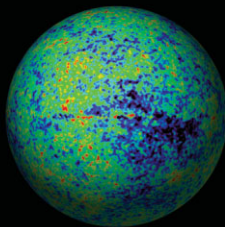
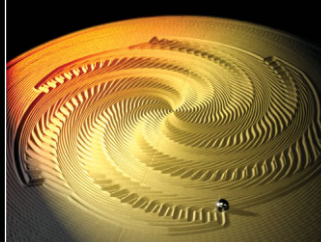


4 | 2005



KOSMOLOGIE
Dunkle Energie



DIDAKTIK
Science Center



SPIELWIESE
Quételet-Ringe

PHYSIK

IN UNSERER ZEIT

URAN IN
GLÄSERN UND
GLASUREN



 WILEY-VCH

Uran als Farbkörper in Gläsern und Glasuren

Strahlende Kostbarkeiten

ROBERT JOSEF SCHWANKNER | MICHAEL EIGENSTETTER |
RUDOLF LAUBINGER | MICHAEL SCHMIDT

Ein Streifzug mit einem einfachen Zählgerät über Flohmärkte zeigt, dass vor allem viele historische Gläser und Glasuren ihre prächtigen Farben dem Aktinidenelement Uran in seinen verschiedenen Oxidationsstufen verdanken. Eine kurze Geschichte dieser „nicht-nuklearen“ Verwendung von Uran.

Uran ist in unserer Umwelt häufig: Mit rund 3 ppm (3 mg/kg) enthält die Erdkruste größere Mengen davon als etwa an Quecksilber, Silber und Gold. So überrascht es nicht, dass wahrscheinlich schon die Römer gezielt Uran als Farbmittel (Chromophor) einsetzten. In einer Villa aus dem Jahre 79 n. Chr. in der Nähe des heutigen Neapel fand sich ein Mosaik mit Steinchen aus grünem Glas, die etwa 1,3 Massenprozent Uran enthalten [1]. Zwischenzeitlich geriet das Färben mit Uran in Vergessenheit. Ab Mitte des 19. Jahrhunderts wurden jedoch Geschirr und Ziergegenstände aus Uranglas oder mit Uranglasuren sehr populär. Noch heute findet man viele dieser Objekte auf Flohmärkten. Wir wollen hier einige interessante Aspekte dieser Methode des Färbens, ihrer Geschichte und einige Objekte vorstellen. Diese „nicht-nuklearen“ Anwendungen von Uran, Radium und Thorium sind Forschungsgegenstand unseres Fachgebiets, der konservatorischen Radiometrie.

Für die modernen Naturwissenschaften beginnt die Geschichte des Aktinidenelements Uran im Jahr 1789. Martin



Uran-Apothekerglas aus Wien im Kunst- und UV-Licht. Die Aktivität beträgt $A(^{238}\text{U}) = 17000 \text{ Bq}$, demnach enthält es 0,4 Gew.-% an ^{238}U , seine γ -Oberflächendosisleistung erreicht 200 nSv/h. Der relativ hohe Kupfergehalt der Glasmatrix (0,3 Gew.-%) schwächt die Uranyl-Fluoreszenz nur bedingt.

Heinrich Klaproth (1743-1817), damals noch Inhaber der Bären-Apotheke in Berlin, fand es in Pechblende auf und ordnete es richtig der Gruppe der Element-Metalle zu. Es sollte aber noch fünfzig Jahre dauern, bis dieses unedle Metall erstmals als Reinelement dargestellt werden konnte. Das gelang 1841 Eugène-Melchior Péligot (1811-1890), dem späteren Direktor der Pariser Münze. Er setzte das wasserfreie Tetrachlorid des Urans mit metallischem Kalium explosionsartig um: Dabei fiel das reine Uranmetall unter der Salzschutzschmelze an, die sich im Tiegel ausbildete. Im Aussehen ähnelt das Metall dem Eisen, es läuft an der Luft an und bildet eine Oxidhaut [2, 3].

Bei der Namensgebung des neuen Elements votierten einige von Klaproths Zeitgenossen 1790 für „Metallum Klaprothianum“ oder 1802 für „Herschel“, nach dem Entdecker des Uranus (1781). Doch Klaproths ursprünglicher Vorschlag „Uran“ aus dem Entdeckungsjahr 1789 setzte sich schließlich durch:

„... lege ich ihr den Namen Uranit bey, welchen Namen ich nach dem Beispiel der alten Philosophen, von einem Planeten, nämlich dem jüngstentdeckten, dem Uranus entlehne.“



Abb. 1 Teetasse glasiert mit Uranorange ($\text{UO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; γ -Dosisleistung an der Oberfläche $\leq 60 \text{ nSv/h}$).



Metallisches Uran

Schon bald nach seiner Reindarstellung fiel die Pyrophorie von Uranmetallpulver auf. Weil es eine große innere Oberfläche hat, entzündet sich das Metall bei Berührung mit Luftsauerstoff unter Aufglühen im Zuge fortschreitender Oxidation.

Auf dieser Basis arbeiteten nicht nur militärische Leuchtspurgeschosse, Leuchtbomben und Brandsätze. Die Legierung Ferro-Uran diente als Zündstein und Anzünder von Docht- und Gaslampen, bis sie 1903 wegen zu hohen Abriebs durch Cer-Eisen abgelöst wurde. Bemerkenswert ist ein 1893 erteiltes Patent für Einsatz von Kohlenstoff-Uran für eine „Zündvorrichtung bei Gasanzündern, Spielzeugen für Kinder...“. Weitere Anwendungen fand Uranmetall für elektrische Glühfäden, kohlenstoffreichen Uran-Stahl – oder im sprichwörtlichen „Griff in die Luft“: Bei der Haberschen Ammoniaksynthese wurde es vorübergehend als heterogener Katalysator verwendet, im „Uranpatent“ DRP 229126 aus dem Jahre 1909.

Als numismatische Kuriosität dürften zwei Uranmedaillen in die Geschichte eingehen, die die Maximilianshütte in Sulzbach-Rosenberg im Jahre 1956 prägte. Von ihnen kamen jeweils geschätzt bis zu 60 Exemplare in Umlauf [4]. Den Medaillen ist die Aufschrift „erstes deutsches Uran“ aufgeprägt. Während des Zweiten Weltkrieges waren jedoch schon zuvor Platten und Würfel aus Uranmetall für die Versuche des Deutschen Uranvereins hergestellt worden,

wie wir heute wissen. Die genauere Geschichte der Medaillen kann auf www.phiu.de nachgelesen werden.

