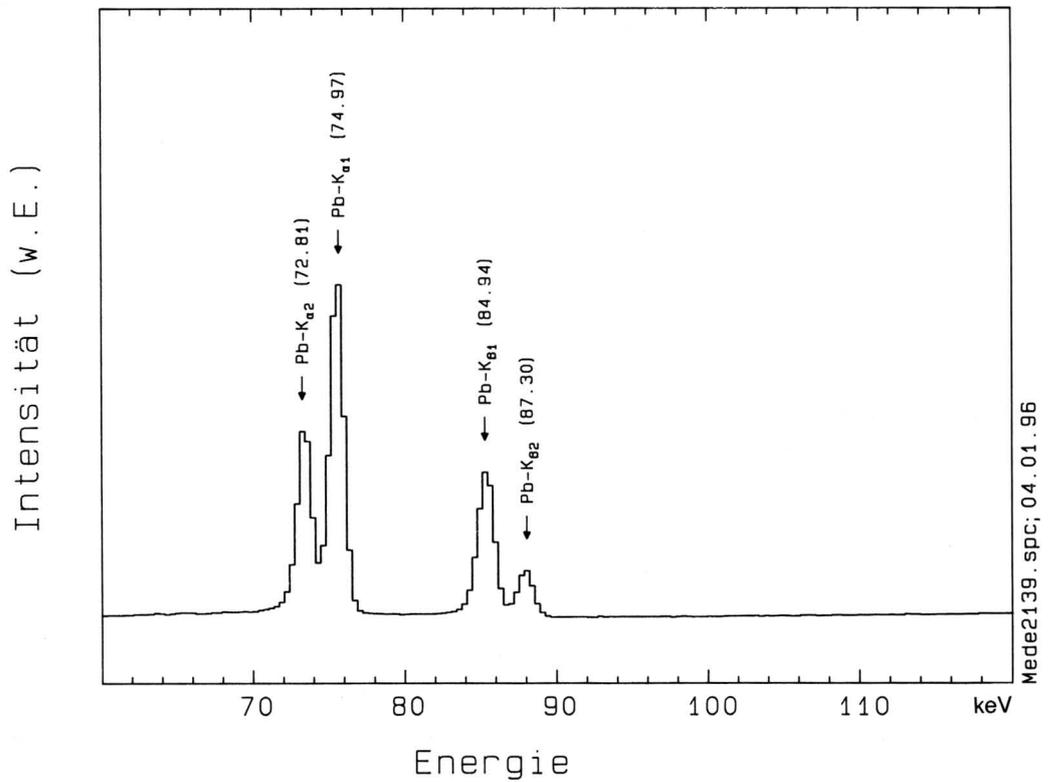


Abb. 11a. Gammasktrum (bis 1200 keV) einer Probe des Uranmetallwürfels ($t_M = 78\,000$ Sekunden; $m \approx 0,035$ g, vgl. Abb. 3a, Gamma-Oberflächendosisleistung = $40\ \mu\text{Sv/h}$). Im Vergleich zum Uranyl-nitrat-Hexahydrat (vgl. Abb. 8) treten die ^{235}U Uran-Linien stärker hervor, da das vorliegende Material offenbar natürliche Isotopenzusammensetzung aufweist.

