

AUS DER FRÜHGESCHICHTE DER RADIOCHEMIE – AUSGEWÄHLTE OBJEKTE KONSERVATORISCHER RADIOMETRIE

PREHISTORY OF RADIOCHEMISTRY – SELECTED TOPICS

R.J. Schwankner¹⁾, R. Laubinger¹⁾, J. Dorner²⁾, B. Gmeiner²⁾, G. Patzer¹⁾, M. Schmidt¹⁾

¹⁾Radiometrisches Seminar, Fachhochschule München, Deutschland

²⁾Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Deutschland

Zusammenfassung

Nicht-nukleare wie nukleare Eigenschaften und Verwendungen der primordialen Elemente Uran, Thorium sowie Radium und [⁴⁰K]Kalium begleiten die frühe Entwicklung der Radiochemie und Transmutationslehre. Ausgewählte Objekte konservatorischer Radiometrie und didaktische Beispiele werden dazu vorgestellt.

Summary

Non-nuclear as nuclear properties and widespread use of primordial elements Uranium, Thorium as well as Radium and [⁴⁰K]Kalium were a guideline for development of radiochemistry and transmutation. Selected examples are presented.

Schlüsselwörter *Konservatorische Radiometrie, Transmutation, nicht-nukleare Verwendungen natürlicher Radioelemente*

Keywords *custodial radioanalysis, transmutation, non-nuclear use of natural radioelements*

1. Z = 92 Uran

Auch nicht-nukleare Verwendungen des, 1789 von M.H. Klaproth erstmals näher charakterisierten Actinoidenelements Uran begegnen den aktuellen Strahlenschutzanliegen, weshalb eine Beschäftigung damit lohnend erscheint. Als erste dokumentierte Anwendung gilt die frühe Verwendung der Farbkraft von Uranverbindungen in antiken Glasmosaiken (Villa Cap Posilipo bei Neapel, 79 A.D.) mit einem Urangehalt der Glasmasse von über einem Gewichtsprozent [1].

Klaproths Namensgebung orientierte sich am, 1781 durch den, in Hannover geborenen Militärmusiker F.W. Herschel neu entdeckten Planeten, welcher zunächst „Georgium Sidus“ (zu Ehren George III.), dann nach dem griechischen Himmelsgott „Uranus“ benannt wurde. Der Elementname Uran setzte sich schließlich gegen die konkurrierend aufscheinenden Bezeichnungen „Herschel“ und „Klaprothium“ bzw. „Klaprothianum“ durch.

Klaproths Reduktionsversuche führten – all seiner Bemühungen zum Trotz – nur zu einer schlecht definierten, nicht-stöchiometrischen Oxidstufe. Erst 50 Jahre später stellte sich mit Hilfe des inzwischen verfügbaren Reduktionsmittels Kalium-Metall (Entdeckung 1807, H. Davy) unter einer Schutzschmelze von Kaliumchlorid der gewünschte Erfolg ein (E.M. Péligot [2]).

Metallisches Uran (vgl. Abb. 1) fand Aufmerksamkeit als Stahlveredler (Versuchsrohre schwerer Geschütze, 1898 [3]) und spielte eine prominente Rolle beim Haberschen „Griff in die Luft“ („Uranpatent“ DRP 229126 aus dem Jahre 1909) als heterogener Katalysator in der Entwicklung der Ammoniaksynthese (1909) [4]. Die, die Bearbeitung von Uran, aber auch Plutonium erschwerende Pyrophorie wurde in Ferro-Uran-Legierungen, zunächst als Zündstein und Anzünder von Docht- und Gaslampen verwendet, bis sie 1903 wegen zu hohen Abriebs durch Cer-Eisen (Nebenprodukt der Thoriumgewinnung) Ablösung fand. Diese strahlenhygienisch begrüßenswerte Substitution führte zur breiten, bis auf uns gekommenen Verwendung von Pyrophorika in Kinderhänden (Abb. 2). Bereits 1893 wurde nämlich die Verwendung von Uran für Zündvorrichtungen mit dem Anspruch patentiert „*Verwendung von Kohlenstoffuran für Zündvorrichtungen bei Gasanzündern, Spielzeugen für Kinder und dergl. in der Weise, daß durch Schlagen oder Reiben mittelst eines harten Körpers lebhaftere Funken hervorgerufen werden.*“ [5] (Abb. 1).

Auf dieser Basis arbeiteten nicht nur militärische Leuchtspurgeschosse, Leuchtbomben und Brandsätze, sondern man stößt auch auf eine bemerkenswerte Anmerkung aus der Feder Albert Speers, die auf eine während des zweiten Weltkrieges – abgesehen von den Anwendungen metallischer Uranwürfel und –platten durch den „Deutschen Uranverein“ [6, 7] – bedeutende nicht-nukleare Verwendung hinweist:

„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 Urankernen für diese Munitionsart an. Die Freigabe unserer Uranvorräte von etwa 1200 Tonnen zeigt, daß der Gedanke an eine Produktion von Atombomben im Sommer 1943 von meinen Mitarbeitern und mir aufgegeben worden war.“ [8]

Eine numismatisch-radiologische Kuriosität sind die beiden 1956 aus einheimischem Uran geprägten Medaillentypen der Eisenwerkgesellschaft Maximilianshütte AG, Sulzbach-Rosenberg. Mit der Gründung des Bonner Atomministeriums im Jahre 1955 bereitet die Bundesrepublik in der Ära Adenauer einen Einstieg in die Urantechnik vor. Der Konzernherr F. Flick hatte sich schon 1949 90 % der Anteile der Gewerkschaft Werra am Rudolfstein gesichert und präsentierte sich dort wie auch im Oktober 1956 in der Bayerischen Staatskanzlei als potentieller Uranlieferant für die 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 Eisenwerkgesellschaft 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.“ [9]

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 der Druckerhöhung bis zum Auflösen des Schrötlings (Durchmesser 52,3 mm, m=116 g) wurde nur eine unvollkommen erhabene Prägung erzielt (Typ I) und die Prägepresse erhielt 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, vgl. Abb. 1). 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*“ [10].

Die schon von Klaproth erkannte und angewandte Farbkraft von Uran- und Uranylverbindungen führte schließlich 1855 zur Gründung der k.k. Uranfabrik in Joachimsthal, wo auf die jahrhundertalte Silberbergbautradition sequentiell die Uran-, Radium-Produktion und Radon-Anwendung folgt (Abb. 3).

Von besonderem Interesse ist weiterhin im Zusammenhang mit Herkunftsbestimmung und Datierung die Isotopenzusammensetzung des zur Glasschmelze gelangten Urans. So vermerkt Jochmann noch 1958:

"Uranverbindungen wurden bis Mitte des zweiten Weltkrieges zur Färbung des Glases in jeder Gemengekammer gelagert. Nach der 1939/1942 entdeckten Uranspaltung und der damit verbundenen Beschlagnahme aller Uranverbindungen in Deutschland wurde Uran anderen Zwecken zugeführt. Für die Glasfärbung dürfte Uran in absehbarer Zeit kaum mehr zur Verfügung stehen. Fabriken, die Gläser mit Uran gefärbt haben, vermissen dasselbe jetzt sehr...." [11].

Im Nachgang teilt Jochmann unter Bezug darauf 1959 mit, dass nach dem Gesetz Nr. 22 der Alliierten Hohen Kommission die USA Lieferungen von Uranverbindungen an die Bundesrepublik Deutschland freigegeben haben, allerdings alle so zur Verfügung stehenden freigegebenen Uranchemikalien abgereichertes Uran mit weniger als 0,36 Atomprozent [^{235}U] Uran darstellen [12].

Eine Analyse der Isotopenzusammensetzung von 115 Uranglasproben ergab in der Überzahl der untersuchten Chromophore einen Verschnitt von Natur-/mit abgereichertem Uran (Tab. 1), was sie allesamt als Produkte, die nach dem zweiten Weltkrieg erschmolzen wurden, ausweist. Ein weiterer Charakterisierungsaspekt ist, dass seit Anwendung der Farbkraft des Urans bzgl. der radiogenetischen Tochter [^{226}Ra] Radium mehr oder minder dekontaminierte Farbkörper zum Einsatz kommen. Umdruckvignetten promenieren im Bereich der Gammaoberflächendosisleistung und enthalten entsprechend einen hohen Anteil an Folgeprodukten der (4n+2)-Zerfallsreihe (z.B. Uranschwarz, Schlaggenwald (heute Horni Slavkov)).

Bei der Untersuchung von rd. 30 unterschiedlich dekorierten uranglasierten Fliesen fiel die in Abb. 4 wiedergegebene Probe dahingehend auf, dass hier offenbar ein visuell vom braunen Uranoxidchromophor kaum zu unterscheidender inaktiver Ersatzstoff auf demselben Objekt zum Einsatz gekommen ist [13]. Wiedergegeben sind neben digitalen Autoradiographien des Belegstücks (MWPC/MICAD) auch eine, die Schwermetallabsorption des Uranauftrags dokumentierende Röntgenographie. Mit Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) erweist sich der Ersatzstoff (ähnlich brauner Farbkörper) als Eisenoxidstufe.

Die Fluoreszenz des matrix-eingebetteten Uranylkatons ist weithin bekannt und beschrieben, sie zeichnet auch verantwortlich für die Befassung der Familie Becquerel – über mindestens zwei Generationen hinweg – mit Uranverbindungen. Sie tritt bei Gebrauchs-, insbesondere Lichtschutz- und Zierglas ebenso auf wie in Bijouteriewaren (vgl. Tab.1). Weit weniger bekannt ist, dass die Stimulation von Uranyl-Lumineszenz durch X-Strahlung ($U_A > 100 \text{ kV}$) in den frühen Tagen der Röntgenanwendungen für uranhaltige Leuchtschirme und in Form Uran-imprägnierter Fluoreszenzfolien herangezogen wurde (Abb. 5).

In vereinzelt naturwissenschaftlichen Kabinetten haben Entladungsröhren überlebt, bei welchen, neben dem farbwirksamen Effekten: Totaldruck, Spannung, Restgas- auch die Glaszusammensetzung (Einfügen von Uranglasbestandteilen) variiert. Ihre Verwendung in heute oft schmerzlich vermissen Experimentalvorlesungen führte zur Stimulation der Uranylfluoreszenz durch Gasentladungen bzw. Reibungselektrizität und damit zu völlig neuen Anwendungsbereichen [14]. Bei bestimmungsgemäßem Röhrenbetrieb erfolgt intensive Fluoreszenzstimulation der Uranglasteile durch die Gasentladung (siehe Abb. 5 unten).

2. **Z = 88 Radium**

Radium wurde in Form seiner Halogenide zunächst in den Laugungsrückständen der Uranfarbenproduktion durch das Ehepaar Curie gewonnen; das reine Element spielt auf Grund seiner hohen Elektropositivität in der Anwendung keine Rolle.

[²²⁶Ra]Radium ist das natürliche Radioisotop hoher spezifischer Aktivität, das aus Uranvorkommen in wägbaren Mengen gewonnen werden kann. Zahlreiche Radiumanwendungen liefern uns bis heute nicht unbedenklich einzustufende Musterbeispiele in der konservatorischen Radiometrie wie z.B. Spinthariskope (griech. „Funkenbetrachter“ [42]), Emanatorien (Radon-Generatoren), radiumhaltige Rheumadecken und eine Vielzahl von Anwendungen im Bereich autolumineszenter Leuchtfarben.

Der Abrieb radiumhaltiger Luminophore auf Basis des II/VI-Halbleiters Zinksulfid gehört heute in Technikmuseen zu den Problembereichen der konservatorischen Präsentation und Restaurierung. Mag die [²²²Rn]Radon-Exhalation von Einzelobjekten (Abb. 6) noch vernachlässigbar erscheinen, so ist dies etwa bei Sammlungen von hunderten radiumhaltigen Flugzeugmessinstrumenten, Gewehrvisieren, Schaltknöpfen etc. durchaus ein Problemfeld im Depot- wie Ausstellungsbereich, wobei auch intakte Instrumentengehäuse nicht vor Radon-Exhalation der Objekte schützen (Tab. 2).

Andererseits sind derartige radiumhaltige lumineszierende Matrices ausgiebig gealtert, sodass sie allenfalls bei mechanischer Beanspruchung merkliche Variationen in der [²²²Rn]Radon-Exhalationsrate zeigen. Sie eignen sich daher als Exhalationsquellen und sind seit ihrer Einführung durch F. Giesel 1906 als dauerleuchtende Zeiger und Skalen (Junghans: 1907 erste Weckeruhr und 1911 erste Taschenuhr mit Radium-Leuchtzifferblatt) bis dato leicht zugänglich. Spinthariskope und Leuchtziffer-Uhren wurden – Kaleidoskopen ähnlich – seit 1903 von Optikern feilgeboten. Abb. 7 zeigt so die 12, mittels eines Korkbohrers, sorgfältig präparierten Ziffern eines Weckers, deren Quellstärken zwischen 40 und 140 [²²²Rn]Radon-Atomen/s bei Raumtemperatur und gleichbleibender rel. Luftfeuchte (40 %) variieren.