Uranoxidstufen

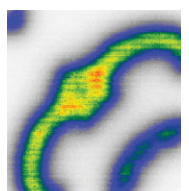
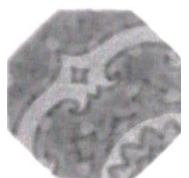
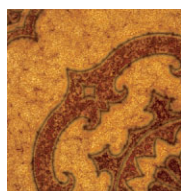
Schon Klaproth fiel 1789 die Farbkraft der verschiedenen Uranpräzipitate (Präzipitat: historische Bezeichnung für chemischen Niederschlag) auf, die er aus dem Johangeorgener Erz gewonnen hatte. Das brachte ihn auf die Idee, dass man damit Glas und Porzellan färben könnte: „Ich versuchte nun noch die Farben, welche dieser Metallkalk den Glasfritten bey der Verglasung mittheilen, imgleichen wie er als Mahlerfarbe auf Porzellan ausfallen würde ... Der gelbe Metallkalk, gelinde durchgeglühet, mit dem gehörigen Fluß versetzt und auf Porzellan im Emailfeuer eingebrant, gab eine gesättigte Orangefarbe.“

Klaproths Versuche zur Färbung von Glasflüssen hatten Folgen. Bereits Anfang des 19. Jahrhunderts setzten die Arkanisten (Farbbereiter) der böhmischen, schlesischen und sächsischen Hütten Klaproths Entdeckung um. Der Hüttenchemiker Adolf Patera (1819-1894) entwickelte schließlich die Uranfarben aus dem Joachimsthaler Pechblende-Erz zu einem handelsfähigen Produkt; Patera arbeitete im Auftrag des k.k. Obersten Montanärars, des metallverarbeitenden Wirtschaftskomplexes der k.k. Monarchie. Wien hatte damals das Problem, dass der traditionelle Silberbergbau in Joachimsthal (von dessen Namen sich „Thaler“ und „Dollar“ ableiten) wegen Erschöpfung der Erzadern zuende ging, doch in dem Industrieviertel sollten möglichst viele Arbeitsplätze erhalten bleiben. Im Zuge dieser Bemühungen entstand mit Pateras Verfahren 1855 die k.k. Uranfarbenfabrik. Sie produzierte allein bis 1898 rund 160 t Uranfarben in einem Verkehrswert von drei Millionen Gulden.

Das Verfahren verwandte Erz, das zuerst in Getreidemühlen fein gemahlen wurde. Danach wurde es geröstet und kam dann in Holzbottiche für eine schwefelsaure Laugung. Der Zusatz von Alkalien ergab ein gelbes Präzipitat. Es wurde durch Umfällen gereinigt, und schwefelsaure Laugung sorgte für Niederschlag der schwer löslichen Erdalkalifraktion (Ca, Ra, Ba). Diese wanderte einfach auf den Abraum. 1898 spürte das Ehepaar Curie darin das Radium auf und begründete mit diesem buchstäblich auf Halde liegenden Material die Welt-Radiumproduktion.

Unter den Handelsnamen „Uran gelb“ oder „Uranoxidnatrium“ gelangten diese Farben, Farbkörper genannt, in den Handel. Die Arkanisten der Glas-, Porzellan- und Keramikindustrie setzten die leuchtenden Farben gerne für Glasuren (Abbildungen 1 bis 4) sowie als Zusatz zur Porzellanmasse ein, die das (schwarze) Uran-Porzellan ergab.

Abb. 2 Glasierte Fliese, die Uranoxid als Chromophor enthält (20 cm × 20 cm², γ -Oberflächendosisleistung von 500 nSv/h). Die Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) und die digitale Autoradiographie (Falschfarbenbild) zeigen, dass der inaktive Ersatzstoff (Fe_2O_3) und radioaktives (UO_{3-x}) nebeneinander ähnlich braune Farbkörper bilden. Das Garton-Bild ist eine Röntgenographie (U = 52 kV), sie belegt die Schwermetallabsorption des Urans im Vergleich zum Eisen.



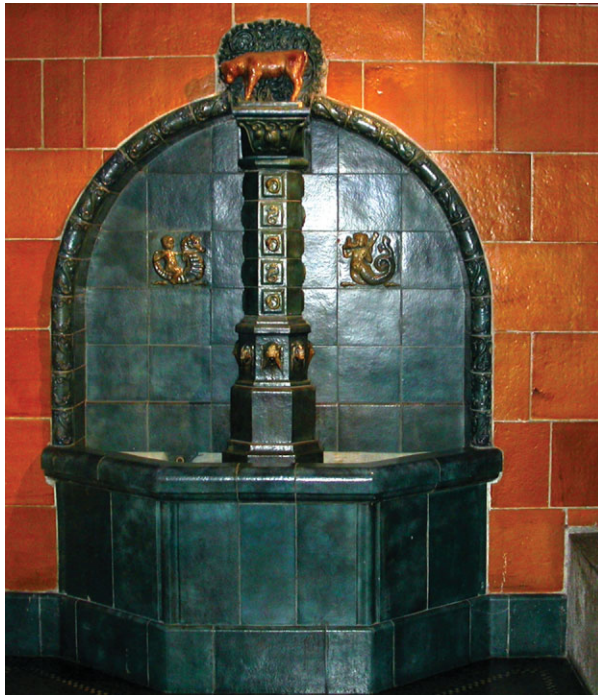


Abb. 3 Der „Kälberbrunnen mit Meergetier kombiniert“ im Rathaus von Schneeberg im sächsischen Erzgebirge hat eine Glasur aus UO_{3-x} . Seine γ -Oberflächendosisleistung erreicht bis zu 350 nSv/h. $A(^{238}U) = 200$ Bq/g; keine Radiumfolgeprodukte; natürliche Isotopenzusammensetzung.



Abb. 4 Uranglasierte Kreuzwegstationen (UO_{3-x}) in der Pfarr- und Klosterkirche der Franziskaner St. Anna, Reutte/Tirol. Station X zeigt eine γ -Oberflächendosisleistung bis zu 700 nSv/h. $A(^{238}U) = 265$ Bq/g, keine Radiumfolgeprodukte; natürliche Isotopenzusammensetzung.

Die Farbpalette der verschiedenen Glasurfarben lässt sich durch nicht-stöchiometrische Uranoxide $UO_2 \dots UO_3$ erzeugen. Ein Reduktionsbrand zum UO_2 hin favorisiert Braun- und Schwarztöne, durch Oxidation bis zum UO_3 erhält man Orange- und Rottöne (Abbildungen 1 bis 4). Mit dem Zusatz von Schwermetallen kann diese Farbpalette erweitert werden: Blei ergibt ein Korallenrot, Zink ein Grün, ein Borzuschlag Gelbtöne und Wolfram erzeugt rote Kristalle auf einer nicht-einheitlichen Deckglasur. Radiologisch sind solche Objekte mit der Methode der so genannten digitalen Autoradiographie und mit Röntgenkontrastmethoden charakterisierbar.

Abbildung 2 zeigt eine Dekorfliese, die auf diese Weise untersucht wurde. Für Brauntöne wurden bei ihr unmittelbar nebeneinander urantrioxid- und eisenoxidhaltige Glasurchromophore verwendet. Ein weiteres schönes Beispiel für Uranglasuren ist der



Abb. 5 Umdruckvignette aus UO_{2-y} , das wahrscheinlich aus Schlaggenwald (heute Horni Slavkov) im Erzgebirge stammt. Das Uranswarz enthält einen hohen Anteil von Folgeprodukten der Zerfallsreihe von ^{238}U : radiogene Radiumtöchter. γ -Oberflächendosisleistung ≤ 340 nSv/h.

