

### Zur Farbkraft von Uranverbindungen. Teil II

#### Uranglas/Fluoreszenz des Uranyl(VI)-ions

*Verfasser: Prof. Dr. Robert J. Schwankner, Fachhochschule München (FHM), Umweltchemie – Radioökologie, Lothstraße 34, 8000 München 2; Dipl.-Ing. (FH) Gerolf Lieckfeld, GSF Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH, Ingolstädter Landstraße 1, 8042 Neuherberg; Dipl.-Ing. (FH) Antonie Schöpf, cd. Dipl.-Ing. (FH) Peter Schöffl und Markus Steiner, alle FHM, Studiengang Physikalische Technik*

*Die Fluoreszenz des äquatorial koordinierten linearen Uranyl(VI)-ions  $UO_2^{2+}$  macht Uran seit dem ersten Drittel des 19. Jahrhunderts zu einem bedeutenden Chromophor von Gebrauchs-, Kunst- sowie Sonderglas. Erste radiometrische Resultate entsprechender Objektfunde werden ebenso vorgestellt wie das UV- und röntgeninduzierte Fluoreszenzverhalten.*

#### 1 Uranylfluoreszenz und frühes Uranglas

Zu Beginn unserer Beschäftigung mit der Farbkraft des Urans (Teil 1) standen Keramikglasuren im Vordergrund, bei welchen z. B. durch gezielte Feuerführung erhebliche nichtstöchiometrische Verbindungen (Grenzzusammensetzung:  $UO_3$  bzw.  $UO_2$ ) gelbrote bis braunschwarze Farbtöne bewirken. Bei Urangläsern variiert die Lage der Absorptionsbanden nunmehr mit der Glasmatrix, der Koordination des Uranyl(VI)-ions ( $UO_2^{2+}$ ; z. B. äquatoriale Liganden) sowie zugemischten Schwermetallen [1, 2]. Die höher o-koordinierten Uranoxidstufen (6fache und 7fache Koordination) zeigen keinerlei Fluoreszenz (vgl. z. B. Abb. 1). Diese kann allerdings auch im Falle des Vorliegens des Uranylkatons in der Glasmatrix durch benachbarte Schwermetallionen (z. B. Blei) gelöscht werden (Quenching); im Falle von Eisengehalten  $w > 0,03\%$  ( $= 3 \cdot 10^{-4}$  g/g) ist dieser Einfluß nicht mehr zu vernachlässigen.

Das lineare Uranyl(VI)-ion ( $d_{U/O} = 170$  pm bis 196 pm) zeigt als Fluoreszenzfarbe ein brillantes Gelbgrün (vgl. Abb. 2) und wurde ab 1838 zunächst von BREWSTER, STOKES und EDMOND BECQUEREL sowie schließlich HAGENBACH studiert, letzterer weist insbesondere darauf hin, daß auch Uranylsalzlösungen eine – wenn auch schwache – Fluoreszenz aufweisen [3]. Uranyl(VI)-ionen werden bevorzugt in sauren Glasmatrixen sowie unter oxidierenden Bedingungen stabilisiert, wobei sie in einem breiten Bereich zur Lichtabsorption ( $360 \text{ nm} < \lambda < 500 \text{ nm}$ ) des Glases beitragen. Glasschmelzen, welche bezüglich ihrer Zusam-

mensetzung überwiegend basischen Charakter haben, stabilisieren zwar ebenfalls die Oxidationsstufe VI des Urans, allerdings wegen der hier nunmehr aufge-lockerten Glasstruktur in Form der in Durchsicht gelb bis orange erscheinenden ( $400 \text{ nm} < \lambda < 650 \text{ nm}$ ) Uranatgläser ( $UO_4^{2-}$ ;  $U_2O_7^{2-}$ ), welche keinerlei Fluoreszenz zeigen. Aus chemischer Sicht liegt hier formal gesehen mehr der Verbindungstyp von Alkaliurana-ten denn Uranylsilicat vor. Reduzierende Bedingungen favorisieren den ebenfalls nicht zur Fluoreszenz befähigten Chromophor:  $U^{4+}$  ( $600 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$ ) [4].

Abbildung 1 zeigt im langwelligen UV-Licht u. a. einen für optische Experimente im zweiten Drittel des 19. Jahrhunderts in physikalischen Kabinetten anzutreffenden Würfel aus Uranglas neben einer ebenfalls fluoreszierenden Stufe des sekundären Uranminerals Autunit,  $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10 H_2O$  (Loc. class: Autun) [5].

Autunit, von JOSEPH DE FONTENAY in Südfrankreich gefördert, führte bei seiner Aufarbeitung durch E. M. PÉLIGOT einerseits zur Präparation des Uranmetalls [19], andererseits 1837 auf der Lothringischen Glashütte zu Plaine-de-Walsch von FONTENAYS Bruder EUGÈNE zu gelben Uranglasflüssen:

*«... sur le conseil de son ami, introduisait l'uranite dans ses compositions et obtenait les premiers verres jaunes, aujourd'hui très répandus, qui présentent d'une façon si remarquable le dichroïsme avec ses reflets verdâtres» [6, 7].*

Zeitlich deutlich davor dürften die Arkanisten der böhmischen, sächsischen und schlesischen Glashütten erste urangetönte Farbglasflüsse erschmolzen und ins-

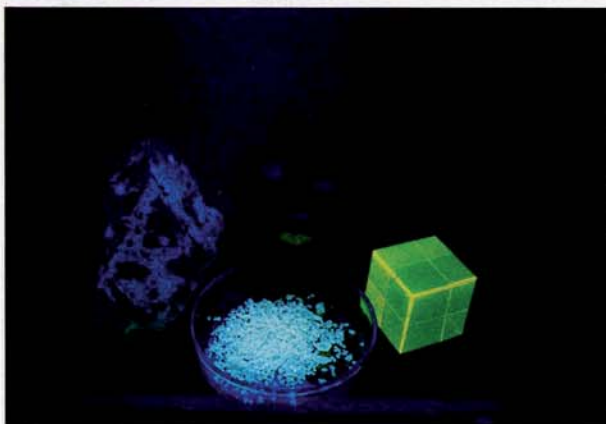


Abb. 1a. Uranhaltige Objekte: Autunit ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) [5], uranrot glasierte Vase ( $\text{UO}_3$ ), Uranglaswürfel, Uranyl-nitrat-Hexahydrat.

1b. Uranylfluoreszenz angeregt durch UV-A(320–400 nm)-Licht (Aufnahmen: G. Lieckfeld).

besondere ihr Wissen um die Präparation von Uranfarbkörpern hermetisch gehandhabt haben. Schon 1831 ist so für eine Glashütte im böhmischen Riesengebirge Uranverwendung mit einem Angebot belegt, also noch vor der Aufnahme der Nutzung von Uranfarben in der keramischen Industrie (vgl. z. B. [8] und z. B. 1806 [9]).

