

# Die Geowissenschaften

Organ der Alfred-Wegener-Stiftung

8/'89

*Die Frühgeschichte des Urans*



*Strukturwandel in der Weltrohstoffwirtschaft  
Die geophysikalische Erkundung Haithabus*

## 1 200 oder 2000 Jahre Uran?

Gemeinhin wird die erste Beschäftigung mit dem Actinidenmetall Uran mit dem Jahr 1789 indiziert. Ort der Handlung war Berlin. Diese Feststellung bedarf jedoch der Ergänzung. Zu Beginn unseres Jahrhunderts fiel dem englischen Archäologen R. T. Günther bei ausgedehnten Ausgrabungsarbeiten im Bereich einer kaiserlichen Villa am Cap Posilipo bei Neapel ein farbiges Glasmosaik auf [1], dessen Datierung er durch Vergleich mit ähnlichen Objekten mit 79 A. D. vornahm.

Das Mosaik befindet sich am Osthang des sogenannten Gaiola-Hügels in einer Nische, die von einer mit Eisenhalterungen versehenen Marmorumfassung umgeben ist (Breite 74 cm, Höhe 91 cm). Das Glasmosaik (Abbildung 1) zeigt auf strahlend blauem Hintergrund (circa 4,2 Massenprozent Cobalt [2]) eine weiße Taube (frühchristliches Symbol?). Für die dargestellten Pflanzen kam zweifarbiges, opakes, grünes Glas zur Anwendung. Erste in der Arbeitsgruppe von J. J. Manley (Oxford) durchgeführte Analysen zeigten [3], daß das blaßgrüne, gelbstichige Glas Uran enthält. Eine Reevaluierung des Datenmaterials durch E. R. Caley (Tabelle 1) bestätigte prinzipiell diese Aussage, ebenso wie die geglückte Herstellung eines – in visueller In-

Tabelle 1. Analyse des blaßgrün gelbstichigen Mosaik-Glases von Cap Posilipo (Massenanteile in Prozent); nach Caley 1948 [2].

SiO <sub>2</sub>	62,1 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,4 %
UO <sub>2</sub>	1,5 %
CaO	8,9 %
MgO	2,9 %
K <sub>2</sub> O	20,4 %
	100,0 %

spektion – identischen blaßgrünen, etwas gelbstichigen Glases im Laboratorium auf der Basis referierter analytischer Daten (s. o.) [2].

Anfang der sechziger Jahre erfolgten auf Veranlassung von F. Kirchheimer röntgen-fluoreszenzanalytische Studien an vom Ashmolean Museum Oxford (Department of Antiquities) überlassenen Proben des *Roman glass with uranium*, welche im Verein mit radiometrischen Untersuchungen die 1912 ermittelten Werte prinzipiell bestätigten [4]. Die analytischen Daten belegen unzweifelhaft, daß der blaßgrüne Glasfluß seine Färbung unter anderem dem Zusatz uranhaltiger Minerale/Sande verdankt.

Die Absenz der sonst für Uranglas (UO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> typischen Fluoreszenz erklärt sich vermutlich aus einem meßbaren, lumineszenzlöschenden Bleigehalt des Untersuchungsmaterials oder eines Vorherrschens von Uran in der Oxidationsstufe 4 in der Glasmatrix. Bis heute ist dies die einzige dokumentierte, frühchristliche römische Glasprobe mit Uranzusatz geblieben [4].

## 2 Uran/Uranus – Zur Namensgebung eines chemischen Elements

Am 13. März 1781 entdeckte der in Hannover geborene Militärmusiker Friedrich Wilhelm Herschel in England einen – ursprünglich für einen Kometen gehaltenen – neuen Planeten. Zunächst „Georgium sidus“ zu Ehren George III. benannt, setzte sich schließlich der Name „Uranus“ (nach dem griech. Himmels-gott) durch. Zu dieser Zeit arbeitete der 1743 in Wernigerode im Harz geborene Apotheker (und Inhaber der Simonschen Apotheke zu Berlin) Martin Heinrich Klaproth (Abbildung 2) an der Analyse des Minerals Pechblende aus der Grube Georg Wagsfort („Georg wage es fort“; Silberförderung seit 1680 [5]) zu Johann-Georgenstadt im sächsischen Erzgebirge.

Seit Mitte des 18. Jahrhunderts war der chemische Charakter der Pechblende umstritten. Seine Deutung des Problems trug Klaproth den 24 Mitgliedern der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin am 24. 9. 1789 unter dem Titel „Über Uranit, ein neues Halbmetall“ in persönlicher Lesung vor. Seine erste diesbezügliche Veröffentlichung erfolgte im Spätherbst 1789 [6, 7], so ist etwa in „Crell's chemischen Annalen für die Freunde der Naturlehre“ zu lesen:

*„Aus diesen Erfahrungen geht nun genugsam hervor, daß jener mineralische Körper weder zu den Zinkerzen, noch zu den Eisenerzen, noch zu den, die Tungstein- oder Wolfram-Säure enthaltenden Fossilien, überhaupt zu keinen, der bis jetzt bekandten mineralischen Substanzen gehöre, sondern daß er als eine eigene, selbständige, halbmetallische Substanz in den Systemen aufzunehmen sey. Es müßten folglich auch deren bisherige falsche Benennungen, als Pechblende, Eisenpecherz, wegfallen, und muß ihn dagegen ein neuer, ausschließend bezeichnender Name beygelegt werden. Bis zur etwaigen Auffindung eines noch schicklicheren, lege ich ihr den Namen Uranit bey, welchen Namen ich, nach dem Beyspiel der alten Philosophen, von einem Planeten, nämlich dem jüngstentdeckten, dem Uranus, entlehne.“ [7]*

Klaproth hat den 1789 geprägten Namen Uranit später durch Uranium ersetzt.

## 3 Uran-Metall

### 3.1 Präparation und Atomgewicht

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 die weiteren Untersuchungen. Er

versuchte den „gelben Urankalk“ mit Reduktionsmitteln (Kohlenstoff, Leinöl [7]) 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 [5]. Trotz verschiedener weiterer Versuche – etwa einer Wasserstoff-Reduktion durch J. A. Arfvedson [8] – 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 [9]. Kompaktes metallisches Uran erhielt er 1856 mit Natrium als Reduktionsmittel und einer Schutzschmelze aus Kaliumchlorid [10]. Sein Produkt kam mit der Dichte 18,4 g/cm<sup>3</sup> dem Wert von reinem Metall (18,9 g/cm<sup>3</sup>) sehr nahe [4].

Abbildung 3 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 Calcium-Thermie unterworfen.

Die erste Atomgewichtsbestimmung legte Péligot am 26. 4. 1841 („Sur le poid atomique de l'urane“) vor [12]. Nach vorangegangenen Arbeiten von Arfvedson und Berzelius wurde das Atomgewicht zu 2711,3 bestimmt. Péligot erhält jedoch unter Analyse des Azetats 1700. Nachdem Berzelius dem Sauerstoff das Atomgewicht 100 zugewiesen hatte, betrug der Péligot'sche Wert nach heute gültigem Maßstab 272 [5].

### 3.2 Pyrophorie des Urans

Bereits E. M. Péligot war bekannt, daß sich Uranmetall-Pulver bei Raumtemperatur entzünden kann und mit blendendem Glanze verbrennt. Auf dieser Basis wurde noch im 2. Weltkrieg pulverisiertes Uran für Leuchtspurgeschosse und Brandsätze verwendet. Uran und Uranlegierungen (Ferro-Uran) wurden als Zündsteine und Anzünder von Docht- und Gaslampen gegen Ende des letzten Jahrhunderts bekannt. Abgelöst wurde das Uran in diesen Verwendungszwecken durch Cer-Eisen, welches etwa ab 1903 in allgemeinen Gebrauch kam [4]. C. M. A. Bignon und L. M. Bullier erhielten 1883 ein Patent, welches sich mit der einschlägigen Verwendung von Urancarbid befaßte [13].

### 3.3 Uran-Metallurgie

In den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts werden sowohl in Deutschland als auch in England und Frankreich Untersuchungen vorgenommen, Uran als Stahlveredler einzusetzen. So vermutet zum Beispiel H. Reinbold 1891, daß der Manganstahl im Geschützguß einmal von Uran abgelöst würde [14]. In Deutschland diente um 1898 ein Stahl mit einem Massenprozent Uran zur Herstellung von Versuchsrohren schwerer Geschütze [15]. Allerdings gelangt Kirchheimer bezüglich des Einsatzes im 1. Weltkrieg zu folgender Einschätzung:

*„Nach eingehenden Erhebungen bin ich zu der Gewißheit gelangt, daß man entgegen einer in letzter Zeit geäußerten Ansicht in Deutschland in den Jahren vor dem ersten Weltkrieg und während seiner Dauer keinen Uranstahl für die Rohre der von den Krupp'schen Werke hergestellten schwersten Geschütze verwendet hat.“* [4]

Abgesehen von der bedeutenden Rolle im deutschen Uran-Projekt [16] gibt uns Albert Speer folgende Hinweise auf artilleristische Verwendung von metallischem Uran:

*„Im Sommer 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.“* [17]

### 3.4 Uran in der heterogenen Katalyse

Uranmetall sowie Uranverbindungen spielen in der Geschichte der heterogenen Katalyse eine bislang wenig beachtete Rolle.

Fritz Haber stieß bei seinen Hochdruckexperimenten zur Synthese von Ammoniak aus den Elementen ungefähr 1909 auf der Suche nach einem in der Technik geeigneten Katalysator zuerst auf Cer und Osmium (von letzterem hatte die BASF den damaligen Weltvorrat, circa 100 kg, aufkaufen lassen) und danach auf metallisches Uran, welches nach Moisson durch Elektrothermie zugänglich war:

*„Beispielsweise gaben 0,9 g Uranpulver bei 600 °C und 190 Atm. mit 20 l Stundenge-*

*schwindigkeit 5,8 % NH<sub>3</sub>, bei geringerer Gaseschwindigkeit wurden bis zu 12 % NH<sub>3</sub> erhalten. Angesichts der so erschlossenen Möglichkeit, bei niedrigeren Temperaturen arbeiten zu können, war Habers Überzeugung einer technischen Durchführbarkeit der Ammoniakkatalyse nunmehr durchaus gefestigt.“* [18]

Auch Fachkollegen blieb die neue Uranverwendung (*Uranpatent* [22]) nicht verborgen:

*„Die glänzendste von allen chemischen Entdeckungen, die im Jahre 1910 bekannt geworden sind, gehört erfreulicherweise der anorganischen Chemie an: Fritz Haber hat die Synthese des Ammoniaks aus den Elementen in genialer Weise verwirklicht. 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 im Uran fand.“* [23]

Gegen Ende des Jahres 1909 wurde jedoch das bis heute angewendete katalytische Multikomponenten-System: Eisen mit den strukturellen (Aluminium- und Calciumoxid) sowie elektronischen Promotoren (Kaliumoxid) beschrieben und damit die vielversprechenden Uranarbeiten auf diesem Gebiet eingestellt [19–21]. Die Einsatzmöglichkeiten uranhaltiger Katalysatorsysteme sind damit keineswegs erschöpft (vergleiche etwa: Steam-Reforming [24], Ammonoxidation zu Acrylnitril [25], Acrylsäuresynthese [26]).

## 4 Von der Farbkraft des Urans

### 4.1 Farbproduktion der k. k. Uranfabrik zu Joachimsthal

Zwischen der im ersten Jahr der französischen Revolution erfolgten Beschreibung von Uran durch M. H. Klaproth und 1898, dem Entdeckungsjahr der radiogenetischen Urantochter Radium, sind mehr als 850 Publikationen über Uran und seine Anwendungen erschienen [4]. Ein nicht unwesentlicher Teil davon befaßt sich mit der Produktion von farbintensiven Muffel-, Aufglasur-, Scharf- und Lüsterfarben für die Porzellan-/Keramik-Manufaktur, sowie die Produktion von Uranglas und Photochemikalien. Auf die breite Einsatzmöglichkeit der, aufgrund der vielfältigen Chemie des Actinidenelements Uran umfangreichen, chromatischen Palette

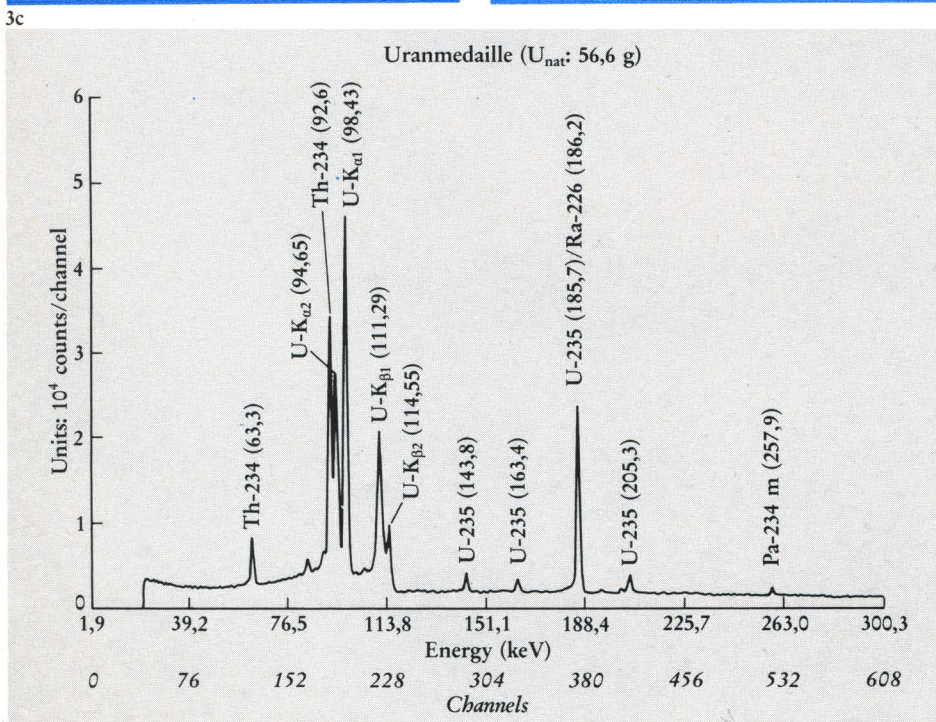
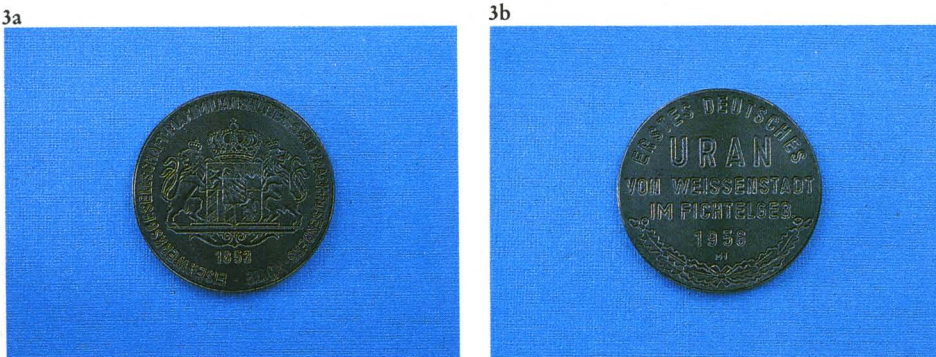


Abb. 1. Antikes Glasmosaik von Kap Posilipo (Neapel) 79 A. D. Urangehalt des opaken, blaßgrünen Glases: ca. 1,5 Massenprozent  $UO_2$  (nach [1]).

Abb. 2. Martin Heinrich Klaproth (1743–1817) entdeckte u. a. die Elemente Ti, Zr und U (Ölgemälde, 56,5 cm × 71,5 cm) – nicht vor 1811; Aufnahme: Deutsches Museum, München.

Abb. 3. Bergbau-Medaille aus Uranmetall. Uranversuchsbergbau Rudolfstein: Gewerkschaft Werra (Weissenstadt i.F.) der Maximilianshütte A. G. a: Textvorderseite: „Eisenwerksgesellschaft · Maximilianshütte · A · G · Sulzbach · Rosenberg · Hütte, 1856“, b: Rückseite: „Erstes Deutsches Uran von Weissenstadt im Fichtelgeb. 1956“, c:  $\gamma$ -Spektrum dieser Medaille. Zu dieser numismatischen Kuriosität bemerkt Kirchheimer: „Als Münzmetall hat Uran keine Zukunft, da seine Oberfläche einer unschönen Oxydation unterliegt und neben Eigenschaften des Elements den Prägevorgang sehr schwierig gestaltet“ [11]; Aufnahme: G. Lieckfeld, H. Gudden.

und Farbkraft seiner Verbindungen hatte bereits M. H. Klaproth hingewiesen:

„Ich versuchte nur noch die Farben, welche dieser Metallkalk [Alkaliuranat] den Glasfritten bey der Verglasung mittheilen, imgleichen, wie er als eine Mahlerfarbe auf Porzellan ausfallen würde...“ Verglaste Knochensäure 2 Drachmen, Gelber Metallkalk 10 Gran; ein flaches smaragdgrünes Glas. Beyde letztere Verglasungen zogen nach und nach die Luftfeuchtigkeit an. Der gelbe Metallkalk, gelinde durchgeglühet, mit dem gehörigen Fluß versetzt, und auf Porzellan im Emailfeuer eingebrandt, gab eine gesättigte Orangefarbe...“ [7]

Im Herbst 1855 wurde im Joachimsthal in Böhmen in den ehemaligen erzgebirgischen Silbergruben die k.k. Uranfabrik in Betrieb genommen. Bereits 1847 hatte A. Patera der neu gegründeten Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften eine Methode zur Bestimmung des Urangehaltes Joachimsthaler Erze vorgestellt und darauf hingewiesen, daß hierbei auch der Weg zur fabrikmäßigen Produktion aufgezeigt sei [27].

Das von Patera eingeführte Verfahren (Abbildung 4) umfaßte nach dem Zerkleinern des Erzes in gewöhnlichen Getreidemöhlen den Röstvorgang mit nachgeschalteter saurer Laugung. Das begehrte Produkt *Urangelb* wurde durch Präzipitieren gewonnen. Bei den in Joachimsthal hergestellten Produkten handelt es sich um Natriumdiuranatpräparate unterschiedlichen Wassergehalts.

Bis 1898 sind in Joachimsthal so etwa 1600 Tonnen Uranfarben mit einem Verkaufswert von 3 Millionen Gulden erzeugt worden [27]. In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts traten als zum Teil konkurrierende Lieferanten die chemische Fabrik E. Merck (Darmstadt), Degussa vorm. Roessler (Frankfurt/M.) sowie E. Schering (Berlin) auf.

#### 4.2 Uranglas

Die Arkanisten der böhmischen, sächsischen und schlesischen Glashütten haben die Entdeckung Klaproths, daß Uranoxide Glasflüsse anfärben können (Annagelb, -grün) wohl aufgegriffen, jedoch dauerte es bis 1834, daß dieses Betriebsgeheimnis publiziert wurde.