„Kälberbrunnen mit Meergetier kombiniert“ im Foyer des Rathauses von Schneeberg im sächsischen Erzgebirge (Abbildung 3). Das Uran in seiner Glasur entspricht der natürlichen Isotopenzusammensetzung und enthält keine Folgeprodukte der radioaktiven Zerfallsreihe. Auch in jüngster Vergangenheit setzten Künstler noch Uranglasuren ein, wie die Kreuzwegstationen der Pfarr- und Klosterkirche St. Anna in Reutte im Tirol beweisen (Abbildung 4). Als der Innsbrucker Bildhauer Rudolf Millonig sie 1970 aus Terrakotta schuf, verwendete er eine Glasur, die UO_{3-x} als Farbkörper enthält.

Die meisten Menschen kommen allerdings mit Geschirr in Kontakt (Abbildung 1). Sie sollten dabei beachten, dass Fruchtsäuren, Essig- und Milchsäure aus dem Glas oder der Glasur Uranverbindungen herauslaugen, die bei Benutzung als Ess- und Trinkgeschirr inkorporiert werden können. Messungen ergaben Auslaugungsraten, die im Bereich

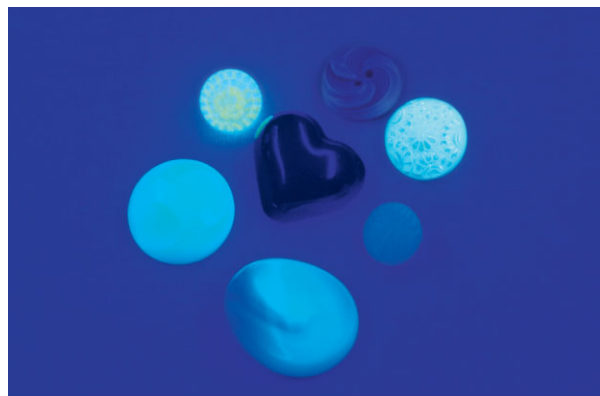
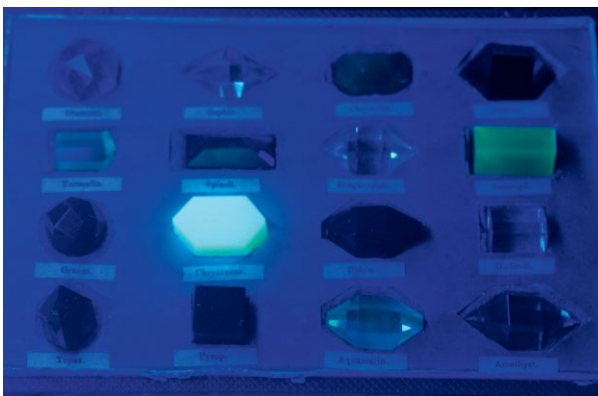


Abb. 6 Diese Kasette für Ausbildungszwecke mit Edelsteinimitationen aus Farbenglas zeigt einige Objekte mit deutlicher Uranyl-Fluoreszenz im UV-Licht. Im UV-Licht (unten) fallen besonders der Smaragd (2. Reihe, $A(^{238}\text{U}) = 40 \text{ Bq/g}$ entspricht 0,3 Gew.-%) und der Chrysoptas (3. Reihe, $A(^{238}\text{U}) = 32 \text{ Bq/g}$ entspricht 0,26 Gew.-%) auf. Alle Objekte enthalten abgereichertes Uran (3 % ^{235}U) und sind ohne ^{226}Ra -Folgeprodukte.

Abb. 7 Der ^{238}U -Gehalt dieser Knöpfe steigt im Uhrzeigersinn ab dem großen hellgrünen Knopf unten, er wächst von 0,2 bis 0,9 Gew.-% an. Zwei Knöpfe enthalten nur wenige Atompromille ^{235}U , der herzförmige Knopf in der Mitte ist mit UO_3 glasiert ($A(^{238}\text{U}) = 1740 \text{ Bq}$).

von 10^{-3} bis $10^{-1} \text{ Bq cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ liegen [5, 6]. Auch mechanischer Abrieb kann dazu führen, dass radioaktive Verbindungen in Nahrungsmittel gelangen können. Den stolzen Besitzern solcher Objekte empfehlen wir deshalb, sie guten Gewissens als Sammlerstücke in eine Vitrine zu stellen, sie aber durchweg nicht als Alltagsgeschirr zu verwenden.

Früher wurde auch für den Vignettenaufdruck auf Geschirr ein urandioxidhaltiges „Porzellanschwarz“ eingesetzt (Abbildung 5). Erzeugt wurde es durch Glühen von Uranverbindungen bei über $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, die zuvor auf das Objekt aufgetragen wurden. Aus Sicht der konservatorischen Radiometrie ist dabei interessant, dass für dieses Porzellanschwarz auch Farbkörper zum Einsatz kamen, die nennenswerte Anteile der unabgetrennten Urantochter ^{226}Ra enthalten, also schlecht von radiogenetischen Tochterprodukten dekontaminiert sind.

Die Zahnmedizin verwendet bis heute Uranverbindungen zum Färben. Bestimmten Dentalkeramiken werden diese zwischen 300 und 1000 ppm zugesetzt, um die Weißfluoreszenz des Naturzahns kosmetisch zu imitieren. Dafür gibt es noch keine inaktiven Ersatzstoffe.

Uran im Glas

Das erste Uranglas neuerer Zeit erhielt Klapproth, indem er 1789 aus 10 Gran (ca. 5,8 g) uranhaltigem Metallkalk mit zwei Drachmen „verglaster Knochensäure“ ein „smaragdgrünes Glas“ erschmolz. Unter Einsatz der doppelten Menge mit zwei Drachmen „verglaste Phosphorsäure aus Thierknochen“ und zwei Drachmen „Kieselerde“ konnte er auch ein „hellapfelgrünes, undurchsichtiges Glas, fast als Chrysoptas“ erschmelzen – das Resultat erinnerte ihn also an den gleichnamigen Schmuckstein. Ein Gran (vom *granum* für Korn) entspricht übrigens etwa 0,578 g, eine Drachme 60 Gran: Das waren die damals üblichen Apothekengewichte.

Ab dem ersten Drittel des 19. Jahrhunderts avancierte Uran zu einem bedeutenden Chromophor für die Herstellung von Gebrauchs-, Kunst- sowie Sonderglas (Abbildung 6). Dafür sorgte vor allem die kräftige Fluoreszenz des Uranyl(VI)-Ions UO_2^{2+} , die der UV-Anteil des Tageslichtes induziert. Erste Belegstücke aus den Glashütten stammen aus den 1830er-Jahren. In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts ging der überwiegende Teil der Uranproduktion in die Herstellung von Glas [6]. Bis 1898 wurden geschätzt bis



Abb. 8 Kunstlicht- und UV-A-Aufnahmen einer Knopfkarte (0,3 Gew.-% ^{238}U ; 3 % ^{235}U ; 4 Gew.-% K_{nat}).