Mit 1834 beziffert F. KIRCHHEIMER das älteste ihm so bekannt gewordene Urangebrauchsglas, ein kurz-halsiges, schwachgelbes »Schmalzlerglas« (schliffveredeltes Annaglas) der Sammlung LESSER (Karlsruhe), das wohl ein Erzeugnis der Hütten im Bayerischen Wald oder in Nordböhmen darstellt [8].

Das erste Uranglas neuerer Zeit erhielt MARTIN HEINRICH KLAPROTH, in dem er 1789 aus 10 Gran (Uran-)Metallkalk mit zwei Drachmen »verglaster Knochensäure« ein »samaragdgrünes Glas«, oder unter Einsatz der doppelten Menge mit zwei Drachmen »verglaste Phosphorsäure aus Thierknochen« und zwei Drachmen »Kieselerde« ein »hellapfelgrünes, undurchsichtiges Glas, fast als Chrysopras« ersmolz

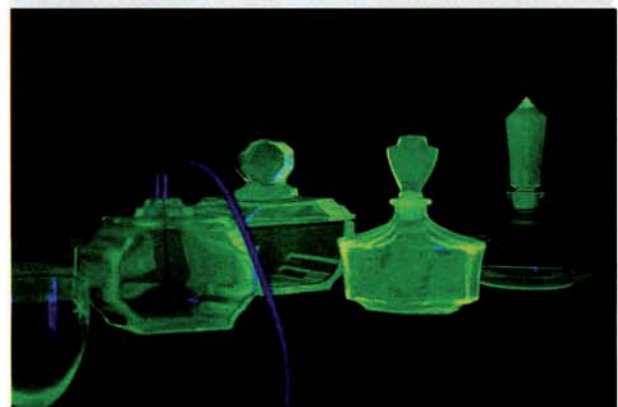
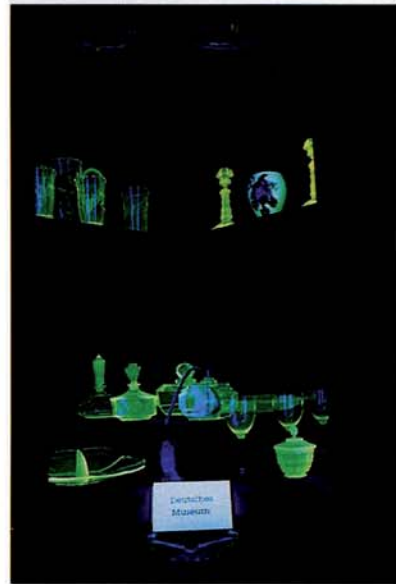
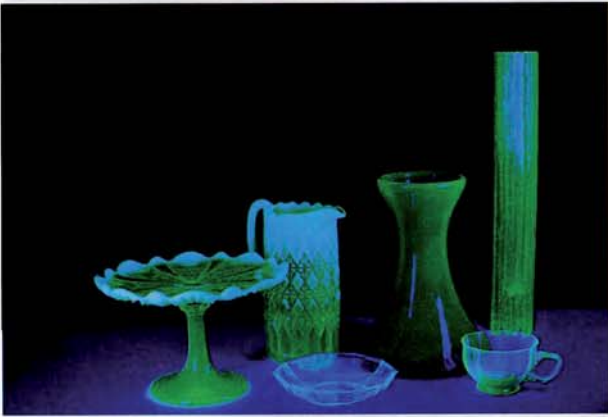
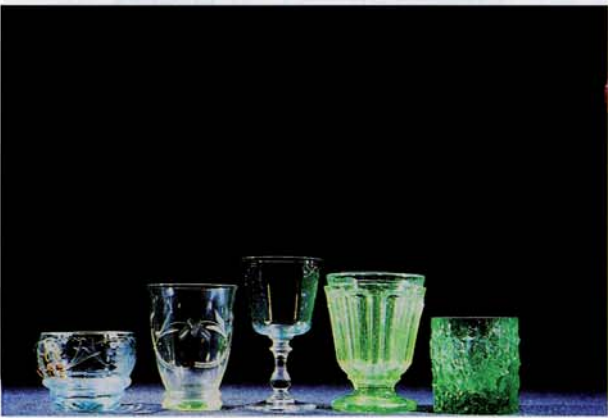
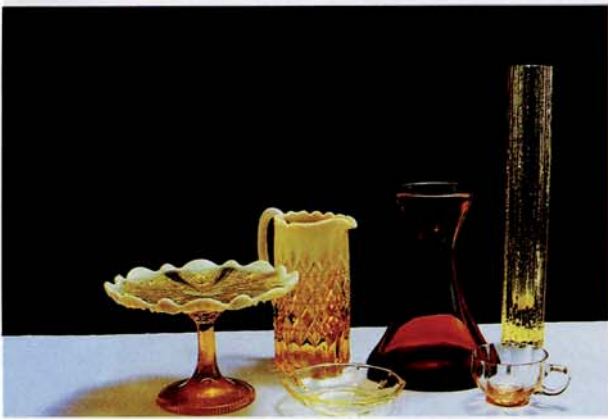


Abb. 2a. Uranylfluoreszenz-Kabinett in der Abteilung Chemie des Deutschen Museums, München.

Durch Knopfdruck kann der Besucher die simultane UV/Weißlicht-Beleuchtung aufheben.

2b. Einige der Annagelb-, Annagrün-Exponate im Weißlicht.  
2c. Die Exponate der Abb. 2b in UV-A-Licht (Aufnahmen: M. Steiner; Einrichtung des Kabinetts: G. Probeck, G. Lieckfeld und R. J. Schwankner, Abt. Chemie Deutsches Museum, München).



[10]. Allerdings fehlte KLAPROTHS Resultaten leider die notwendige Stabilität, da sie sich als hygroskopische (»weinende«) Gläser erwiesen.

Der erste schriftliche Hinweis auf die Verwendung von Uran in der praktizierten Glasmacherei stammt von G. L. C. MÜLLER aus dem Jahre 1834. Dort wird »gelbes Glas (Uranocker)«, »künstlicher Rauchtropas« (»Straß und Bergkristall von jedem zwei Teile sowie ein Drittelteil gelbes Uranoxyd«) sowie »Smaragdfluß« mit geringem Zusatz von kohlensaurem Uran beschrieben [11].

Im Jahre 1846 berichtet J. PENBERTHY über die gewerbemäßige Verwendung von cornischem Uranerz zur Herstellung von »canary glass« [12]. Uranvorkommen im alten Bergbauggebiet Südwestenglands werden bereits gegen Ende des 18. Jahrhunderts benannt.

## 2 Uranhaltige Schmuck- und Gebrauchsgläser

Die Beliebtheit der Urangläser führte zu deren großer Verbreitung in den fünfziger Jahren des 19. Jahrhunderts und geht wohl auf den »Uranchroismus« zurück.