Betrachtet man derartige Leuchtziffern mit Hilfe von Restlichtverstärkern, so können die einzelnen Szintillationen (lat. „scintilla“: Funke) verfolgt und aufgezeichnet werden. Bei gegebenem Bandabstand des Matrixmaterials Zinksulfid von 3,8 eV und den lokal deponierten Alphazerfallsenergien (Alphateilchen + schweres Rückstoßatom) von 4,1 - 7,7 MeV können so bis zu 10⁶ Photonen pro Ereignis emittiert werden. Diese Beobachtung wurde unabhängig voneinander 1903 von Sir William Crookes [15] und J. Elster und H. Geitel [16] von der „Großen Schule“ in Wolfenbüttel beschrieben:

„It seems probable that in these phenomena we are actually witnessing the bombardment of the screen by the positive atoms hurled off by radium with a velocity of the order of that of light: each scintillation rendering visible an impact on the screen, and becoming apparent

only by the enormous extent of lateral disturbance produced by its impact. Just as individual drops of rain falling on a still pool are not seen as such, but by reason of the splash they make on impact, and the ripples and waves they produce in ever-widening circles....I propose to call this little instrument the "Spintharoscope", from the Greek word σπινθαρις, a scintillation." [17]

„Wir haben die von Crookes beschriebene Erscheinung schon vor einiger Zeit bei Gelegenheit von Versuchen bemerkt, ... Betrachtet man einen in dieser Weise leuchtenden Schirm durch eine Lupe, so bemerkt man, daß das Flimmern des Schirmes durch ein Gewimmel diskreter leuchtender Pünktchen bewirkt wird, von denen jedes nur momentan aufblitzt. Bei Betrachtung der leuchtenden Fläche mittels eines Vergrößerungsglases gewinnt man, wie es auch in der Schilderung des Crookes'schen Versuches ausgesprochen ist, ganz den Eindruck, als schaue man durch ein Teleskop nach einem Sternenhaufen, dessen einzelne Sterne aufblitzen, um sofort wieder in dem schwarzen Hintergrunde zu verschwinden." [16].

Diese frühen Festkörperszintillatoren waren die notwendige experimentelle Voraussetzung für eine ganze Reihe von entscheidenden Entdeckungen, etwa die frühe Charakterisierung der Atomstruktur (Streuexperimente der Rutherford'schen Schule 1909 - 1913), die Dokumentation der ersten gelungenen künstlichen Element-Transmutation (etwa von Luftstickstoff durch α -Beschuss gemäß ${}^14_7\text{N}(\alpha, p){}^{17}_8\text{O}$ und die Detektion der hierbei freigesetzten Protonen mit Hilfe eines Szintillationsschirms). Diese beiden Resultate waren Höhepunkte von Rutherford's Wirken an der Universität Manchester (1907-1919).

Ein Meisterstück der Experimentierkunst unter quantitativer Anwendung der Szintillationsmethode legten noch 1924 H. Geiger und A. Werner vor, die so die Zahl der von [${}^{226}\text{Ra}$]Radium ausgesandten α -Teilchen in Absolutbestimmung ermittelten.

Nicht unerwähnt soll die Beschwerlichkeit bleiben, unter welcher derartige Untersuchungen visueller Detektion von Szintillationen ausgeführt wurden.

„Nicht alle Beobachter eignen sich zu Szintillationszählungen; eine gewisse Subjektivität ist nicht zu vermeiden. Man ermüdet ziemlich rasch, zuweilen treten auch (besonders bei ganz lichtschwachen Szintillationen), subjektive Erscheinungen, Halluzinationen, störend auf. Normale Augen, gute Dunkeladaption, ausgeruhter Zustand sind erforderlich; Nikotin, Alkohol, „Kater“ und dgl. sind schädlich. ... Es sollen zahlreiche Beobachter in kurzen Intervallen (1/2 bis höchstens 1 Minute) abwechseln und nicht länger als 1-2 Stunden pro Woche zählen. Subjektive Schwankungen kann man durch Simultanzählungen zweier Beobachter zu eliminieren trachten" [18].

Es nimmt nicht wunder, dass unter diesen Arbeitsbedingungen intensiv nach weiteren Registrierungsmethoden gesucht wurde, was zum Bau des Geigerschen Spitzenzählers (1913) und der Weiterentwicklung zum Geiger-Müller-Zählrohr (1928) führte. Mit Hilfe von hintereinandergeschalteten Restlichtverstärkern gelingt es den in Abb. 7 wiedergegebenen radiolumineszenten Leuchtziffern den räumlich wie zeitlich stochastischen Charakter des radioaktiven Zerfalls zu entlocken (Abb. 8) [13].

Im übrigen wurden auch schon die Kontaminationsmonitore mit Festkörperdetektoren sowie die Hautdekontamination unserer Tage hier 1903 vorweggenommen:

„During these experiments the fingers soon become soiled with radium [!], and produce phosphorescence when brought near the screen. On turning the lens to the, apparently, uni-

formly lighted edge of the screen close to the finger, the scintillations are seen to be closer and more numerous; what to the naked eye appears like a uniform "milky way," under the lens is a multitude of stellar points, flashing over the whole surface. A clean finger does not show any effect, but a touch with a soiled finger is sufficient to confer on it the property. Washing the fingers stops their action." [17]

Auf der anderen Seite stehen die traurigen Erkenntnisse, die im Zuge der unbedenklichen Anwendung erfolgten Inkorporationen hochradiotoxischer Alpha-Nuklide (Ziffernblattmalerinnen) [19] auf uns gekommen sind.

Dem naiven, bis in den Bereich der nachhaltigen Gesundheitsgefährdung reichenden Glauben an die Heilwirkung des Radiums belegen noch in den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts patentierte Verfahren zur Herstellung von *Radium-Seife*, *Radium-Zwieback*, *Radium-Malz*, *Radium-Kräuterwein* (vgl. hier auch den bedenklichen, auch exportierten uranhaltigen *Medizinalwein der Apotheke des M. Pesqui, Paris ab 1890!*) und *Radium-haltige Schokolade*.

Dem Labor des Bearbeiters wurde 1999 die in Abb. 9 wiedergegebene, auf einem Flohmarkt erworbene Pastillenschachtel von Herrn Michael Osteroth (Bovenden) vorgelegt. Es handelt sich um künstliche Mineral-Quellsalze (Natrium-, Calcium-, Kalium-, Magnesium-, Silicium-Salze) unter Zusatz von Radium und Lactose des Unternehmens Eberhardt und Co., Naumburg/Saale, hergestellt nach dem Verfahren der Gesellschaft zur Herstellung von Radium-Präparaten m.b.H. im Radiumbad Oberschlema. Wie aus Abb. 9 ersichtlich, wurde eine Tablette zur Untersuchung entnommen. Das Ergebnis der radiometrischen Analyse, das die Bedenklichkeit dieser radiotoxischen „*Radium-Pastillen-Kur*“ nachhaltig bestätigt, sind in Tab. 3 wiedergegeben [43].

Darauf sei noch eine zusammenfassende Bemerkung von M. Heiner, Joachimsthal, dem Verfasser von „*Radium – das natürliche Strahlenheilmittel*“ (Leipzig 1941) zitiert:

„Leider kommt dies [Unterdosierung] in der Anwendung der Radiumtherapie nicht so selten vor und ist entweder in der Angst vor eventueller Radiumschädigung oder in der mangelhaften Kenntnis über die nötige Dosierung oder in zu kurz dauernder Behandlung begründet. Von solchen Fällen hört man dann, daß schon eine Radiumkur gemacht wurde aber auch das Radium ganz erfolglos war. Es ist klar, daß sowohl durch solche als auch durch überbehandelte Fälle, bei denen die Reizschwelle wesentlich überschritten wurde die Radiumtherapie in Mißkredit gebracht wird...“.

Die Überleitung zur gleichfalls ein Radon-emanierendes Glied enthaltenen Thorium-Zerfallsreihe bietet folgende bedenkenswerte Emanationsanwendung:

Die bei ihrem Alpha-Zerfall durch Zusammenstoß der Rückstoßatome mit 'Luftmolekülen' entstehenden Kationen in der Gasphase, machte man sich in der „*Radon-Therapie*“ in Form eines 'elektrischen Stuhls' für die Patienten zunutze:

„...die Emanation..., dient, daneben auch noch in der eigenartigen Form, daß man die festen Niederschläge, die sie bei ihrem Zerfall liefert, in möglichst großen Mengen auf die Haut der unbedeckten Patienten konzentriert. Man macht das so, daß man diese auf isolierten Stühlen in einem emanationshaltigen Raum Platz nehmen läßt und sie auf eine hohe negative elektrische Spannung bringt. Dann werden von der Haut die elektropositiven wirkenden Bestandteile der zerfallenden Emanation angezogen, und der Erfolg ist der, daß man dort etwa viermal mehr radioaktive Niederschläge nachweisen kann, als ohne die angelegte elektrische Spannung.“ [20]

3. Z = 90 Thorium

Das mit seinen Folgeprodukten mehr oder minder im radiogenetischen Gleichgewicht befindliche primordiale Mutternuklid Thorium scheint schon allein deshalb in Objekten mit unterschiedlicher radiotoxikologischer Bewertung auf. Die Tatsache, dass bei der Reindarstellung von Thoriumverbindungen simultan je zwei [$^{232,228}\text{Th}$]Thorium- von Radiumisotopen ([$^{224,228}\text{Ra}$]Radium) chemisch getrennt werden, führt dazu, dass – mit Ermittlung des Nuklidvektors – auch der Zeitpunkt der Abtrennung (sofern er weniger als 45 Jahre zurückliegt) mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden kann, was u.U. Herkunftsaussagen erlaubt. Mit [^{220}Rn]Radon hat die 4n-Zerfallsreihe ein weiteres Glied, das auf Grund seiner gasförmigen Charakters, je nach Matrixbeschaffenheit, zu Nichtgleichgewicht weiteren Anlass geben kann. Gerade beim Thorium kommt es durch seine ausgeprägten Element-, wie auch Eigenschaften seiner Verbindungen zu einer breiten nicht-nuklearen Verwendung, die vom Auerschen Glühstrumpf, über lunkerfreie Legierungen im Turbinen- und Flugzeugbau, dem Tonen von Photographien usf. reicht. Andererseits spielt die Aufklärung der 4n-Zerfallsreihe eine prominente Rolle in der Frühgeschichte der natürlichen Transmutation; Grund genug, sich mit seiner Herkunft und Verbreitung auseinander zu setzen.

J.J. Berzelius schlug die Elementbezeichnung Thorium, benannt nach dem skandinavischen Gott Thor erstmals 1815 für ein, vermutlich einer Falunerde zu Grunde liegendes neues Metall vor. Dieses entpuppte sich jedoch zwei Jahre später als Yttriumphosphat. Im Jahre 1828 entdeckte er in einem Mineral der norwegischen Insel Lövön (Thorit) schließlich das Element Thorium.

Die Ionisationswirkung von Z = 90 Thorium und seinen Verbindungen wurde gleichzeitig und unabhängig voneinander durch G.C. Schmidt (Publikation vom 1.4.1898) und M. Curie (Publikation vom 12.4.) entdeckt, wobei ersterer in der Folgezeit dabei eine Verknüpfung dieser Phänomene mit dem relativ hohen Atomgewicht – in Analogie zum Uran – vermutete.

Ernest Rutherford kommt es zu, dass er während seiner Zeit an der McGill-Universität in Montréal (1898–1907) in einer Reihe genialer Experimente die Radiogenetik der Thoriumtöchter schrittweise aufklären konnte. Der erfolgreiche präparative Schlüssel dazu waren Studien zur Emanation von Thoriumdioxid, sowie der mathematische Apparat zur Behandlung der radiogenetischen Gleichgewichtsverhältnisse (Abb. 10). Dreißig Jahre später, 1914 zwischenzeitlich zum Ritter geschlagen, anlässlich der Ernennung zum Baron um Vorschläge für sein Wappen [44] („coat of arms“, Abb. 10) gebeten (1931), erinnert Lord Rutherford of Nelson in dessen Elementen nicht nur an seine Schulstadt in Neuseeland (Darstellung von Kiwi und Maori), sondern ebenso an Hermes Trismegistos, den „Propheten der alten Alchemie“, und ein Radiochemiker wird bemerken, dass es auch die stilisierte Version der Aktivitätskurven von Mutter – und Tochterprodukten enthält, - Radiochemie 'on a coat of arms, a novelty in heraldry indeed'.

Rutherford klärte auf, dass es sich bei der, in der Umgebung von Thoriumverbindungen „erregten“ Radioaktivität um niedergeschlagene Emanationsprodukte handelt (Abb. 11), welche luftverfrachtbar und an Kathoden abscheidbar sind.

„It will be observed that radioactivity is produced on the plates some distance away from the thorium oxide, and is roughly proportional to the emanation-current at the plate. We may conclude from this experiment that the radioactivity is, in some way, due to the „emanation” or something that accompanies it, but not caused by direct action of radiation from thorium oxide.“ [21]

Aus diesen Untersuchungen heraus wurde die „Rutherfordsche Thoriumkuh“ entwickelt, welche in unterschiedlichsten Bauformen [^{212}Pb]Blei aus der Gasphase über Thoriumdioxid abschied (Abb. 12).