G. L. C. Müller spricht in seinem 1834 zu Regensburg erschienenen grundlegenden Werk erstmals über *Smaragdfluß mit geeignetem Zu-*

*satz von kohlenurem Uran* [28]. Kurz darauf berichtet J. Penberthy (1846), daß in Cornwall jährlich über 4 Tonnen Uranerze für die Herstellung von Glas und Uranfarben gewonnen wurden:

„... used as a pigment for giving a very fine yellow colour to glass and china“ [29].

In England wurden entsprechend Gläser als *Canary glass*, in Frankreich hingegen unter der Bezeichnung *Verre canari* vertrieben (Abbildung 7). Bleireiche Gläser mit Uranzusatz dienten als Edelsteinimitation, so fanden zum Beispiel derartige Chrysopras-Imitationen ebenso Liebhaber wie uranhaltiger Straß.

Der Farbton änderte sich bei Beimengungen von Kupfer oder Chrom in tiefes Grün: *Annagrün* oder *Eleonorengrün*. Die so typische Fluoreszenz von sekundären Uranmineralen (Abbildung 5) und Uranylverbindungen zeigt sich im Fall des Uranglases in Form eines speziellen Dichroismus, welcher es im auffallenden Licht *in wogendem Grün* [4], in Durchsicht gelb erscheinen läßt (Abbildungen 6 bis 8). Durch Bleizusatz wird dieser Effekt unterdrückt (Fluoreszenzlöschung). Ein Rezept für *véritable jaune dichroïde*-Glas gibt G. Bontemps (Tabelle 2) [30].

Seit Mitte des vergangenen Jahrhunderts wurden so in photographischen Ateliers grüne Dunkelkammerscheiben aus Urantafelglas benutzt, um „chemisch wirksames“ Licht abzuschalten (siehe auch Abbildung 9). Eine sichtbare Veränderung ist an über 100 Jahre alten Gläsern aus der Biedermeierzeit nicht beobachtet worden [4], jedoch kann durch geeignete Ätzverfahren das Alter solcher Glasflüsse archäometrisch bestimmt werden, da die seltenen Ereignisse der Spontanspaltung von <sup>238</sup>U (partielle Halbwertszeit der Spontanspaltung  $9 \cdot 10^{15}$  a) mikroskopisch sichtbar werden [32, 33]. Die Annagelb- bzw. -grün-Kompositionen erfreuten sich in

den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts steigender Beliebtheit.

Die Namensgebung wird nach F. Kirchheimer auf die 1840 heimgeführte erste Gattin Anna des späteren Besitzers der Glashütte zu Unter-Polaun (böhmisches Iser-Gebirge) Joseph Riedel („Glaskönig“) zurückgeführt. Das häufig auch bunt oder mit Gold- und Silberfarben bemalte, geschliffene oder bemalte Glas ist als *Brunnenbecher* oder als mit reichem Schliff versehenes *Freundschaftsglas* der nordböhmischen Bäder in die Welt gelangt, ja ebenso von seinem Gebrauch in Bad Ischl wird berichtet. Nicht nur im Vormärz, sondern auch bis in das späte 19. Jahrhundert und vereinzelt bis in unsere Tage hinein hat man reichlich Gebrauchsgegenstände, von Artikeln der Bijouterie bis zu Eierbechern, Schubladen-, Zier- und Kragenknöpfen (Abbildung 10) daraus gefertigt.

Bis 1898 sind nach Abschätzungen nahezu zwei Drittel aller erzeugten Uranfarben in die Glasproduktion gegangen [4]. Bei der Annahme eines durchschnittlichen Urangehaltes von 1 Massenprozent entspricht dies 15 000 Tonnen uranhaltiger Glaswaren. Für das Jahr 1897 sind insgesamt im deutschen Reich 991 Tonnen (!) Perlen, Knöpfe sowie Kunstblumen und -früchte aus Uranglas hergestellt worden [34]. Auch der Jugendstil bemächtigte sich des transparenten und opaken Uranglases, und so entstehen um 1900 kunstgewerbliche Gegenstände aller Art, von welchen mit F. Kirchheimer zu hoffen ist:

„... verbleiben dem Sammler unserer Zeit als, hoffentlich auch durch die einschränkenden Bestimmungen der Gesetzgebung über den Strahlenschutz nicht gefährdete, interessante Objekte.“ [4]

#### 4.3 Uran in der Porzellanmalerei, Keramik und Dentalkeramik

Schon 1790 hat G. A. Suckow M. H. Klaproths Hinweis aufgegriffen, daß Uran imstande ist, Porzellanscherben zu färben [35]. Im Jahre 1806 bezeichnet C. C. Haberle das Uranoxid als „feuerbeständige, orangegelbe Malerfarbe auf Porzellan“ [36]. Je nach Verwendung als Unter-, Aufglasur, Lüsterfarben waren entsprechend der Beschaffenheit der Masse unterschiedliche Beimengungen erforderlich und können gezielt Farbtöne erzeugen. Durch reduzierende Brennbedingungen können braunschwarze Töne (niedrige Oxidstufen von Uran) erzeugt werden. In bleirei-

**Tabelle 2. Ausgangsstoffe für „Dichroitisches“ Uranglas nach G. Bontemps 1868 [30].**

Quarzsand	100,0 kg
Pottasche	38,0 kg
Kreide	18,0 kg
Kalialpeter	3,0 kg
Uranoxid	2,5 kg

chen Glasuren wird Uranrot (tomaten-, korallenrot) erreicht (Abbildung 11), in borhaltigen dagegen gelbe Farbtöne; Zinkgehalt zeichnet grüne Uranglasuren aus. Beimischen von Wolframoxid führt nicht mehr zu einer einheitlichen Deckglasur, sondern die Oberfläche ist mit roten Kristalliten überzogen [37–39].

Das begehrte samtschwarze Porzellan war schon in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts durch Uranzusatz zur Masse im Reduktionsfeuer zugänglich. Bereits 1860 hat der französische Porzellanmacher J. H. Brianchon die ersten für das Auftragen auf die Glasur bestimmten Lusterfarben angerührt. Diese Uranluster ergaben nach dem Einbrennen einen brillanten Farbton mit Perlmutterglanz. Uranglasuren werden ebenso wie

Urangläser in Süd- und Osteuropa und den USA bis in unsere Tage hinein angewandt.

Um eine strahlenhygienische Überwachung der Bevölkerung sicherzustellen, hat sich das Bundesgesundheitsamt mehrfach gutachterlich mit dieser Fragestellung auseinandergesetzt (z. B. Uran-Farben-Gutachten, 1962) und Produktionskriterien für einen gefahrlosen Einsatz von uranhaltigen Gebrauchsgegenständen vorgeschlagen, welche mit in die Novellierungen der entsprechenden Verordnungen eingeflossen sind [40, 41]. Schon in der Mitte des 19. Jahrhunderts wurde die Fluoreszenz von Uranverbindungen bei der Herstellung künstlicher, gelbgetönter Zähne herangezogen. Während die „englischen Zähne“ jener Zeit aus einer einheitlichen porzellanähnlichen Masse bestehen, diente bei „amerikanischen Mineralzähnen“ der Uranzusatz der „Tinktion der Glasur über dem opaken Kern“ [42].

Bis in unsere Tage werden weltweit Zahnmassen und Kunstzähne (in der Größenordnung von einigen ppm) zur Erreichung der besseren Naturtreue und unter Ermangelung von Ersatzsubstanzen, welche das breite Spektrum der natürlichen Fluoreszenz noch besser imitieren, mit Uranverbindungen angefärbt [41]. Dabei werden – auch unter Berücksichtigung der natürlichen Strahlenbelastung ( $\beta$ -Dosis durch das gleichermaßen in den Zahnmassen enthaltene  $^{40}\text{K}$  – zum Beispiel bei den in den USA verwendeten Präparaten Organdosin in der Größenordnung von einigen cSv/a errechnet [43, 44]. Dies ist gleichermaßen ein Aufruf an die anorganische Festkörperchemie, nach geeigneten inaktiven, aber weiß-fluoreszenten Ersatzstoffen Ausschau zu halten.

Erinnert sei zum Abschluß bei der Beschäftigung mit der Farbkraft des Urans, daß dessen radioaktives Tochterprodukt Radium, welches zu Beginn des 20. Jahrhunderts zunehmend Bedeutung in der medizinischen Anwendung erlangte, bei o. g. Aufschluß vollständig in den Rückständen verblieb (im ppb-

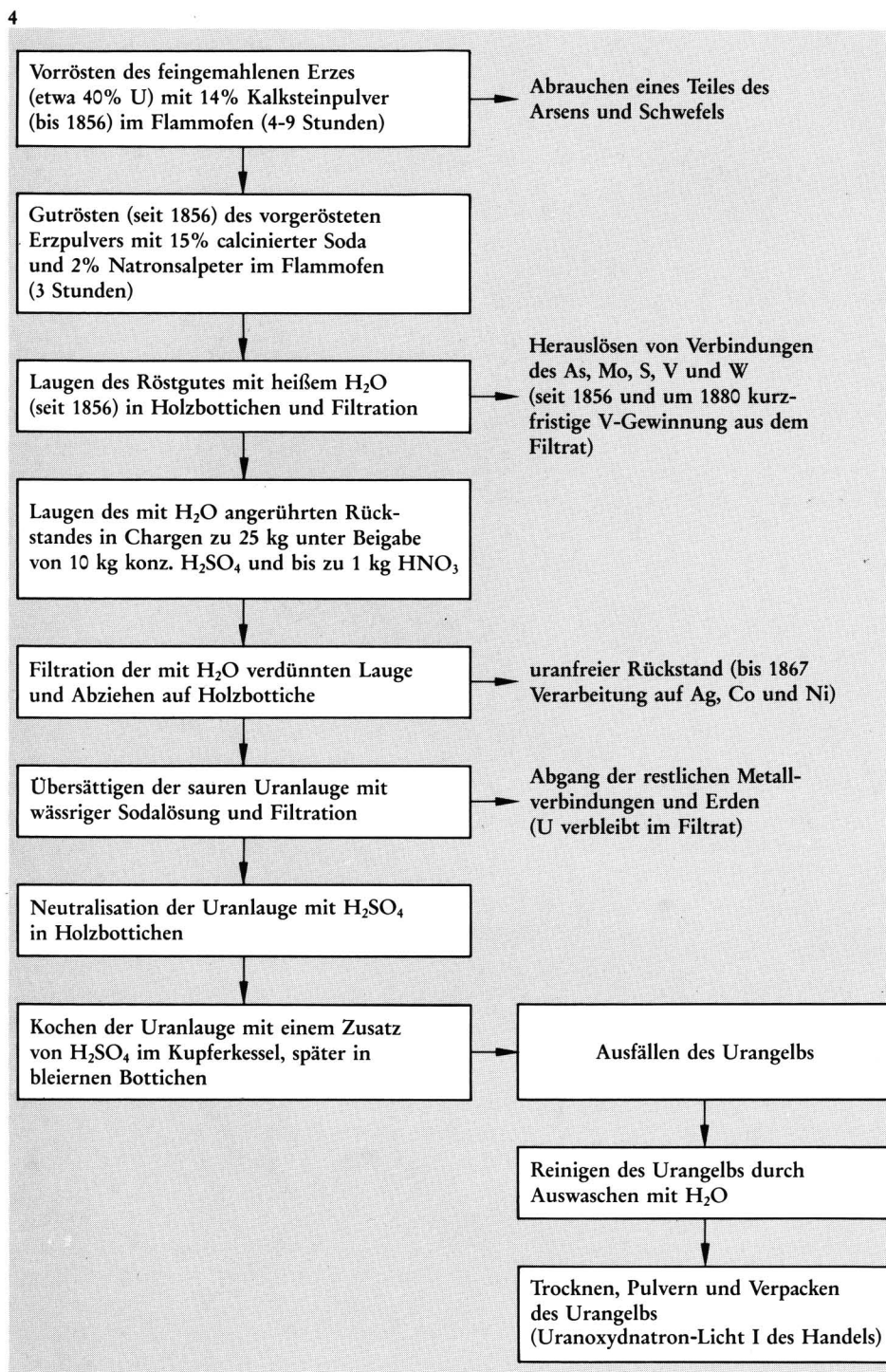


Abb. 4. Verfahren zur kommerziellen Uranextraktion nach A. Patera. Es wurde von 1856 bis Ende des ersten Weltkrieges in der k.k. Uranfabrik Joachimsthal angewandt, welche der staatl. Montanverwaltung im Ministerium für öffentliche Arbeiten in Wien unterstand [4].



Abb. 5. Sekundäre Uranvererzung im UV(A)-Licht. Aufnahme im Stollen der Untersuchungsgrube Mühlenbach im Schwarzwald (Baden-Baden): H. Essigmann.

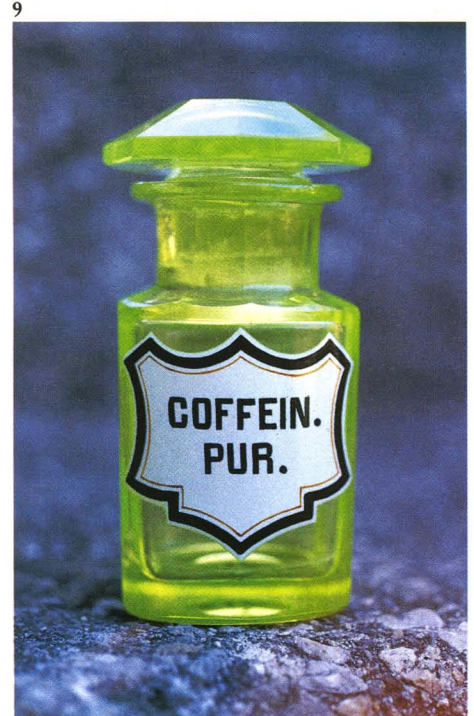
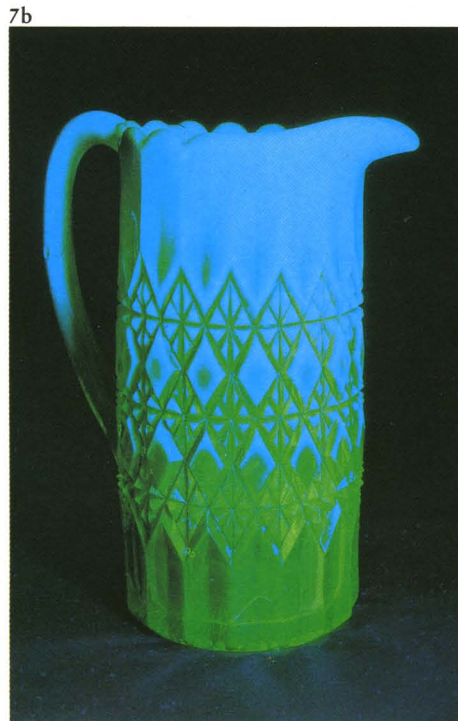
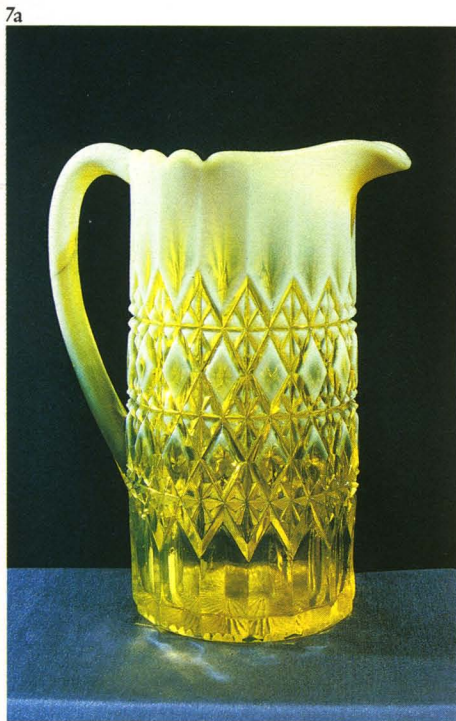


Abb. 6. Farbpalette von Uranglas (a: Normallicht, b: UV-Licht). Man beachte besonders die orangegelbe Glastasse, welche vermutlich nach F. Welz zusätzlich mit Selenoxid angefärbt wurde; Aufnahmen: G. Lieckfeld.

Abb. 7: Annagel- (oder canary-glass) Preßglas. Leuchtend gelbes, an den Rändern opak zulaufendes Gebrauchsglas von George Davidson/Gateshead (mit engl. Registriermarke RD 217752 von 1893); a: Normallicht, b: UV-Licht; Aufnahmen: G. Lieckfeld.

Abb. 8: Annagrün-Glas in der Form eines Blütenkelches; a: Normallicht, b: UV-Licht; Aufnahmen: G. Lieckfeld.

Abb. 9. Eine Kuriosität besonderer Art hat sich in der berühmten Stadt-Apotheke Peer in Brixen erhalten [31]. Es handelt sich um ein Vorratsgefäß, das wohl zum Lichtschutz des Inhalts aus Uranglas gefertigt wurde. Geliefert anlässlich einer Renovierung im Jahre 1914 von der Firma Hermann Steinbuch (Wien); Aufnahme: O. Peer, Brixen.

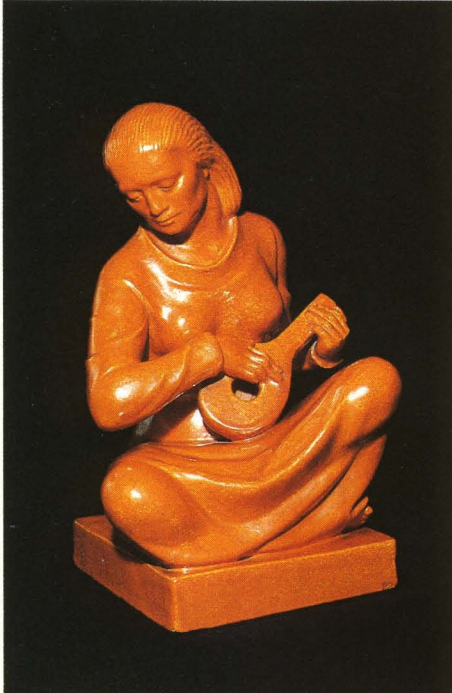
10a



10b



11a



11b



Abb. 10. „1897 sind im gesamten Deutschen Reich 991 t Perlen und Knöpfe sowie künstliche Blumen und Früchte aus [Uran]Glas im Wert von 757 000 Mark hergestellt worden...“ [34]; a: Normallicht; b: UV-Licht. Man beachte, daß der mit „UO<sub>3</sub>-Orange“ glasierte keramische Mantelknopf erwartungsgemäß keine Fluoreszenz zeigt; Aufnahmen: G. Lieckfeld.

Abb. 11. Urankeramik. a: Lautenspielerin, uranrot (UO<sub>3</sub>); b: Tectasse, uranorange (UO<sub>3-x</sub>).

12a



12b

#### Uranium (Ferricyanure d').

(Ferricyanure uranique, Uranium ferricyanatum, Uraniumferricyanid.) (UO<sup>2</sup>)<sup>3</sup> (Fe Cy)<sup>6</sup>)<sup>2</sup>. P. brun rougeâtre, insol. ☉.