Unter diesem Begriff versteht man das Phänomen des »Changierens von Urangläsern« im Tageslicht, d. h. in Durchsicht erscheint das Glas gelb, wohingegen es im Auflicht ein wogendes grünes Farbenspiel zeigt (vgl. Abb. 3). Aus Uranglas wurden allerdings nicht nur Zierwaren, sondern auch eine ganze Reihe von Gebrauchsgegenständen hergestellt, z. B. Kragenknöpfe, Briefbeschwerer, Flakons, Schreibzeuge, Klingel- und Schubladenknöpfe, Eierbecher, Salzfüßer, Biergläser, Möbelbeschläge, Mundstücke orientalischer Nargilehs.

Die insbesondere im 19. Jahrhundert in China sehr beliebten uranhaltigen Gebrauchsgläser sind jedoch eingeführt oder zumindest mit böhmischen Uranfarben bzw. Uranglasbruch aus Böhmen hergestellt worden [6]. Das nach 1850 überlieferte Schrifttum zeigt eine Reihe von Rezepten für Kali-Urangläser auf. So gibt etwa G. BONTEMPS 1868 an (Zit. nach [6]):

Quarzsand	100 kg
Pottasche	38 kg
Kreide	18 kg
Kalisalpeter	3 kg
Urangelb	2,5 kg.

◁ Abb. 3a. Farbpalette von Urangelbglas aus der Sammlung Lieckfeld, München, in Weißlicht (s. Text).

3b. Farbpalette von Urangrün Glas der Sammlung Lieckfeld, München, in Weißlicht.

3c. Exponate von Urangelbglas (Abb. 3a) im UV-A-Licht.

3d. Exponate von Urangrün Glas (Abb. 3b) im UV-A-Licht (Aufnahmen: G. Lieckfeld).

Durch Zusatz von Kaliumdichromat, Kupfer-/Eisenvitriol bzw. -oxiden im Bereich von 0,1% der Glasmasse verändert sich die durchscheinende gelbe Farbe (Abb. 3c, d) in ein kräftiges Grün mit geringer Fluoreszenzaktivität. Fluoreszenzlöschung wird beobachtet, wenn Uranoxid Bleiglasflüssen zugesetzt wird. Auf dieser Basis wurden in der ersten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts Edelsteinimitationen (Smaragdfluß: z. B. tausend Teile Straß, sieben Teile Kupferoxid und sieben Teile Uranoxidnatrium sowie chrysopras- und topasähnliche Flüsse) hergestellt. Da, wie gezeigt wird, Urangläser unter einer ganzen Palette von Bezeichnungen gehandelt wurden und werden, ist es zweckmäßig, eine Grobeinteilung vorzunehmen:

- Transparentes Gelbglass: Annagelb
- transparentes Grünglass: Annagrün
- opake Kompositionen
- Sonderkompositionen (rot, irisierend blau, grau ...).

Die Bezeichnung der beiden ersten Kategorien dürfte zurückgehend auf ANNA RIEDEL, die 1840 heimgeführte erste Gattin JOSEPH RIEDELS. Dieser stieg als späterer Besitzer der Glashütte zu Unter-Polaun als »Glaskönig des böhmischen Isergebirges« zu einem der bedeutendsten Wirtschaftsmänner der österreichisch-ungarischen Doppelmonarchie auf, wobei er sich als einer der ersten um die Herstellung guten Flachglases bemühte und verdient machte.

Annagelb-, Topas-, Bernstein-, Vaseline- und Canarienglas weisen einen Urangehalt von bis zu 0,9% der Glasmasse auf. Letzteres wurde in Cornwall hergestellt (canary glass), aber in Frankreich ebenso vertrieben (verre canari); zudem findet man dort die Bezeichnungen »jaune d'urane ou verre dichroïde«. Bei der Mehrzahl der bisher analysierten Objekte grüner Urankompositionen wurde in der Regel ein geringer Urangehalt (~0,3%) aufgefunden, zudem sind sie durch weitere chromophore Zuschläge wie etwa Chrom-, Kupfer-, (Eisen-)Salze (~0,2%) gekennzeichnet [8]. Allen grüngetönten Urangläsern ist gemeinsam, daß sie nur einen sehr schwachen »Dichroismus« zeigen (geringer Urangehalt sowie Fluoreszenzlöschung durch begleitende Schwermetalle); sie tragen die Bezeichnung Anna-, Eleonoren-, Pompadour-, Chrysopras-, Seladon/Atlasglas (vgl. Abb. 3).

Alle erwähnten Glassorten sind als Preßglas mit Schliff (Brillantschliff), Überfang- oder als geätztes Dekorglas zur Verarbeitung gelangt. Die gelben und grünen Kompositionen erfreuten sich besonders in der Zeit des Biedermeier großer Beliebtheit. Brunnenbecher und Freundschaftsgläser aus den Weltbädern der k. u. k. Monarchie waren beliebte Souvenirs ihrer Zeit, viele davon übrigens durch Gravur und/oder Bemalung datiert [4]. Die überwiegende Zahl von heute im Althandel aufscheinenden uranhaltigen Gegen-

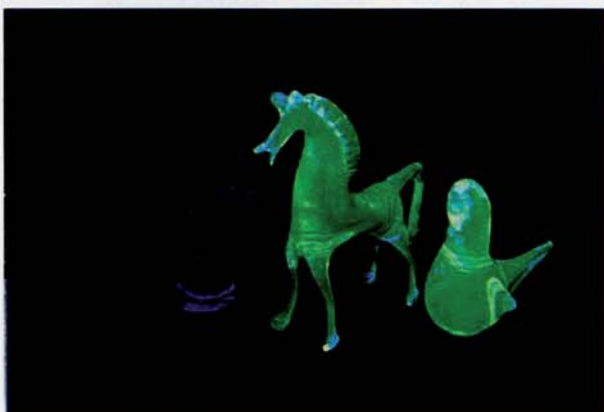
ständen sind kunstgewerbliche Objekte aller Art, welche um 1900 herum entstanden sind. Als Trübungsmittel zur Herstellung von uranhaltigem Milch-, Alabaster- bzw. Opalglass diente die Einlagerung kleiner fester Teilchen, welche eine andere Lichtbrechung als die Matrix aufweisen ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ;  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ).

Rotes, nicht fluoreszierendes Uranglass wird in stark basischer Matrix ( $\text{PbO}$  71%;  $\text{SiO}_2$  19%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10%) mit einem Zusatz von rd. 4% der Gesamtmasse an Alkaliuranat zur Schmelze erhalten. Ein Natron-/Boratglas kann zu blaugrünen bis gelben Produkten bei Uranzusatz führen. Die Rolle von Blei als Fluoreszenzträger (sic!) in bestimmten Schmelzen (irisierendes Blau?, vgl. Abb. 4a, b) bedarf noch weiterer Klärung [4]. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß F. WELZ sich 1893 ein durch Selenzusatz erhaltenes, in Aufsicht grünliches und in Durchsicht orangegelbes Uranglass patentieren ließ [15].