Wird Platin als Kathodenmaterial herangezogen, so ist das überwiegend im Bereich der hohen Feldstärken abgeschiedene trägerfreie [^{212}Pb]Blei ($T_{1/2} = 10,6 \text{ h}$) als hochgeladenes Kation in der Gasphase einfach zugänglich (Abb. 13). Daraus zog u.a. Otto Hahn Nutzen als er damit intensiv die ultramikrochemischen Verhältnisse an der Grenzfläche Ionenkristall-Elektrolyt trägerfrei untersuchte [22], was schließlich in der Aufstellung des Hahnschen Fällungssatzes gipfelte:

„Ein in beliebiger Verdünnung vorliegendes Ion wird an einen Niederschlag dann stark adsorbiert, wenn dieser einer dem Ion entgegengesetzte Ladung trägt und die nach der Adsorption entstandene Verbindung in dem gegebenen Lösungsmittel schwer löslich bzw. wenig dissoziiert ist.“ [23]

So konnte z.B. problemlos durch geeignete nicht-stöchiometrische Ansätze der Silberhalogenidfällung bzw. durch Wahl des Zeitpunktes der Tracerzugabe aufgeklärt werden, ob und in welchem Umfang Halogenidanionen für die Oberflächenladung des Fällungsproduktes verantwortlich zeichnen (Abb. 14) oder der Anteil einer Mitfällung von Okklusion geschieden werden [24, 25]. Wohlgedemerkter geschah dies erstmals alles zu einem Zeitpunkt als noch nicht einmal Klarheit über die Struktur von Ionenkristallen bestand (A. Lottermoser 1905; K. Fajans, K. Beckerath 1921). Die Wegsamkeit: [^{220}Rn]Radon Emanation / Exhalation aus pulverförmigem Thoriumdioxid hängt empfindlich von der Wasserhaltigkeit des Präparates ab, ein Effekt womit die erhaltene Sättigungsaktivität von 'gealterten' Thoriumkühen regeneriert werden kann. (Abb. 15o)

Zwei weitere auf uns gekommene Anwendungen seien noch dokumentiert. Die ersten Versuche Thoriumdioxid als Glasbestandteil zu verwenden, gehen auf E. Berger von den Jenaer Glaswerken zurück [26]. Den Anstoß jedoch die Glaskataloge um optisches Thoriumglas zu erweitern, lösten die Patente von L.W. Eberlin und G.W. Morey, Mitarbeiter von Eastman Kodak, New Jersey in der zweiten Hälfte der 30er Jahre aus [27, 28].

Beide waren auf der Suche nach silikatarmem bzw. -freiem Glas, welches bei einem Brechungsindex (n_D) von über 1,65 eine relativ hohe Dispersionszahl ν (Abbesche Zahl >50) aufweisen sollte [29].

Es wurden dabei die Oxidsysteme von Lanthan, Tantal, Titan, Bor und Thorium/Zirkon sowie deren Mischungen schrittweise untersucht. Als Beispiel der Bemühungen von L.W. Eberlin sei ein Glas angeführt, das aus einem Oxidgemisch von jeweils 22,2 % Lanthan-, Tantal-, Thorium- sowie 33,4 % Boroxid (La_2O_3 ; Ta_2O_5 ; ThO_2 ; B_2O_3) erschmolzen, eine Probe mit dem Brechungsindex (n_d) 1,7175 und der Dispersionszahl 53,5 ergab [27].

Derartige Systeme fanden als sog. 'neue Gläser' Aufnahme in die Kataloge von namhaften Herstellern wie Schott und Gen., der Kodak Company, sowie Corning Glass Works. Sie spielten im Zuge der aufkommenden Farbphotographie bei der Herstellung neu kombinierter Objektive eine Rolle, welche damit den gestiegenen Anforderungen an die Farbkorrektur durch Verkleinerung der sphärochromatischen Fehler Rechnung trugen.

Es wurden so von den genannten Autoren optische Glasproben erschmolzen, welchen zwischen 9 und 41 Gew.% Thoriumdioxid zu Grunde lag, um so auch Extreme von optischen Eigenschaften zu erreichen.

Der Thoriumdioxidgehalt lag, wie die Auswertung einer Reihe von Patentschriften jener Zeit durch G. Meinicke ergab, typischerweise zwischen 10 bis 20 Gew. %, entsprechend einem Thoriumanteil von 8,9 bis 17,7 %.

Schädlichen Einwirkungen der radioaktiven Linsen auf die photographische Emulsion versuchte man durch dem Film nächstliegende bleihaltige Linsen, oder durch zwischengeschaltete Planparallelplatten aus Bleiglas zu begegnen.

Dies erklärt wohl auch das "asymmetrische radiometrische Verhalten" einer konservatorischen Rarität, welche sich im Besitz der Verfasser befindet (Abb. 15u). Es handelt sich dabei um ein Linsensystem, das aus einem (Thorium-)aktiven und einem inaktiven Linsenteil zusammengesetzt ist [29]. Das Spektrum unterscheidet sich deutlich darin, welche Seite dieses Objekts dem (HPGe)-Detektor des Gammaskopfes zugewandt wird. Liegt der aktive Linsenteil auf, so detektiert man die radiogen stimulierte Röntgenfluoreszenz der Elemente Thorium, Blei und Wismut mit hoher Intensität, dreht man das Linsensystem um 180 Grad, so werden nurmehr schwach die Emissionslinien des Bleis nachgewiesen.

Während die Verwendung einzelner thoriumhaltiger Objektive seinerzeit als unbedenklich eingestuft wurde [26], wurden doch die Produktionsverhältnisse aus dem Blickwinkel des Strahlenschutzes seit der Aufnahme des Thoriumglas-Schmelzens studiert.

Dieses spielte sich typischerweise mit einer Glasmasse von 20-50 kg in Platingefäßen ab, was unter der Annahme eines Thoriumdioxidgehalts von 10 % einem Thoriumanteil von 2 – 4 kg entsprach. Eine gutachterliche strahlenhygienische Stellungnahme über die Produktionsbedingungen aus dem Jahre 1951 (durch das Max-Planck-Institut für Biophysik) und die Tatsache, dass mit den zwischenzeitlich erschlossenen Gläsern, beispielsweise das Oxidsystem: $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-BeO-CaO}$ [30] nunmehr inaktive Ersatzstoffe vergleichbarer optischer Qualität zur Verfügung standen führte zum Rückgang der Produktion, welche zunächst noch für Sonderanfertigungen und Zwecke der Glasforschung betrieben wurde.

So berichtet M. Faulstich u.a. über das Fünfstoffsystem der Oxide von Bor-Lanthan-Tantal-Niob-Thorium ($\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-ThO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$), innerhalb welchem es der Autorin in kleinen Glasgebieten unter gleichzeitiger hoher chemischer Stabilität der Produkte gelang, höchste Brechungen (1,91...2,00) bei hohen Dispersionszahlen (40...34) zu erreichen [31]. Über hochwertige Kameraobjektive (Leica; Summicron und Summitar) bis hin zur aktuellen Glasfasertechnologie scheint bis dato neben konservatorischen Objekten Thorium in der angewandten Optik auf.

Eine umfangreichere Verwendung von Thoriumlegierungen ist erst mit der aufkommenden Flugzeug-, Raumfahrt- und Turbinenindustrie zu verzeichnen, welche auf der Basis von Aluminium-, Magnesium-Thoriumlegierungen (< 4 Gew.%) bis heute entsprechende Sonderbauteile fertigt und uns in den Objektsammlungen von Technikmuseen entgegen treten.

Die spezielle Anwendung der Thorierung von Kathoden-Glühdrahten, also der Intensivierung des Edison-Effekts, geht auf Auer von Welsbach, den Erfinder des gleichnamigen thoriumhaltigen Glühstrumpfes zurück. Die Oberflächenthorierung von Metallen reduziert die Elektronenaustrittsarbeit des Systems, so z.B. im Falle von Wolfram von 4,5 eV bis auf 2,7 eV (die Austrittsarbeit von Thoriummetall dagegen beträgt 3,4 eV).

Zahlreiche Vorschriften, einen emissionsstimulierenden wirkenden Thoriumzusatz in Glühdrähte ein- bzw. aufzubringen, seien es reduktive Verfahren oder Kathodophoresen [32] sind bekannt, jedoch stehen, trotz mancher theoretischer Ansätze zur Deutung des Effekts [33], detaillierte mechanistische Untersuchungen z.B. unter Anwendung des Instrumentariums der modernen Oberflächenanalytik aus, um Aussagen über die Oberflächen-/Bulk-Zusammensetzung während des Gebrauchs dieser binären und ternären Legierungen zu machen.

Dieses Erkenntnisdefizit steht in gewissem Widerspruch zu den weit verbreiteten, in Millionen-Stückzahlen produzierten thorierten Elektroden.

Beim Herstellungsprozess wird zur Erhöhung der erwünschten gesteigerten thermoionischen Emissionsfähigkeit metallisches Wolframpulver mit Thoriumdioxid vermischt, anschließend gepresst und dann bei 2800°C unter Wasserstoffatmosphäre gesintert.

Als Grund für den Thoriumeinsetz wird u.a. die Steigerung der Elektrodenemission, die bessere Lichtbogen-Zündung und -Stabilität, sowie längere Lebensdauer gegenüber reinem Wolfram angegeben. Der Thorierungsanteil wird in Gewichtsprozent Thoriumdioxid ausgedrückt und variiert je nach Elektrodentyp zwischen 0,35 - 4,20 Prozent.

Die [²³²Th]Thorium-Aktivität liegt bei dem am häufigsten und nach wie vor mit bedeutendem Marktanteil eingesetzten Elektrodentyp WT 20 im Bereich von einem Kilobecquerel pro WIG – Elektrode.

Der Einsatz erfolgt beim sog. Wolfram-Schutzgasschweißen, wobei ein Lichtbogen zwischen der nichtabschmelzenden Wolfram-Elektrode und dem Werkstück brennt. Die strahlenhygienische Betrachtung aus der Sicht des Verwenders schließt im Falle der thorierten Schweißelektroden neben der dominierenden Schmauchexposition die Berücksichtigung der Bestrahlungssituation im Zuge der Lagerung und des weiteren Umganges ein.

Bei einer Bewertung der Bestrahlungssituation von thorierten Wolframschweißelektroden ist auch zu berücksichtigen, dass nicht nur die Gamma- und Röntgenemission von Thoriumisotopen und ihrer ggf. nachgewachsenen Folgeprodukte zu berücksichtigen sind. Im Energiebereich von 58–70 keV ist zusätzlich mit Emission charakteristischer Röntgenfluoreszenzstrahlung des Wolframs zu rechnen.

Abb. 16 zeigt vier, zur möglichen Qualitätssicherung ihrer Thorierung mit Hilfe digitaler Autoradiographie (MWPC/MICAD) im Alpha- und Beta-Modus simultan untersuchte Wolfram-Schweißelektroden (WIG), eine der noch untersuchten Expositionsquellen im Bereich Arbeiten gemäß Strahlenschutzverordnung [34].

Die Breite der Verwendungen von Thorium stellt damit einzulösende Anforderungen an den Bereich Arbeiten der Strahlenschutzverordnung in Technik wie Konservierung.

4. [⁴⁰K]Kalium

Außer den Gliedern in den Zerfallsfamilien Uran - Radium (4n+2) und Thorium (4n) wurden an zwei weiteren Elementen „Becquerelstrahlen“ festgestellt: Kalium und Rubidium. Diese beiden schweren Alkalimetalle sind bereits 1895 J.J. Thomson bzgl. eines kontinuierlich emittierten Dunkelstroms aufgefallen [35].

Als Entdecker der atomaren Natur der Kalium- und Rubidiumstrahlen im Jahr 1906 gelten N.R. Campbell und A. Wood [36].

In weiteren Untersuchungen zeigten Campbell und Kollegen mit elektrischen und magnetischen Feldern den Beta-Charakter der Strahlen. Für eine Atomeigenschaft sprach auch, dass der Kaliumgehalt verschiedener Salze mit deren Ionisation- und photographischen Wirkung (Autoradiographie) korrelierbar war. Diese Analogien mit der Strahlung der eigentlichen Radioelemente ließen die Bezeichnung „radioaktiv“ schließlich zulässig erscheinen, obwohl keine gasförmige Emanation nachgewiesen wurde. Zwar waren die Atomgewichte nicht prominent, aber doch die Atomvolumina auffallend, so daß man letztere als Voraussetzung für Radioaktivität akzeptierte... Diese Angaben standen vielen Einwänden offen.

Elster und Geitel zeigten, dass durch fraktionierte Kristallisation beliebiger Kaliumsalze es nicht gelingt, Zu- oder Abnahme der Strahlungswirkung der Präparate zu erzielen, die Radioaktivität also weder Verunreinigungen noch Umwandlungsprodukten zugeschrieben werden kann:

„Wenn auch bis jetzt nur eine teilweise Analogie in dem Verhalten der Strahlung des Kaliums und Rubidiums zu der typischen Radioaktivität nachweisbar gewesen ist, so dürfte doch schon allein das Vorhandensein einer durchdringenden β -Strahlung dafür sprechen, daß auch bei den beiden Alkalimetallen Äußerungen der Atomenergie vorliegen.“ [37]

Die Selbstabsorption der [^{40}K]Kaliumstrahlung lässt sich sowohl mit Geiger-Müller-Endfenster-, wie Tauch-, sowie Proportionaldetektoren bestimmen [38]. Mit Hilfe von digitaler Autoradiographie (RPL) lassen sich in Großflächenproben abgetrennte Salzschüttungen simultan radiometrieren (Abb. 17).