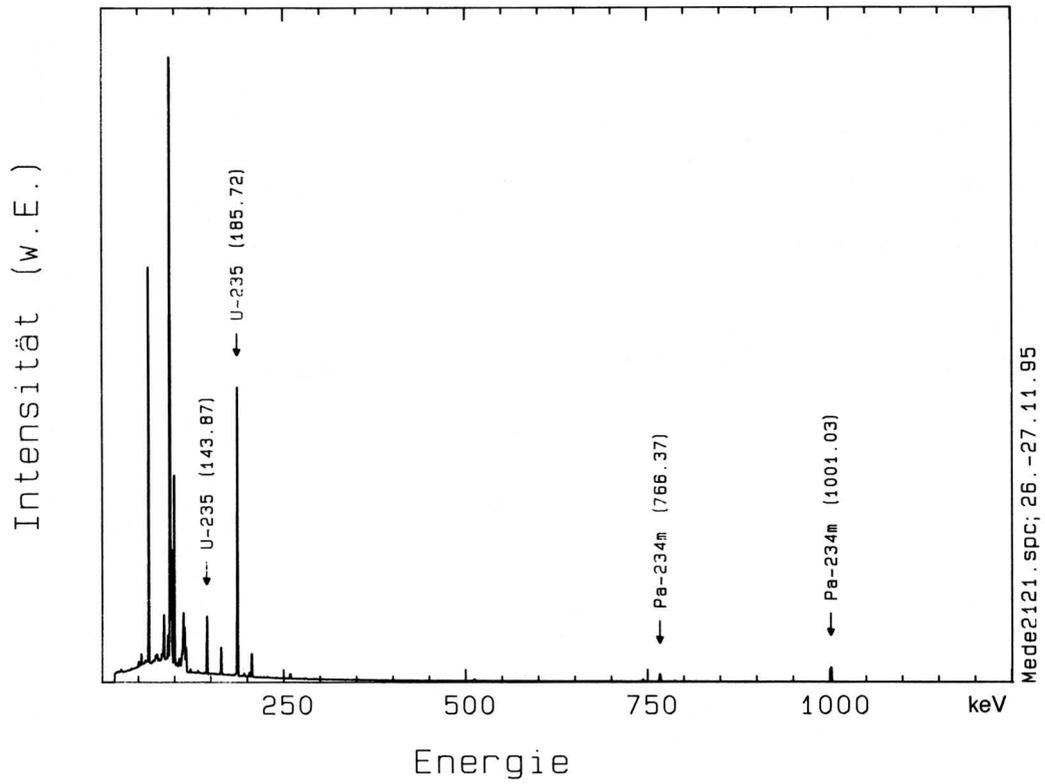
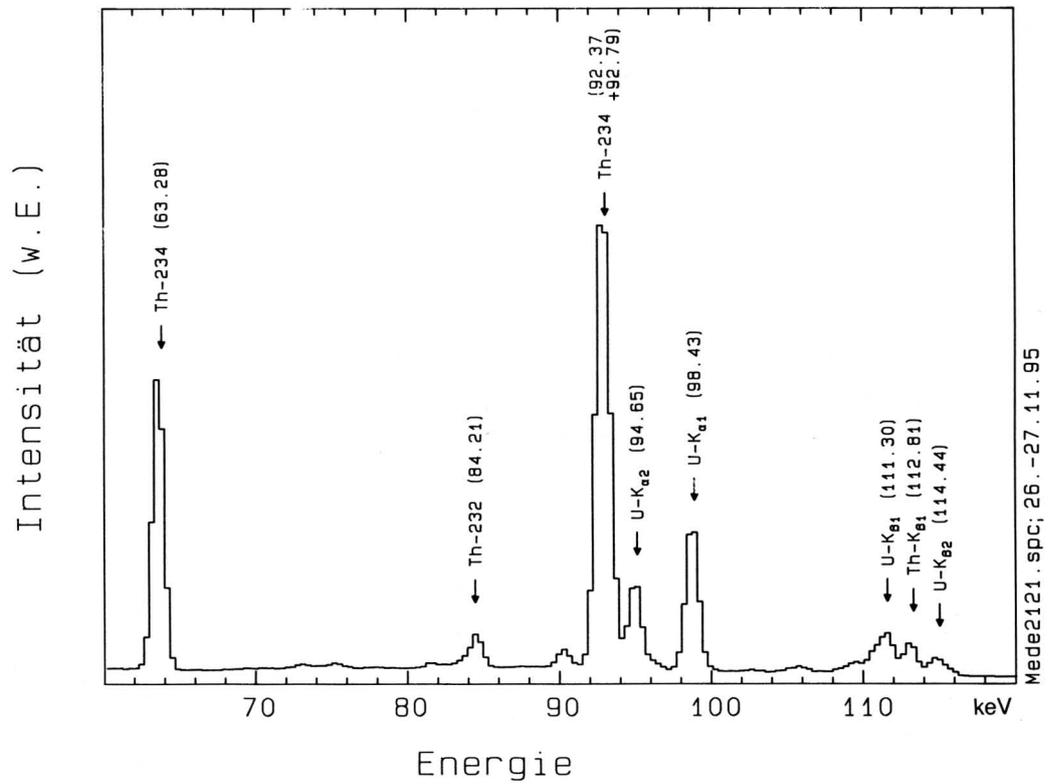


Abb. 11b. Spreizung des Spektrenabschnittes 60–120 keV (Probenbeschreibung siehe Abb. 11a; vgl. Text).