KIRCHHEIMER versucht nun, aus Produktionszahlen Rückschlüsse auf die Beliebtheit von Uranglass zu ziehen. Geht man davon aus, daß bis 1898 nahezu zwei Drittel aller erzeugten Uranfarben in die Glasproduktion eingingen, wobei vereinfachend ein Massenanteil von 1% angenommen wird, so beläuft sich die entsprechende Menge an Uranglasswaren auf 15 000 Tonnen. Für das Jahr 1897 sind im ganzen Deutschen Reich allein 991 t (!) Perlen, Knöpfe sowie Kunstfrüchte, Blumen und allgemeine Bijouteriewaren in einem Wert von 757 000 Mark aus Uranglass gefertigt worden (vgl. Abb. 5). Nachdem auf die interessante Geschichte der Glasindustrie hier aus Raumgründen nicht weiter eingegangen werden kann, sei dazu u. a. auf [16] verwiesen.

### 3 Spezialanwendungen

Während graue Uranglasskompositionen optische Absorption in einem breiten Spektralbereich zeigen, wurden die Absorptionsbanden des koordinierten Uranylkatons (s. o.) seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts zum »Abhalten des chemisch wirksamen Lichts« in photographischen Ateliers in Form von Urantafelglasscheiben genutzt. In dieselbe Richtung zielt ein Vortrag von M. BRACHET, »L'éclairage par la lumière électrique« [17], welcher vorschlägt, elektrische Lichtquellen mit Uranglasskugeln zu umgeben: »... L'éclairage aurait lieu au moyen de lampes entourées d'un double globe de verre, l'un intérieur en verre d'urane destiné à arrêter les rayons chimiques, l'autre...«. Als weitere Spezialanwendung taucht die Verwendung von Uranglass z. B. bei Gewächshäusern ebenso wie bei speziellen UV-Schutzbrillen auf. Lichtschutzgläser finden vor allem bei pharmazeutischen Standgefäßen eine weite Verbreitung. Bei dieser Verwendung sind auch Urangläser zur Anwendung gekommen [18]. Abbildung 6a zeigt



ein sehr schönes Beispiel von Lichtschutz des Purinderivats Coffein, das anlässlich einer Renovierung der Stadt-Apotheke Peer [19] in Brixen im Jahre 1914 vom Wiener Offizin-Ausstatter HERMANN STEINBUCH geliefert wurde. Ein weiteres Objekt jüngeren Datums stellt das in Abbildung 6b, c wiedergegebene Vorratsglas einer Spritzpistole aus den frühen sechziger Jahren unseres Jahrhunderts dar.

Bereits unmittelbar nach der ersten Beobachtung HENRI BECQUERELS zu den Phänomenen der natürlichen Radioaktivität wurden autoradiographische Effekte auf photographischen Trockenplatten durch das Auflegen von Uranglasquadern erzielt (vgl. Abb. 5c) [20].

Am 2. April 1896 wies A. HUTCHINSON besonders darauf hin, daß »Röntgen rays« (sic!, der Terminus X-rays findet hier bemerkenswerterweise keine Anwendung) auch bei Uranglas wie bei Salzen und sekundären Uranmineralen Fluoreszenzerscheinungen auszulösen imstande sind: »During the past few weeks I have found that quite a number of inorganic substances fluoresce when exposed to the action of the Röntgen rays; thus the following minerals all become more or less luminous, viz. diamond, fluor-spar, apatite, autunite, . . . uranium nitrate and uranium glass. The fluorescence produced in most of these substances is very weak, but autunite, uranium nitrate and uranium glass . . . become fairly bright« [20].

Abbildung 7a, b zeigt dazu ein diesen Resultaten nachempfundenes Experiment. Es werden ein sekundäres Uranmineral, ein Uranyl Salz, ein Uranglaswürfel sowie eine uranrot glasierte Vase sowohl im UV-Licht wie unter Röntgenstrahlung gezeigt (vgl. Abb. 1). Grüne Fluoreszenz zeigen bis auf die Urankeramik alle genannten Objekte sowohl bei UV- wie bei Röntgen-Anregung. Bemerkenswert ist, daß die röntgeninduzierte Fluoreszenz bei  $U_A = 50$  kV kaum, ab  $U_A > 100$  kV mit hoher Intensität beobachtet wird (vgl. Abb. 1b u. 7b;  $E_{K_{\alpha}}(U) \sim 97$  keV). JULIUS PRECHT formuliert dazu in seiner 1897 erschienenen Habilitationsschrift: »Untersuchungen über Kathoden- und Röntgenstrahlen« [21]:

» . . . Eine grosse Anzahl Präparate wurden hinsichtlich ihrer Fluoreszenz- und Phosphoreszenzerregung in Röntgenstrahlen verglichen. Die Substanzen lagen in gleichen Quantitäten dicht nebeneinander auf einer Glimmerplatte, die von unten bestrahlt wurde. Es fand sich von heller leuchtenden zu weniger

◁ Abb. 4a. Sonderkompositionen aus Uranglas: Orange-gelbe und blau-irisierende Urangläser.

4b. Die Objekte von Abb. 4a photographiert im UV-A-Licht.

4c. Nicht jedes »Vaseline-Glas« erweist sich beim Fluoreszenz-Test bzw. radiometrischer Inspektion als Uranglas.

4d. Test auf Uranylfluoreszenz der Objekte von Abb. 4c (Aufnahmen: G. Lieckfeld, R. J. Schwankner).

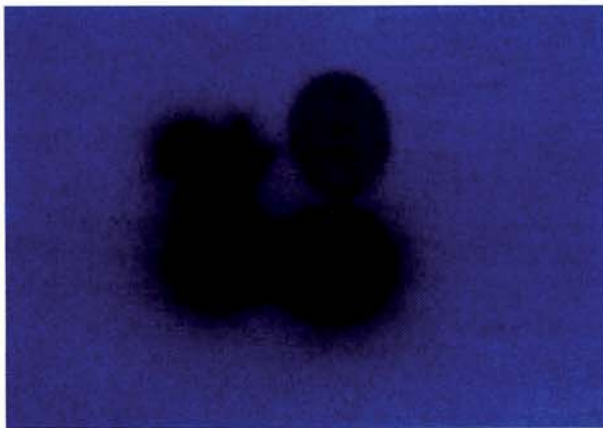
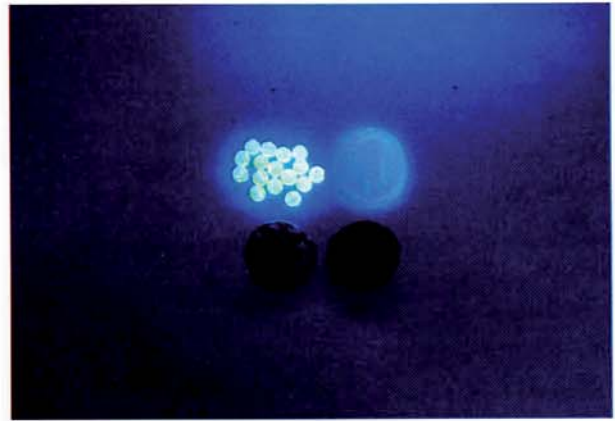


Abb. 5a. Gelbgrünes und dunkelgrünes Uranglas in Form von Schmuckperlen und einem »Schubert-Medaillon« neben uranrot glasierten keramischen Mantelknöpfen.