Es ist zunächst wohl nicht leicht gefallen, Halbwertszeiten von jenseits 10^{10} Jahren der Kaliumradioaktivität zuzuschreiben, wie Hevesy 1935 erinnert:

„Handelt es sich aber um eine Atomart, die eine Halbwertszeit von vielen Millionen von Jahren hat, wie wir das von ^{40}K anzunehmen haben, so versagt auch das Hilfsmittel der langen Einwirkung von Neutronen, denn auch der längste Laboratorienversuch ist verschwindend kurz mit der genannten ungeheuren Zeitspanne verglichen. Im Laboratorium lässt sich das ^{40}K deshalb nicht darstellen, anders im Kosmos...Wir haben demnach anzunehmen, daß die Radioaktivität des Kaliums dem in einem präterrestrischen Zeitraum entstandenen radioaktiven Isotop ^{40}K zuzuschreiben ist... Über die Ursachen der Radioaktivität des Kaliums sind seit ihrer Entdeckung durch Campbell im Jahre 1907 viele Ansichten geäußert worden, wovon die von L. Meitner (18)[[39]] geäußerte eine besondere Hervorhebung verlangt. Ihre Überlegung fußt auf Betrachtung über isobare Atomarten...wie z.B. ^{40}Ar und ^{40}Ca .“ [40]

Schwieriger war es schon, eine Zuordnung zum betreffenden Kalium-Isotop zu finden. Nach dem Prinzip der idealen Destillation von Kalium-Metall gelang es Georg von Hevesy gemeinsam mit Marie Lögstrup 1927 bzgl. der Radioaktivität angereicherte Fraktionen zu erhalten, wenn sie sie auch fälschlicherweise zunächst noch „ K_{41} “ zuschrieben [41].

Der Verordnungsgeber hat wohlweislich [^{40}K]Kalium weiterhin nur maßvoll im Regelwerk bedacht, die durchdringende Gamma-Emission und die Beta-Gamma-Stimulation der Matrixröntgenfluoreszenz gibt jedoch genug Anhalt zur Objektcharakterisierung (Abb. 18).

Wir hoffen, erneut [45] gezeigt zu haben, dass die Beschäftigung mit der Frühgeschichte der Radioaktivität und Radiochemie eine lohnende Grundlage für dieses unser – im wahrsten Sinne des Wortes – Arbeitsfeld ist.

4. Danksagung

Für den stetigen Ansporn zur Beschäftigung mit der Geschichte der Radioaktivität danken wir O.P. Krätz, G. Lieckfeld, H. von Philipsborn, F. Weigel und V. Wishnevsky. Die messtechnische Unterstützung durch G. Feis, M. Baier und M. Eigenstetter und A. Jaksch sei dankbar erwähnt.

5. Literaturverzeichnis

- [1] E.R. Caley, The Earliest Known Use of a Material Containing Uranium, *Isis*, 38, p. 190, 1948
- [2] E. Péligot, Untersuchungen über das Uranium, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 43, p. 255, 1842
- [3] Kirchheimer, F.: Das Uran und seine Geschichte. Stuttgart, 1963
- [4] Mittasch, A.: Geschichte der Ammoniaksynthese. Weinheim, 1951
- [5] C.M.A. Bignon, L.M. Bullier: Verwendung von Kohlenstoffuran für Zündvorrichtungen. Deutsches Reichspatent Nr. 77 166 vom 16.Dezember 1893
- [6] Stadtverwaltung Haigerloch: Atommuseum Haigerloch. Geschichte deutscher Atomforschung, der erste Atommeiler, Haigerloch, 1982
- [7] R.J. Schwankner, P. Schöffl, M. Gaßner, R. Laubinger, J. von Czarniecki, Vom "ersten" deutschen Uran – zwei Belegstücke, *MNU*, 50, p. 418, 1997
- [8] Speer, A.: Erinnerungen. Berlin: Ullstein, 1969
- [9] J. Pfeufer, Torbernit-Mineralisation und Prägung der Uran-Medaillen von Weißenstadt (Fichtelgebirge), *Die Geowissenschaften*, 14, p. 552, 1996
- [10] F. Kirchheimer, Über eine Bergbau-Medaille aus einheimischem Uran, *Bergfreiheit*, 24, p. 23, 1959
- [11] F. Jochmann, Uran im Glas, als färbendes Metalloxyd und radioaktives Element, *Glas-Email-Keramo-Technik*, p. 166, 1958
- [12] F. Jochmann, Uran für die Glas- und keramische Industrie, *Glas-Email-Keramo-Technik*, p. 433, 1959
- [13] R.J. Schwankner, A. Rohmann, G. Feis, R. Laubinger, J. Dorner, M. Eigenstetter, F. Vilser, Radiumhaltige Leuchtfarben, *PdN-BioS*, 5(51), p. 20, 2002
- [14] Wolf, H. (Hrsg.): Uran im Glas. In: *Uranglas, Uranglasuren*. Kümmerbruck: Bergbau- und Industriemuseum Ostbayern, 2000
- [15] W. Crookes, The Emanations of Radium, *Proc. Roy. Soc.*, 71, p. 405, 1903
- [16] J. Elster, H. Geitel, Über die durch radioaktive Emanation erregte szintillierende Phosphoreszenz der Sidot-Blende, *Phys. Z.*, 4, p. 439, 1903
- [17] W. Crookes, Certain Properties of the Emanations of Radium, *Chemical News*, 87, p. 241, 1903
- [18] Meyer, St.; Schweidler, E.: Radioaktivität. Leipzig - Berlin, 1916

- [19] Clark, C.: Radium Girls: women and industrial health reform, 1910-1935. Chapel Hill – London: The University of North Carolina Press, 1997
- [20] Block, W.: Das Radium und seine Bedeutung in Wissenschaft und Leben. Leipzig, 1914
- [21] E. Rutherford, A Radio-active Substance Emitted from Thorium Compounds, Phil. Mag., 5, p. 1, 1900
- [22] Hahn, O.: Applied Radiochemistry. New York: The G.F. Baker Non-Resident Lecture-ship in Chemistry at Cornell University, 1936
- [23] Starik, I.J.: Grundlagen der Radiochemie. Berlin, 1963
- [24] Ch. Wimmer, R. Schwankner, Traceruntersuchungen zum Adsorptionsverhalten von [^{212}Pb]Blei an Silberhalogeniden, Praxis (Chemie), 34, p. 39, 1985
- [25] Schwankner, R.: Radiochemie-Praktikum. Paderborn – München – Wien - Zürich: Schöningh, 1980
- [26] G. Meinicke, Thoriumhaltige Gläser für die Optik, Glas-Email-Keramo-Technik, 5, p. 170, 1958
- [27] L.W. Eberlin: Optical Glass. United States Patent Nr. 2,206,081 vom 02. Juli 1940
- [28] G.W. Morey: Optical Glass. United States Patent Nr. 2,150,694 vom 14. März 1939
- [29] A. Brummeisl, Ch. Feigl, R.J. Schwankner, P. Schöffl, Frühe Verwendungsgeschichte von Thorium, Die Geowissenschaften, 12, p. 66, 1994
- [30] W.A. Armistead: Optical Glass. United States Patent Nr. 2,584,975 vom 12. Februar 1952
- [31] M. Faulstich, Mehrstoffsysteme zum Aufbau optischer Gläser, Teil II, Glastechn. Ber., 34, p. 102, 1961
- [32] von Dijk, J.G.: Einführung in die Elektronenphysik. Eindhoven: Philips Technische Bibliothek, 1966
- [33] Ch. Buxbaum: Eine neue thermoionische Drahtkathode mit hoher Emissionsstromdichte auf der Basis: Molybdän-Lanthan-Kohlenstoff-Platin. Zürich: Dissertation ETH, 1978
- [34] A. Bettermann, J. Dorner, Ch. Feigl, R.J. Schwankner, Zwei Anwendungen von Thorium, MNU, 53, p. 295, 2000
- [35] J.J. Thomson, On the Emission of Negative Corpuscles by the Alkali Metals, Phil. Mag., 10, p. 584, 1905
- [36] N.R. Campbell, A. Wood, The Radioactivity of the Alkali Metals, Proc. Cambr. Soc., 14, p. 15, 1906
- [37] J. Elster, H. Geitel, Die Radioaktivität des Kaliums und Rubidiums, Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik, 10, p. 323, 1913

- [38] V. Wishnevsky, R.J. Schwankner, H.-J. Müller, B. Rieger, M. Eiswirth, Zur Radiochemie von [⁴⁰K]Kalium, Praxis (Chemie), 34, p. 32, 1985
- [39] L. Meitner, Einige Bemerkungen zur Isotopie der Elemente, Naturw., 14, p. 719, 1926
- [40] G. von Hevesy, Die Radioaktivität des Kaliums, Naturw., 23, p. 583, 1935
- [41] G. von Hevesy, M. Lögstrup, Die Trennung der Isotope des Kaliums, Z. anorg. Ch., 171, p.1, 1928
- [42] R.J. Schwankner, Desintegration von Einzelatomen im Blick, StrahlenschutzPRAXIS, 9, p. 43, 3/2003
- [43] Soddy, F.: Die Natur des Radiums, [Ostwalds Klassiker der Wissenschaften Bd. 289, Hrsg.: R.J. Schwankner], Frankfurt/M.: Harri Deutsch, 2002
- [44] Eve, A.S.: Rutherford, Cambridge, 1939
- [45] R.J. Schwankner, M. Eigenstetter, R. Laubinger, M. Schmidt, Uran als Farbkörper in Gläsern und Glasuren, Strahlende Kostbarkeiten, PiuZ, 36, p. 160, 2005

Kaiserliches
Patentamt



KAISERLICHES

PATENTAMT.

ABGESCHIEDEN 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. I:

links: Bergbaumedaille aus Uran Typ II: Avers (Durchmesser = 40 mm, m = 58 g)

rechts: Zwischen 1789 und 1896 erschienen über 850 Publikationen/Patente zu Z = 92 Uran und seinen Verbindungen ...

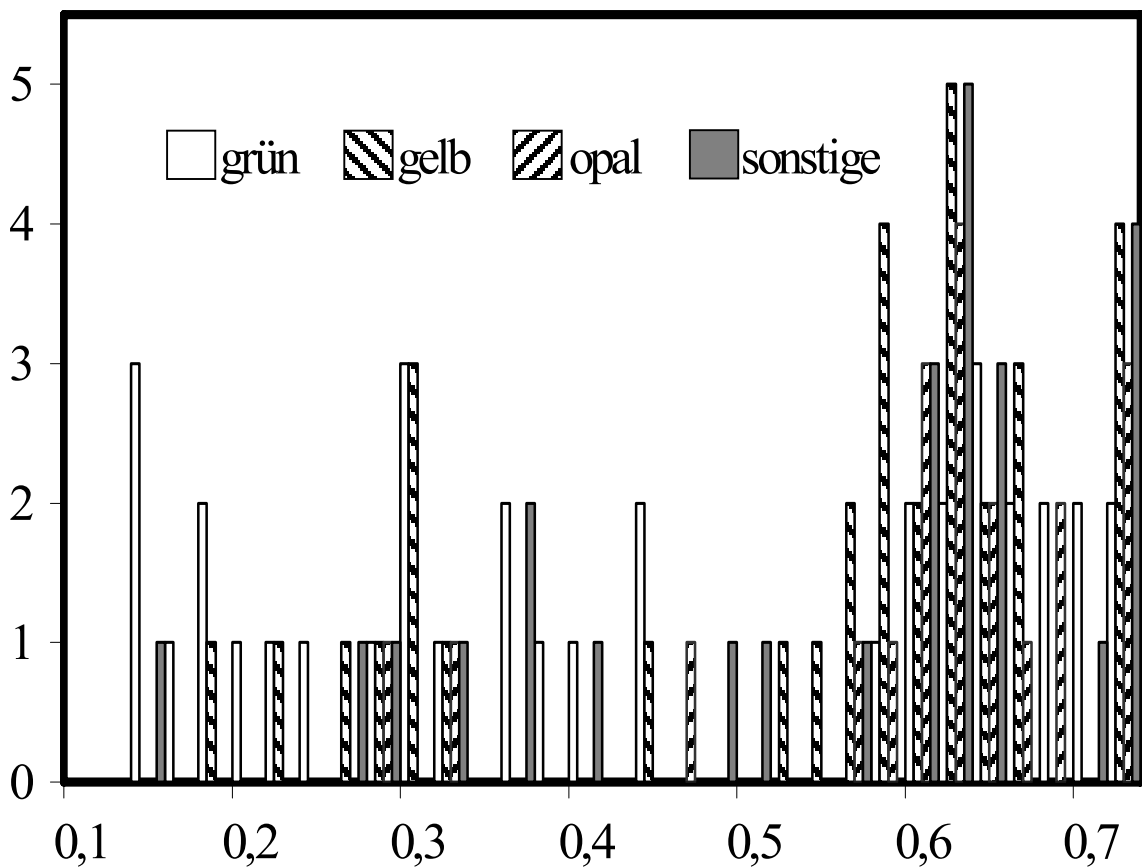


*Abb. 2:
Zumindest strahlenhygienisch unbedenklich: Cereisen – Spielzeug im Einsatz
(Sparklz, MANUFACTUM)*



Abb. 3:
Packungsetikett von Urangelb

Tab. 1:
Isotopenzusammensetzung von 115 Uranglaschromophoren



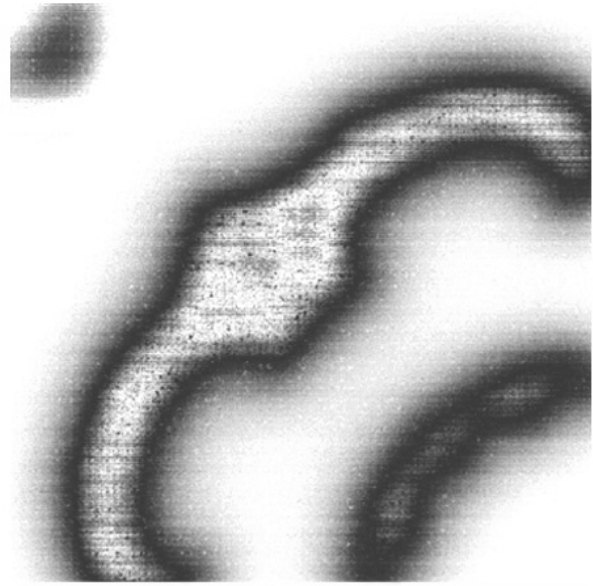


Abb. 4:

(beginnend links oben im Uhrzeigersinn) Mit UO_{3-x} neben dem inaktiven Ersatzstoff Fe_zO_k - Chromophor glasierte Fliese ($20 \times 20 \text{ cm}^2$), Gamma-Oberflächendosisleistung = 500 nSv/h . Digitale Audioradiographie des Objektes aufgezeichnet mit MWPC- und RPL-Imaging (die inaktiven Glasur-Aufträge scheinen nicht auf).