Danksagung

Die Autoren schulden Dank für aktive Unterstützung Herrn A. BRUMMEISL, BRK-Radiometrie, Traunreut; Herrn H. J. DORNER, Herrn S. KRONESTER, Deutsches Museum, München; Herrn Dipl.-Ing. (FH) G. LIECKFELD, Herrn Dr. W. WAHL und Herrn Dr. G. WINKLER, GSFmbH, Neuherberg; Herrn Prof. H. LOSERT, München; Herrn Dipl.-Ing. (FH) O. RIST, WIM, Erding; Herrn Prof. Dr. J. VOGL, München; Herrn Prof. Dr. R. WÖRLE, München; Herrn Dr. H. WOLF, Museum Theuern; Herrn Dr. H. ZEISING, Landesamt für Umweltschutz, München.

Literatur

- [1] J. LEMMERICH: 100 Jahre Röntgenstrahlen. – Würzburg: Universität 1995.
- [2] R. J. SCHWANKNER – A. BRUMMEISL – G. LIECKFELD – P. SCHÖFFL – A. SCHÖPF: Die Frühgeschichte des Radiums – Teil I. – *Geowissenschaften* **10** (1992) 160–167.
- [3] F. KIRCHHEIMER: Das Uran und seine Geschichte. – Stuttgart: E. Schweizerbart 1963.
- [4] F. WEIGEL: Uranium and uranium compounds. – In: KIRK-OTHMER: *Encyclopedia of Chemical Technology*, Bd. 23, 3. Aufl. – New York: J. Wiley 1983.
- [5] E. WEEKS: Discovery of the Elements. – *Journal of chemical Education* 1956.
- [6] M. H. KLAPROTH: Chemische Untersuchung des Urans, einer neuentdeckten metallischen Substanz. – *Crell's Annalen* **12** (1789) 387–403.
- [7] E.-M. PÉLIGOT: Sur le poids atomique de l'urane. – *C. R. Acad. Sc.* **12** (1841) 735–737.
- [8] E.-M. PÉLIGOT: Untersuchungen über das Uranium. – *Annalen der Chemie und Pharmacie* **43** (1842) 255–286.
- [9] E.-M. PÉLIGOT: Note sur la préparation de l'uranium. – *C. R. Acad. Sc.* **42** (1856) 73–74.
- [10] N. N. GREENWOOD – A. EARNSHAW: *Chemie der Elemente*. – Weinheim: VCH 1990.
- [11] R. J. SCHWANKNER – G. LIECKFELD – D. LIENERT: Zur Farbkraft von Uranverbindungen. Teil I Urankeramik/Uranoxidstufen (UO_x ; $x = 2 \dots 3$). – *MNU* **44** (1991) 25–32.
- [12] R. J. SCHWANKNER – G. LIECKFELD – A. SCHÖPF – P. SCHÖFFL – M. STEINER: Zur Farbkraft von Uranverbindungen. Teil II Uranglas/Fluoreszenz des Uranyl(VI)-ions. – *MNU* **45** (1992) 88–98.
- [13] W. NEUWIRTH: *Farbenglas I*. – Wien: Selbstverlag 1993.
- [14] O. RIST – R. J. SCHWANKNER: Uran-Lichtschutzglas. – *PdN (Ph)* **44** (1995) Nr. 3, 23–24.
- [15] C. M. A. BIGNON – L. M. BULLIER: Verwendung von Kohlenstoffuran für Zündvorrichtungen. – Deutsches Reichspatent Nr. 77 166, 16. 12. 1893.
- [16] Fa. HÄFNER & LANGHANS: Leuchtfarben für elektrische Glühlampen. – Deutsches Reichspatent Nr. 44 183, 9. 11. 1887.
- [17] W. L. VOELKNER: Verfahren zur Herstellung elektrischer Glühfäden für Glühlampen aus Carbiden. – Deutsches Reichspatent 109 864, 18. 3. 1898.
- [18] W. PRUSZKOWSKI: Verfahren zur Herstellung von leicht schweißbarem und härtbarem Kobaltstahl. – Deutsches Reichspatent Nr. 130 686, 30. 7. 1901.