△ 5b. Der Fluoreszenz-Test im UV-A-Licht der Objekte in Abb. 5a gestattet die Unterscheidung zwischen Uranyl- und Uranoxid-Chromophoren (Aufnahmen: G. Lieckfeld und R. J. Schwankner).

◁ 5c. Autoradiogramm der Objekte in Abb. 5a. Da die Gesamtaktivität der Objekte beträchtlich variiert, wurden folgende Expositionszeiten gewählt: Knöpfe: 70 h, Medaillon: 214 h, Perlen: 307 h (Kodak X-Omat S 1569. Aufnahmen: G. Lieckfeld, R. J. Schwankner).

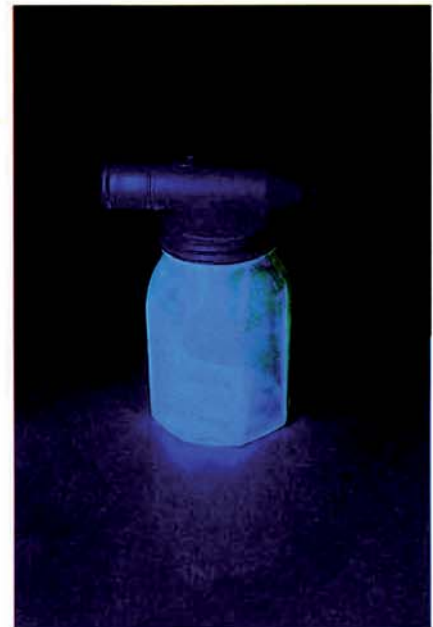
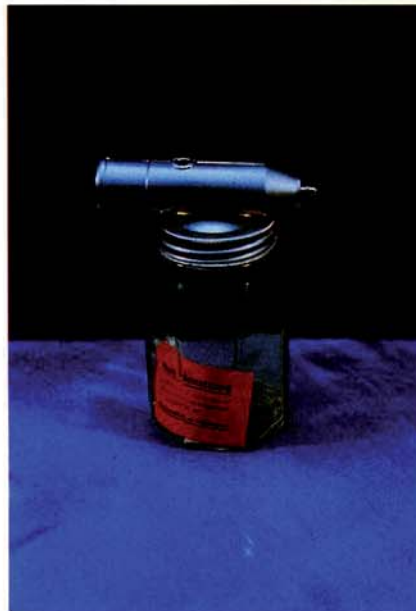
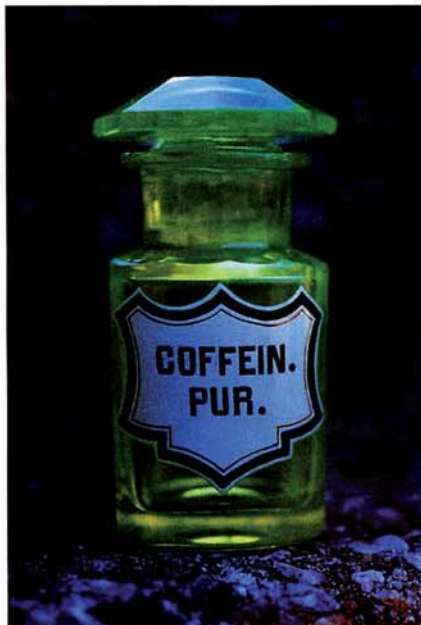


Abb. 6a. Uran-Lichtschutzglas für das Purinderivat Coffein aus der Offizin der Stadt-Apotheke Peer in Brixen aus dem Jahre 1914 [19], aufgenommen in diffusem Tageslicht (Aufnahme: O. Peer, Brixen).

6b. Uran-Lichtschutzglas als Vorratsbehälter einer Spritzpistole aus den frühen 60er Jahren.

6c. Fluoreszenz-Test des Objekts im UV-A-Licht (Aufnahmen: G. Lieckfeld).



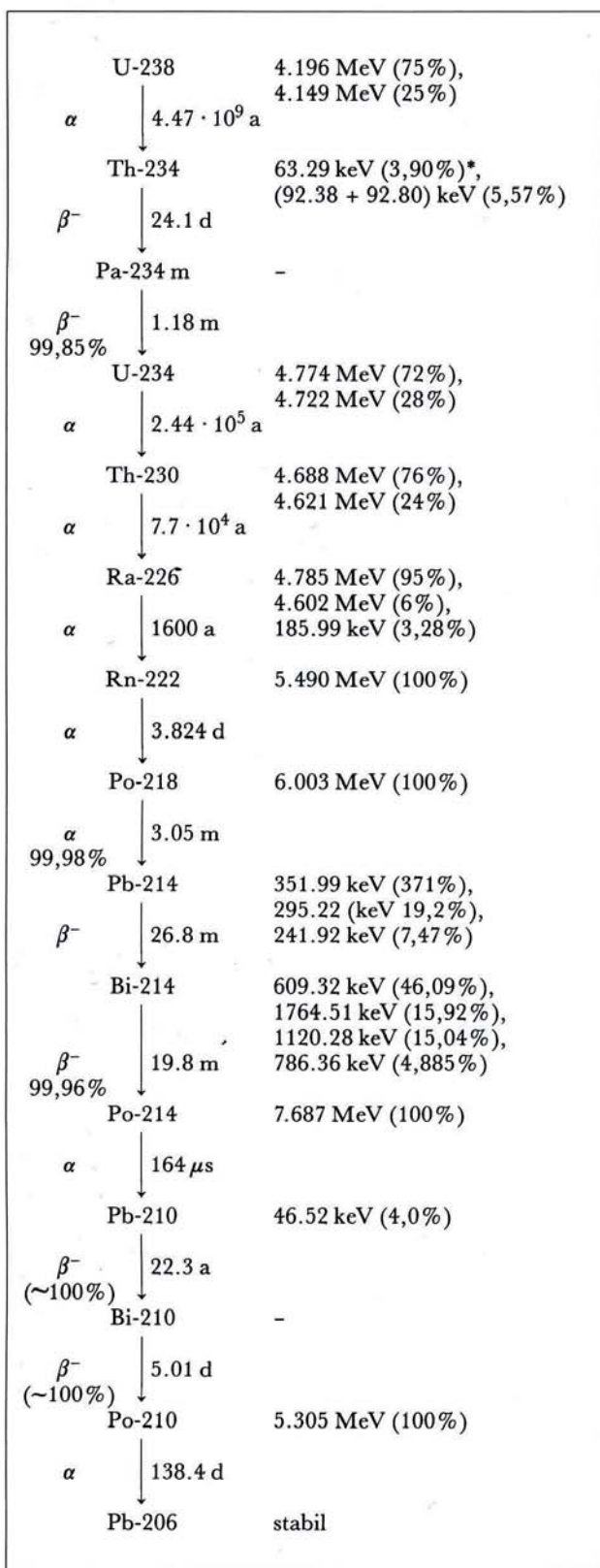


Abb. 9.  $4n + 2$ (Uran-Radium)-Zerfallsreihe. Angegeben sind die Energien und Intensitäten der häufigsten Linien (u. a. nach [24] in der vorliegenden Zusammenstellung aus [25]).

wesentlich davon ab, ob die radiogenetische Mutter [<sup>226</sup>Ra]Radium vorliegt und inwieweit die Matrix eine Gasdifffusion zuläßt.