Röntgenographie ($U = 52 \text{ kV}$): Die mit Uranoxidstufen glasierten Bereiche konturieren gegenüber dem inaktiven Ersatzstoff durch Schwermetallabsorption.

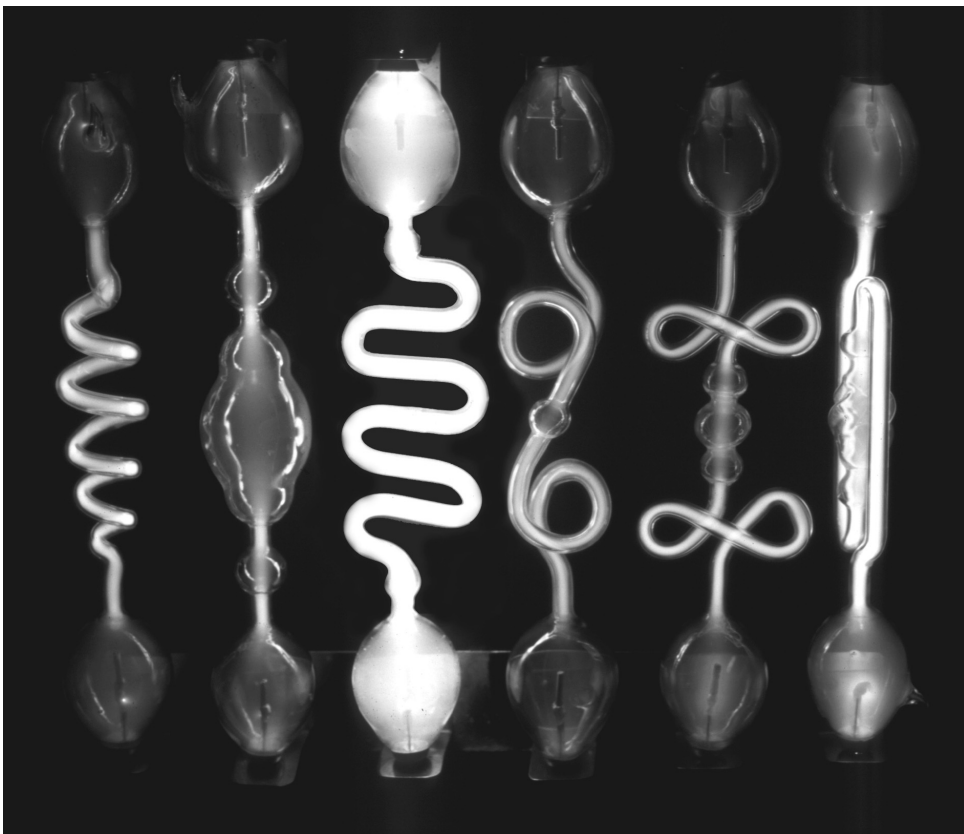
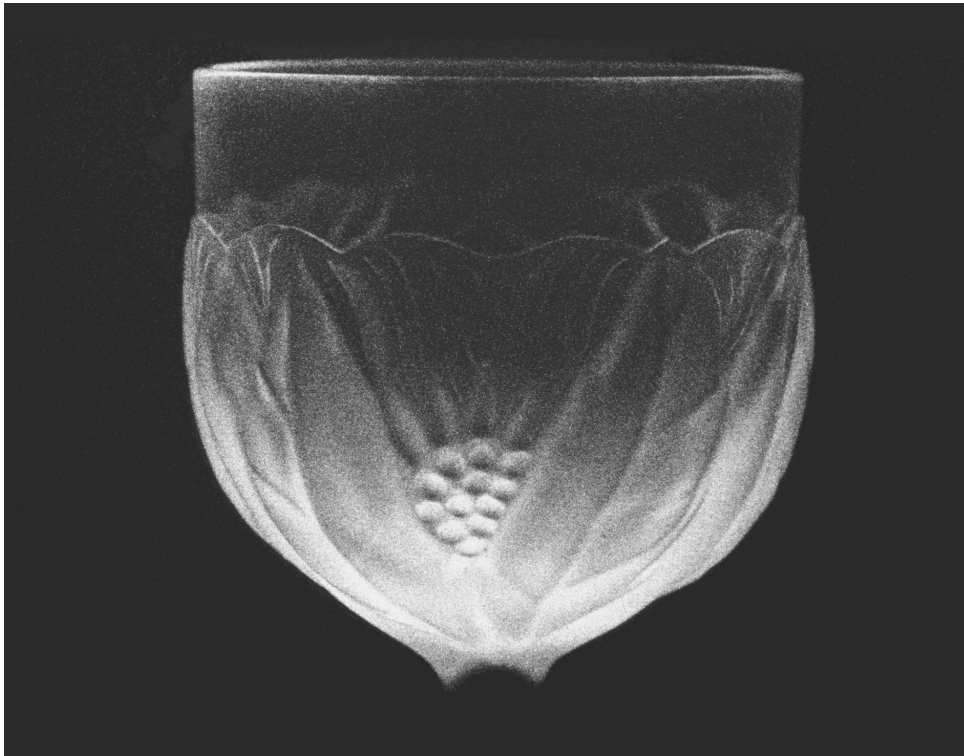


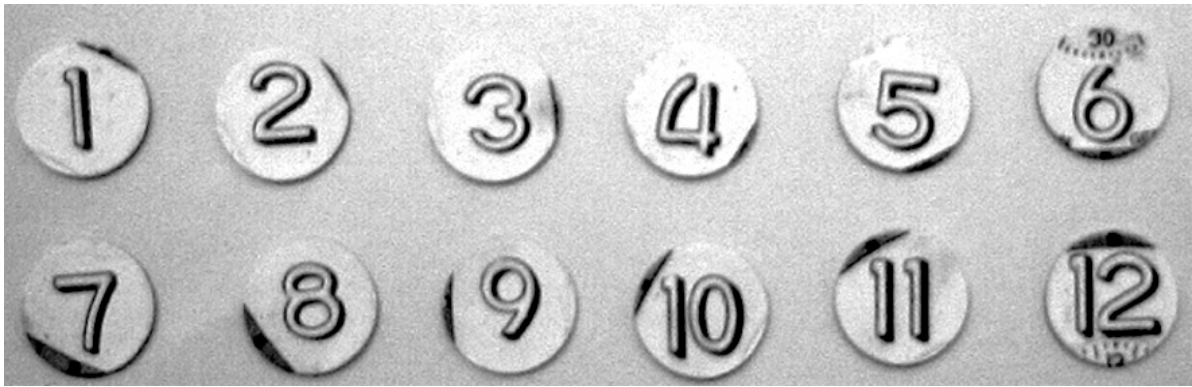
Abb. 5:
oben: X-Stimulierte Uranyl-Lumineszenz eines geätzten Uranglases (Urangehalt rd. 0,2 Gewichtsprozent; Anodenspannung = 250 kV (Röntgentherapieröhre)
unten: Gasentladungsröhren mit Uranglasteilen im Betrieb (U = 10 kV)



Abb. 6:
 oben: [²²²Rn]Radon-exhalierendes Drehzahlmessgerät
 unten: [²²²Rn]Radon-exhalierender Dreh- und Schaltknopf (rechts)

Tab. 2:
 Experimentell ermittelte Quellstärke:

Konservatorisches Objekt	Anzahl exhalierender [²²² Rn]Radon-Atome pro s
Drehzahlmessgerät mit Gehäuse	4510 ± 377
Drehzahlgehäuse ohne Gehäuse	4980 ± 416
Drehknopf	1625 ± 170
Schaltknopf	66 ± 26
1 [²²² Rn]Radon-Atom entspricht 2,1E-6 Bq	



$[^{222}\text{Rn}]$ Radon-

Atome/s

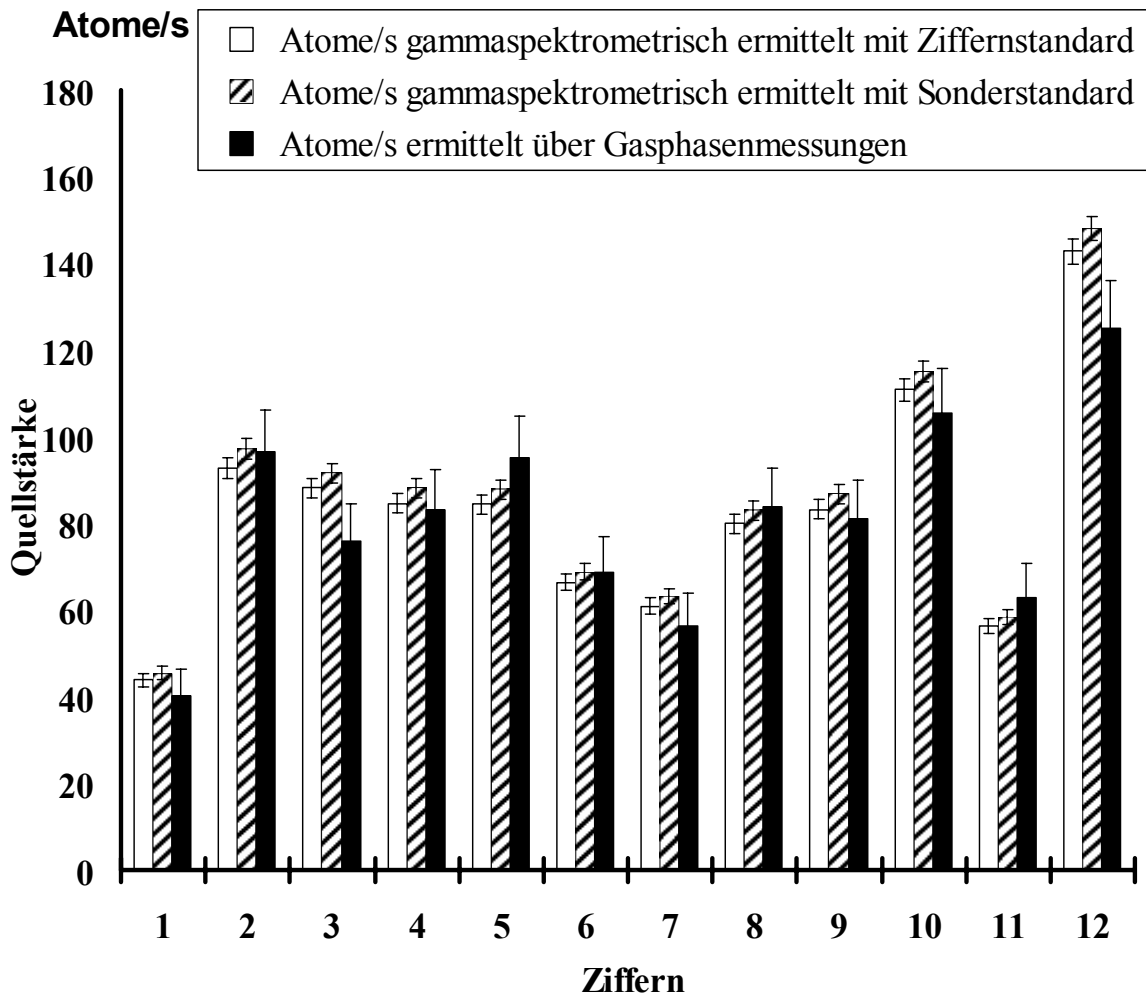


Abb. 7:

Ziffernsatz eines Weckers mit $[^{226}\text{Ra}]$ Radium-haltigem Luminophor. Leuchtziffern, verwendet als $[^{222}\text{Rn}]$ Radon- Exhalationsquellen