- [19] A. GUTBIER: Anorganische Experimentalchemie im Jahre 1910. – *Z. f. angew. Chemie* **24** (1911) 917.
- [20] A. MITTASCH: *Geschichte der Ammoniaksynthese*. – Weinheim: Vlg. Chemie 1951.
- [21] O. HAHN – F. STRASSMANN: Über den Nachweis und das Verhalten der bei der Bestrahlung des Urans mittels Neutronen entstandenen Erdalkalimetalle. – *Die Naturwissenschaften* **27** (1939) 11–15.
- [22] L. MEITNER – O. R. FRISCH: Disintegration of Uranium by Neutrons: A new Type of Nuclear Reaction. – *Nature* **143** (1939) 239–240.
- [23] H. WOHLFAHRT (Hg.): *40 Jahre Kernspaltung – Eine Einführung in die Originalliteratur*. – Darmstadt: Wiss. Buchgesellschaft 1979.
- [24] O. HAHN: *Erlebnisse und Erkenntnisse*. – Düsseldorf: Econ 1975.
- [25] M. WALKER: *Die Uranmaschine*. – Berlin: Siedler 1990.
- [26] D. IRVING: *Der Traum von der deutschen Atombombe*. – Gütersloh: S. Mohn 1967.
- [27] Stadtverwaltung Haigerloch: *Atomuseum Haigerloch. Geschichte deutscher Atomforschung, der erste Atommeiler*. – Haigerloch 1982.
- [28] W. BOTHE – S. FLÜGGE (Hg.): *Kernphysik und kosmische Strahlen. Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946*, Bd. 14. – Weinheim: Verlag Chemie 1948.
- [29] B. T. PASH: *The Alsos Mission*. – New York: Award House 1969.
- [30] S. A. GOUDSMIT: *Alsos*. – New York: Henry Schumann 1947.
- [31] CH. FRANK: *Operation Epsilon: The Farm Hall Transcripts*. – Bristol – Philadelphia: Institute of Physics 1993.
- [32] A. SPEER: *Erinnerungen*. – Berlin: Ullstein 1969.
- [33] R. J. SCHWANKNER – G. LIECKFELD – D. LIENERT: Die Frühgeschichte des Urans. – *Geowissenschaften* **7** (1989) 215–224.
- [34] F. KIRCHHEIMER – P. RAMDOHR: *Uranschau*. – Karlsruhe: GfKmbH 1971.
- [35] F. KIRCHHEIMER: Über eine Bergbau-Medaille aus einheimischem Uran. – *Bergfreiheit* **24** (1959) 23–26.
- [36] P. SCHÖFFL: Beitrag zur radiometrischen Charakterisierung von radioaktiven Alltagsgegenständen. – Diplomarbeit: FH München 1992.
- [37] U. SCHÖTZIG – H. SCHRADER: *Halbwertszeiten und Photonen-Emissionswahrscheinlichkeiten von häufig verwendeten Radionukliden (PTB-Ra-16/4): 4. erw. Auflage*. – Braunschweig: Physikalisch-Technische Bundesanstalt 1993.
- [38] K. SIEMON – R. A. ESTERLUND – W. WESTMEIER et al.: $^{234\text{m}}\text{Pa}$ Protactinium als Zerfallsprodukt des ^{238}U Uran; *Strahlenschutz für Mensch und Umwelt*. – Köln: TÜV Rheinland 1991.
- [39] E. BROWNE – R. FIRESTONE: *Table of Radioactive Isotopes*. – New York: Wiley 1986.
- [40] K. DEBERTIN – R. G. HELMER: *Gamma and X-Ray Spectrometry with Semiconductor Detectors*. – Amsterdam: North Holland 1988.
- [41] M. GASSNER: Beitrag zur radiometrischen Charakterisierung $^{238,235}\text{U}$ Uranhaltiger Festkörpermatrices: Diplomarbeit FH München 1995. □