#### Uranium (Nitrate d') crist.

(Azotate uranique.) Empl. dans la photographie et pour obtenir le lustre d'uranium.

#### Uranium (Nitrate d') très pur, crist.

(Azotate uranique, Uranium nitricum, Uranylнитrat, salpetersaures Uranoxyd, Uraninitrat.) UO<sup>2</sup> (AzO<sup>3</sup>)<sup>2</sup> + 6 H<sup>2</sup> O. Prismes rhombiques, d'un jaune verdâtre, fluorescents, f. sol. ☉, A. et E. Empl. dans diabète, à la dose de 0,06–0,12, dans beaucoup d'eau, deux ou trois fois par jour, après les principaux repas. Empl. ext. dans gonorrhée, en injections (solut. à 0,5 %); dans pharyngite, en sprays (solut. à 0,5 %); dans ulcères (eau pour pansements, solut. à 0,5 %). L'emploi des composés d'uranium à l'intérieur doit se faire avec une grande circonspection, des doses de 2 à 10 centigr. pouvant déjà donner lieu à des troubles graves. Empl. comme réactif, particulièrement pour le dosage de l'acide phosphorique; en outre, en photographie, dans la peinture sur porcelaine, pour obtenir couleurs d'uranium. Ann. 1895, 1905. M. R. 1913, 443.

Uranium (Nitrate d') tout pur, crist., pr. anal. v. Réact.

13

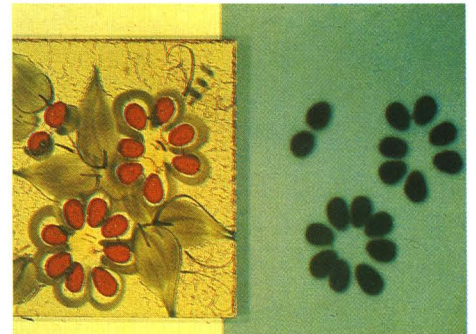


Abb. 13. Die Herstellung von uranhaltigen Fliesen wird in Südeuropa noch in unseren Tagen betrieben. Gleichzeitig ist die nach 12stündiger Exposition erhaltene Autoradiographie wiedergegeben, welche die (radioaktiven) UO<sub>3-x</sub>-Bereiche aufzeigt (vgl. auch [56]); Aufnahme: A. Kraft u. M. Murr.

Bereich) und daraus durch M. und P. Curie erstmals rein dargestellt wurde (1902: 120 mg) [45].

## 5 Über die medizinische Anwendung von Uran

Lange vor der Entdeckung der Radioaktivität von Uran und seinen Tochtersubstanzen wurde in Joachimsthal den Rückständen aus der Farbenproduktion heilende Wirkung zugeschrieben. So wurden diese Rückstände zum Beispiel säckchenweise abgegeben und von Rheuma-Kranken am Körper getragen, eine Anwendungsform, für die später radiumgetränkte Leinwandstücke Verwendung fanden [46]. Auch die abfließenden Stollenwässer wurden längst vor der Entdeckung ihres Radongehalts als heilkräftig angesehen.

Der erste systematische Beitrag zur Toxikologie des Urans geht 1824 auf G. C. Gmelin zurück [47], welcher im Tierversuch feststellte, daß intravenöse Injektion von Uransalzlösungen unter „Zerstörung der Irritabilität des Herzens und Koagulation der Blutmasse“ zum schnellen Tod führt. Obwohl die k. k. Monarchie im letzten Jahrhundert lange Zeit ein Monopol auf die Produktion hatte, wurden Uranverbindungen in der entsprechenden Gesetzgebung nicht berücksichtigt. Sie

Abb. 12. a: Uranylнитrat von E. Merck aus dem Jahre 1926; b: die entsprechende zeitgenössische Substanzbeschreibung aus dem Merck-Index; Aufnahmen: Firmenarchiv Merck, Darmstadt.



finden nicht Eingang in das „k. k. Hofkanzleidekret vom 24. April 1839 über den Handel mit Giften“ oder die „k. k. Giftordnung vom 21. April 1876“, sondern erst Erwähnung in der „österreichischen Giftordnung vom 20. Dezember 1928 (§ 4 Abs. 25: „lösliche Uransalze“).

Im deutschen Reich hingegen verbieten §§ 1, 2 des „Reichsgesetzes vom 5. Juli 1884“ ausdrücklich die Verwendung von Uranfarben zur „Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln“, ebenso untersagt § 3 die Verwendung zu „kosmetischen Zwecken oder in Spielzeugwaren“ (vergleiche Kapitel 3.2). Unter den ersten Herstellern von medizinischen Uranpräparaten ist die Firma E. Merck zu nennen, welche bereits 1865 das Kilo „Uranazetat“ zu 85 Gulden anbot [4].

Eine wahre Fundgrube für den Naturwissenschaftshistoriker bietet das Merck'sche „Verzeichnis sämtlicher Präparate und Drogen“ und der 1889 erstmals erschienene „Index of fine chemicals and drugs for the Materia Medica and the Arts“ sowie die nachfolgend ausgewerteten „E. Merck'schen Jahresberichte“, ein Referateorgan für Ärzte, Apotheker und Wissenschaftler [48].

Im Jahr 1853 teilt C. Leconte mit, daß Urannitrat im Tierexperiment das Auftreten von Zucker im Harn bewirkt [49]. Nach dem „Gesetz“ der Homöopathie *similia similibus* wurde so in Uransalzen ein spezifisches Mittel gegen Diabetes gesehen, zumal bei den bedauernden Probanden auch eine Hemmung des Durstes festgestellt wurde, allerdings war der Heilerfolg nach dem Absetzen der Uran-Medikation nur von kurzer Dauer. Überraschend hoch wirken die oralen Tagesdosen, so referiert Merck's Jahrbuch für das Jahr 1895 3 × täglich 600–1200 mg, 1917/18 hingegen 10–20 mg. Schon 1904 wird darauf hingewiesen, daß der „innerlichen Anwendung des Urannitrats wegen seiner Nieren-schädigenden Eigenschaften zu widerraten sei“. Als Reagenz der klinischen Chemie wird es in den Jahren 1905 („Uran-Fehling“) und 1914 (Farbreagenz auf Hydroxylverbindungen, namentlich Rotfärbung bei Morphin und Phenolen) aufgeführt (Abbildung 12). Die therapeutische Anwendung von Uran-Doppelsalzen wird vereinzelt bei Gonorrhoe (1905) und Syphilis (1927) beschrieben.

Zweifellos einen Höhepunkt der Urananwendung stellt die von Stanislaus von Stein, Privatdozent an der Universität zu Moskau,

gefundene äußerliche Medikation „zur Erzielung reichlichen Schleimflusses aus der Nase bzw. zur Verhinderung von Ohrenentzündungen“ dar:

„später fand v. Stein jedoch, daß lauwarne Lösungen von essigsauerm Uran in ihrer nasenschleimtreibenden Wirkung der Trichloressigsäure überlegen sind.“ [50]

Das reiche Repertoire der Dermatologie wurde 1931 durch dreiprozentige Uransalzlösungen zur Behandlung von Akne, Lupus erythematodes, Psoriasis usw. ergänzt. Seit 1890 wurde ausgehend von der Apotheke von M. Pesqui (Paris) „vin urané pesqui“ vertrieben. Dieser bedenkliche Medizinalwein, welcher noch in der 1927 zu Berlin erschienenen Bearbeitung von H. Hager's „Handbuch der pharmazeutischen Praxis“ genannt wird (Rp. Uran. nitric. 1,0; Glycerin 50,0; Vin. rubri 1000,0) konnte noch um die Jahrhundertwende nach Österreich eingeführt werden, „um den unerträglichen Durst der Diabetiker zu stillen ...“ Nach 1931 verzeichnen die Merck'schen Jahresberichte keine der inzwischen obsoleten Uran-Medikationen mehr, aber es sind zum Beispiel in der 1953 zu Berlin erschienenen III. Auflage der 2. Ausgabe des „Homöopathischen Arzneibuchs“ die betreffenden Abschnitte über die Bereitung von Arzneiformen mit „Uranium nitricum“ belassen worden.

## 6 Uran in der Photographie

Schon in den Jahren 1804/5 wurde die Photo-Reduktion von Uransalzen beschrieben. So teilte etwa A. F. Gehlen mit:

„Eine Auflösung von reinem salzsaurem Uran wurde so weit abgedamft, daß sie in der Kälte ein trockenes Salz ergab. Dieses wurde in einem Glas mit absolutem Äther aufgelöst. Die schön citronengelbe Auflösung in einem ganz damit erfüllten Glas den Sonnenstrahlen ausgesetzt, wurde schon in wenigen Stunden verändert, sie wurde grünlich trübe und es schied sich ein schmutzig grüner Niederschlag aus.“ [51]

Erwähnenswert in diesem Zusammenhang dürfte auch die Dissertation von J. Fiedler (Universität Breslau 1835) „De lucis effectibus chemicis in corpora anorganica“ sein. Die Auswertung der Lichtempfindlichkeit bestimmter Uranverbindungen für die Photographie dürfte erstmals C. J. Burnett 1857 vorgeschlagen haben. Er setzte mit Uransalzen getränkte Papiere für Kopierzwecke ein,

wobei er das nur angedeutete *Uranbild* aus *Uranoxidul* durch Reduktion mit Edelmetallsalzen und anschließender Fixierung sichtbar machte [52]. Bereits 1859 wurden nach vorangegangenen Studien über einen Uran-Photokopierprozeß durch C. F. A. Niépce de Saint-Victor [53] erste Uranbilder auf der 3. Ausstellung der Société Française de Photographie in Paris gezeigt, wobei sich nach dem Belichten eine Behandlung mit Silbernitrat, Chlorgold oder Quecksilberchlorid anschloß.

Der Konstruktionsvorschlag eines Aktinometers, welches als Funktionsprinzip die photochemische Zersetzung von Uranoxalat-Lösungen nutzt, stammt ebenfalls von C. J. Burnett (1838) [54]. E. Hornig gibt seinem Vortrag vom 19. März 1858 „Über die Anwendung des salpetersauren Uranoxydes in der Photographie“ eine erste Übersicht und erwähnt:

„... daß einer der tüchtigsten Photographen die positiven Abdrücke seiner Portraits nur mehr mit salpetersaurem Uranoxid anfertigt und bereits mehrere Kilogramm desselben verbrauchte.“ [55]

Die bedeutsamste, aber gleichwohl umstrittenste Uran-Reproduktion geht auf Jakob Wotli (alias Wothly 1823–1873) im Jahr 1864 zurück. Sein Verfahren, dessen „Geheimnis“ er mit Erfolg Photographen für 200 Franken, verbunden mit „5jähriger Schweigepflicht“ verkaufte, beruht auf der Verwendung von Collodium (*Collotypie*, 1863) als gemeinsamen Träger für Uranyl- und Silbernitrat [4]. Der „empfindlich machende Uranliqueur“ bestand aus:

„sechs Lot Uransalz, gelöst in 12 Lot Alkohol von 90–95 % versetzt mit einer Lösung von 60 Gran kristallisiertem, salpetersaurem Silber in 1/4 Lot destilliertem Wasser“.

„Uranollodium“ erhielt man schließlich, indem 3 Unzen „Harzcollodium“ mit „1–1 1/2 Unzen Uranliqueurs“ versetzt wurden. Die Fabrikation der für das Uranollodium-Verfahren benötigten Photochemikalien wurde zunächst dem Laboratorium des Apothekers E. Schering in Berlin übertragen. Trotz der erfreulich guten Haltbarkeit auf uns gekommener Uranollodium-Bilder waren die Prognosen zeitgenössischer Sachverständiger über den Einsatz von *wothlysaurem Uranoxid* überwiegend ungünstig. Dies konnte man beispielsweise 1865 dem 6. Jahr-

gang des „Photochemischen Archivs“ entnehmen:

„Die Furcht von plötzlicher Erschöpfung der Bergwerke an Uranerzen (!) wird sich ... wohl ebenso bald gelegt haben wie die Hoffnung derjenigen geschwunden sein wird, welche meinten, daß mit der Wotblytypie ein neues wertvolles Verfahren in die Wissenschaft eingeführt werde.“

Immerhin waren laut Kirchheimer 1866 bei der United Association of Photography in London vier weibliche Arbeitskräfte mit einer Tagesproduktion von 1200–1400 Reproduktionen von besonders schleierwidrigen Portrait-Aufnahmen nach dem Urancolloid-Verfahren beschäftigt.

## 7 Varia

Über die bisher besprochenen Verwendungen von Uran hinaus – ohne Berücksichtigung seiner kerntechnischen Eigenschaften – lassen sich noch eine Reihe anwendungstechnischer Versuche aufspüren, von welchen nachfolgend noch einige aufgezählt seien (siehe auch Abbildung 13).

Neben Stolaskas Empfehlung, die ertragssteigernde Reiz-Düngungswirkung von Uran- oder Bleiverbindungen landwirtschaftlich zu nutzen [57], sei die Verwendung von Uranylverbindungen zwecks Beschichtung früher Röntgen-Fluoreszenzschirme [58, 59] ebenso genannt wie Vermutungen bezüglich des Einsatzes des gelben, sekundären Uranminerals Carnotit (Uranyl-Vanadate) zur Körperbemalung:

„The first known use of uranium ores was made by the Ute, Navajo and Hopi Indians to paint hideous patterns on their bodies and faces for ceremonial dances... Among the colors they used for war paint the brilliant yellow came from carnotite.“ [60]

Schon 1802 hatte S. F. Hermbstaedt angeregt *Uransulfat* in der Zeugfärberei (Kattundruckerei, Baumwollbeize) einzusetzen [61]. Um 1892 wird ein patentiertes Verfahren (DRP 72523 vom 23. Juli 1892; Klasse 8) zur Uranfärbung „von Textilfaser, Leder, Papier und Gummistoffen sowie Holz- und Horngegenständen“ bekannt [62]. Während man im ausgehenden 19. Jahrhundert Glühfäden elektrischer Lampen aus Uranverbindungen einzusetzen versuchte [63], wurden zunächst im Zuge der Photographiegeschichte Entdek-

kungen gemacht, welche nunmehr die Eigenschaften des Urankerns betrafen.

Alle bisher geschilderten Urananwendungen wurden ins Auge gefaßt, bevor im Jahre 1896 Henri Becquerel erste Autoradiographien (siehe Abbildung 13) unter anderem von grünfluoreszierenden Uranylsalzen fertigte. Er interpretierte diese – nicht von ihm erstmals beobachtete – Erscheinung insofern richtig, als er sie schließlich als Eigenschaft des Elementes Uran erkannte. Allerdings ging er zunächst davon aus, eine Art „Hyper-Phosphoreszenz“ entdeckt zu haben. Er war nicht der erste, welcher derartige Effekte studierte, jedoch auf die Frühgeschichte der Radioaktivität kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. So endet dieser Abriss über die Frühgeschichte des Urans noch vor dem Beginn des 20. Jahrhunderts.

Die Autoren schulden Dank:

Dr. H. Essigmann, Interuran (Kirchenlamnitz); Dr. H. Gudden, Geologisches Landesamt (München); Dr. Dr. Chr. Habrich, Medizinhistorisches Museum (Ingolstadt); Dr. I. Letsch, Reinbold & Strick (Köln); Dr. O. Mayr, Deutsches Museum (München); Dr. O. Peer, Stadt-Apotheke Peer (Brixen); Frau H. Pils (München); Frau Dr. I. Possehl, Firmenarchiv Merck (Darmstadt); Frau S. Rappel, städt. Heimatmuseum (Sulzbach-Rosenberg); Prof. Dr. H. Schmier, Bundesgesundheitsamt (Neuherberg); Dr. M. Schwarzmann, BASF AG (Ludwigshafen); Dr. J. Vogl, Umweltministerium (München); Dr. R. Voigtländer, Europäisches Patentamt (Berlin); Dr. R. Winkler, GSF mbH (Neuherberg).

## Literatur

- [1] R. T. Günther: A Mural Glass Mosaic from the Imperial Roman Villa near Naples; *Archeologia* II. 13 (1912) 99–105.
- [2] E. R. Caley: The Earliest Known use of a Material Containing Uranium; *Isis* 38 (1948) 190–193.
- [3] J. J. Manley: Analyses of Green and Blue Glass from the Posilipan Mosaic; *Archeologica* II. 13 (1912) 106–108.
- [4] F. Kirchheimer: Das Uran und seine Geschichte. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller) 1963.
- [5] H. Kirsch: Zur Entdeckungsgeschichte des Urans; *Chemiker-Zeitung* 83 (1959) 33–36.
- [6] M. H. Klaproth: Uranit, ein neues Metall;

Oktoberheft d. *Bergmänn. J.* 2 (1789) 923–925.

[7] M. H. Klaproth: Chemische Untersuchung des Uranits, einer neuentdeckten metallischen Substanz; *Crell's Annalen* 12 (1789) 387–403.

[8] J. A. Arfvedson: Beitrag zur näheren Kenntnis des Uran's; *Annalen der Physik* 77 (1824) 245–270.

[9] E. Péligot: Untersuchungen über das Uranium; *Annalen der Chemie und Pharmacie* 43 (1842) 255–286.

[10] E. Péligot: Note sur la préparation de l'uranium. *C. R. Acad. Sc.* 42 (1856) 73–74.

[11] F. Kirchheimer: Über eine Bergbau-Medaille aus einheimischen Uran; *Bergfreiheit* 24 (1959) 23–26.

[12] D. Mendelejeff: Die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente, übers. v. Wreden; *Annalen der Chemie und Pharmacie* VIII. Supplementband (1872) 10–229.

[13] Anonym: Kohlenstoffuran für Zündvorrichtungen; *Z. angew. Chem.* 7 (1874) 655.

[14] H. Reinbold: Uranium in the Black Hills; *Eng. min. J.* 52 (1891) 75.

[15] P. Baud: *Traité de chimie industrielle*. Bd. 1. Paris: 1951; S. 1022.

[16] J. Herbig: *Kettenreaktion*. München: Carl Hanser Verlag, 1976.

[17] A. Speer: *Erinnerungen*. Berlin: Ullstein-Verlag, 1969.

[18] A. Mittasch: *Geschichte der Ammoniaksynthese*. Weinheim: Verlag Chemie, 1951.

[19] B. Timm: The ammonia synthesis and heterogeneous catalysis – A historical review; in: *Proceedings of 8th International Congress on Catalysis – Berlin (West)*, Vol. I, 2–6 July 1984. Frankfurt 1984.

[20] G. Ertl: Primary steps in catalytic synthesis of ammonia; *J. Vac. Sci. Technol. A1* (1983) 1247.

[21] R. J. Schwankner, M. Eiswirth: Historische und mechanistische Anmerkungen zur Ammoniak-Synthese; *Praxis der Naturwissenschaften (Chemie)*; 38 (1/1989) 9–15.

[22] F. Haber, DPR 229126 (1909) („Uranpatent“).

[23] A. Gutbier: Anorganische Experimentalchemie im Jahre 1910; *Z. angew. Chem.* 24 (1911) 917.