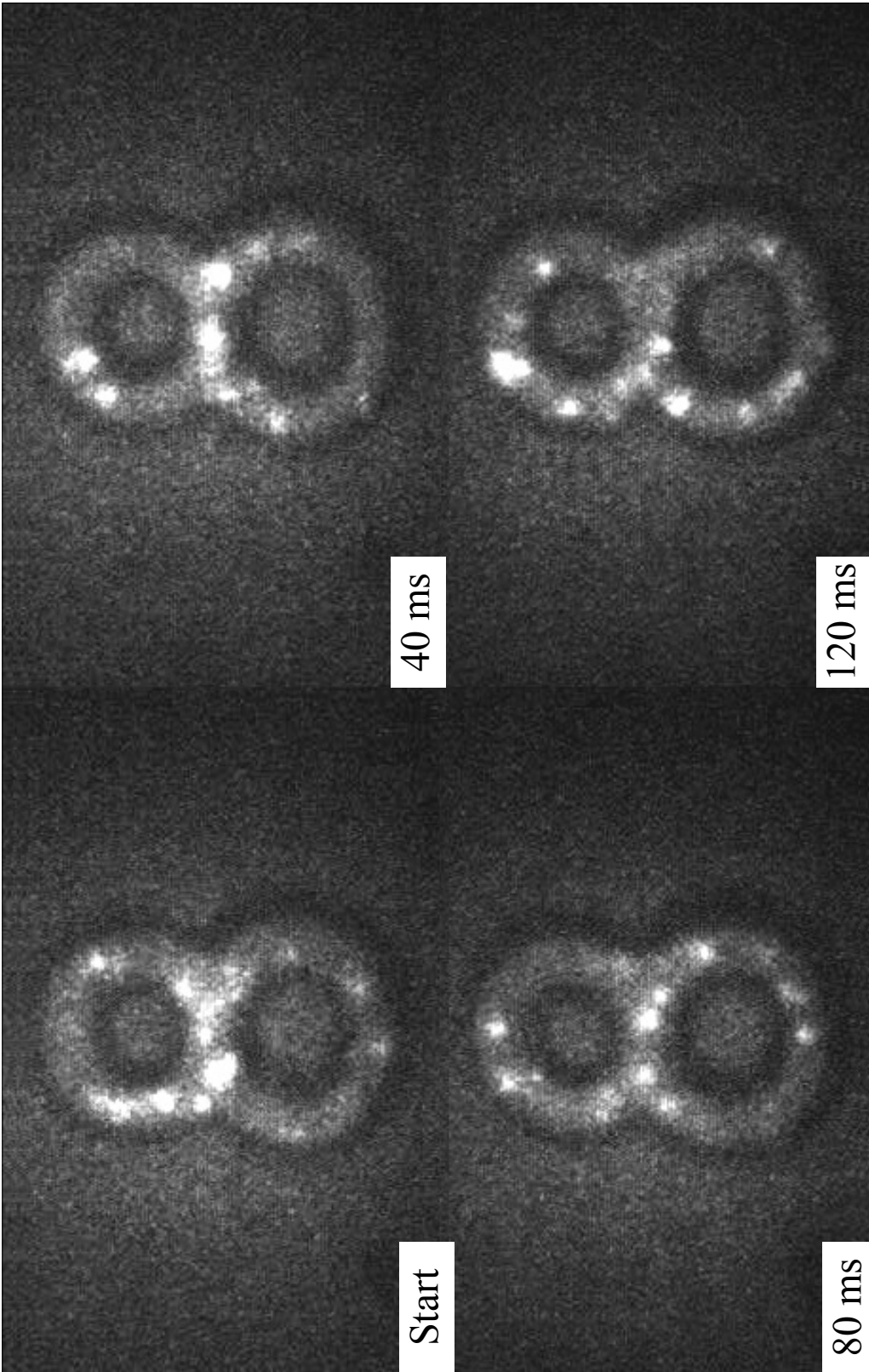


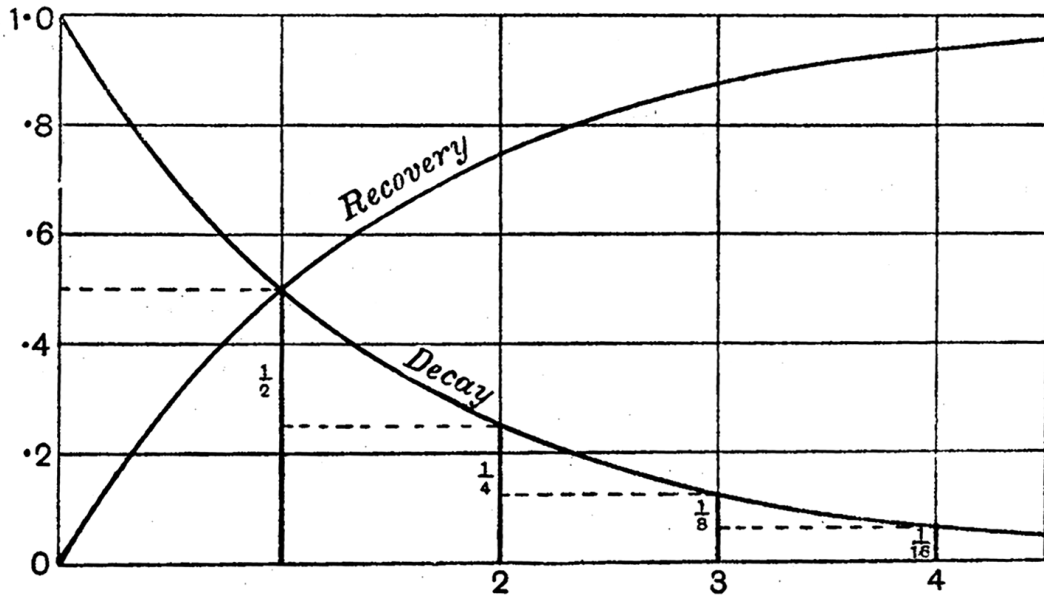
Abb. 8:
Desintegration von „Einzelatomen“ im Blick; Radiolumineszente Leuchtziffer (^{226}Ra /Radiumaktivität 170 Bq) mit Restlichtverstärkung aufgezeichnet [13, 42].



Abb. 9:
Die Daten (Aktivitäten und Exhalationsgleichgewicht) zur entnommenen Pastille sind in Tab. 3 wiedergegeben [43]

Tab. 3:
Der GGW-Wert beschreibt den Gleichgewichtswert der ^{214}Pb Bleiaktivität zur ^{226}Ra Radium-Aktivität in Prozent.

Nuklid	Energie [keV]	p_γ [%]	Aktivität [Bq] 1. Messung (50.000 sek.)	GGW-Wert [%]
Ra-226	186,10	3,51	1485 ±39	65 ±3,8
Pb-214	295,22	19,3	964 ±31	



Recovery and decay curves



Abb. 10:

oben: Behandlung eines säkularen radiogenetischen Gleichgewichtes,
 unten: Lord Rutherford of Nelson (coat of arms, 1931) [44] Motto: "primordia quaerere rerum" - "Suchen nach dem Ursprung der Dinge"

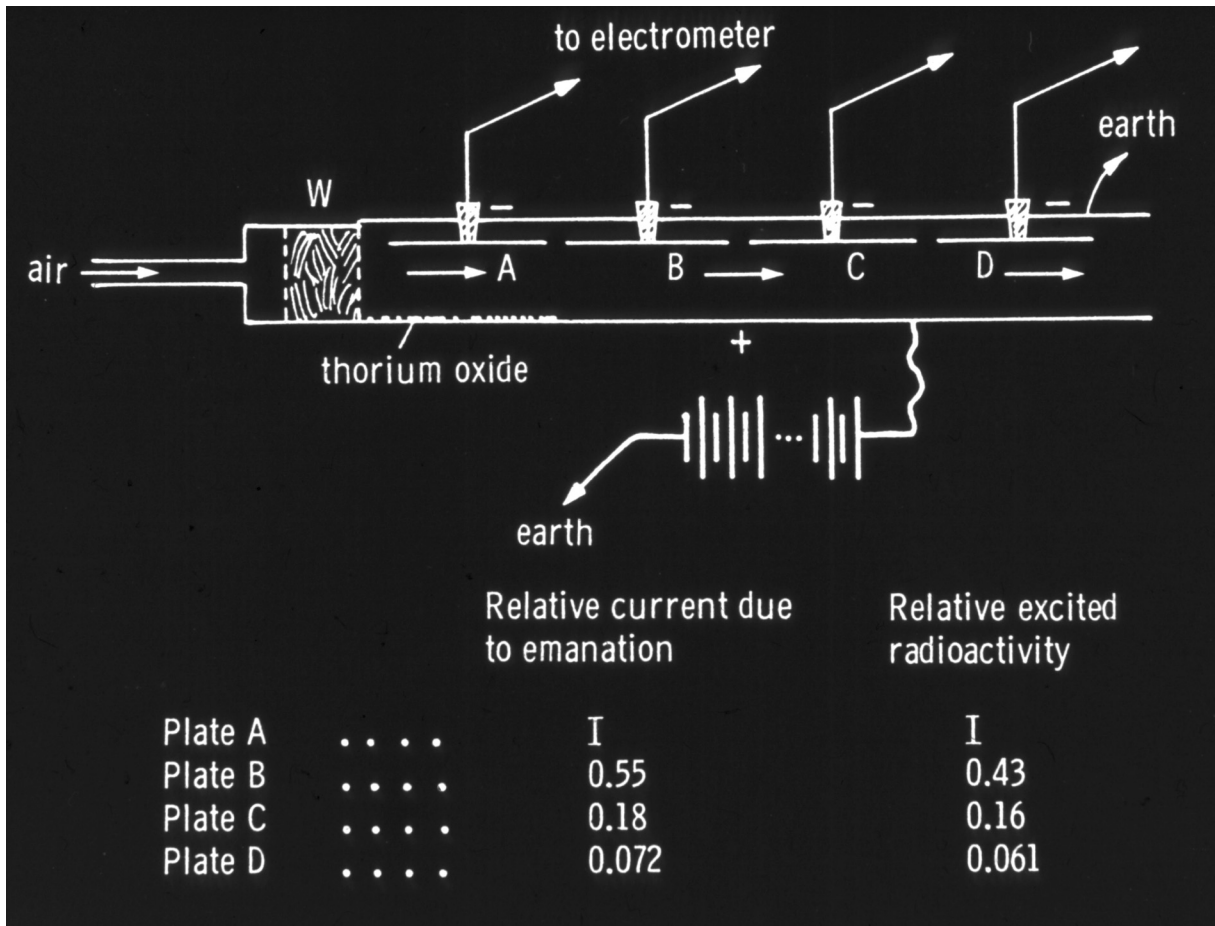


Abb. 11:

oben: Versuch zur Aufklärung „erregter Aktivität“ in der Umgebung von Thoriumverbindungen (E. Rutherford, 1900 [21])

unten: Thoriumemanation [^{220}Rn]Radon hinterlässt v-förmige Spuren mit unterschiedlichen Öffnungswinkeln in der kontinuierlichen Nebelkammer (vgl. Abb. 12, 13)

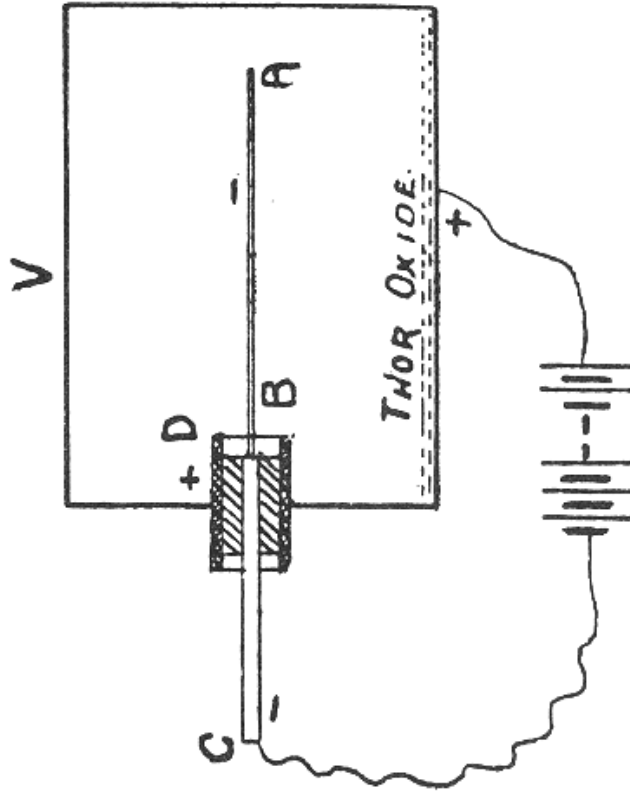
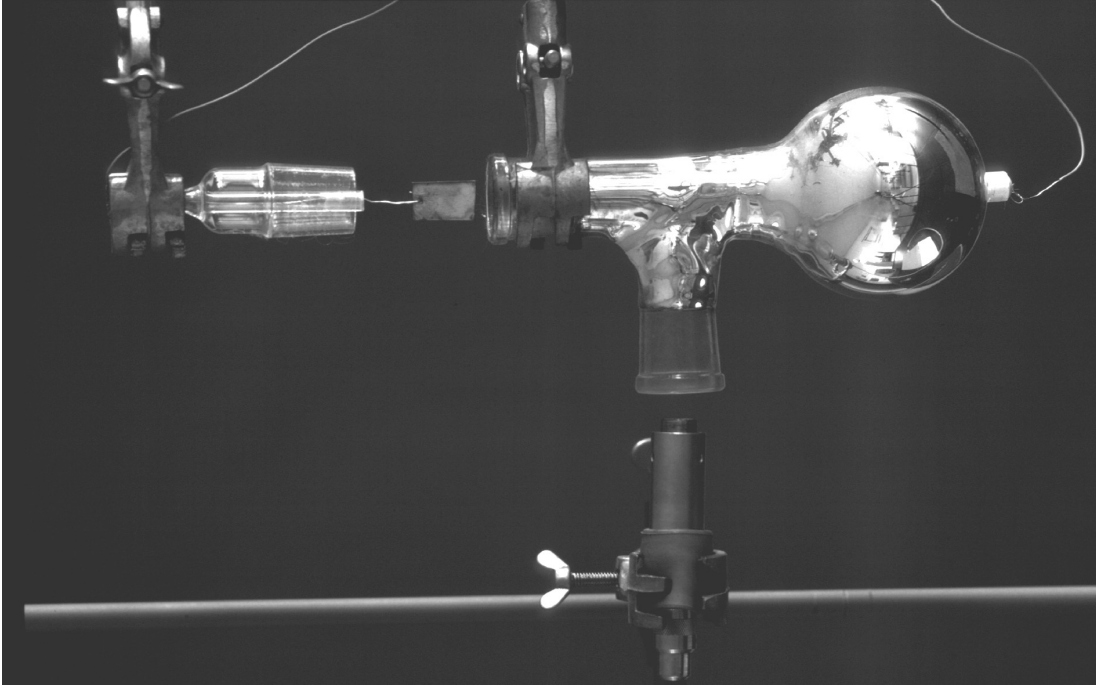