- Für den Fall, daß [<sup>226</sup>Ra]Radium im Glaskörper vorliegt, ist durch die eingeschränkte Exhalation der Tochter aus der Glasmatrix mit dem Vorliegen der gammastrahlenden Töchter (Abb. 9) und deren merklichem Beitrag zur Oberflächendosisleistung des Objekts zu rechnen.

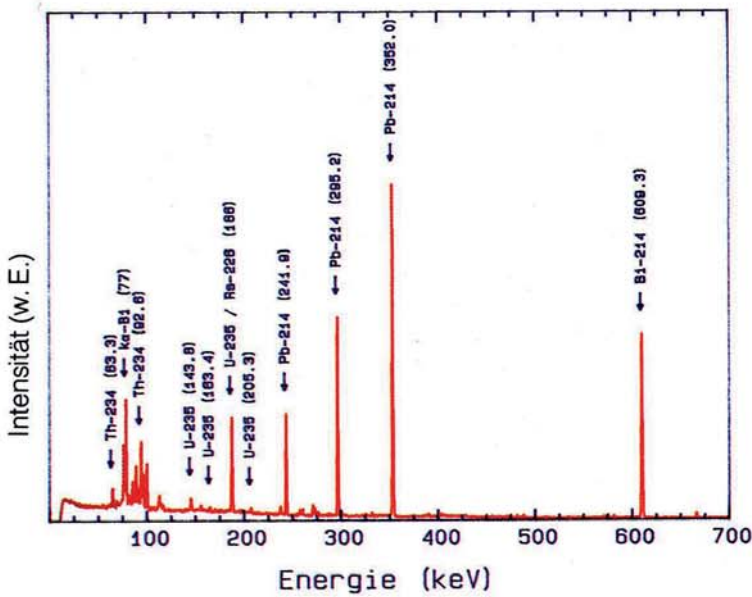
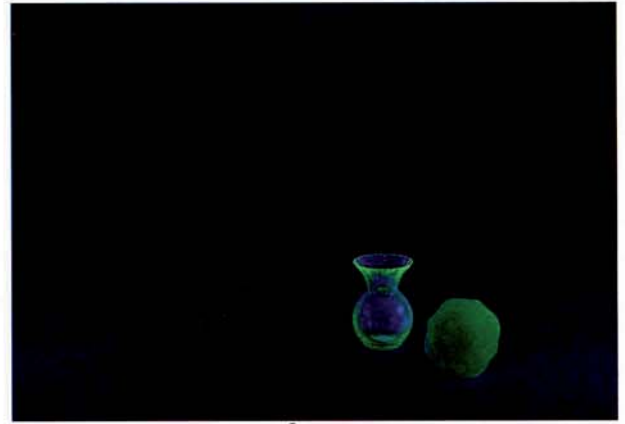
- Organische Säuren (Citronen-, Weinsäure . . .) können im Kontakt mit der Glasoberfläche durch Komplexbildung darin enthaltene Radionuklide mobilisieren, womit eine Kontamination des Glaseinhalts einhergehen kann.

Im folgenden werden vorläufige Resultate zu den beiden erstgenannten Punkten vorgestellt (Abb. 10).

In den klassischen technischen Uranextraktionsverfahren, welche auf A. PATERA in den späten vierziger Jahren des 19. Jahrhunderts zurückgehen [19], werden nach dem Röstvorgang und saurer Laugung die in Lösung befindlichen Uranisotope der  $(4n + 2)$ - und der  $(4n + 3)$ -Zerfallsreihe ([<sup>234</sup>U]-, [<sup>235</sup>U]- und [<sup>238</sup>U]-Uran) im Alkalischen präzipitiert. Das so erhaltene »Uran gelb« dient u. a. als Ausgangsstoff für die Glasherstellung (Abb. 10a). Ist die chemische Trennung von Uran und seinen radiogenetischen Töchtern dabei mit hohem Dekontaminationsfaktor erfolgt, so sorgt die relativ hohe Halbwertszeit von unmittelbar auf das [<sup>234</sup>U]Uran in der  $(4n + 2)$ -Zerfallsreihe folgende [<sup>230</sup>Th]Thorium ( $t_{1/2} = 8 \cdot 10^4$  a) bzw. der radiogenetische Enkel des [<sup>235</sup>U]Urans aus der  $(4n + 3)$ -Zerfallsreihe [<sup>231</sup>Pa]Protactinium ( $t_{1/2} = 3,3 \cdot 10^4$  a) dafür, daß im Beobachtungszeitraum praktisch keine Radiumisotope ([<sup>223</sup>Ra]- und [<sup>226</sup>Ra]Radium) nachgebildet werden. Damit scheidet in diesem Fall die Bildung und Exhalation der entsprechenden Radonisotope ([<sup>219</sup>Rn]-, [<sup>222</sup>Rn]Radon) aus. Vergleicht man somit das Gammaspektrum, das man von dem Ausgangsmaterial Pechblende (Abb. 10c) und einem Annagrün-Glas (Abb. 10d) erhält, so stellt man fest, daß in letzterem die für die Radiumtöchter ([<sup>214</sup>Pb]Blei und [<sup>214</sup>Bi]Bismut) charakteristischen Emissionslinien fehlen [24]. In diesem Fall ist also von einem gut abgetrennten Uranpräparat auszugehen, welches zur Herstellung der Glasschmelze als Chromophor herangezogen wurde.