[24] J. R. Rostrup-Nielsen: *Cat. Steam. Ref.* Berlin: Springer Verlag, 1984.

[25] Nitto Chem. Ind., EP O 138447; 24. 04. 85. Monsanto Co., US 4 487850; 30. 09. 82.

[26] D. J. Hucknall: *Select. Ox. of Hydrocarbons*. New York: Academic Press, 1974.

[27] E. A. Kolbe: Adolf Patera und seine Ar-

beiten, betreffend die werksmäßige Gewinnung von Uranverbindungen aus Pechblende in St. Joachimsthal im böhmischen Erzgebirge vor 100 Jahren; Blätter f. Technikgeschichte (1957) 73–77.

[28] G. L. C. Müller: Anleitung zum Verfertigen der Glasflüsse, künstlicher Edelsteine, Emaille und der Schmelzfarben. II. Aufl. Regensburg: 1834.

[29] I. Penberthy: Notice on the discovery of a quantity of pitchblende, at the Providence mines, near St. Ives; Trans. roy. geol. Soc. Cornwall 6 (1846).

[30] G. Bontemps: Guide de Verrier. Paris 1868.

[31] C. Habrich, E. Peer: Ars Pharmaceutica – Handwerk u. Wissenschaft; Katalog der Pharmaziehistorischen Ausstellung zum 200. Jubiläum der Stadtapotheke Peer in Brixen; Stadtapotheke Brixen 1987.

[32] G. A. Wagner, P. A. Zaub: Spaltspuren – Uhr und Thermometer für Gesteine; Geowissenschaften in unserer Zeit 3 (1985) 127–134.

[33] W. Gentner: Naturwissenschaftliche Forschungsmethoden in Archäologie, Frühgeschichte und Urgeschichte; Physikalische Blätter 33 (1977) 635–644.

[34] R. Grossmann: Die technische Entwicklung der Glasindustrie in ihrer wirtschaftlichen Bedeutung. Leipzig 1908.

[35] G. A. Suckow: Anfangsgründe der Mineralogie. Leipzig 1790.

[36] C. C. Habberle: Charakteristische Darstellung der am öftersten vorkommenden Mineralien. Weimar 1806.

[37] W. Lehnhäuser: Glasuren und ihre Farben. Düsseldorf: Farben Verlag Wilhelm Knapp, 1973.

[38] L. Schätzer: Keramik. Berlin: VEB Verlag Technik, 1954.

[39] G. Jakó: Keramische Materialkunde. Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff-Verlag, 1928.

[40] Bundesgesundheitsamt, Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene: Gutachterliche Stellungnahme zur Frage der Strahlenbelastung durch die Verwendung von Urangläsern und Uranfarben in der Technik vom 1. 10. 62 (AZ B–A 1370) Berichterstat-ter: W. Seelentag, H. Schmier und F. Kossel.

[41] H. Schmier: Uran in keramischen Gegenständen: STH-Berichte 12 (1981) 135–144.

[42] J. Parreidt: Handbuch der Zahnersatzkunde. Leipzig 1880.

[43] E. Sairenji: Estimation of Radiation Dose from Porcelain Teeth Containing Uranium Compound; J. Dent. Res. 59 (1980) 1136–1140.

[44] E. Sairenji et al.: Determination of Uranium Content in Dental Porcelains by Means of the Fission Track Method and Estimation of Radiation Dose to Oral Mucosa by Radioactive Elements; Health Physics 38 (1980) 483–492.

[45] R. Reid: Marie Curie. Düsseldorf–Köln: Eugen Diedrichs Verlag 1980.

[46] M. Heiner: Radium das natürliche Strahlenheilmittel. Leipzig: J. J. Arnd Verlag 1941.

[47] C. G. Gmelin: Versuche über die Wirkungen des ... Urans ... auf den thierischen Organismus. Tübingen 1824.

[48] E. Merck's Jahresberichte. Darmstadt 1894–1931.

[49] C. Leconte: C. R. Mém. Soc. Biol. 5 (1853) 171–173.

[50] St. von Stein: Ein weiterer Beitrag zur Anwendung des Acidum trichloroaceticum; Monatszeitschrift f. Ohrenheilkunde 28 (1894) 2.

[51] A. F. Gehlen; N. all. J. Chem. 3 (1804) 569.

[52] C. J. Burnett; Photogr. Notes 2 (1857) 97.

[53] C. F. A. Niépce de Saint Victor; C. R. Acad. Sc. Paris 46 (1858) 448–452.

[54] C. J. Burnett; Phil. Mag. IV Ser. 20 (1860) 50–51.

[55] E. Hornig: Über die Anwendung des salpetersauren Uranoxydes in der Photographie. Wien: Carl Gerold's Sohn, 1858.

[56] H. v. Philipsborn: Radiometrie im Felde und im Labor. Teil I: Effekte und Parameter; Geowissenschaften in unserer Zeit 5 (1987) 39–46.

[57] J. Stolaska: Über radioaktive Düngemittel; Chemiker-Ztg. 38 (1914) 841–852.

[58] E. Merck: Präparate für Röntgen-Versuche, Darmstadt ca. 1900.

[59] W. Arnold: Ann. Phys. Chem. N. F. 61 (1897) 322.

[60] A. Look: 1000 million years on the Colorado Plateau. Denver 1961.

[61] S. F. Hermstaedt; Phil. Mag. 14 (1802) 317.

[62] E. Odernheimer: Über Fixierung von Uranoxid auf der Gewebefaser und die Verwendung der Uransalze als Beize für Farbstoffe; Färber-Ztg. 5 (1894) 17–19.

[63] Häfner & Langhans: Herstellung von Leuchtfäden u. a. mit Uranoxid, DRP 109864 vom 9. November 1887.

Robert J. Schwankner, geb. 1958 in Traunstein, Studium der Chemie und Geschichte der Naturwissenschaften in München (Dipl.-Chem.). 1986–1988 Konservator am Deutschen Museum, Leiter der Abteilung Chemie. Ab Frühjahr 1988 Referent im Bayerischen Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen; Regierungsrat. Seit 1986 Lehrbeauftragter für Geschichte der Naturwissenschaften an der TU und FHS München.

Gerolf Lieckfeld, geb. 1946 in Hindelang, Dipl.-Ing. (FH), ist Mitarbeiter der Gruppe „Fortbildung“ der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, Neuherberg und befaßt sich dort mit den Aus- und Fortbildungs-Maßnahmen im Strahlenschutz.

Doris Lienert, geb. 1961, cd. Dipl.-Chem., ist am Institut für Physikalische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München tätig.

Anschriften:

Dr. Robert J. Schwankner, Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, Rosenkavalierplatz 2, D-8000 München 81.

Gerolf Lieckfeld, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, Institut für Strahlenschutz, Gruppe Fortbildung, Ingolstädter Landstraße 1, D-8042 Neuherberg.

Doris Lienert, Hammerbachstraße 3, D-8059 Walpertskirchen.

---

# 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 erhitzen-der 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  $\geq 2$  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 (»Uranglas«) 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.



AUSGEGEBEN DEN 12. SEPTEMBER 1894

## 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.



Abb. 3a. Uranmetallwürfel (Gamma-Oberflächendosisleistung = 40  $\mu$ 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).

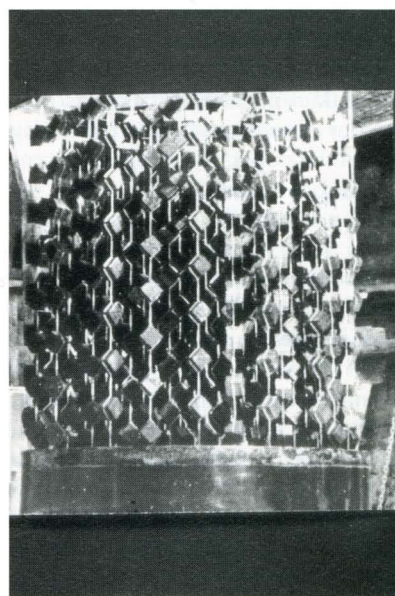


Abb. 3b. Raumgitter der Uranwürfel in einer typischen Anordnung im Haigerlocher Laboratorium; Abstand nächster Nachbarn 14 cm (Uraninventar eingeführt über 78 Ketten: 40 à 9 Würfel, 38 à 8 Würfel, vgl. auch [27, 28]; Aufnahme: Deutsches Museum, München).

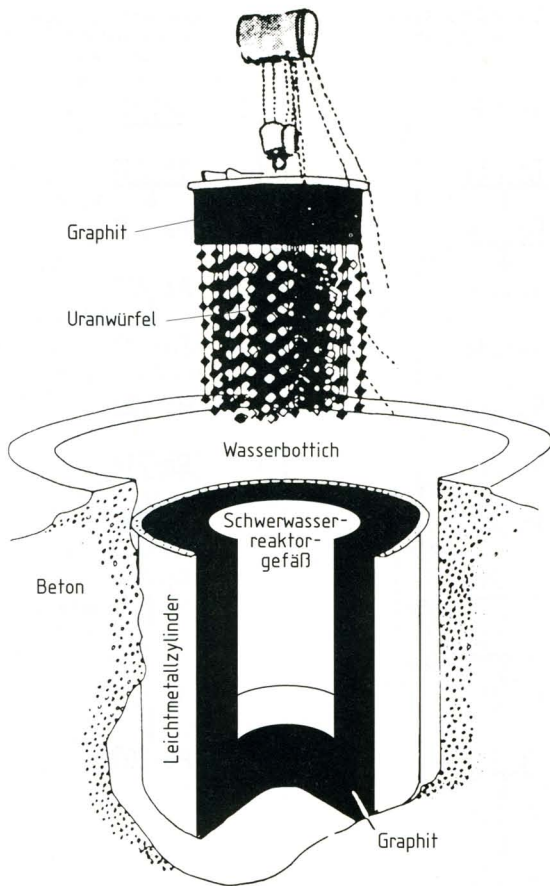


Abb. 3c. Konstruktionsskizze Meiler Haigerloch, verändert (aus [27]).

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 mm<sup>2</sup> (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).

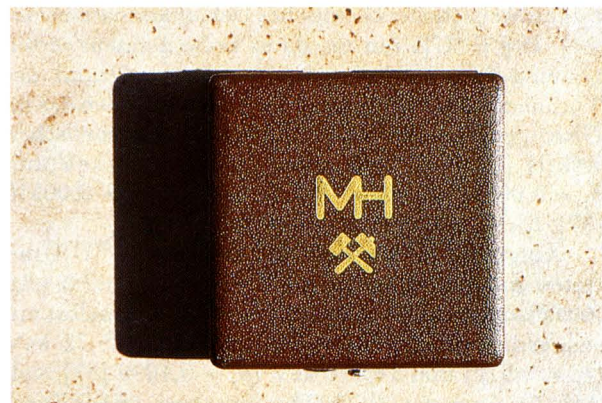


Abb. 4a. Bergbaumedaille aus Uranmetall, Gamma-Oberflächendosisleistung = 33 µSv/h, Uranversuchsbergbau Rudolfstein: Gewerkschaft Werra, Weißenstadt i. F., der Maximilianshütten AG., Sulzbach-Rosenberg (m = 117,3 g; Ø = 52,2 mm, d = 3,1 mm; Zusammensetzung s. Tab. 1).

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-

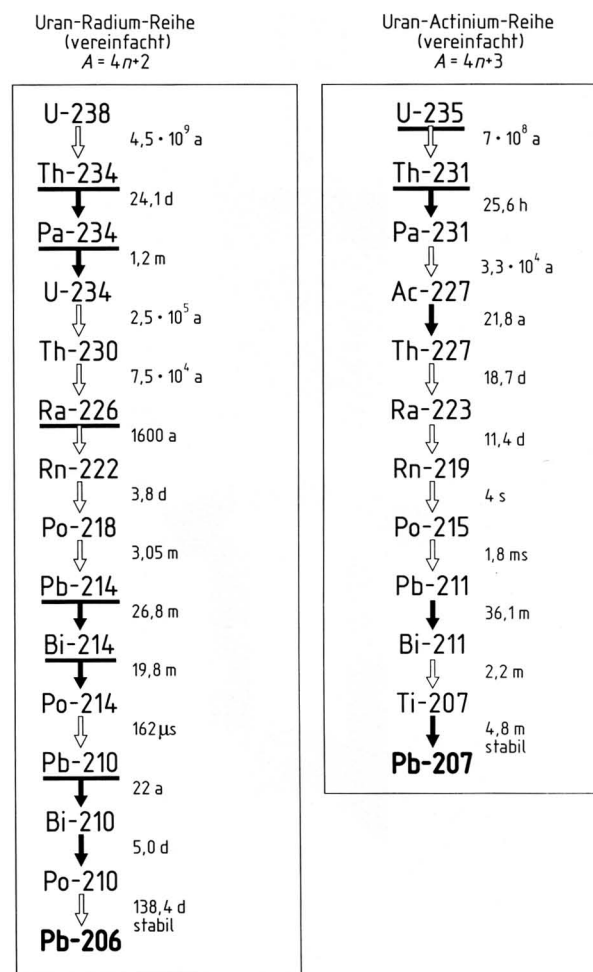


Abb. 5. a (links): Uran-Radium( $4n+2$ )-Zerfallsreihe; Startnuklid  $[^{238}\text{U}]$ Uran. b (rechts): Uran-Actinium( $4n+3$ )-Zerfallsreihe; Startnuklid  $[^{235}\text{U}]$ Uran.

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- $K_\alpha$ - (98,43 keV bzw. 94,65 keV) als auch die Uran- $K_\beta$ -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  $^{238}\text{U}$  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.

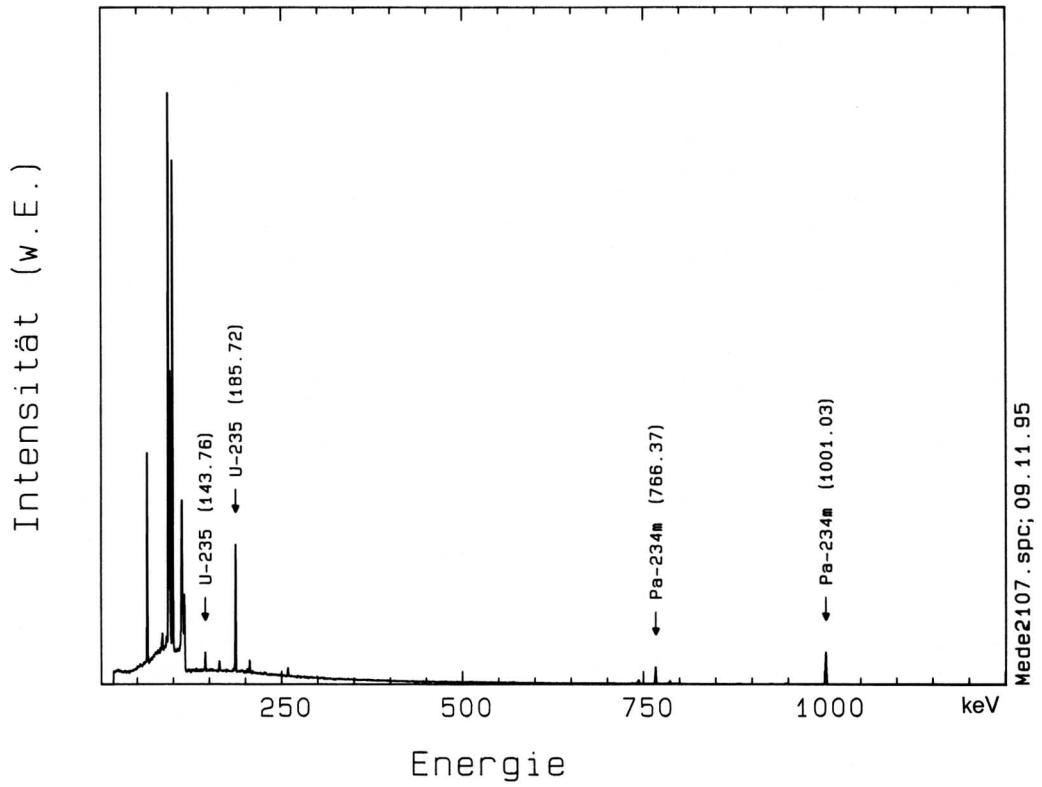
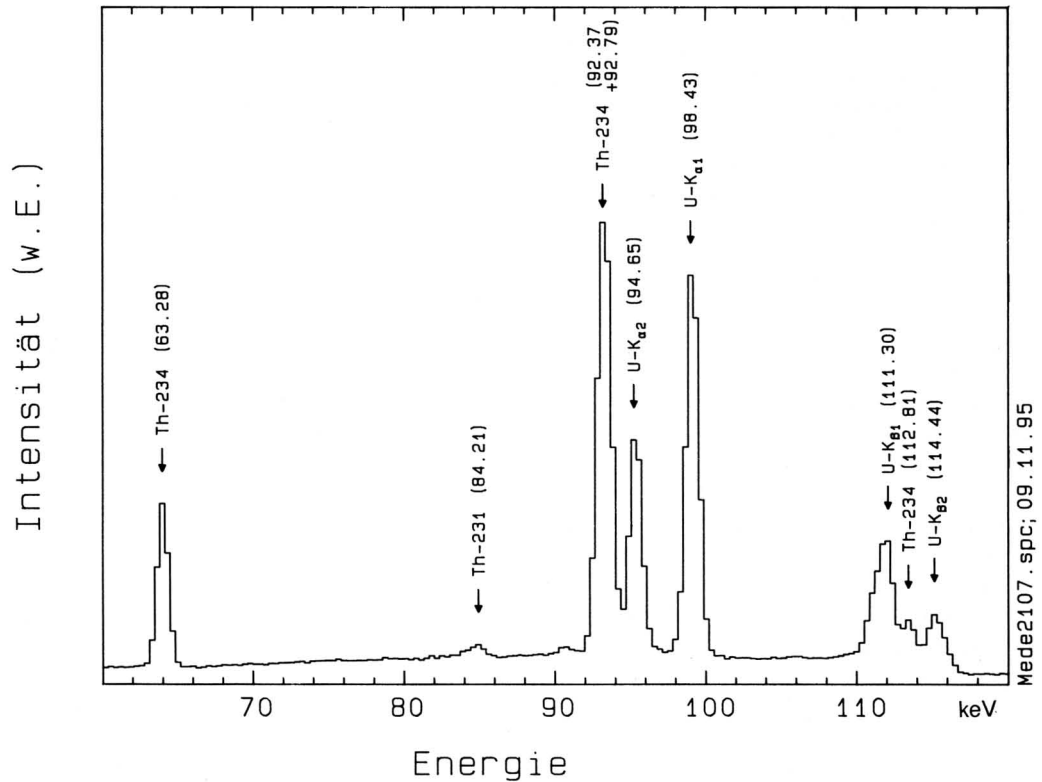


Abb. 6b. Spreizung des Spektrenabschnittes 60–120 keV (Probenbeschreibung siehe Abb. 6a).