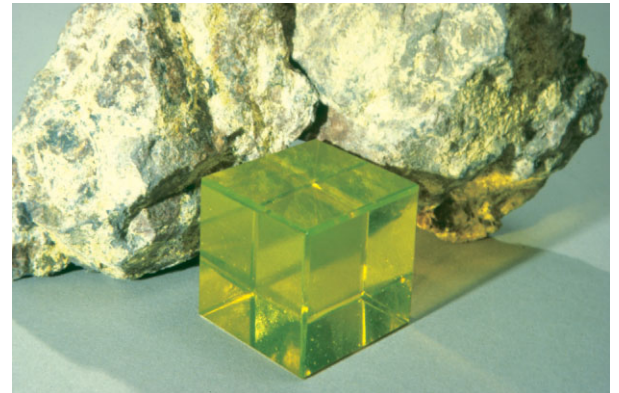
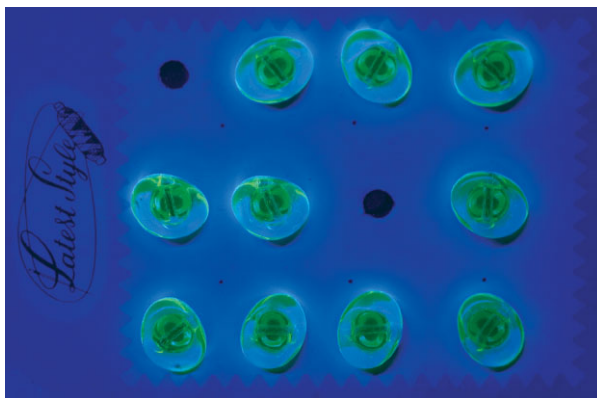


Abb. 9 Verwitterter Autunit ($\text{Ca}[\text{UO}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \gamma \text{H}_2\text{O}]$) aus Autun, Burgund, davor ein Uranglaswürfel (0,6 Gew.-% ^{238}U ; ohne Radiumfolgeprodukte), beide aus einer physikalischen Vorlesungssammlung.



zu 15000 t Uranglas hergestellt, allein im Jahr 1896 wurden zum Beispiel 800 t erzeugt. Interessant ist die Gegenüberstellung von unterschiedlich koordinierten Uranverbindungen im UV-A-Licht. Die oxidischen Spezies zeigen keine Fluoreszenz, wie die unmittelbare Gegenüberstellung hier zeigt (Abbildung 7).

Für die verschiedenfarbigen Urangläser tauchen eine Reihe von Bezeichnungen auf, die nicht sehr präzise verwendet werden. Im angloamerikanischen Raum gibt es zum Beispiel Canary (aus cornischem Erz) oder Vaseline glass [7], dem das französische Verre canari oder Verre d'urane entspricht. Im deutschen Sprachraum werden neben Bein-, Alabaster-, Opal-, Bernstein- und Topasgläsern auch die Bezeichnungen Annagrün-, Eleonoren-, Jade-, Reseda-, Erbsen-, Pompadour-, Seladon-, Smaragd- und Chrysopras-Glasschmelzen benutzt. Letztere werden für Gläser verwendet, die durch weitere Chromophore (etwa Kupfer oder Nickel) grün eingefärbt und damit unter anderem in ihrer Fluoreszenzkraft geschwächt sind (Abbildung 6) [7]. Die typischen Urangelhalte dieser Kompositionen liegen zwischen 0,02 und 2 Gewichtsprozent, als uranreich erweisen sich allgemein „opalgelbe“ Kompositionen und Chrysoprasvarianten (Abbildungen 6, 11) [8].

Bei Reduktionsschmelzen erzeugt das Einbringen von Uranverbindungen in die Glasmatrix hell-, dunkel-, und

rauchgraue Gläser. Meistens wurden allerdings oxidierende Schmelzen verwendet, in die der Chromophor als Oxid oder Uranat eingetragen wird (Uranate sind anionische Komplexe des Urans). Dabei bestimmt wieder das stäbchenförmige Uranyl(VI)-Ion UO_2^{2+} die Farbe. Basische Glasschmelzen stabilisieren ebenfalls die Oxidationsstufe VI des Urans, dabei entstehen die so genannten Uranat-Gläser (UO_4^{2-}). In vielen Fällen hat Uranglas einen dichroitischen Charakter: In Durchsicht erscheint es gelblich-grün, reflektiertes Licht „changiert“ dagegen im Tageslicht. Diesen Effekt zeigen besonders selenhaltige Uranglassmassen, die 1894 erstmals im böhmischen Klostergrab bei Teplitz erschmolzen wurden.

Allein im Jahr 1897 wurden 919 t Bijouteriewaren, Knöpfe (Abbildung 8), Perlen und Kunstfrüchte aus Uranglas angefertigt. Uranglas-Kompositionen erfreuen sich bis heute großer Beliebtheit, zum Beispiel als Modeschmuck. Wegen der im Schwarzlicht der Diskotheken kräftig aufscheinenden Uranyl-Fluoreszenz sind sie als Uranglaspiercing im Bauchnabel bei unserer Jeunesse adorée populär.

Stimulation der Uranyl-Lumineszenz

Neben den „primären“ Uranmineralien mit Uran in der Oxidationsstufe IV gibt es mehrere Tausend sekundäre (Abbildung 9) [9]. Sie leiten sich vom linearen Uranyl-Kation ab. Seine durchweg leichtlöslichen Verbindungen begründen,

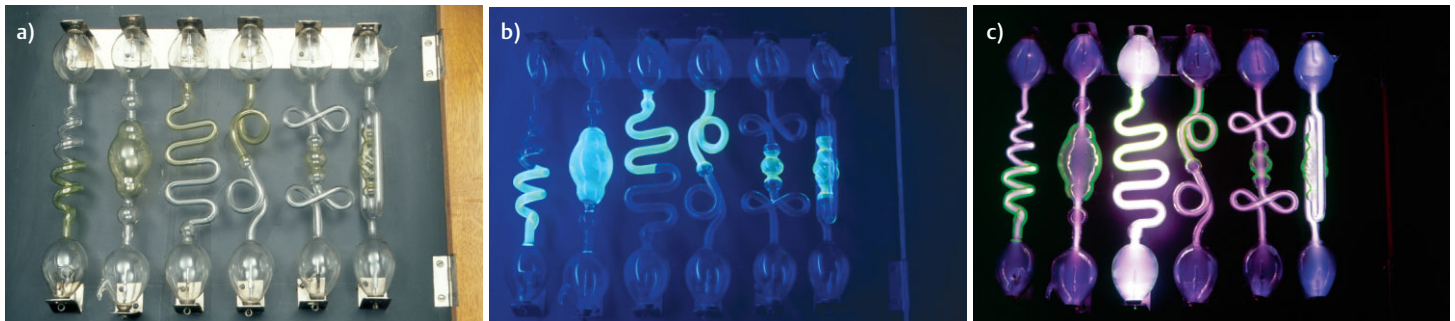


Abb. 10 Gasentladungsröhren aus der Sammlung Sauppe (Potsdam): a) in Kunstlicht, b) in UV-A-Licht zur Indizierung der Uranglasanteile (γ -Oberflächendosisleistungen 70 bis 110 nSv/h), c) diese Uranglasanteile zeigen gelbgrüne Kathodolumineszenz.

etwa im Gegensatz zu wasserunlöslichem Pechblende-Erz, die geochemische Mobilität von Uran.