Abb. 12:
 Erste (E. Rutherford 1900 [21]) und aktuelle (rechts) Bauform, geöffnet, (mit direkter GMZ-Überwachung der deponierten Aktivität)
 einer Rutherfordischen Thoriumküh

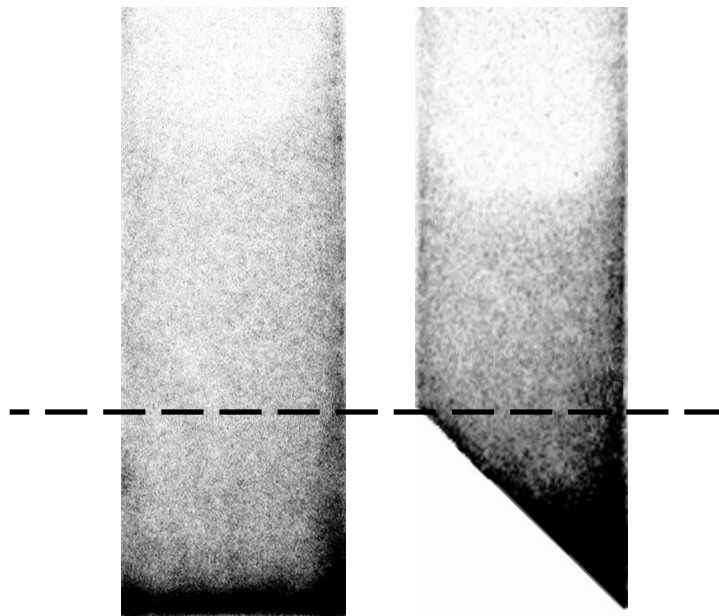
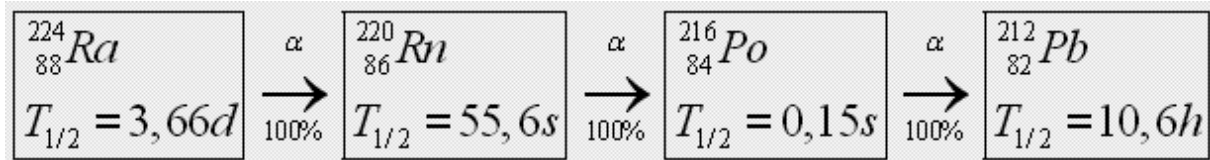


Abb. 13:

oben: relevanter Ausschnitt der $4n$ - Zerfallsreihe; die in kurzer Folge durch Alphaemission entstehenden Rückstoßkerne übernehmen je rd. 2% der Umwandlungsenergie mit der Folge der Bildung eines hochgeladenen Kations in der Gasphase.

unten: RPL-Autoradiographien von durch Einhängen in eine Thoriumkuh sättigungs-exponierten Platin-Kathoden; eine davon abgeschrägt ($U = -900\text{ V}$; $b = 1$, $l = 40$, $d = 0,3\text{ [mm]}$). Die quantitative Auswertung ergibt, dass in dem der Emanationsquelle Thoriumdioxid zugewandten, unteren Drittel der Platin- Elektroden im Bereich hoher Feldstärken je mehr als 75% der $[{}^{212}\text{Pb}]$ Blei-Aktivität elektrodeponiert ist (typischerweise rd. 2 kBq).

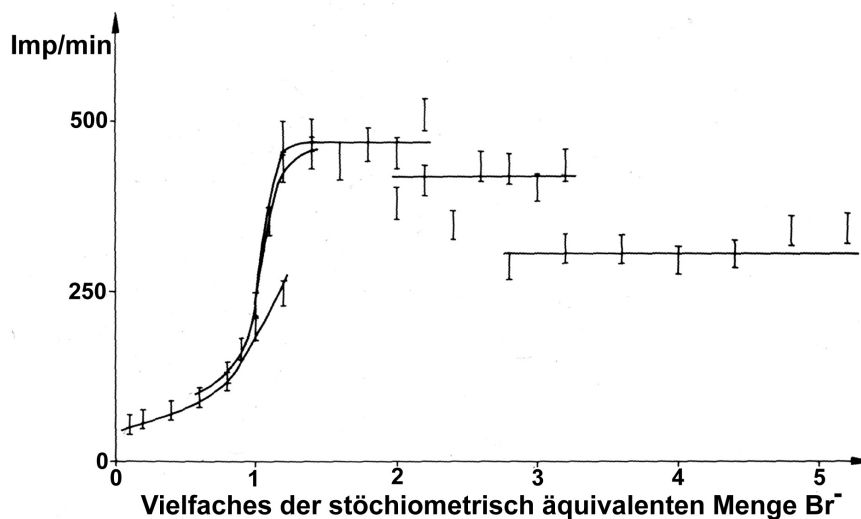
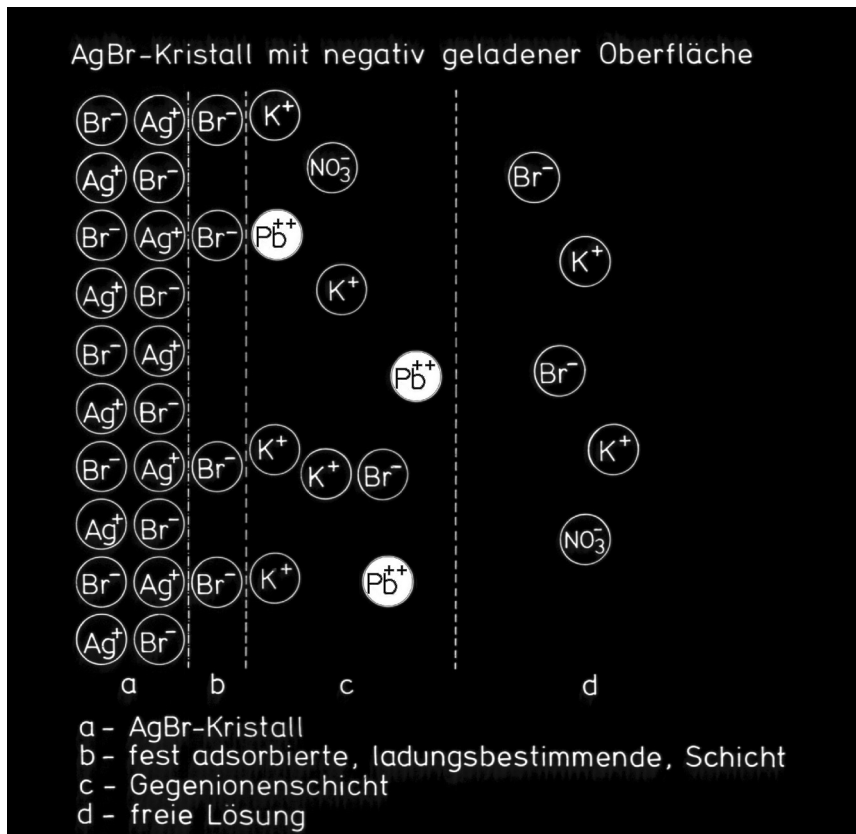


Abb. 14:

oben: AgBr-Kristall mit negativ geladener Oberfläche in Folge stöchiometrischen Überschusses von Bromid-Anionen bei der Fällung

unten: [²¹²Pb]Blei-Tracerabsorption zum Studium des Einflusses variierender Oberflächenladung bei steigendem Halogenid-Überschuss ($c = 0,2 \text{ mol/l}$; $V_{\text{Ag}^+} = 5,0 \text{ ml}$). Die Aktivitätsbestimmung bei den 34 Fällungen wurden in vier Gruppen ohne Zeitkorrektur des Zerfalls der Tracerlösung vorgenommen, da schon in den ersten beiden präparierten Chargen Sättigungsverhalten beobachtet wurde [38].

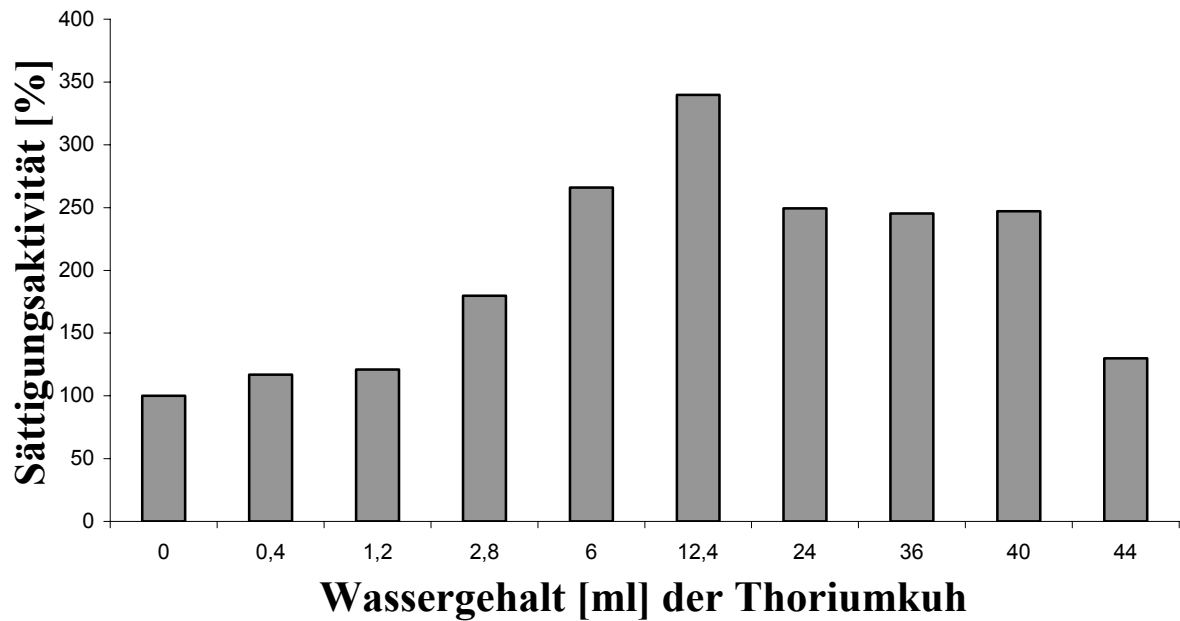


Abb. 15:

oben: Sättigungsaktivität [%] der Thoriumkuh ($m_{\text{ThO}_2} = 34,6 \text{ g}$) nach Zugabe entsprechender Wassermengen, bezogen auf die Absolutaktivität der Platin-Elektrode ohne Wasserzugabe; zwischen den einzelnen Messreihen vergingen zur Einstellung des radiometrischen Gleichgewichts rund 170 Stunden.

unten: Zusammengesetztes Thorium-Linsensystem (max. Gamma-Oberflächendosisleistung = $20 \mu\text{Sv/h}$; ^{232}Th Thorium-Aktivität = 90 kBq); Thoriumhaltiger braun verfärbter Linsenteil (F-Zentren): B, La, Th, Ba, Sr; weißer aktivitätsfreier Linsenteil: Pb, Si, K, Ti, Zn