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

Bei einem Standard aus angereichertem Uran (ca. 90% [<sup>235</sup>U]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 [<sup>235</sup>U]Uran (z. B. 185,72 keV mit  $p_\gamma = 0,572$  [37]) und [<sup>231</sup>Th]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 [<sup>234</sup>U]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<sub>α</sub>- (98,43 keV bzw. 94,65 keV) als auch die Uran-K<sub>β</sub>-Linien (bei 111,30 keV und 114,44 keV [39]) auf, alle jedoch in ihrer Intensität gegenüber der [<sup>238</sup>U]Uranprobe (Abb. 6b) deutlich geschwächt. Dies könnte in dem Fehlen von röntgenstimulierenden höherenergetischen Gammaemissionen über 250 keV (Unterschied zur [<sup>238</sup>U]Uranprobe) begründet liegen, so daß bei dem insgesamt weicherem Emissionsspektrum der [<sup>235</sup>U]Uranmetall-Probe eine Anregung der Röntgenübergänge der Matrix weniger effektiv erfolgt. Bedingt durch die relativ hohe Bildungsrate von Thorium (hier: [<sup>231</sup>Th]Thorium) können in der von der (4n+3)-Serie dominierten Standardprobe zusätzlich noch die Thorium-K<sub>α</sub>- (93,35 keV bzw. 89,95 keV) bzw. die Thorium-K<sub>β1</sub>-Linie bei 105,60 keV [39] zugeordnet werden.

Im Spektrum der Untersuchungsprobe von Uranyl-nitrat-Hexahydrat (UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O) (Abb. 8) sind sowohl die Gammaübergänge des [<sup>234m</sup>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 [<sup>235</sup>U]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 [<sup>234</sup>Th]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 [<sup>238</sup>U]Uranmetallprobe) ähneln, jedoch infolge der fast um den Faktor 10<sup>3</sup> 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 [<sup>238</sup>U]Uran-Isotopenzusammensetzung > 99%) aus Abbildung 6 bekannt sind: [<sup>234m</sup>Pa]Protactinium, [<sup>235</sup>U]Uran, [<sup>234</sup>Th]Thorium und [<sup>231</sup>Th]Thorium.

Im Bereich der Röntgenlinien (Abb. 9b) fällt auf, daß sowohl die Uran-K<sub>α</sub>- (98,43 keV bzw. 94,65 keV) als auch die Uran-K<sub>β</sub>-Linien (bei 111,30 keV und 114,44 keV [39]) deutlich erscheinen, die nunmehr sogar die Doppellinie des [<sup>234</sup>Th]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<sub>α2</sub>- (bei 89,96 keV) und die Thorium-K<sub>β1</sub>-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 [<sup>234</sup>Th]Thoriums als auch der intensiven Uran-Röntgenlinien festzustellen. Statt dessen sind einzig und allein die stimulierten K<sub>α</sub>- (bei 74,97 keV bzw. 72,81 keV) und die K<sub>β</sub>-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 [<sup>235</sup>U]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  $^{235}\text{U}$  Uran ( $t_M = 40\,000$  Sekunden;  $m = 0,121$  g). Es fällt besonders das Fehlen von Emissionslinien im Bereich oberhalb von 250 keV auf.

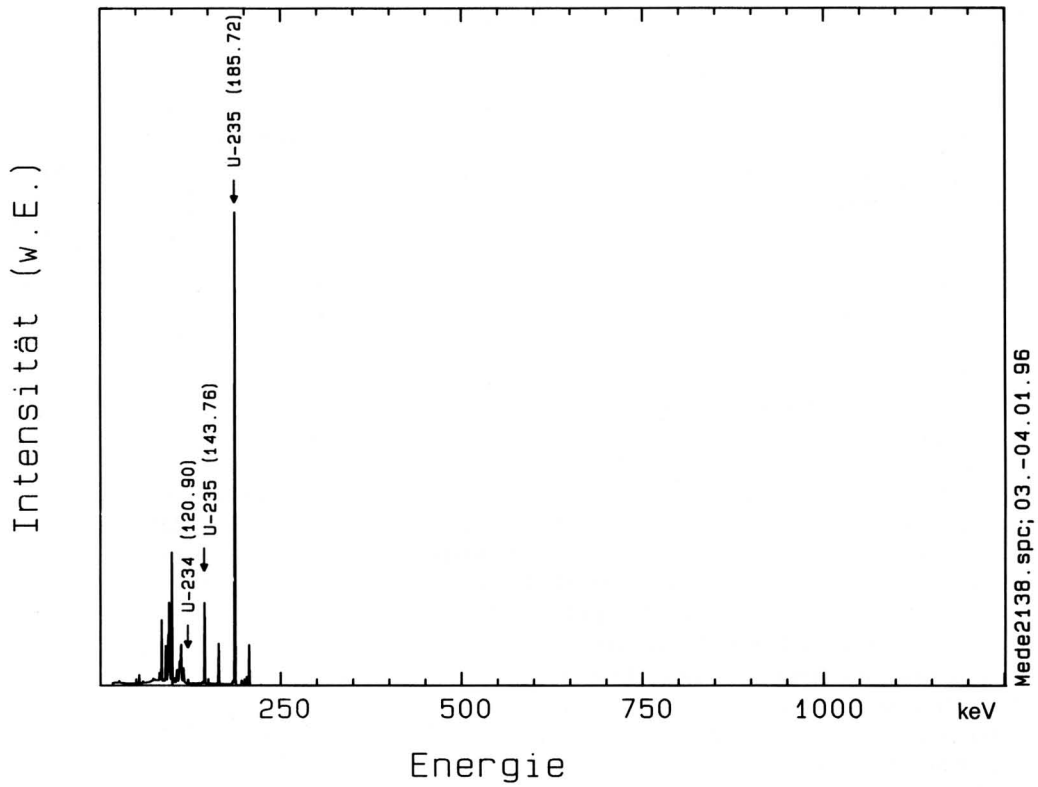
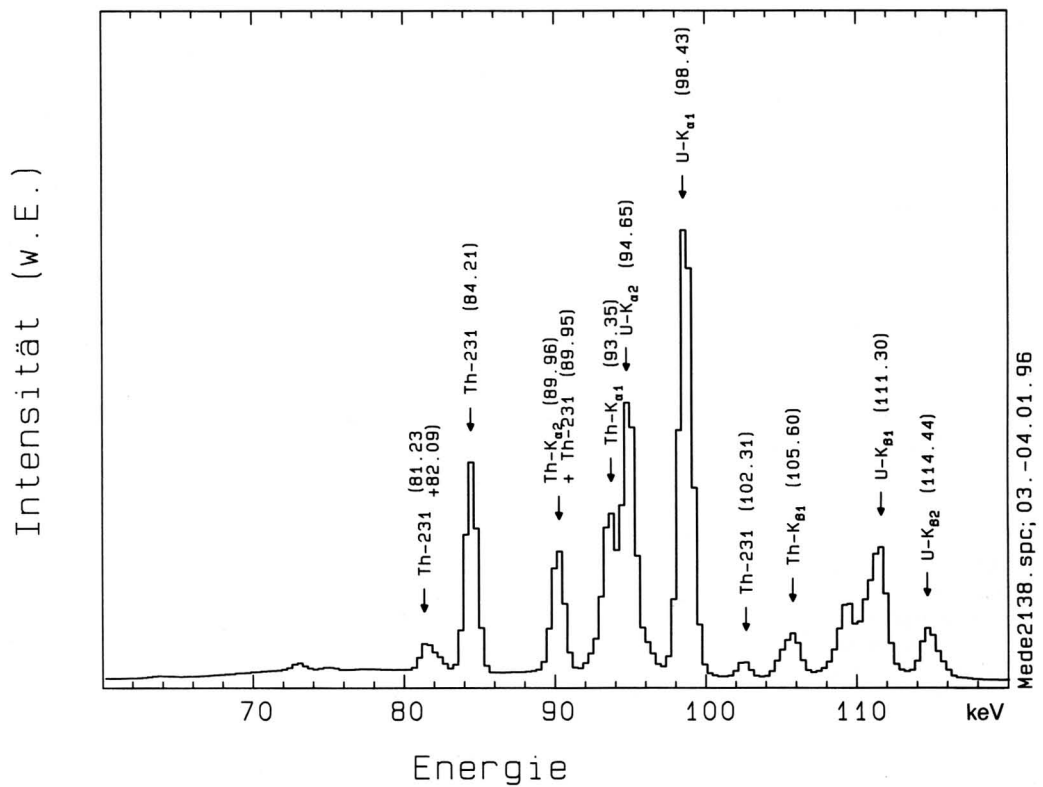


Abb. 7b. Spreizung des Spektrenabschnittes 60–120 keV (Probenbeschreibung siehe Abb. 7a). Im Vergleich zur Uranmetallprobe (Abb. 6b) sind hier die Röntgenlinien wesentlich schwächer ausgeprägt.



Gammaemissionslinien des  $^{234m}\text{Pa}$ 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  $^{234}\text{Pa}$ 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  $^{238}\text{U}$ 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  $^{238}\text{U}$ Uran- ( $^{234m}\text{Pa}$ 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  $^{235}\text{U}$ Uranreihe ( $^{235}\text{U}$ 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  $^{235}\text{U}$ Urans im Spektrum des Haigerloch-Würfels deutlicher ausgeprägt sind als im Spektrum des sekundären Uransalzes (man vergleiche das  $^{235}\text{U}$ 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- $K_\alpha$ - (98,43 keV bzw. 94,65 keV) als auch die Uran- $K_\beta$ -Linien (bei 111,30 keV und 114,44 keV [39]) in ihrer Intensität deutlich hinter den Linien der  $^{238}\text{U}$ Uranprobe zurückbleiben (man vergleiche Abb. 11b mit Abb. 6b). Zugleich sind aber die Signale des  $^{234}\text{Th}$ 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  $^{238}\text{U}$ 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  $^{235}\text{U}$ 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  $^{226}\text{Ra}$ Radium keine Radiumtöchter nachweisen.

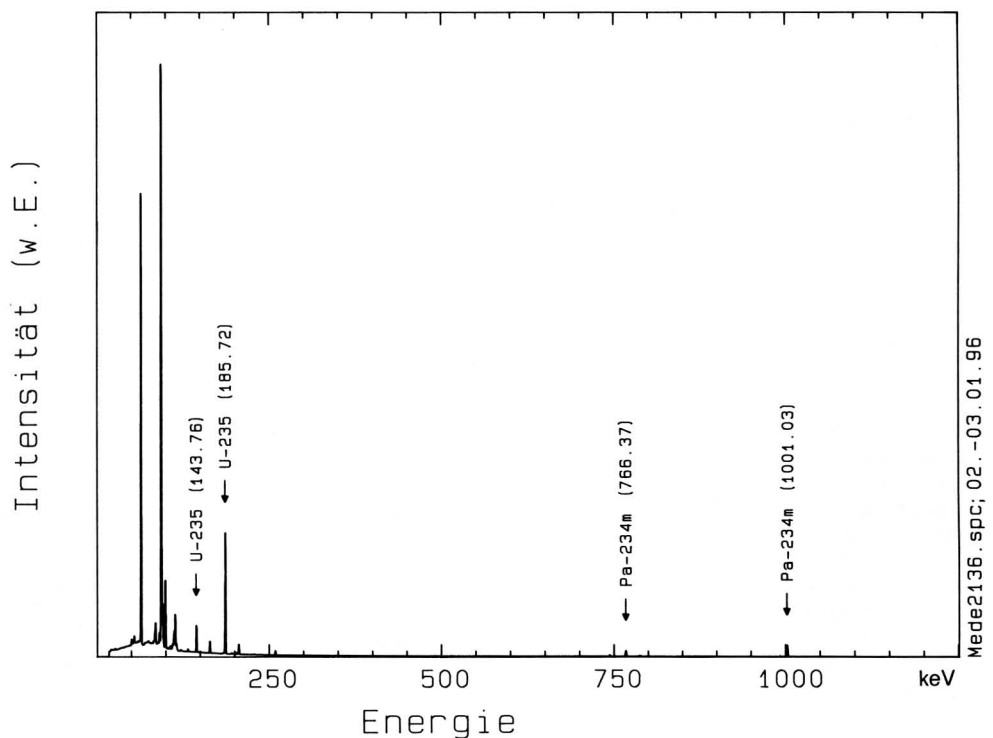


Abb. 9a. Gammaspektrum (bis 1200 keV) einer Medaille aus metallischem Uran ( $t_M = 1000$  Sekunden;  $m = 117,3$  g, vgl. Abb. 4). Bei dieser Untersuchungsprobe war infolge der hohen Aktivität (Gamma-Oberflächen-dosisleistung =  $33 \mu\text{Sv/h}$ ) nur eine kurze Meßzeit zur Erzielung eines aussagekräftigen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

Intensität (w.E.)

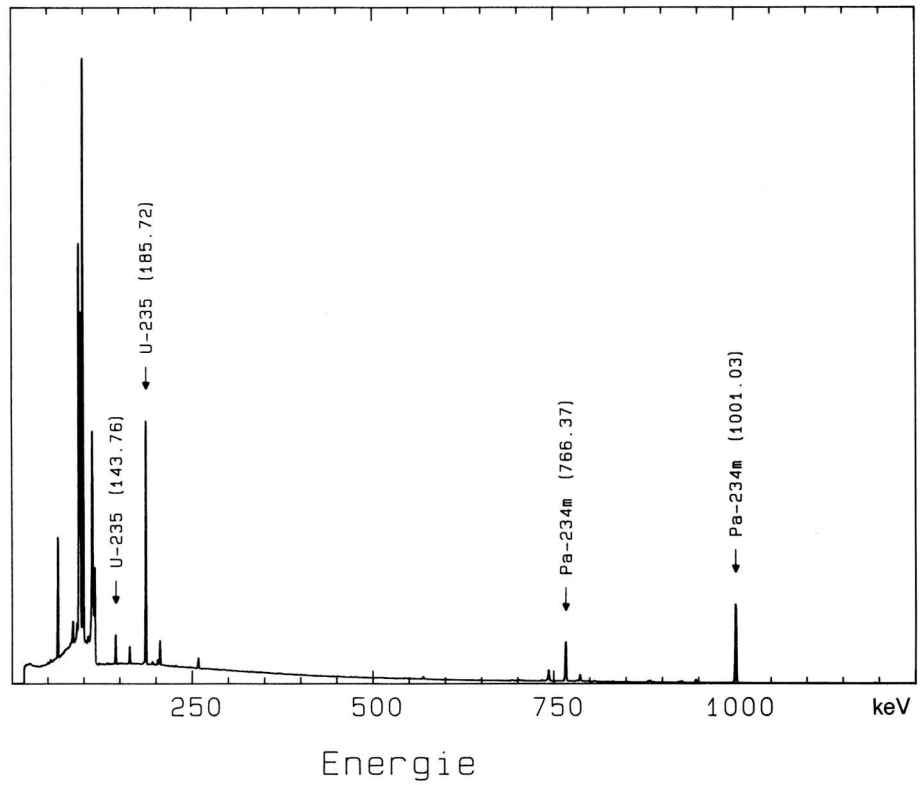


Abb. 9b. Spreizung des Spektrabschnittes 60–120 keV (Probenbeschreibung siehe Abb. 9a). Bei Betrachtung des niederenergetischen Bereichs des Spektrums fällt die Dominanz (vgl. Abb. 6b) der charakteristischen Röntgenlinien auf; infolge der relativ großen Probenmasse sind sogar Röntgenemissionslinien des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

Intensität (w.E.)

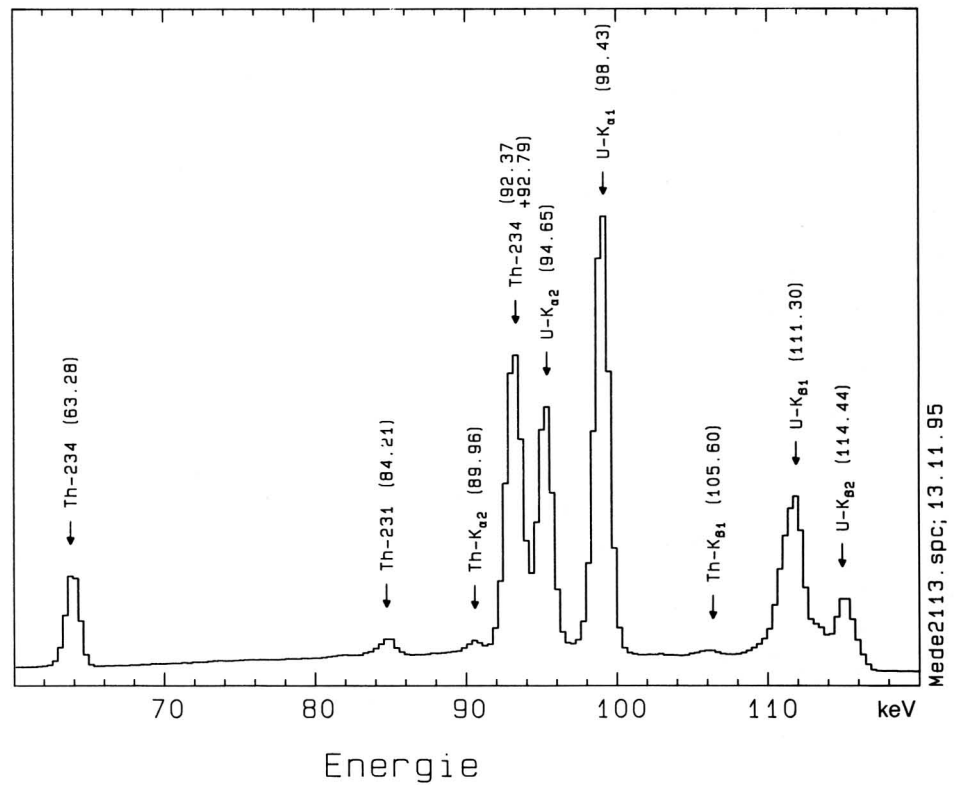


Abb. 10 a. Gammaspektrum einer Medaille aus metallischem Uran ( $t_M = 20\,000$  Sekunden;  $m = 117,3$  g), die in der bleibewehrten Aufbewahrungsschatulle ( $m = 511$  g, vgl. Abb. 4c) eingeschlossen radiometriert wurde (Gamma-Oberflächendosisleistung der Schatulle =  $3,5 \mu\text{Sv/h}$ ). Hier fällt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