Andererseits wurde von einem von uns (R. J. S.) ein im Althandel (Auer Dult, München, Frühjahr 1987) ein Schubladenknopf aus apfelgrünem, nicht transparentem, aber gleichwohl im UV-Licht fluoreszierendem Uranglas (Abb. 10a, b) erworben, dessen Gammaspektrum (Abb. 10e) eindeutig die Präsenz der Radiumtöchter ([<sup>214</sup>Pb]Blei und [<sup>214</sup>Bi]Bismut) belegt. Man hat bei diesem Objekt ganz im Gegensatz zum vorherig Besprochenen davon auszugehen, daß

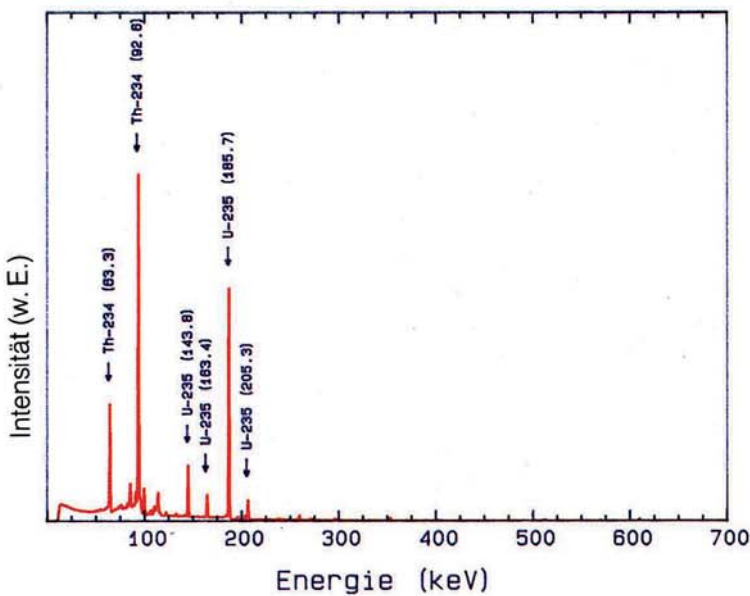




▽ Abb. 10a. Vier Untersuchungsobjekte mit Chromo- bzw. Luminophoren aus der  $(4n + 2)$ -Zerfallsreihe für die qualitative Gammaspektrometrische Analyse:

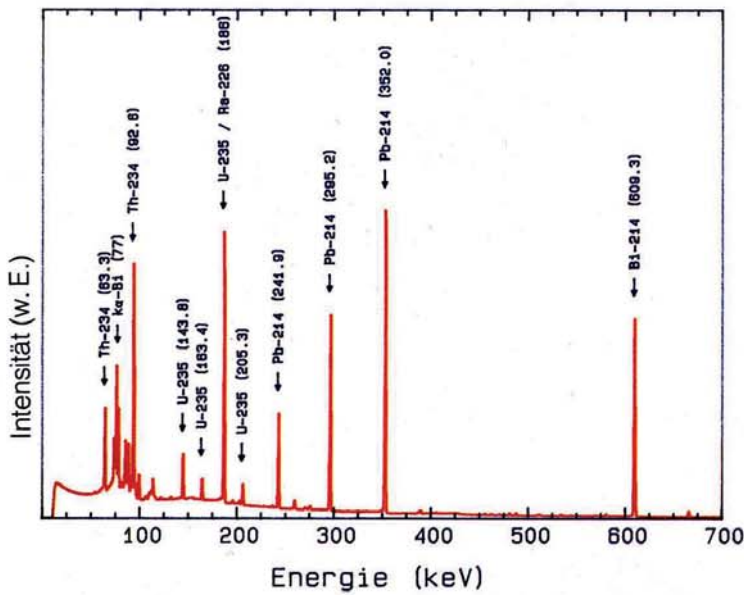
- Pechblende (Joachimsthal), Gamma-Oberflächendosisleistung:  $90 \mu\text{Sv/h}$  (kubisch:  $2,5 \cdot 2,5 \cdot 2,0 \text{ cm}^3$ ; wegen der hohen Aktivität der Probe gelangte nur ein kleines Bruchstück davon zur Analyse, welches eine Gamma-Oberflächendosisleistung von  $0,5 \mu\text{Sv/h}$  aufwies)
- Annagrün-Vase, Gamma-Oberflächendosisleistung:  $0,12 \mu\text{Sv/h}$  ( $h = 6,5 \text{ cm}$ ,  $m = 42 \text{ g}$ )
- Schubladenknopf aus apfelgrünem, nicht transparenten Urnglas, Gamma-Oberflächendosisleistung:  $0,5 \mu\text{Sv/h}$  ( $\varnothing = 4,5 \text{ cm}$ ,  $m = 116 \text{ g}$ )
- Wecker mit  $^{226}\text{Ra}$  Radium/Folgeprodukt-haltigen Leuchtziffern und -zeigern, Gamma-Oberflächendosisleistung:  $2 \mu\text{Sv/h}$

△ 10b. Uranyl- bzw.  $\text{ZnS}(\text{Cu})$ -Fluoreszenz der Objekte aus Abb. 10a.

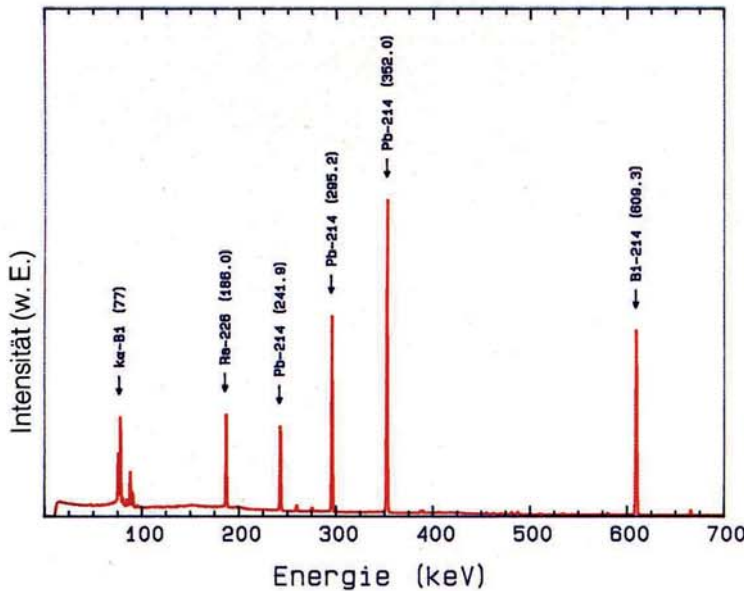


▽ 10c. Gammaspektrum einer Pechblende-Probe (vgl. Abb. 10a,  $t_M = 3600 \text{ s}$ ): Vergleichsspektrum! (s. Text); aufgenommen mit  $\text{N}_2(1)$ -gekühltem und mit  $\text{Pb}/\text{Cu}$  ( $d_{\text{Pb}} = 10 \text{ cm}$ ) abgeschirmten HPGe-Detektor (Tennelec:  $155 \text{ cm}^3$ ;  $3 \text{ in}$ ;  $\text{FWHM} = 1,95 \text{ keV}$ ).

◁ 10d. Gammaspektrum der Annagrün-Vase (vgl. Abb. 10a,  $t_M = 86400 \text{ s}$ ): Hier sind keine  $^{226}\text{Ra}$  Radium-Folgeprodukte vorhanden! (s. Text).



◁ 10e. Gammaspektrum des Schubladenknopfes aus apfelgrünem, nicht transparentem Uranglas (vgl. Abb. 10a,  $t_M = 65\,000\text{ s}$ ): Hier liegen  $^{226}\text{Ra}$ Radium-Folgeprodukte vor! (s. Text).