Uranyl-Salze zeigen in ihrer kristallisierten Form Fluoreszenz im Gelbgrünen, bei gelösten Salzen ist sie nur schwach ausgeprägt. Diese Fluoreszenz wird zum einen durch das stäbchenförmige UO_2^{2+} -Kation bestimmt, andererseits durch Präsenz und Konzentration fluoreszenzlöschender Nachbarn in der Glasmatrix (Quenching), wie etwa Blei, Chrom und Kupfer. Oxidische Uranspezies mit den Oxidationsstufen IV und VI oder Uranate zeigen dagegen keine Fluoreszenz (Abbildung 7).

Gerade der Effekt der vom Tageslicht induzierten Fluoreszenz machte jedoch die Urangläser als Zier- und Gebrauchsglas beliebt. Ihre Popularität begann in der Zeit des Vormärz und Biedermeier und wuchs bis zum Jugendstil an. Das belegen auch zeitgenössische Objekte darstellender Kunst, zum Beispiel van Goghs „Vase mit Feldblumen“, die er 1886 in Paris malte.

Für wissenschaftliche Fluoreszenzstudien kamen etwa ab 1850 Uranglaswürfel in den physikalischen Kabinetten auf (Abbildung 9). Lumineszenzphänomene interessierten die Forscher damals sehr stark, zum Beispiel hatten sie schon der Großvater und der Vater von Antoine Henri Becquerel (1852-1908) intensiv untersucht. Wenige Wochen nach Becquerels autoradiographischem Beleg der natürlichen Radioaktivität erschien bereits im April 1896 in *Nature* eine Zuschrift von A. Hutchinson, die sich mit Stimulation („fairly bright“) von Uranyl-Fluoreszenz durch Röntgenstrahlung beschäftigte. Diese Beobachtung führte zu Versuchen, auf Basis der Uranyl-Lumineszenz Röntgen-Leuchtschirme zu entwickeln. Sie konnten sich aber nicht durchsetzen, weil sie zur Bilderzeugung hohe Strahlungsdosen im Vergleich zu anderen Leuchtstoffen benötigten – zum Beispiel Thomas A. Edisons Leuchtschirm aus Calciumwolframat [6].

Es blieb nicht lange verborgen, dass sich die Uranyl-Lumineszenz auch durch elektrische Entladung in verdünnten Gasen anregen lässt [5]: Gasentladungsröhren mit Bestandteilen von Uranglas zeigen dabei eine gelbgrüne Kathodolumineszenz (Abbildung 10). Als weitere technische Uran-

glasenwendungen sind zum Beispiel UV-Filter und Lichtschutzscheiben für photographische Dunkelkammern beschrieben. 1862 regt M. Brachet zu diesem Zweck an, elektrische Lichtquellen mit Uranglas zu umfassen.

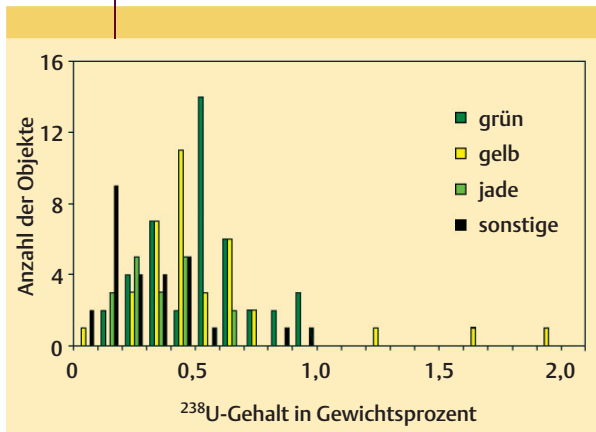
Die Filterwirkung wurde auch schnell zum Schutz lichtempfindlichen Inhalts eingesetzt, etwa als Vorratsgefäß für Sikkativspritzen, aber auch als wertvolles Offizinalgas. Wiener Apothekenausstatter verstanden es, diesen Lichtschutz für publikumswirksame Effekte zu nutzen (große Abbildung auf S. 160, 161). Schaut man heute zum Beispiel bei Sonnenlicht in die Salzburger Hofapotheke, so erblickt man eine wahre Fluoreszenzpracht. Sie entsteht in den Offizinalgäsern, weil diese einen Gehalt von rund 0,4 % Uran mit 0,3 % Kupfer aufweisen, letzterer zur Grüntönung. Weniger bewusst dürfte den meisten Betrachtern allerdings sein, dass die Uranaktivität eines solchen Gefäßes immerhin zwischen 5 und 20 Kilobecquerel liegt [10].

Konservatorische Radiometrie

Viele dieser uranhaltigen Objekte tauchen in Museen, Sammlungen und im Altwarenhandel auf. Einige Sorten werden auch heute noch hergestellt. Das macht ihre radiometrische Charakterisierung notwendig, um den Umgang mit ihnen aus strahlenhygienischer Sicht bewerten zu können. Man muss nur mit einem Geiger-Müller- oder einem Proportionalzählrohr Antiquitäten- und Flohmärkte durchstreifen: Damit kann man Uran durch seine radiogenetisch ständig nachproduzierten, kurzlebigen β -strahlenden Töchter aufspüren [11]. Dabei entdeckt man drei weitere Typen von radioaktiven Gläsern und darüber hinaus auch die uranhaltigen:

1. β - und γ -strahlende Objekte mit typischen Kaliumgehalten zwischen einem und zwanzig Gewichtsprozent. Für die Aktivität sorgt das ^{40}K , das zu 0,117 Atomprozent in der natürlichen Isotopenzusammensetzung von Kaliumsalzen vorkommt. Diese Salze werden bei vielen Glasschmelzen eingesetzt (Kaligläser).
2. Mit Thorium vergütete optische Gläser oder thoriumhaltige Glasschmelzen tauchen zwar selten, aber doch immer wieder auf [5, 12]. Sie enthalten Thoriumdioxid zur Erhöhung der Abbe-Zahl als glaskonstituierenden Bestandteil (9-41 Gew.-% Th). ^{232}Th ist wie ^{238}U ein α -Strahler und Mutternuklid einer eigenen Zerfallsreihe. Wie Kalium in den Kaligläsern dient es bei diesen Glasobjekten gleichfalls nicht der Einfärbung.

ABB. 11 URANGEHALT



Charakterisierung von 123 Gläsern, die ²³⁸U enthalten, nach Gehalt und Farbe. Die meisten Glasmassen enthalten etwa 0,5 Gew.-% ²³⁸U, in gelben Kompositionen finden sich oft relativ hohe Urangehalte.