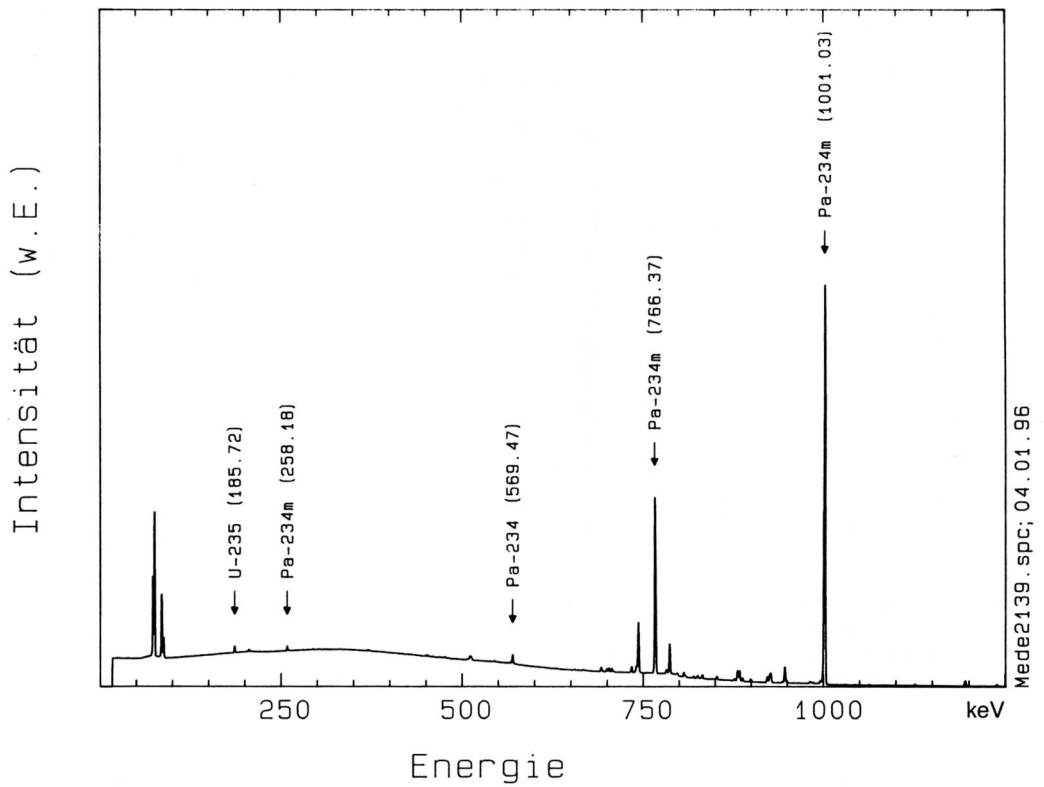


Abb. 10 b. Spreizung des Spektrenabschnittes  $60-120$  keV (Probenbeschreibung siehe Abb. 10 a). Im niederenergetischen Spektralbereich fehlen die charakteristischen Uran-Röntgenlinien völlig, es erscheinen nur noch die stimulierten Röntgenfluoreszenzlinien des Bleis der Schatullenbewehrung (Gamma-Oberflächendosisleistung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

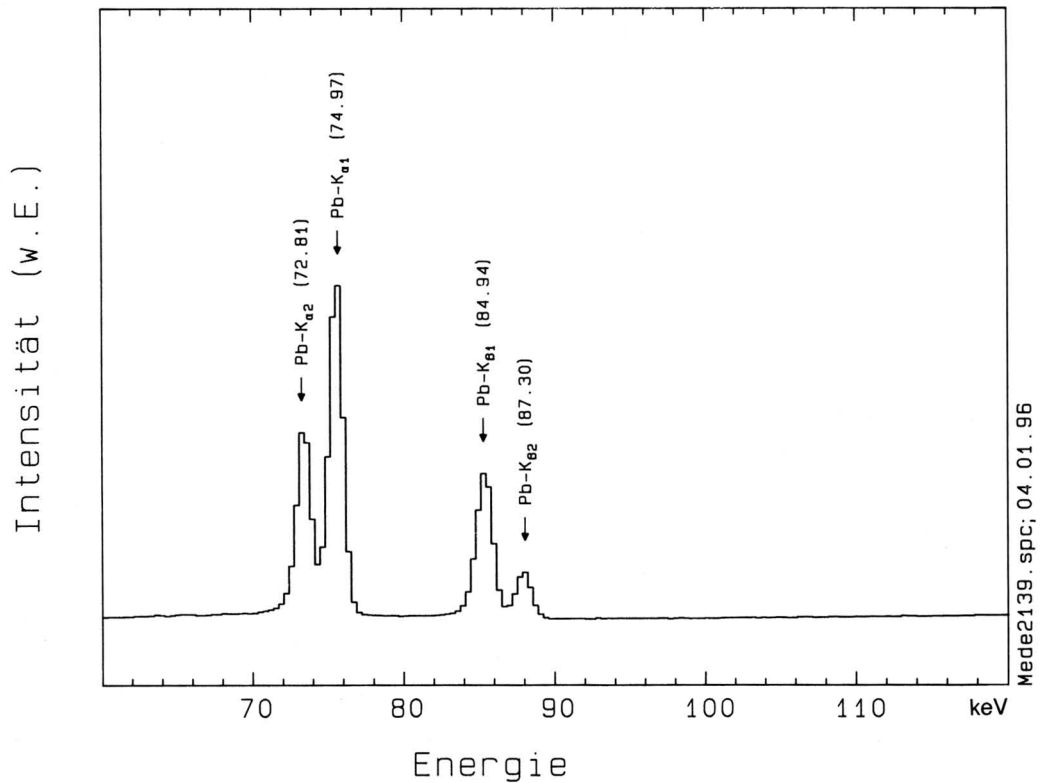


Abb. 11a. Gammasktrum (bis 1200 keV) einer Probe des Uranmetallwürfels ( $t_M = 78\,000$  Sekunden;  $m \approx 0,035$  g, vgl. Abb. 3a, Gamma-Oberflächendosisleistung =  $40\ \mu\text{Sv/h}$ ). Im Vergleich zum Uranyl-nitrat-Hexahydrat (vgl. Abb. 8) treten die  $^{235}\text{U}$ Uran-Linien stärker hervor,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

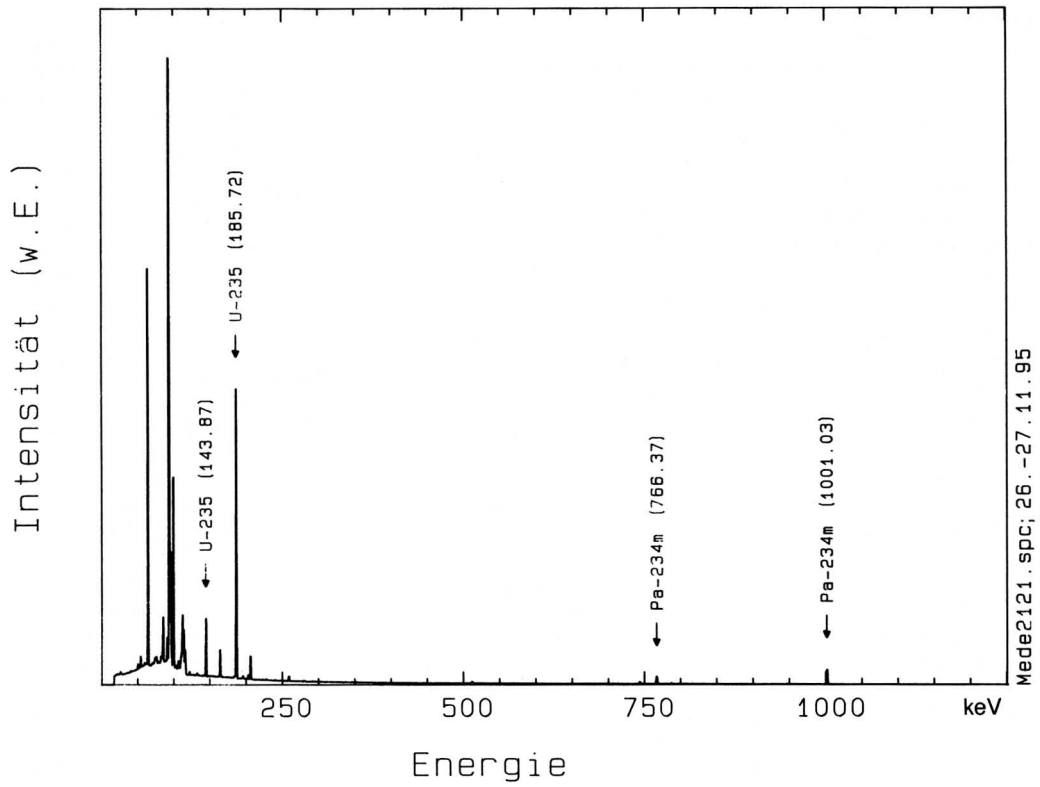
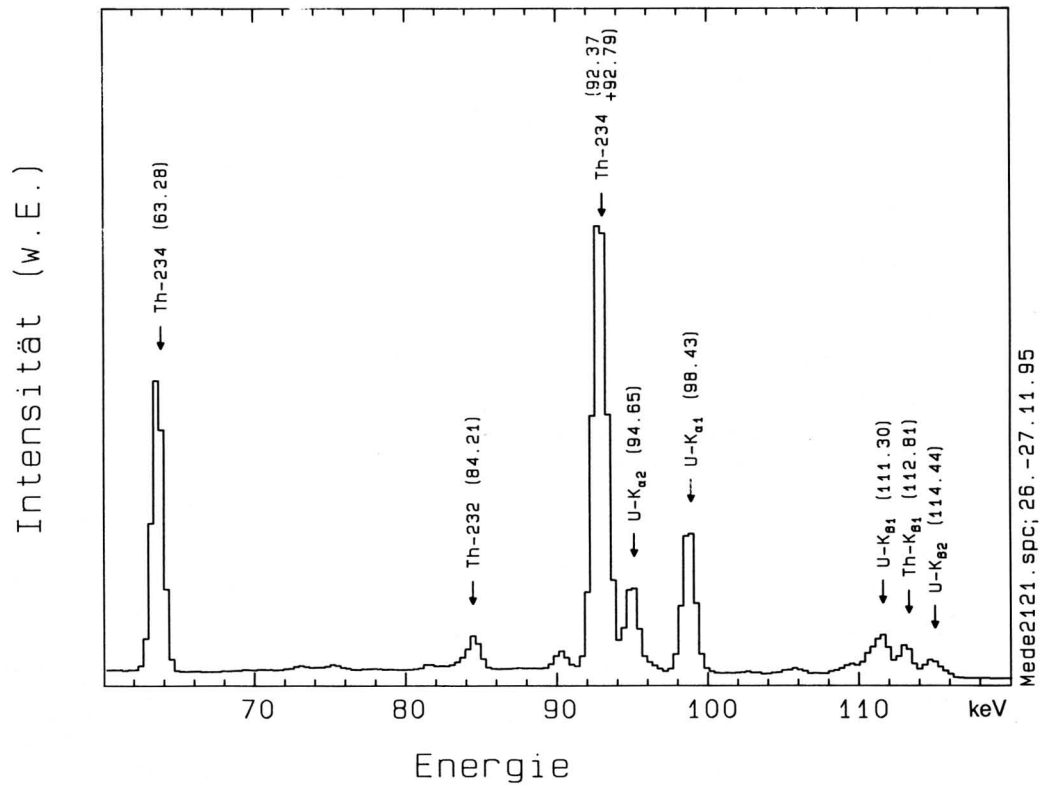


Abb. 11b. Spreizung des Spektrenabschnittes 60–120 keV (Probenbeschreibung siehe Abb. 11a; vgl. Text).



## 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 ( $\text{UO}_x$ ;  $x = 2 \dots 3$ ). – *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.: [ $^{234m}\text{Pa}$ ]Protactinium als Zerfallsprodukt des [ $^{238}\text{U}$ ] 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. □



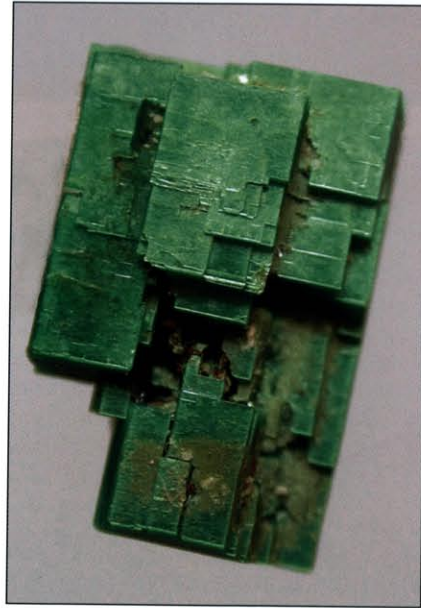
# Das Zinn- und Uranbergwerk am Rudolfstein bei Weißenstadt, Fichtelgebirge

Stefan Meier, Marktredwitz und Bernhard Dünkel, Kemmathen

## Bergbaugeschichte - Vom Zinn zum Uran

Der mittelalterliche Bergbau auf Zinnerze durch Gewinnung von Greisenerzen in den ausgedehnten Stollenanlagen bei Schönlind und durch Ausbeutung der zahlreichen Zinnseifen um Weißenstadt hatte große regionale Bedeutung. Zinnschmelzen wurden in Schönlind und in Weißenstadt betrieben. Die Stadt war auch längere Zeit Sitz einer eigenen Zinngerichtbarkeit.

Die Anfänge des Bergbaus am Osthang des Rudolfsteins bei Weißenstadt sind nicht urkundlich belegt. Erst ab der Zeit um 1730 geben Urkunden über Art und Ausmaß dieses Bergbaus Auskunft. Bergmeister JOHANN GEORG ULLMANN nennt in seinen Berichten 1730 ein Zinnseifenwerk „*Glück guter Hoffnung, ober den sogenannten schwarzen Weiher unweit Weißenstadt*“ (THIEM 1998) und erwähnt später auch einen Stollen: „*Bey nahe im Mittel zwischen den Meyerhof u. dem Dorff Schönlind ist das neuerliche Seifenwerk und der alda angelegte Tiefe Stolln, Glück guter Hoffnung genannt, über den Schwarzen Weyher gelegen, annoch zu sehen*“. Er gibt ein Streichen von „*hor. 9. SE*“ und eine Länge von „*43 Lachtern*“ (86 m) an (THIEM 1998 nach KRETSCHMANN 1741). Der Schwarze Weiher diente als Stauanlage zum Zinnseifen für weitere Bach abwärts gelegene Seifenwerke. 1910 legte der Bergwerksbesitzer ALBRECHT HOFFMANN aus Charlottenburg Mutung auf das zwei km<sup>2</sup> große Grubenfeld *Werra* südlich von Weißenstadt ein,



*Stufig verwachsener Torbernit-Kristall. 11 mm hoch. Sammlung & Foto: S. Meier.*

**Der letzte Bergbau auf Zinnvererzungen im Fichtelgebirge fand am Rudolfstein bei Weißenstadt statt und endete als Uranversuchsbergbau erst 1968 ohne wirtschaftlichen Erfolg gebracht zu haben. Sehr erfolgreich entwickelt sich heute dagegen das einstige Bergstädtchen Weißenstadt, das nicht zuletzt durch die Anwendung von Radon-Quellwasser vom Rudolfstein im neu erbauten Kurzentrum am Weißenstädter See von einem florierenden Fremdenverkehr profitiert. Aus dem umfangreichen Haldenmaterial des Bergbaus, das nach 1980 zum großen Teil abgetragen wurde, konnten einige im Fichtelgebirge bisher noch nicht bekannte Mineralien nachgewiesen werden.**

nachdem Schürfungen auf Zinnstein im Waldgebiet Lederer erfolgversprechend verliefen.

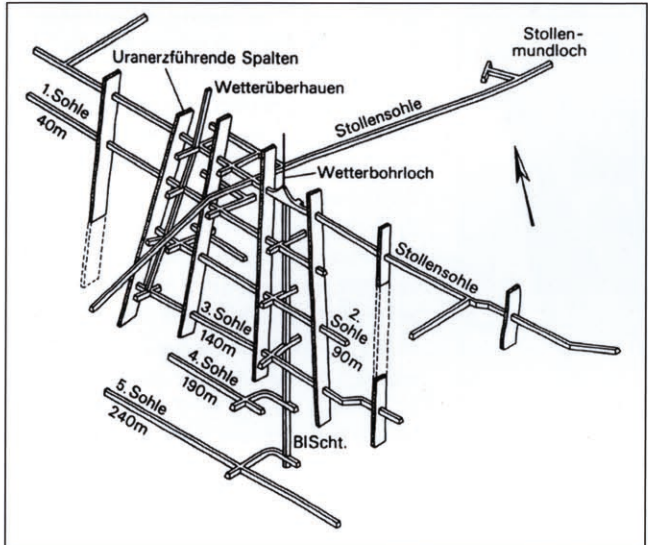
Die Zinnseifen oberhalb des Schwarzen Weihers enthalten rund 0,05% Zinn + Wolfram und wurden zuletzt durch die Gewerkschaft WERRA während des 2. Weltkrieges bis 1942 versuchsweise betrieben. Es konnten dabei 752 kg Vorkonzentrat gewonnen werden. Dieses enthielt durchschnittlich 30% Zinnstein und 12% Wolframit, der mitgewonnen wurde. Beide Metalle galten damals als kriegswichtig. Wolfram fand in der Waffenproduktion für Hartkernmunition Verwendung und wurde besonders gut bezahlt. 1944 meldete man noch die Mutungen auf Seifenzinn „*Erich Walkhoff*“ im Birkenbachtal an sowie die Mutung „*Elisabeth-Charlotte*“ im Egertal.

Von dem Seifenwerk am Schwarzen Weiher ist heute noch ein etwa 120 m langer schnurgerader Graben sichtbar. Dieser ist mit starken Holzbrettern ausgezimmert und im oberen, noch gut erhaltenen Teil, von wenig bewachsenen Halden aus ausgeseiftem Granitgeröll umgeben. Da der Seifenbetrieb nur während der warmen Jahreszeit möglich war, wurden die Arbeiter im Winter im wenige hundert Meter oberhalb gelegenen Versuchsstollen eingesetzt. Dieser wurde 1921 von der Gewerkschaft RÖSLEIN-ROTH auf dem Grubenfeld *Werra* begonnen und mit Unterbrechungen bis 1930 fortgeführt. Hierbei wurde der alte Stollen von 1730 auf ca. 90 m verlängert und mehrere Querschläge angelegt, ohne nennenswerte Zinnmineralisationen zu entdecken. Auch die ebenfalls durch diese Gewerkschaft betriebenen Zinnseifen bei Dürnberg (Zinnerzgruben „*Frieda und*



Wilhelm“) waren erfolglos. So wurde im Juli 1930 das Bergwerkseigentum dieser Gesellschaft zwangsversteigert. Eigentümer war der Kohlenhändler MAX LEGER aus Nürnberg. 1939 nahm MAX LEGER die Schürfarbeiten auf Zinnerz im Fichtelgebirge wieder auf und legte in Föllmar (Mutung „Alexander“) und Fahrenbach bei Tröstau (Mutung „Monika“), Versuchsschächte an. Ab April 1940 übernahm die Fa. EMIL GRUPE KG, Staßfurt, den Betrieb und beauftragte Dr. ALBERT KUMMER mit der Leitung der Arbeiten, der die noch laufenden Schürfarbeiten in Föllmar und Fahrenbach wegen Aussichtslosigkeit schnell beendete.