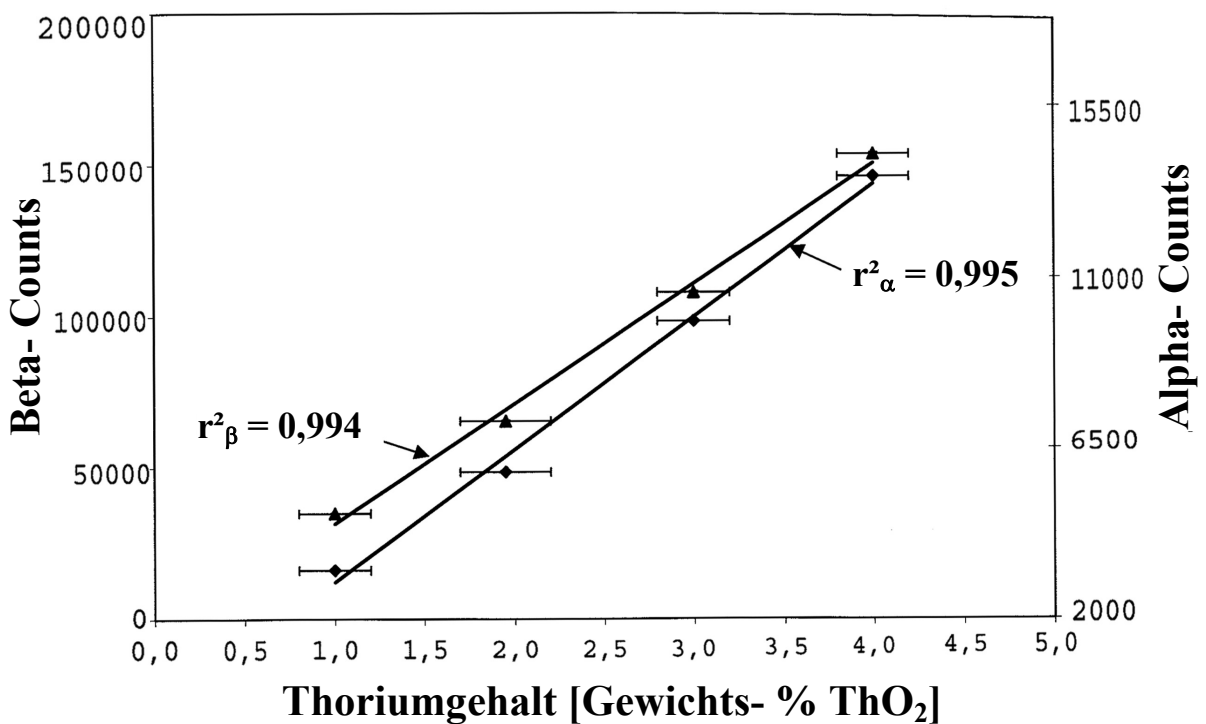
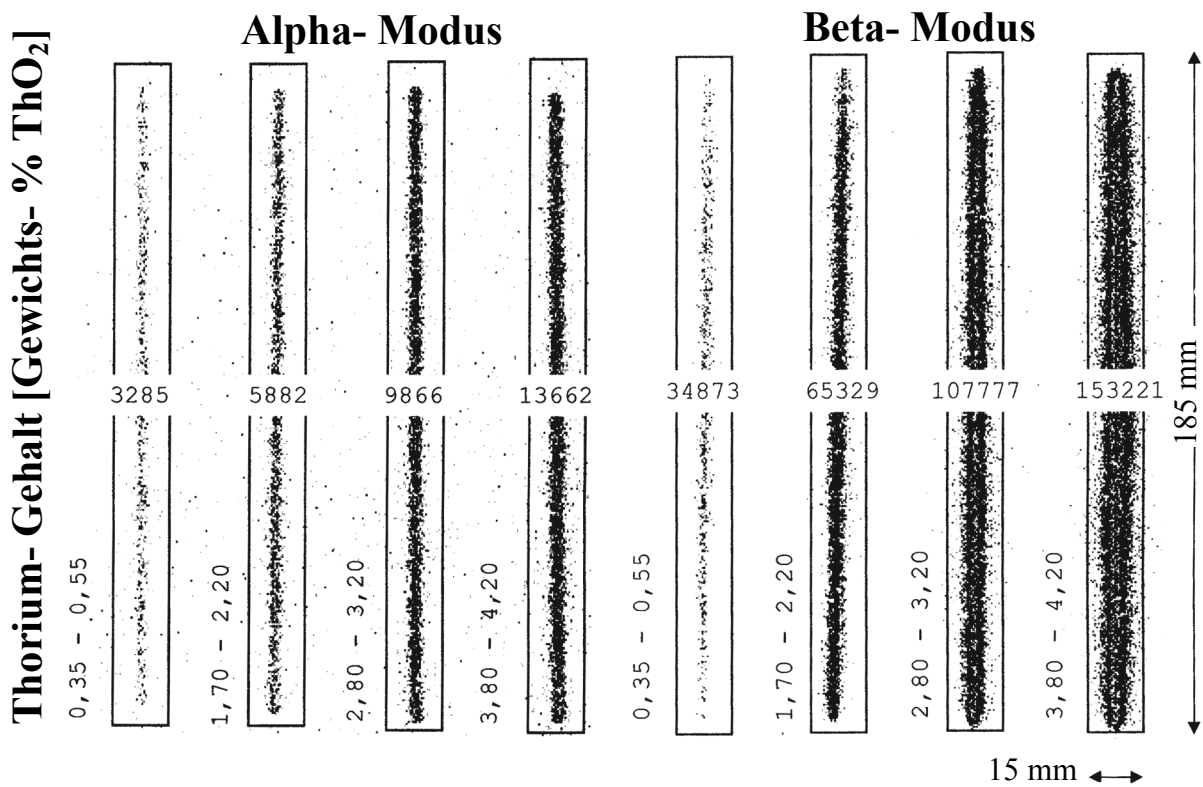
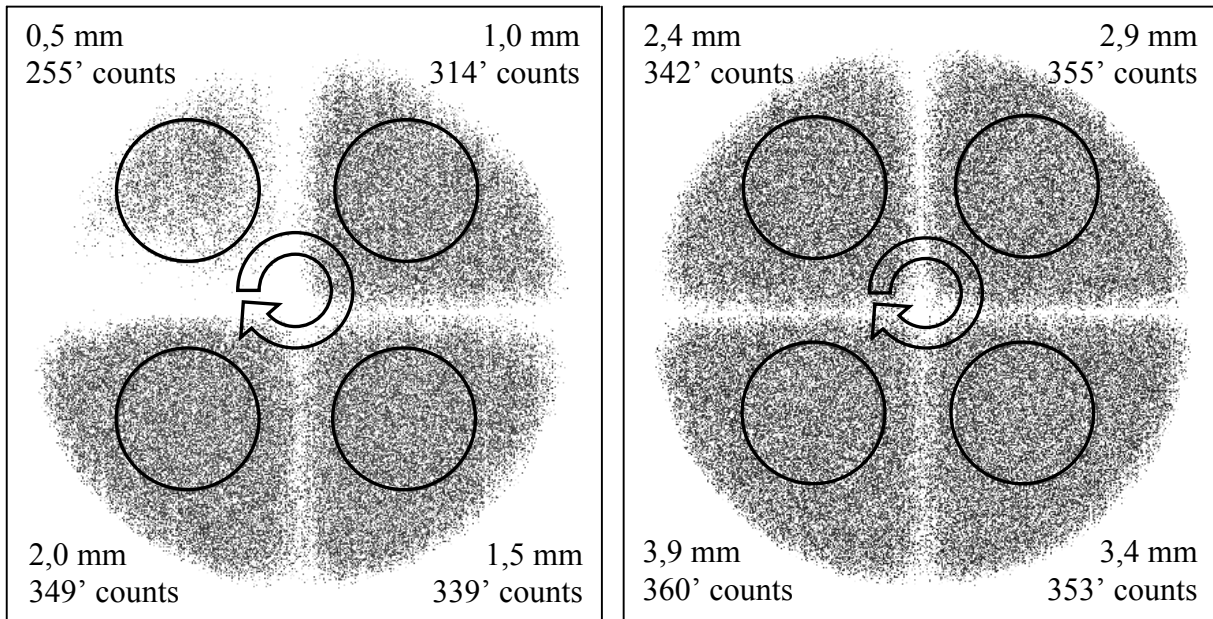


Abb. 16:
 MWPC- Analyse von thorierten Wolframelektroden [34]
 oben: dig. Autoradiographien (MWPC/MICAD)
 unten: Korrelation Zählrate vs. Thoriumgehalt

Kaliumsulfat



Kaliumbromid

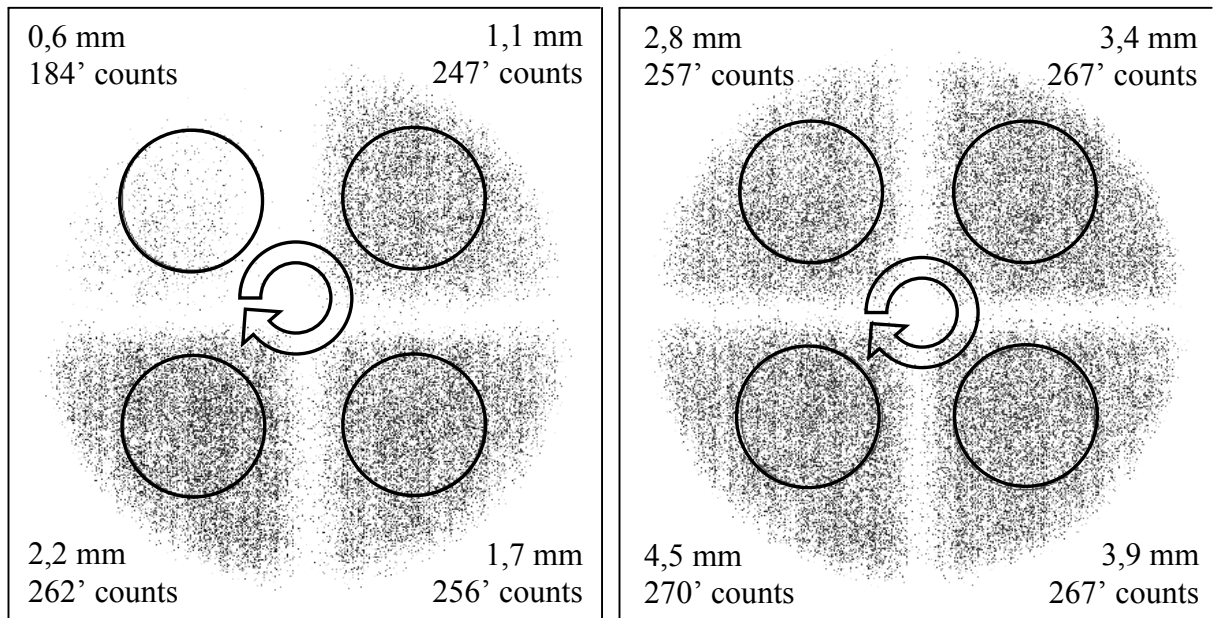


Abb. 17:

Dokumentation der Selbstabsorption von Kaliumsalz-Schüttungen mit je einer quarternierten MWPC-Probenschale ($\varnothing = 201 \text{ mm}$, $t_M = 1200 \text{ min}$, \varnothing markierter ROIs = 54mm); angegeben sind jeweils Schütthöhe und Nettozählrate [1000 counts].

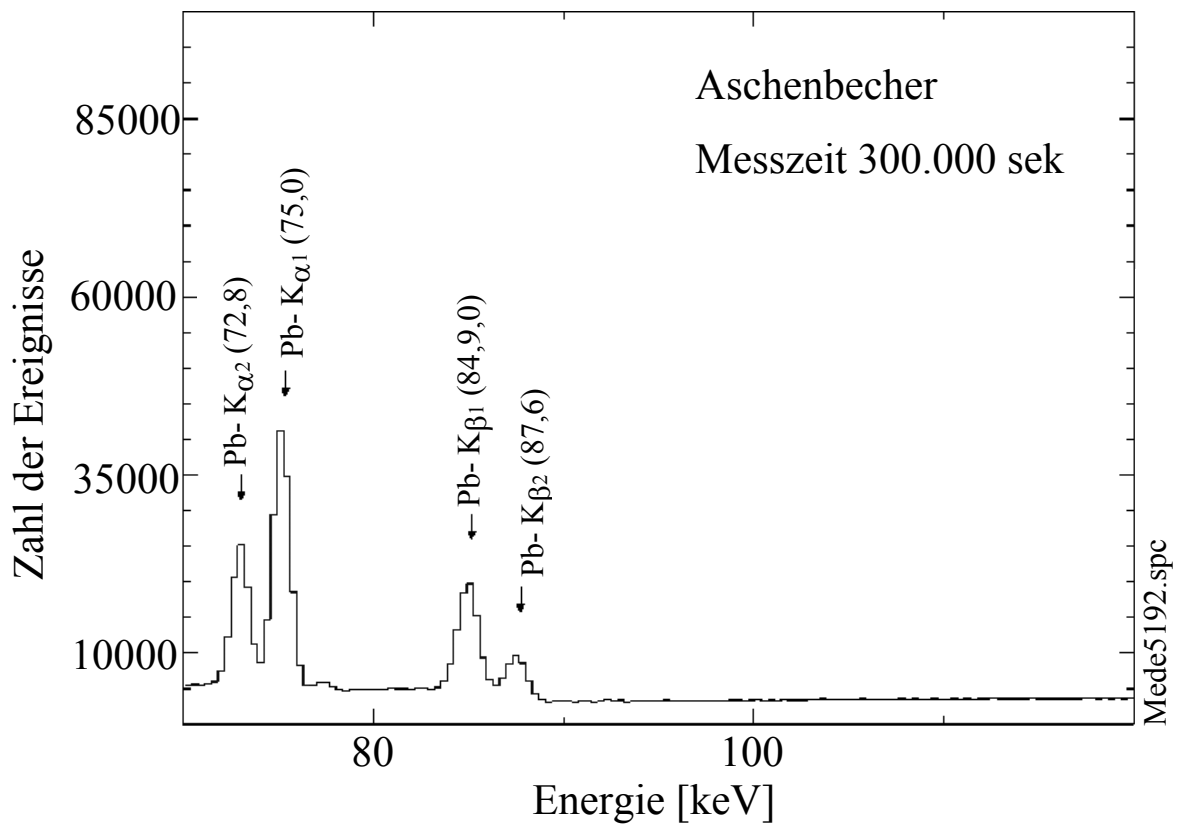


Abb. 18:

oben: Bleikristallaschenbecher (Prag, $m = 989 \text{ g}$, $\varnothing = 12,5 \text{ cm}$, $h = 5,5 \text{ cm}$)
unten: HPGe-Spektrum dieses Objekts (70 – 120 keV)