◁ 10f. Gammaspektrum der  $^{226}\text{Ra}$ Radium- und Folgeprodukt-haltigen Leuchtziffern und -zeigern eines Weckers (vgl. Abb. 10a,  $t_M = 1800\text{ s}$ ): Vergleichsspektrum! (s. Text).

entweder die chemische Trennung bei der Herstellung des Farbkonzentrats ungenügend war oder zur Glasherstellung nicht wie üblich Uran in der Oxidationsstufe VI, sondern z. B. pulverisierte Pechblende (Uran in der Oxidationsstufe IV) herangezogen wurde. Gegen die zweite Möglichkeit spricht allerdings, daß der Schubladenknopf intensive Fluoreszenz bei UV-Anregung zeigt (vgl. Abb. 10b), was bekanntlich auf das Uranyl(VI)-ion hindeutet.

Es ist zu betonen, daß bisher nur wenig Beispiele dieser Art aufgefunden wurden. Gleichwohl muß man bei der radiologischen Bewertung nunmehr davon ausgehen, daß man es prinzipiell mit zwei Uranglastypen zu tun hat, einem im Wesentlichen nur die niederener-

getischen Gammaquanten der Radiumvorgänger in der Zerfallsreihe ( $4n + 2$ ) emittierenden und einem weiteren, bei welchem die höherenergetischen Emissionslinien der Radiumtöchter zur Gamma-Oberflächendosisleistung verstärkt beitragen.

Zur Vervollständigung der Betrachtung wurde das Gammaspektrum von  $^{226}\text{Ra}$ Radium-haltigen Leuchtziffern und -zeigern eines Weckers (Abb. 10f.) aus den fünfziger Jahren aufgezeichnet. Es zeigt sich, daß die »Differenz« bei den beiden Uranglasproben im wesentlichen auf die An- bzw. Abwesenheit von eben diesem  $^{226}\text{Ra}$ Radium im radiogenetischen Gleichgewicht mit seinen Töchtern  $^{222}\text{Rn}$ Radon,  $^{214}\text{Pb}$ Blei und  $^{214}\text{Bi}$ Bismut zurückzuführen ist.

Wir hoffen, gezeigt zu haben, daß die Beschäftigung mit der Farbkraft des Urans dazu geeignet ist, nicht nur radiochemische Betrachtungen anzustellen. So bleibt uns zum Schluß noch, zusammen mit dem Doyen der Frühgeschichte des Urans, FRANZ KIRCHHEIMER [6, 8, 26] zu hoffen, daß all die prächtigen Biedermeier- und Jugendstilgläser sowie die breite Palette an Urankeramik, welche auf uns gekommen sind bzw. zirkulieren, bei aller nötigen Umsicht »dem Sammler unserer Zeit als, hoffentlich auch durch die einschränkenden Bestimmungen der Gesetzgebung über den Strahlenschutz nicht gefährdete, interessante Objekte« verbleiben.

Danksagung: Diese Arbeit (Teile I und II) wurde aus Mitteln des Fonds der Chemischen Industrie gefördert. □

#### Literatur

- [1] G. JAKÓ: Keramische Materialkunde. - Dresden, Leipzig: Th. Steinkopff 1928.
- [2] R. J. SCHWANKNER - G. LIECKFELD - D. LIENERT: Zur Farbkraft von Uranverbindungen. Urankeramik/ Uranoxidstufen ( $UO_x$ ;  $x = 2, 3$ ), Teil I. - MNU 44 (1991) 25-32.
- [3] E. HAGENBACH: Versuche über Fluoreszenz. - Ann. d. Phys. 222 (1872) 375-405.
- [4] A. WEYL: Coloured Glasses. - Ilkley, Yorkshire: Scolar Press 1951.
- [5] H. v. PHILIPSBORN: Tafeln zum Bestimmen der Minerale nach äußeren Kennzeichen. - Stuttgart: E. Schweizerbart 1963.
- [6] F. KIRCHHEIMER: Das Uran und seine Geschichte. - Stuttgart: E. Schweizerbart 1963.
- [7] J. G. BULLIOT: Mém. Soc. Ed. Autun. sér. 13 (1884) 215. Zitiert nach [4].
- [8] F. KIRCHHEIMER: Bemerkungen zu den alten Urangläsern. - Ber. Naturf. Ges., Freiburg (Br.): 67 (1971) 127-142.
- [9] C. C. HABERLE: Charakteristische Darstellung der am öftesten vorkommenden Mineralien. - Weimar 1806.
- [10] M. H. KLAPROTH: Chemische Untersuchung des Urans, einer neuentdeckten metallischen Substanz. - Crells Annalen 12 (1789) 387-403.
- [11] G. L. C. MÜLLER: Anleitung zur Verfertigung der Glasflüsse, künstlicher Edelsteine, Emaille und der Schmelzfarben. 2. Aufl. - Regensburg 1834.
- [12] I. PENBERTHY: Notice on the discovery of pitchblende, at the Providence mines, near St. Ives. - Trans. roy. geol. Soc. Cornwall 6 (1846) 106-107.
- [13] Anonym: Cbl. Glas-Indust. Keramik 2 (1887) 368-369.
- [14] F. KIRCHHEIMER: Urangläser in alter Zeit. - Glastechnische Berichte 36 (1963) 488-490.
- [15] F. WELZ: D.R.P. Nr. 73384 (Klasse 32b) vom 29. Januar 1893, ausgegeben am 24. Januar 1894.
- [16] W. SPIEGL: Böhmisches Gläser. - München: Heyne 1976.
- [17] M. BRACHET in: Comptes rendus 55 hebd. d. sci. (1862) 409.
- [18] C. HABRICH - E. PEER: Ars Pharmaceutika - Handwerk und Wissenschaft; Katalog der Pharmazeutischen Ausstellung zum 200. Jubiläum der Stadtapotheke Peer in Brixen 1987.
- [19] R. J. SCHWANKNER - G. LIECKFELD - D. LIENERT: Die Frühgeschichte des Urans. - Die Geowissenschaften 7 (1989) 215-234.
- [20] A. HUTCHINSON in: Nature 53 (1896) 524.
- [21] J. PRECHT: Untersuchungen über Kathoden- und Röntgenstrahlen. - Ann. d. Phys. (NF) 297 (1897) 330-362.
- [22] W. ARNOLD in: Ann. Phys. Chem. (NF) 61 (1897) 322.
- [23] E. MERCK: Verzeichnis sämtlicher Präparate, Drogen und Mineralien. - Darmstadt 1897.
- [24] G. ERDTMANN - W. SOYKA: The Gamma Rays of the Radionuclides. - Weinheim: Verlag Chemie 1979.
- [25] B. CHATTERJEE - H. HÖLZL - G. ROSNER - R. WINKLER: GSF-Bericht. S. 617. - Neuherberg 1980.
- [26] F. KIRCHHEIMER: Urangläser in alter Zeit. - Glastechnische Ber. 36 (1963) 488-490. □