Nachdem am Rudolfstein-Nordosthang durch die Anlage mehrerer hundert Schürflöcher versucht wurde die primäre Herkunft der Seifenzinns zu finden, konnte im März 1942 ein Primärvorkommen nachweisen werden. Ende 1942 wurde dann mit der Wiederaufwältigung des alten Stollens „Werra“ begonnen, um dieses in der Tiefe aufzuschließen. Bis Herbst 1944 wurden hierbei über 500 m Stollen vorgetrieben und ein 17 m tiefes Gesenk angelegt. Die erhoffte reiche Zinnvererzung wurde jedoch nicht angetroffen. Das erschlossene Greisenbündel führte nur etwa 2% Erze, hauptsächlich Arsenkies, Kupferkies, Pyrit und etwas Wolframit. Bei einer Beprobung wurden auch 0,09 g/t Gold festgestellt, was für eine rentable Gewinnung natürlich viel zu wenig war. Ende 1944 wurden dann noch einmal die Waschrinnen der Seife am Schwarzen Weiher instandgesetzt, zu einem größeren Abbau scheint es aber infolge der zusammenbrechenden „Kriegswirtschaft“ nicht mehr gekommen zu sein.



*Oben: Weißstadt im Fichtelgebirge. Der Bergrücken rechts hinter dem See ist der Rudolfstein (866 m ü. NN), der sich am rechten Bildrand zum 1051 m hohen Schneeberg hinzieht.*  
Foto S. Meier.

**Stollen- und Schachtanlagen der Urangrube am Rudolfstein, Grubenplan von GUDDEN & ECKMANN (In: Glückauf, 1970, Verlag Glückauf GmbH, Essen).**

**Lageplan der Grube Werra bei Weißstadt.**  
Grafik: S. Meier, 2008.

## Geheime Uransuche

Nach dem Ende des 2. Weltkrieges nahm Dr. KUMMER die Zinnsuche wieder auf und stieß auf Uranmineralisationen (siehe KUMMER 1949), was schon 1949 dem damals noch im Kriegsverbrechergefängnis Landsberg/Lech inhaftierten Rüstungsindustriellen FRIEDRICH FLICK bekannt wurde. Dieser ließ 90 der 100 Kuxe von Dr. KUMMER erwerben. Ab 1950 begann dann unter Regie der Fa. EISENWERK GESELLSCHAFT MAXIMILIANSHÜTTE AG, Sulzbach-Rosenberg, die damals eine Tochtergesellschaft der FRIEDRICH FLICK KG war, die großangelegte Erschließung des Uranvorkommens

**Im bleibewehrten Original-Etui der Eisenwerk Gesellschaft Maximilianshütte AG: Die kleine Uran-Medaille. Eigentum der Stadt Weißenstadt. Foto: S. Meier.**

(ENGELBRECHT 1997). Zum Leiter der Grube „Zinnerz-Untersuchungsbetrieb Weißenstadt“ wurde Dr. KUMMER bestellt. Die Arbeiten begannen unter strenger Geheimhaltung, da alliierte Gesetze die Urangewinnung im Nachkriegs-Deutschland noch verboten. Es erfolgte die Auffahrung von Stollen bis zu einer Gesamtlänge von 3250 m mit 443 m Blindschächten und Überhauen. Das Vorkommen wurde bis in eine Tiefe von 240 m unter der Stollensohle aufgeschlossen (GUDDEN & ECKMANN 1970).

Bereits Ende 1954 meldeten die Tageszeitungen den „ersten Urantransport aus Weißenstadt“, 70 Tonnen Uranerz, das zur Aufbereitung an die chemische Industrie geliefert wurde (KRÜGER 1954). Am 27. Oktober 1956 konnte dem damaligen Bundesverteidigungsminister FRANZ-JOSEF STRAUSS ein 20 kg schwerer Uranstab und eine aus Uran vom Rudolfstein geprägte Medaille (siehe Kasten) überreicht werden. Die Bundesregierung war jedoch nicht bereit, das Weißenstädter Uran für die Gesteungskosten von 675 DM/kg abzunehmen (PFEUFER 1996). Bereits 1957 wurde deshalb der Grubenbetrieb wieder geschlossen, da auch die nachgewiesenen Urangehalte viel zu gering waren und die stark gefallenen Weltmarktpreise (~40 US-\$/kg) eine rentable Gewinnung nicht ansatzweise zuließen. Ein letzter Versuch die Urangewinnung am Rudolfstein zu beleben wurde 1968/69 unternommen. Damals war geplant, das uranhaltige Gestein im Berg durch Sprengungen aufzulockern und das Uran mit Säuren herauszulösen, was jedoch wegen der nicht vorhandenen Wegsamkeit im Gestein scheiterte. Das recht umfangreiche Material der Bergehalde wurde nach 1980 größtenteils abgetragen und als Wegebaumaterial für die Forststraßen im Gebiet Schneeberg-Rudolfstein verwendet. Interessante Mineralfunde gelangen dem Erstautor hier noch in den letzten Jahren. 1990 erfolgten umfangreiche Sicherungsmaßnahmen. Dabei wurde die kleine Uranerzhalde entsorgt und die noch in der Sprengstoffkammer im Stollen lagernden 53,1 kg Natriumdiuranat und Uranmetallspäne in sichere Obhut übergeben. Nachdem auch der Abbruch der meisten Betriebsgebäude



**Vorderseite der kleinen Uranmedaille von Rudolfstein. Lagerstättensammlung der Wismut GmbH am Schacht 371 in Hartenstein/Sachsen. Foto: Erich Roßmeisl.**

## Bergbau-Medaillen aus Uran

Eine absolute Besonderheit stellen die 62 aus Weißenstädter Natur-Uran geprägten Bergbaumedailles dar. Verwendet wurde dafür das Torbernit-Erz vom Rudolfstein, aus dem man in der CHEMISCHEN FABRIK VON HEYDEN AG, Werk Regensburg, Natriumdiuranat herstellte, aus welchem wiederum bei der DEGUSSA in Hanau metallisches Uran erzeugt und zu Stäben und Zylindern gegossen wurde. Diese wurden auf 52,3 und 40 mm abgedreht und zu 3 mm dicken Schrötlingen gesägt. Die Prägung beim Bayerischen Hauptmünzamt in München erwies sich jedoch als äußerst schwierig, weil das sehr harte und wenig duktile Uran-Metall höchste Preßdrücke erforderte und nur ein flaches Relief lieferte (PFEUFER 1996).

Große Medaille: Ø 52,3 mm, Gewicht 116 g

Vorderseite: MH 1956 URAN SULZBACH-ROSENBERG HÜTTE Umschrift: EISENWERK GESELLSCHAFT MAXIMILIANSHÜTTE AG. Rückseite: ERSTES DEUTSCHES URAN AUS WEISSENSTÄDTER TORBERNIT-ERZ

Kleine Medaille: Ø 40 mm, Gewicht 58 g

Vorderseite: ERSTES DEUTSCHES URAN VON WEISSENSTADT IM FICHELGEB. 1956 MH. Rückseite: Großes Bayerisches Staatswappen, 1853. Umschrift: EISENWERK GESELLSCHAFT MAXIMILIANSHÜTTE AG SULZBACH-ROSENBERG-HÜTTE

Die Medaillen wurden im Oktober 1956 an den Bundesverteidigungsminister und vormaligem Bundesminister für Atomfragen, Dr. FRANZ JOSEF STRAUSS sowie an den bayerischen Ministerpräsidenten Dr. WILHELM HÖGNER und seine Kabinettsmitglieder feierlich überreicht. Um das erste deutsche Uran, wie auf der Medaille zu lesen ist, handelte es sich dabei jedoch nicht; dieses wurde bereits während des zweiten Weltkrieges für die deutsche Atombombenforschung aus Erzen des Erzgebirges und Riesengebirges hergestellt (SCHWANKNER 2005). Es ist aber wohl das erste aus Erzen der damaligen Bundesrepublik Deutschland hergestellte Uran-Metall, wengleich auch KIRCHHEIMER (Aufschluss 1977) von etwa zeitgleichen Aktivitäten aus dem Schwarzwald berichtet: „Aus Haldenerzen von Wittichen sind bereits 1955 durch die Bayer-Werke Leverkusen etwa 200 kg reines Natriumdiuranat hergestellt und von der Degussa zu metallischem Uran verarbeitet worden“.

Leider hat das silberweiße Metall Uran die unangenehme Eigenschaft, sich sehr schnell mit dem Luftsauerstoff zu Uranoxid zu verbinden. Dadurch haben sich die Uran-Medaillen in kurzer Zeit mit einer schwarzen Patina überzogen, die nach mehr als 50 Jahren an mehreren Medaillen zu Abplatzungen und oberflächigen Zerfall geführt hat, was die Gefahr der Kontamination mit dem radioaktiven Uranoxidstaub mit sich bringt.

Eine der Uranmedaillen aus Uran des Rudolfsteins ist im Bergbau- und Industriemuseum Ostbayern in Theuern bei Amberg ausgestellt. Leider ist auch der Zustand dieser Uranmedaille durch Oxidation und Abplatzungen nicht mehr besonders gut.

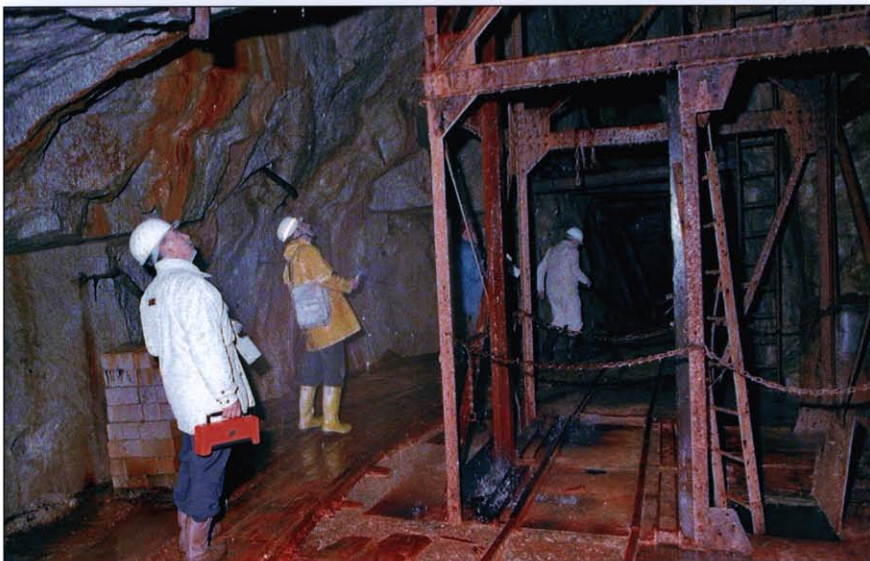


erfolgte, erinnert heute nur mehr das versperrte Stollenmundloch und der Gedenkstein für den Bergbaupionier Dr. ALBERT KUMMER an dieses Kapitel des Bergbaus im Fichtelgebirge. Einen weit bedeutenderen Schatz als das Zinn und Uran im Rudolfstein-Massiv stellt hingegen das radioaktive Edelgas Radon dar, das in einigen Quellen um Weißenstadt in hohen Konzentrationen (bis zu 1.800 Bq/l Radon) vorkommt. Im 2007 eröffneten Kurzentrum am Weißenstädter See nutzt man es zur Radontherapie.

## Geologie der Lagerstätte



Durch den Versuchsbergbau wurde ein ganzes Bündel von geringmächtigen Greisenschnüren (ausgelaugter und mit Erzen imprägnierter Granit) im Zinngranit (G4) erschürft, die bis in den überlagernden älteren Randgranit (G2) reichen. In den oberflächennahen Bereichen dieser pneumatolytischen Zinnerzlagerstätte besteht diese 15 m mächtige Zone aus etwa hundert Arsenkies, Wolframit und Zinnstein führenden Klüftchen ohne echte Greisenbildung. Nach der Teufe laufen sie zu dem 0,4 bis 1,2 m mächtigen Hauptgreisenzug zusammen, wobei das Nebengestein oft mehrere Dezimeter stark vergreist ist. Durch die „Vergreisung“ wurde der Feldspat des Granits durch Quarz, Topas und Muskovit („Gilbertit“) verdrängt. Sie enthalten als Primärerze Arsenkies, Wolframit, Kupferkies, Pyrit, Zinkblende, Molybdänglanz und besonders in den oberen Teufen auch Zinnstein. Für das Fichtelgebirge einzigartig sind die artenreichen Neubildungen von Arsenaten in den Poren der Greisenschnüre. Eine erste Zusammenstellung der Mineralisation gibt MEIER (1995).



**Uraninit** tritt nur feinst verteilt im Granit auf. Jüngere Klüfte bzw. Rutschelzonen im Granit, die das NW-SE streichende Greisenbündel durchschneiden, enthalten im Bereich um die Greisenschnüre reiche **Torbernit**-Mineralisationen, die durch Auflösung des primären Uraninits durch deszendente saure Oberflächenwässer und Ausfällung durch die kupferhaltigen Lösungen aus den Greisen entstanden sind. Torbernit konnte auch in Drusen von Quarzgängen (teilweise sulfidführend) beobachtet werden (ZIEHR 1980).

*Oben: Steiger August BIRKHÖLZER vor dem Stollenmundloch der Urangrube Rudolfstein, 1952. Repro S. Meier – Mitte: Prof. Henning von PHILLIPSBORN, Prof. Ing. Johannes PFEUFER und Bürgermeister Klaus KNIES bei einer Befahrung 1996 vor dem Stollenmundloch. Foto: Stadtarchiv Weißenstadt – Unten: Untertage in der Grube Werra am Rudolfstein: Schachtgerüst des Blindschachtes auf der Stollensohle, Mai 1996. Foto: Stadtarchiv Weißenstadt.*

# Gangarten und Drusenmineralien

**Albit** tritt auf Klüften als Fortwachsung von Kalifeldspäten auf und auch zusammen mit dem Titanoxid **Anatas**, der bis 0,5 mm große Doppelpyramiden und Tafeln bildet, die nicht selten zusammen mit **Chlorit** in Poren eines hydrothermal ausgelaugten Granits („**Episyenit**“) sitzen (Typ 1 u. 12 nach MEIER 2000). Begleitmineral ist dabei oft **Fluorit**, in tiefvioletten Körnern und undeutlichen Oktaedern, als jüngste Ausfüllung dieser Poren.

**Apatit** kommt selten als gelbe kurzprismatische Kristalle mit schmalen Pyramidenflächen in Poren im Granit und recht häufig in mehrere Millimeter großen Aggregaten auf Greisenklüften vor. Auch als hellblaue bis weiße tafelige Kristalle auf oder im „**Gilbertit**“ eingewachsen, bei Kristallgrößen bis 3 mm. Parallelverwachsene, weiße, sechsseitige Kristalle aus diesem Material sind aufgrund der hohen Härte als **Beryll** zu deuten. Diese sind bis 1,5 Zentimeter lang und werden außerdem noch von Arsenkies begleitet.

**Turmalin** ist an dieser Fundstelle recht selten und bildet keine sammelwürdigen Kristalle. Das gleiche gilt für **Zinnwaldit**, der in verschiedenen Veröffentlichungen genannt wird. **Muskovit** findet sich in kleinen Kristallpaketen auf Klüften und in Poren. Selten sind massive Stücke mit hellgrünem, fein-



*Links: Torbernit-Kristallgruppe, 13 mm hoch. Sammlung & Foto: S. Meier.*

*Rauchquarzkristalle aus einer beim Stollenvortrieb aufgeschlossenen Quarzkluft. Stufenbreite 7 cm. Sammlung & Foto: S. Meier.*

*Unten links: Leistenförmige Langit-Kristalle. BB~2 mm. Sammlung & Foto: B. Dünkel.*

*Unten rechts: Rezent gebildet: Covellin mit Chalkophyllit. Bildhöhe 3 mm. Sammlung S. Meier, Foto B. Dünkel.*



körnigem Muskovit, dem „*Gilbertit*“ (siehe MEIER 2008).

**Quarz** tritt in brauchbaren Kristallen praktisch nur in den Quarzgängen auf und ist teilweise durch Strahlungseinwirkung zu dunklem Rauchquarz verfärbt. Handstufen mit drei Zentimeter langen Kristallen sind in den 1970er-Jahren in einer Kluft im Stollen gefunden worden. Besonders attraktiv sind Stufen mit aufsitzenden Torbernit-Kristallen.

Das Edelsteinmineral **Topas** findet sich im Haldenmaterial in maximal über 1 Zentimeter großen trüb-weißen bis gelblichgrünen Kristallen mit „*Schneckenstein-Habitus*“. Diese sind in grauem Quarz eingewachsen und werden von Gilbertit und Sulfiden begleitet. Farblose prismatische Kristalle sitzen häufig auf offenen „*Greisen-Klüften*“ und in Poren im Greisen. Leider erreichen diese kleinen aber recht attraktiven Kristalle meist nur Größen bis 2 mm.

An sekundären Schichtsilikaten kommt blaß rosa gefärbter **Montmorillonit** als Umwandlungsprodukt unbekannter Kristalle im verwitterten Granit eingewachsen vor. **Nontronit** füllt als auffällig zeisiggrüne Masse Hohlräume zwischen Quarzkristallen im Gangquarz aus.

## Primäre Erzminerale

Mengenmäßig häufigstes Erzmineral dieser Lagerstätte ist **Arsenkies** (Arsenopyrit). Dieser ist fast überall in den Greisen eingesprengt und zeichnet als reiche Vererzung ehemalige Klüftchen nach. Seltener sind gutausgebildete bis

einen Zentimeter große flachtafelige Kristalle im Greisen eingewachsen. Er ist silberweiß, hochglänzend und teilweise verzwillingt. **Kupferkies** (Chalkopyrit) begleitet in gleicher Weise den Arsenkies, tritt aber mengenmäßig deutlich hinter diesen zurück. Kristalle sind ausgesprochen selten und durchwegs in **Goethit** umgewandelt, wie 4 mm große pseudomorphe Tetraeder aus einer Kluft.

**Wolframit** fand sich in mehrere Zentimeter langen, dünnetafeligen Kristallen im Greisen, jedoch nur selten in gut ausgebildeten Kristallen. Große, dicktafelige Wolframitkristalle traten auch in Pegmatitnestern auf. Wolframit ist in tief schwarzen Kristallbruchstücken auch in den Seifenablagerungen zu finden. Der sonst in Greisentrümmern weit verbreitete **Scheelit** scheint am Rudolfstein zu fehlen, zumindest konnte er weder in den vorliegenden Erzhandstücken noch in einer größeren Menge Seifenzinn-Konzentrat nachgewiesen werden.

In den älteren Berichten wird das Auftreten von **Zinnstein** (Kassiterit) immer als sehr spärlich und auf obere Teufen beschränkt bezeichnet. Bei einer Grabungsaktion im Haldenmaterial (Herbst 2000) konnten vom Erstautor jedoch reiche Vererzungen mit wenigen Millimeter großen nelkenbraunen bis hyazinthfarbenen und teilweise durchsichtigen Kristallen auf „*Greisen-Klüften*“ mit Topas, Arsenkies, Wolframit etc. gefunden werden (MEIER 2002). Er ist teilweise langprismatisch und fast immer verzwillingt, die Kristalle erreichen einen Zentimeter im Durchmesser. Gute Kristalle können auch aus den Seifen unterhalb der Grube WERRA ausgewaschen werden, was jedoch viel Ausdauer und Geschick erfordert.