3. Durch eine harte γ -, β - sowie α -Emission zeichnen sich bestimmte gelb- bis topasfarbene Cer-Gebrauchsglaswaren aus, die in den 1930er- bis 1950er-Jahren hergestellt wurden – vor allem in den Vereinigten Staaten. Als Chromophor enthalten sie Cer in der Oxidationsstufe IV. Sie sind radioaktiv, weil thoriumreiche südamerikanische Monazitsande verwendet wurden. Bei der Herstellung des Cerdioxids aus diesen Sanden wurde das Thorium nur ungenügend chemisch abgetrennt [5].
4. Auch die hier vorgestellten Uranglaskompositionen lassen einfache, tragbare β -Zählgeräte ansprechen. Um sie vor Ort von den Spezies zu unterscheiden, die in den ersten drei Punkten beschrieben sind, reicht in vielen Fällen eine batteriebetriebene UV-A-Lampe [11]. Es kann allerdings sein, dass man die Fluoreszenz nur in einem dunklen Raum sicher erkennen kann (Abbildungen 6 bis 8).

Von diesen Glastypen sind die Urangläser am weitesten verbreitet. Deshalb wollen wir uns hier darauf beschränken, ihre radiometrische Charakterisierung kurz vorzustellen. Wie schon bei den Uranglasuren erweist sich die digitale Autoradiographie wieder als wirksames Instrument, um eine flächenhafte Aktivitätsverteilung halbquantitativ und zerstörungsfrei studieren zu können. Ist die Entnahme kleiner Materialproben möglich, dann lassen sich quantitative Aussagen über den Urangehalt machen. Dazu braucht man typischerweise Proben von etwa 20 mg. Mit unseren Messungen konnten wir belegen, dass gelbe und chrysoprasfarbene Kompositionen überwiegend einen relativ hohen Urangehalt aufweisen (Abbildung 11).

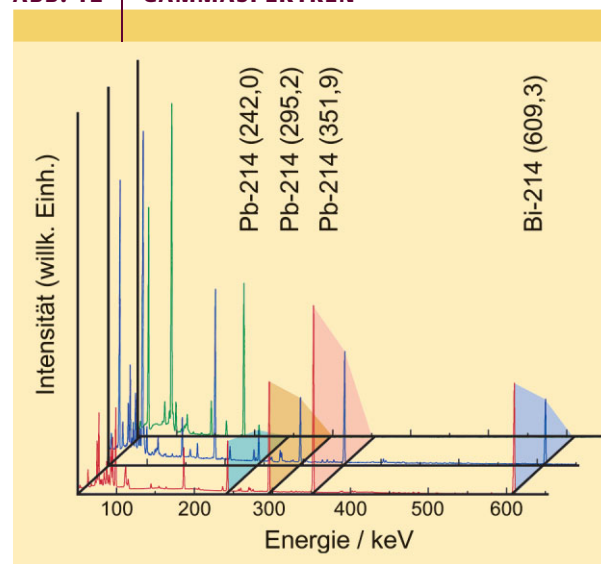
Unsere untersuchten Objekte sind zwar „historisch“, aber extrem jung im Vergleich zu den Halbwertszeiten von ²³⁸U mit $4,5 \cdot 10^9$ a oder ²³⁵U mit $7 \cdot 10^8$ a. Das radiogenetische Tochterprodukt Radium kann seit Abtrennung bei der Chromophor-Herstellung deshalb radiogenetisch kaum nachwachsen: Man nennt es daher „junges“ Uran.

Urangläser, bei denen durch schlechten Dekontaminationsgrad bei der Präparation des Uranchromophors messbare ²²⁶Ra-Aktivitäten (typischerweise 3-25 % der ²³⁸Uran-Aktivität) auftreten, machen sich auch durch eine merkliche γ -Oberflächendosisleistung bemerkbar: Typische Werte liegen zwischen 300 und 1000 nSv h^{-1} , bei Uranglasuren können schon radiumfreie Kompositionen bis zu 2000 nSv h^{-1} erreichen (Abbildungen 3, 4), da auch hohe Glasurdicken auftreten. Die Glasmatrix ist jedoch so dicht, daß auch bei Uranglasobjekten, die einen relativ hohen Gehalt an ²²⁶Ra haben, bisher keine ²²²Radon-Exhalation nachgewiesen werden konnte.

Bei der Herstellung der Uranfarben wurden (und werden) andere radioaktive Elemente oft nur unvollständig chemisch abgetrennt. Das führt zu verschiedenen radiogenetischen „Fingerabdrücken“ (Nuklidvektoren) und damit zu gut unterscheidbaren Gammaspektren. Abbildung 12 zeigt sie für die Umdruckvignette aus Abbildung 5, die ²²⁶Ra enthält, und den Uranglaswürfel aus Abbildung 9, der von Radium und seinen Folgeprodukten frei ist. Das Radium in der Vignette verrät sich durch die γ -Linien der Folgeprodukte seines Zerfalls, ²¹⁴Pb und ²¹⁴Bi. Zum Vergleich ist auch das γ -Spektrum von unaufbereiteter Joachimsthaler Pechblende wiedergegeben, die die Radiumfolgeprodukte enthält.

Tieferegehende Informationen über weitere Elemente in der Glasmatrix lassen sich durch eine Feinanalyse von Emissionsspektren gewinnen, die durch radiogen stimulierte Röntgenfluoreszenz erzeugt sind. Sie erlauben weitere Rückschlüsse auf Herkunft und Herstellungsprozess des Objekts. Von besonderem Interesse für die Datierung und die

ABB. 12 GAMMASPEKTREN



γ -Spektren von zwei uranhaltigen Objekten im Vergleich zu einem Belegstück unaufbereiteter Joachimsthaler Pechblende (rot): Der Porzellanumdruck aus Abbildung 5 enthält die Folgeprodukte ²¹⁴Pb und ²¹⁴Bi des Zerfalls von ²²⁶Ra (blau), der Uranglaswürfel aus Abbildung 9 keine (grün).

Frage nach der Herkunft ist die Isotopenzusammensetzung des verwendeten Urans. Bei kommerziellen und kunsthandwerklichen Objekten, die nach 1942 entstanden, findet man mit der γ -Spektroskopie abgereichertes Uran oder Natururan, das mit abgereichertem Uran verschnitten wurde: Damals wurde die Trennung von Uranisotopen technisch möglich. Der natürliche Gehalt von ^{235}U mit 7,2 Atompromille wird in der Regel nur in älteren Gegenständen aufgefunden. Typisch sind Abreicherungen zwischen 0,3 und 0,6 Atompromille, wie wir sie in den Objekten von Abbildung 6 bis 8 fanden [5].

Abschließend können wir noch bemerken, dass die Urangläser der Biedermeierzeit nach 150 Jahren keine makroskopischen Veränderungen in Farbe und Transparenz zeigen, die auf einen Einfluss der Radioaktivität hinweisen.

Wir hoffen gezeigt zu haben, dass uranhaltige Objekte nicht nur radioökologisch und strahlenhygienisch analysiert werden müssen, wenn man mit ihnen konservatorisch umgehen will. An ihnen lässt sich auch wunderbar die faszinierende Geschichte der Radioaktivität studieren. Zum Glück legt der Gesetzgeber diesem Ansinnen auch mit der Neufassung der Strahlenschutzverordnung keine Hindernisse in den Weg [13].

Zusammenfassung

Das älteste heute bekannte Uranglas stammt aus dem Wandmosaik einer spätrömischen Villa nahe Neapel (79. n. Chr.). Für die moderne Chemie entdeckte Martin Heinrich Klaproth das Uran im Jahr 1789. Er erkannte schnell, dass Oxide und weitere Verbindungen des Urans sich gut zum Färben von Glasuren und Gläsern eignen. Ab Mitte des 19. Jahrhunderts entstanden sehr viele Objekte aus uranhaltigen Gläsern oder mit solchen Glasuren, etwa Geschirr, Ziergläser, Kacheln oder Bijouteriewaren. Manche dieser Objekte werden heute noch hergestellt, viele historische sind noch im Umlauf. Ihre Erforschung und strahlenhygienische Einordnung ist Aufgabe der konservatorischen Radiometrie.

Stichworte

Uranglasur, Uranglas, Uranyl-Fluoreszenz, konservatorische Radiometrie.

Danksagung

Für Unterstützung danken wir W. Gregorschitz, G. Lieckfeld, O. Rist, A. Saupe, V. Schmidt, G. Zeh, A. Bettermann, J. Dorner, M. Gaßner, M. Hafner, T. Jungwirth, P. Schöffl und F. Vilser.

Literatur

- [1] Radioaktivität, PTB-Texte Band 6. Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig 1996.
- [2] F. Kirchheimer, Das Uran und seine Geschichte, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1963.
- [3] R. J. Schwankner et al., MNU **1997**, 50, 418.
- [4] J. Pfeufer, Die Geowiss. **1996**, 14, 552.
- [5] H. Wolf (Hrsg.), Uran im Glas, in: Uranglas, Uranglasuren, Bergbau- und Industriemuseum Ostbayern, Kümmerbruck 2000.
- [6] R. J. Schwankner, G. Lieckfeld, D. Lienert, MNU **1991**, 44, 25; MNU **1992**, 45, 88.
- [7] S.C. Davis, Pictorial Guide to Vaseline Glass, Schiffer Publishing Ltd., Atglen, PA 2002.
- [8] W. Neuwirth, Farbenglas I, II, Selbstverlag Dr. Waltraud Neuwirth, Wien 1993, 1998.
- [9] G. Gauthier et al., Min. Rec. **1989**, 20, 265.
- [10] S. Brühl et al., Praxis (Physik) **1995**, 44, 23.
- [11] R. J. Schwankner et al., Die Geowiss. **1992**, 10, 160.
- [12] R. J. Schwankner et al., Die Geowiss. **1994**, 12, 66.
- [13] R. Giessing, StrahlenschutzPRAXIS **2005**, 11, 91.

Die Autoren

Robert Josef Schwankner, promovierter Diplomchemiker, war als Konservator Leiter der Abteilung Chemie des Deutschen Museums und Referent für Strahlenschutz im Bayerischen Umweltministerium. Seit 1989 Professor für Umweltchemie und Radioökologie an der Fachhochschule München (FHM). Er beschäftigt sich mit angewandter und konservatorischer Radiometrie, letztere mit Blick auf die Geschichte der Naturwissenschaften. Autor mehrerer Lehr- und Praktikumsbücher.

Michael Eigenstetter, Studium der Physikalischen Technik an der FHM, 2002 Diplomarbeit zur radiometrischen Charakterisierung von Uranglas, derzeit im Masterstudiengang Mikro- und Nanotechnik.

Rudolf Laubinger, Studium der Umwelttechnik an der FHM, 1995 Diplom, heute Laborbetriebsleiter Radiometrische Laboratorien an der FHM.

Michael Schmidt, Studium der Medizintechnik an der FHM, Diplomarbeit 2003 „Beitrag zur LSC-Radiometrie und Penetrationsinhibition von ^{222}Rn Radon“, derzeit im Masterstudiengang Mikro- und Nanotechnik.

Anschrift

Prof. Dr. Robert J. Schwankner, Fachhochschule München, Radiometrisches Seminar, Karlstraße 6, 80333 München. robertjosefswankner@web.de

Die Geschichte zweier Uran-Medaillen

ROBERT JOSEPH SCHWANKNER

Dieses Dokument ist eine Ergänzung zum Artikel „Strahlende Kostbarkeiten“ über nichtnukleare Anwendungen von Uran, besonders als Farbkörper in Gläsern und Glasuren, in **Physik in unserer Zeit**, 36. Jahrgang 2005, Nr. 4, S. 160.

Eine numismatisch-radiologische Kuriosität ersten Ranges sind die beiden 1956, aus einheimischem Uran geprägten Medaillen-Typen der Eisenwerk-Gesellschaft Maximilianshütte AG, Sulzbach-Rosenberg.



Abb. 1 Zwei Typen von Uranmedaillen (I: $\varnothing = 52$ mm, $m = 116$ g; II: $\varnothing = 40$ mm, $m = 58$ g) wurden 1956 von der Maximilianshütte AG geprägt. Typ I ist hier abgebildet. Links: Avers (γ -Oberflächendosisleistung = $33 \mu\text{Sv/h}$), Mitte: Typ I Revers. Rechts: Die bleiwehrte Geschenkschattulle, in der die Bergbaumedailles aufbewahrt werden, reduziert die γ -Oberflächendosisleistung auf rund 10 %.

Der Konzernherr Friedrich Flick hatte während seiner Internierung in der staatlichen Strafanstalt in Landsberg/Lech von dem bei Weißenstadt am Rudolfstein im Fichtelgebirge bekannt gewordenen Uran-Fundpunkt erfahren. Die wirtschaftlichen Möglichkeiten einer friedlichen Nutzung der Kernenergie im Auge, ließ F. Flick 1949 90 % der Anteile der Gewerkschaft Werra am Rudolfstein von seiner Maxhütte aufkaufen, um dort, trotz des Verbots durch die Gesetze der Alliierten, eine Uranexploration zu betreiben. Das erzhaltige Gestein, es handelte sich sowohl um Pechblende- wie Torbernitvererzung (ein Kupferuranglimmer), wies einen Urangehalt von 640 ppm auf. Mit der Gründung des Bonner Atomministerium im Jahre 1955 bereitete die Bundesrepublik in der Ära Adenauer einen deutschen Einstieg in die Urantechnik vor. Flick präsentierte sich sowohl dort, wie in der Bayerischen Staatskanzlei im Oktober 1956 als potentieller Uranlieferant bei der friedlichen Nutzung der Kernenergie.

„Am 31. Oktober 1956 überreichte Odilo Burkhart (Vorstandsvorsitzender der Maxhütte AG) auch dem bayerischen Ministerpräsidenten Dr. Wilhelm Högner in der Staatskanzlei in München einen Uranstab und Uran-Medaillen für ihn und seine Kabinettsmitglieder. Högner, auch Vorsitzender der Bayer. Atomkommission, beglückwünschte die Eisenwerk-Gesellschaft Maximilianshütte AG (kurz: Maxhütte), eine Tochtergesellschaft der Friedrich Flick KG Düsseldorf, zu ihrer Leistung. Schließlich setzte seine Partei, die SPD, in ihrem „Atomplan“ auf dem Münchner Parteitag von 1956, auf die Erzeugung von Elektrizität aus Kernenergie, die „den Beginn eines neuen Zeitalters für die Menschheit einleite“ [1].