Der Zinnstein im Seifenzinnkonzentrat ist ganz überwiegend dunkelbraun gefärbt, rosa, honiggelb bis orangerot gefärbte Körner sind darin selten anzutreffen. An einem größeren Kristall konnte ein interessanter Zonarbau festgestellt werden: Kern tief dunkelbraun, darüber eine dünne orangerote Lage, außen hell gelbbraun.

**Zinkblende** (Sphalerit) bildet mehrere Millimeter große dunkelbraune Körner mit reichlich eingesprengten Kupferkies-Entmischungs-Tröpfchen. Kristalle scheinen nicht vorzukommen. **Molybdänglanz** (Molybdänit) sitzt als millimetergroße eingewachsene Blättchen mit Zinnstein und Arsenkies im Greisen und ist sehr unauffällig. Selten als bleigrauer Belag auf Kluftharnischen. **Pyrit** ist recht verbreitet und als 2 mm großen Würfel / Pentagondodekaeder im Greisen eingewachsen. Selten als Pseudomorphosen im Gangquarz. **Wismut** und **Wismutglanz** (Bismuthinit) konnten bisher nur im Anschliff nachgewiesen werden (DILL 1985), gleiches dürfte auch für das Zinnsulfid **Stannit** zutreffen (STRUNZ 1962).

Primärer Uranträger der Uranvererzung am Rudolfstein ist das Uranoxid **Uraninit**. Dieser ist in 0,1-0,3 mm großen Oktaedern im Zinngranit eingewachsen. Der Urangehalt liegt bei ca. 9 g/t  $U_3O_8$  im radiologisch positiven frischen Zinngranit (KUMMER 1949, NEUHAUS 1954), DRESCHER-KADEN gibt 0,003%  $U_3O_8$  an, was 30 g/t entspricht (nach PFEUFER 1996).

**Hämatit**, **Ilmenit**, **Magnetit** und **Zirkon** sind akzessorische Bestandteile des Granits und nur sehr selten auf Klüften angereichert. Identifizierbare Kristalle sind in der Feinfraktion des Seifenzinnkonzentrats in relativ geringer Menge nachweisbar. Ilmenit bildet dabei den Hauptanteil.

## Sekundärminerale im Greisen

Durch Oxidation der Sulfiderze in der Greisengangzone entstanden eine Vielzahl jüngerer Mineralbildungen, die überwiegend zur Klasse der Arsenate gehören. Diese finden sich in den Hohlräumen der zersetzten Sulfide und dürften größtenteils schon im bergfrischen Material vorhanden gewesen sein. Es sind also keine reinen Haldenneubildungen. Großflächige Versinterungen mit Kupferarsenaten finden sich in einigen Partien im Stollensystem.

**Torbernit** bzw. **Meta-Torbernit**. Diese sekundären Kupferuranlyphosphate waren auf senkrecht zu den Greisentrümmern stehenden seigeren Ruschelzonen mit sandig zersetztem Granit stark angereichert und bildeten das Haupturanerz dieser Lagerstätte. Das Haufwerk aus den Ruschelzonen enthielt zwischen 200 und 2500 g/t Uran, maximal bis

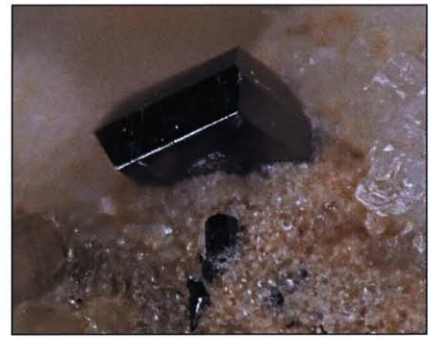


**Blauer Covellin auf  
Kupferkies. Stufenbreite  
5 cm. Sammlung & Foto:  
S. Meier.**

## MINERALLISTE RUDOLFSTEIN:

Akanthit *	Fluorit	Rhabdophan
Albit	Goethit	Silber
Anatas	Hämatit	Skorodit
Apatit	Ilmenit	Stannit
Arseniosiderit*	Kupferkies (Chalkopyrit)	Tenorit
Arsenkies (Arsenopyrit)	Langit	Topas
Atacamit / Botallackit *	Lavendulan/Richelsdorffit*	Torbernit bzw. Meta-Torbernit
Aurichalcit	Magnetit	Turmalin
Autunit	Malachit	Uraninit
Beryll	Molybdänglanz (Molybdänit)	Wismut (Bismut)
Brochantit	Montmorillonit	Wismutglanz (Bismuthinit)
Chalkanthit	Muskovit (Gilbertit)	Wolframit
Chalkophyllit*	Nontronit	Zeunerit bzw. Meta-Zeunerit*
Chalkosin	Olivenit*	Zinnwaldit
Chenevixit *	Pharmakosiderit-Alumopharmakosiderit*	Zinnstein (Cassiterit)
Chlorit	Pseudomalachit	Zirkon
Connellit*	Pyrit	
Cornwallit*	Quarz	
Covellin		
Cuprit		
Delafossit		

\* = Erstnachweis für das Fichtelgebirge durch EDX / XRD



*Plattiger Anatas auf Muskovit, neben Albit. BB~1 mm. Sammlung & Foto: B. Dünkel.*



*Dunkelbrauner Zinnstein-Zwilling (typische „Visiergraupe“) mit Arsenkies und Topas auf einer Kluft im Granit. Fund Sept. 2000. BB=4 mm. Sammlung S. Meier, Foto: B. Dünkel.*

*Tiefvioletter Fluorit füllt die Poren in diesem Greisen. Stufenbreite 8 cm, Fund 1997. Sammlung & Foto: S. Meier.*

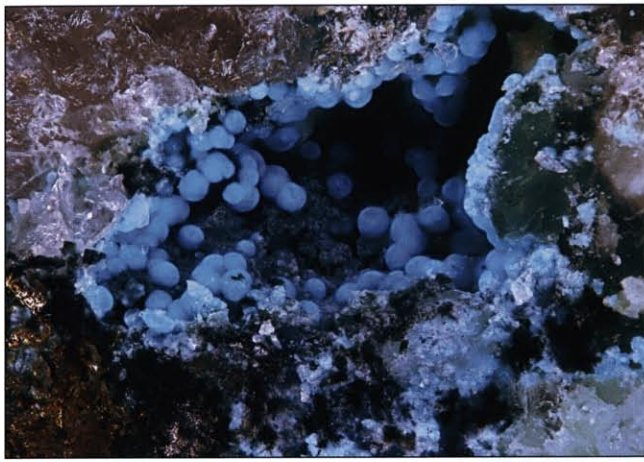


6000 g/t. 50 bis 60 t Uran wurden nachgewiesen (GUDDEN & ECKMANN 1970). Torbernit und Meta-Torbernit unterscheiden sich nur durch den unterschiedlichen Kristallwassergehalt, d. h. Torbernit geht in Sammlungen durch „Austrocknung“ in Meta-Torbernit über. Torbernit bildet quadratische Tafeln und durch die Basis abgestumpfte Pyramiden, die oft in ganzen Rasen die Kluftflächen bedeckten. Einzelkristalle bis 2 cm Kantenlänge liegen in Sammlungen vor. Einen Zentimeter große Kristalle gelten aber schon als gut. Weiterhin trat Torbernit auch an den Salbändern und in Drusen eines Quarzganges auf, der den Greisenzug spitzwinklig durchschlägt. Der Uran-glimmer **Autunit** fand sich nur ganz selten in kleinen Kriställchen.

**Zeunerit bzw. Meta-Zeunerit** treten, in Poren der Arsenkies führenden Greisen-Trümmern neben Pharmakosiderit und weiteren Arsenaten auch kleine Kristalle von Zeunerit auf. Ihre Farbe ist seifengrün. Der Nachweis erfolgte durch EDX-Analysen.

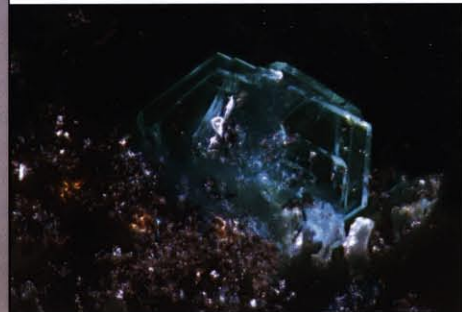
Eines der optisch attraktivsten Minerale dieser Fundstelle ist **Langit**, der türkisfarbige blockige bis linealartige Einzelkristalle und sternförmige Drillinge bis 0,5 mm Ø bildet. Optisch besonders attraktiv sind schneeflocken-ähnliche Skelettkristalle (siehe auch SCHMELTZER 1977). Der smaragdgrüne **Brochantit** ist seltenes Begleitmineral. Intensiv blaugrüne derbe Massen in einem Gangstück erwiesen sich durch EDX/XRD-Analysen als Mischkristalle **Pseudomalachit-Cornwallit** mit stark schwankenden Arsen/Phosphor-Verhältnissen.

Bei olivgrünen Kristallbündeln mit strohgelben Ausfransungen, die 1,5 mm Länge erreichen, handelt es sich um **Olivenit** (EDX-Analysen). Weitere Formen sind fast farblose biegsame Nadeln und olivgrüne Pusteln mit faseriger Struktur. **Chlorotil** konnte dagegen nicht bestätigt werden. Begleitmineral ist meist **Pharmakosiderit**, der hier das häufigste Arsenatmineral darstellt und als kräftig apfelgrüne Würfel, Tetraeder und Kombinationen der beiden Formen auftritt (HENTSCHEL 1985). Die Einzelkristalle werden bis 0,5 mm groß und sitzen meist ohne Begleiter in Hohlräumen völlig ausgewitterter Arsenkieskristalle. Er bildet auch Pseudomorphosen nach Arsenkieskristallen. Goldbraune feinkristalline Krusten aus würfeligen Kristallen erwiesen sich als Mischkristall **Pharmakosiderit-Alumopharmakosiderit**. **Skorodit** tritt in farblosen, schwach hellblauen und seltener in grau bis kirschrot gefärbten, Kristallen auf. Sie erreichen Größen bis 1 mm und bilden oft in ganze Rasen in Hohlräumen ehemaliger Arsenkieskristalle. Bei goldgelben glimmerartigen Überzügen konnte durch EDX-Untersuchungen mit



**Hellblauer Lavendulan/Richelsdorfit** neben zersetztem Kupferkies. BB~2 mm. Sammlung & Foto: B. Dünkel.

Unten: **Kleinstufe mit grünem Cornwallit/Pseudomalachit, Cuprit und gediegen Silber.** Fund 1998. Stufenbreite 4,5 cm. Sammlung & Foto: S. Meier. Darunter: Das **Detailfoto (BB~1 mm)** zeigt **Akanthit auf gediegen Silber in dichtem Cornwallit/Pseudomalachit.** Foto B. Dünkel.



**Winziges sechseckiges Chalkophyllit-Täfelchen.** BB~1 mm. Sammlung & Foto: B. Dünkel.



**Chalkophyllit und Atacamit/Botallackit** auf reich mit Kupferkies vererztem Greisen. Stufenbreite 12 cm. Sammlung & Foto: S. Meier.

## Chlorhaltige Arsenate – wie aus Cornwall!

tersuchungen mit großer Sicherheit **Arseniosiderit** nachgewiesen werden. **Arseniosiderit** bildet auch rotbraune Kriställchen in Hohlräumen ehemaliger Arsenkieskristalle, Begleiter ist hier oft Pharmakosiderit. **Chenevixit** kommt recht selten in Form von feinkristallinen pistaziengrünen Überzügen vor. Die Analysenergebnisse deuten darauf hin, dass der Chenevixit als Gemenge mit einem weiteren Arsenat-Mineral mit höheren Silizium- und Aluminiumgehalt vorliegt.

Die seltenen chlorhaltigen Kupferphosphate **Chalkophyllit** und **Connellit** konnten im Fichtelgebirge bisher nur am Rudolfstein nachgewiesen werden. Bei ersteren handelt es sich um hell- bis sattgrüne Kriställchen mit sechsseitigem Umriss unter 0,1 mm Ø, die besonders neben Connellit und Langit sitzen. Connellit bildet kräftig blaue Kugeln bis 0,3 mm die mit Pharmakosiderit, Chalkophyllit, Langit und Covellin vergesellschaftet sind. Hellblaue Kügelchen konnten mittels EDX-Analysen als chlorhaltiges

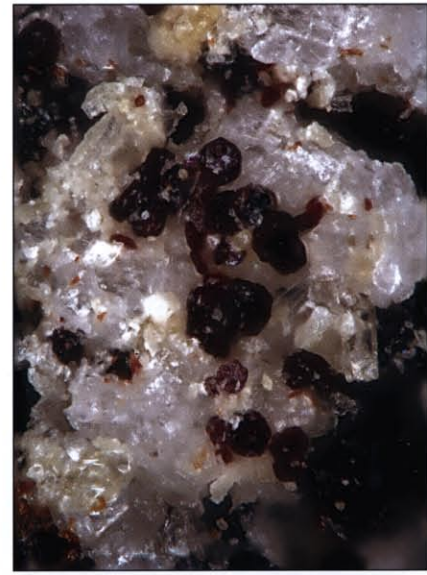
Ca-Cu-Arsenat identifiziert werden. Für eine XRD-Untersuchung ist die Probenmenge leider nicht ausreichend. **Lavendulan** oder antimonfreier **Richelsdorfit** ist wahrscheinlich. Bei einem smaragdgrünen Begleitmineral, das linealartig gestreckte Kristalle bildet, dürfte es sich nach den Analysen um **Atacamit** oder **Botallackit** handeln. Die zur Bildung dieser Minerale notwendigen Chlormengen lassen sich aus dem primären Apatitgehalt des Greisenmaterials erklären.

**Rhabdophan** bildet gelblich-weiße filzige Kristallbüschel, ähnlich wie am Waldstein, ist jedoch nicht sicher nachgewiesen. **Malachit** tritt laut einer persönlichen Mitteilung von Herrn E. FLÜGEL (†), Bayreuth, äußerst selten in



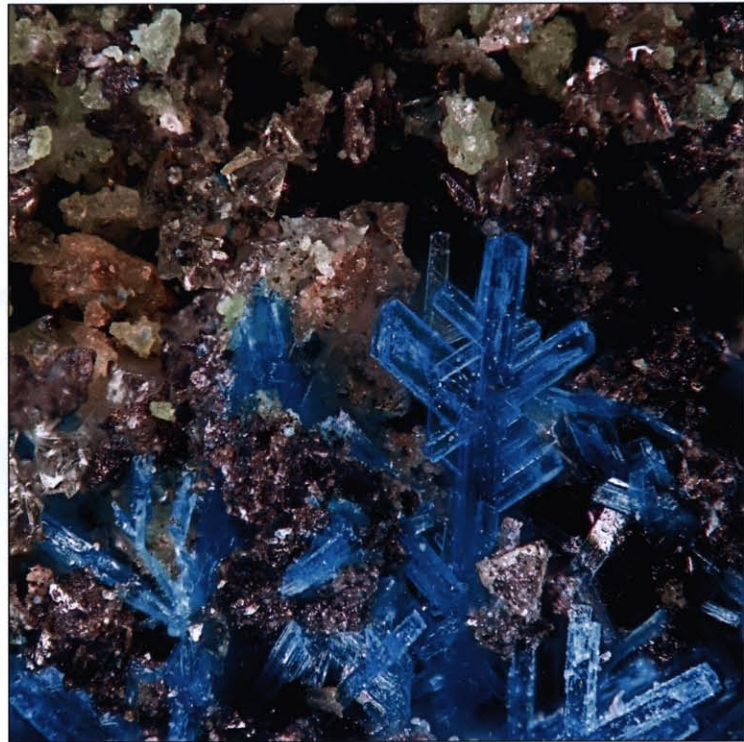


*Links: Connellit-Kügelchen und Langit-Zwillinge. BB=1,5 mm. Sammlung & Foto: B. Dünkel.*



*Rechts: Rotbrauner Arseniosiderit. BB~1 mm. Sammlung & Foto: B. Dünkel.*

*Rechts: Schneeflockenähnliche Langit-Skelettkristalle mit grünlichem Pharmakosiderit. BB~3mm. Links: Die Detailaufnahme unten zeigt Pharmakosiderit in Kombination aus Würfeln und Tetraeder. BB~1 mm. Sammlung & Foto: B. Dünkel.*



unscheinbaren Belägen auf. Bei blättrigen, türkisen Kristallaggregaten mit glimmerartigem Glanz dürfte es sich um **Aurichalcit** handeln. Für eine Analyse steht jedoch nicht genügend Material zur Verfügung. **Chalkanthit** tritt in 0,5 mm großen hellblauen Locken als Ausblühung auf Kupferkies auf. **Covellin** (Kupferindig) ist häufig als blaumetallische Überzüge auf Kupferkies und in bäumchenförmigen, dendritischen Ausblühungen auf Sammlungsmaterial zu finden. DILL (1985) führt auch noch **Chalkosin** (Kupferglanz) an, genaue Untersuchungen, um welche Glieder dieser komplizierten Kupfersulfide es sich handelt wurden jedoch nicht angestellt. **Silber** fand sich in Form wenige Millimeter großer duk-

tiler Bleche in blaugrünen Cornwallit-Massen. Nach kurzer Zeit bildeten sich bei den Sammlungsstücken spießige schwarze **Akanthit**-Kriställchen auf dem Silber. Kirschröte Kluftfüllungen in dem gediegenes Silber enthaltenden Material wurden als **Cuprit** bestimmt. Dieses Kupferoxid imprägniert auch Muskovite aus der Gangmatrix und färbt diese dadurch intensiv rot. Das Oxid **Delafossit**,  $\text{CuFeO}_2$ , wird von DILL (1985) ohne nähere Beschreibung genannt und dürfte von **Tenorit**, der als schwarzgrauer Überzug auf Kupferkies vorkommt, mit einfachen Mitteln nicht zu unterscheiden sein. **Goethit** bildet sehr selten samtbraune Kugeln und Pseudomorphosen nach Kupferkies, Pyrit und Arsenkies.

### *Unser Dank gilt ...*

Herrn Manfred BUSCH von der Stadtverwaltung Weissenstadt für die freundliche Überlassung von Bildmaterial und der Uranmedaille, Herrn Kurt SEIFERT und Hans WIENZEK für Fotos und Informationen sowie Herrn Ltd. Bergdirektor Christopher DAMMER von der Regierung von Oberfranken (Bergamt Nordbayern) für die Möglichkeit zur Akteneinsicht. Herrn Günter BLASS, Eschweiler, danken wir für die große Mühe, die er sich mit den oft recht kleinen Probenmengen machte. Und nicht vergessen werden sollte auch unser verstorbener Sammlerfreund, Herr Erich FLÜGEL, der sich als einer der Ersten mit der Sekundärmineralisation am Rudolfstein befaßte und mit seinem umfangreichen Sammlungsmaterial diese Arbeit erst ermöglichte.