Das Uran, welches nach Konversion bei der Degussa im Werk Wolfgang bei Hanau, in Uranmetallstäbe gegossen, diese abgedreht und in 3 mm Dicke Schrötlinge zersägt wurde, erwies sich als hartes und sprödes Münzmetall. Selbst bei Druckerhöhung bis zum Aufreißen des Schrötlings (Durchmesser 52,3 mm) wurde nur eine unvollkommen erhabene Prägung erzielt (Typ I, Abbildung 1) und die Prägepresse erlitt einen nicht unerheblichen Schaden. Ein neuer kleinerer Stempel wurde angefertigt und der Uranstab auf einen Durchmesser von 40 mm abgedreht (!). Mit doppelstrichigem Schriftbild wurde erneut eine vertiefte Prägung vorgenommen (Typ II). Bis zu 60 Uran-Abschläge beider Medaillentypen kamen in Umlauf, 1958 wurden noch in geringerer Stückzahl Silber- und Kupferabschläge geprägt.

Wie der Doyen der Urangeschichtsschreibung F. Kirchheimer bemerkt: „als Münzmetall hat das Uran keine Zukunft, da seine Oberfläche einer unschönen Oxydation unterliegt und mehrere Eigenschaften des Elements den Prägevorgang sehr schwierig gestalten“.

Die radiometrische Analyse des Medaillentyps I (Abbildung 1) ergibt eine deutliche Reduzierung der Gamma-Oberflächendosisleistung durch die bleibewehrte Aufbewahrungsschatulle. Die aufgezeichneten Emissionsspektren (Abbildung 2) zeigen zum einen, junges, also frisch abgetrenntes, radiumfreies Uran, zum anderen die durch Eigenradioaktivität stimulierte Röntgenemission von $Z = 92$ sowie seines kurzlebigen Folgeproduktes $Z = 90$ Thorium [2].

Entgegen der erhabenen Prägung „ERSTES DEUTSCHES URAN“ bleibt festzuhalten, dass schon während des 2. Weltkrieges Uranmetallplatten und -würfel aus Joachimsthaler und Schmiedeberger Pechblende-Erz für die Experimente des „Deutschen Uranvereins“ (Uranmaschinen von Heisenberg, Diebner und Gerlach) hergestellt wurden, so dass es sich bei den Maxhütten-Medaillen tatsächlich wohl um das „Erste Bayerische Uranmetall“ handelt.

Literatur

[1] J. Pfeufer, Die Geowiss. 1996, 14, 552.

[2] R. J. Schwankner et al., MNU 1997, 50, 418.

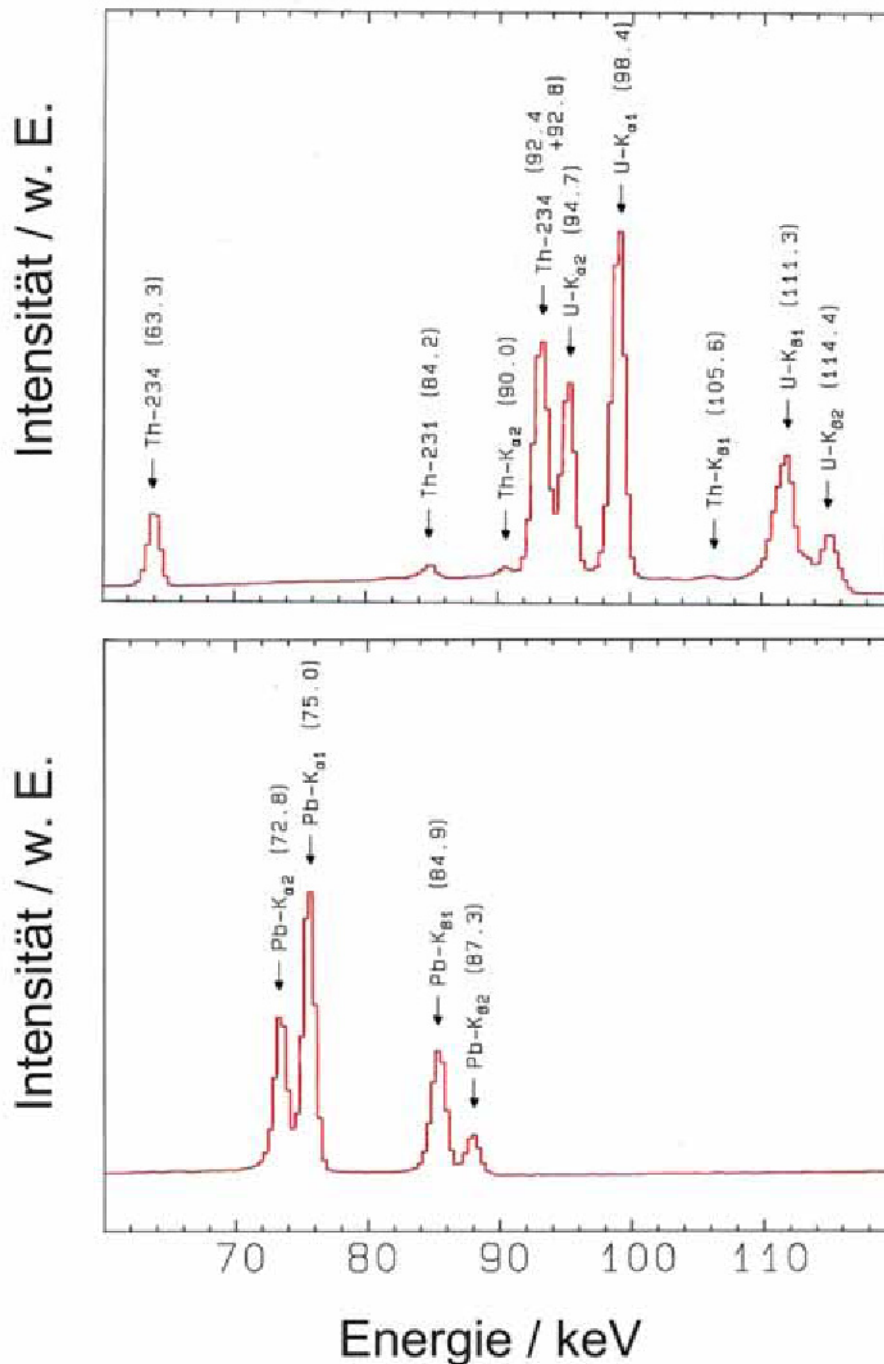


Abb. 2 Oben: γ -Spektrum (60-120 keV) der in Abbildung 1 gezeigten Medaille aus metallischem Uran. Bei Betrachtung dieses niederenergetischen Bereichs fällt die Dominanz der charakteristischen Röntgenlinien auf. Unten: Dieselbe Medaille, in bleibewehrter Schatulle aufgenommen, der identische Spektrenausschnitt zeigt nunmehr die radiogen stimulierte Röntgenfluoreszenz des Abschirmungsbleis.