

# Uranglas Uranglasuren



# Uran im Glas

von Robert J. Schwankner, Rudolf Laubinger und Florian Vilser

## Z = 92 Uran

Das Aktinoidenelement Uran mit der Ordnungszahl  $Z = 92$  ist eines der schwersten natürlich vorkommenden Elemente des periodischen Systems. In der Erdkruste ist es durchschnittlich mit einem Gehalt von rund 3 Gramm pro Tonne (3 ppm) in zahlreichen Gesteinen vertreten.

Seine Elementhäufigkeit übertrifft damit z. B. die von Silber, Gold, Quecksilber, Cadmium und ähnelt der des Molybdäns. Typische Erzgehalte liegen zwischen 350 und 100.000 ppm, sein Anteil an der Erdkruste beträgt rund  $10^{14}$  Tonnen, das im Meer gelöste Uran wird mit  $10^{10}$  Tonnen angegeben [Sie 1996, Wi 1995].

Ernstzunehmenden Hinweisen zufolge wird eine erste Verwendung der Farbkraft seiner chemischen Verbindungen in einem spät-römischen Mosaik diskutiert (Abb. 1) [Ki 1963a]. Die Entdeckung und vermeintliche erste Elementdarstellung dokumentiert der Berliner Apotheker und Chemiker Martin Heinrich Klaproth (1743 – 1817; Abb. 2) durch sauren wie alkalischen Aufschluß von Pechblende-Erz aus der Grube Georg Wagsfort zu Johanngeorgenstadt. Tatsächlich hielt er jedoch bei seinen Arbeiten nur das Urandioxid in Händen, er beklagt, daß Uranpecherz sich dabei „sehr widerspenstig betragt“ [Str 1962]. Nach bemerkenswerten Nomenklaturbenennungen für das neue Element, wie etwa „Herschel“ (Friedrich Wilhelm Herschel, Entdecker des Uranus 1781) oder „Metallum Klaprothianum“, setzte sich schließlich „Uran“ auf Klaproths Vorschlag hin durch:

„... Bis zur etwaigen Auffindung eines noch schicklicheren, lege ich ihr den Namen Uranit bey, welchen Namen ich, nach dem Beyspiel der alten Philosophen, von einem Planeten, nämlich dem jüngstentdeckten, dem Uranus, entlehne“ [Kla 1789a; Schw 1989].

Schon in seinen ersten Untersuchungen weist Klaproth den Weg zur Anwendung von Uranverbindungen in der Glas- und Porzellanmanufaktur:

„Ich versuchte nun noch die Farben, welche dieser Metallkalk [Alkaliurane] den Glasfritten bey der Verglasung mittheilen ... Verglaste Knochensäure 2 Drachmen, Gelber Metallkalk 10



1 Glasmosaik (Breite 74 cm, Höhe 91 cm) aus einer spätrömischen Villa (Neapel, Cap Posilipo, 79 A. D.). Der Urangehalt der blaßgrünen, opaken Mosaiksteinchen ist, mit rd. 1,5 Massenprozent Urandioxid ( $UO_2$ ) angegeben, auffällig [Schw 1989].

Gran; ein flaches smaragdgrünes Glas ... Der gelbe Metallkalk gelinde durchgeglühet, mit dem gehörigen Fluß versetzt und auf Porzellan im Emailfeuer eingebrandt, gab eine gesättigte Orangefarbe ... [vgl. Abb. 3, 11]“ [Kla 1789b].

Uranmetall wurde erst rund 50 Jahre nach Klaproth durch den späteren Direktor der Pariser Münze Eugène-Melchior Péligot unter der Anwendung von Schutzschmelzen in explosionsartiger Umsetzung mit metallischem Kalium in einem Platintiegel zugänglich.

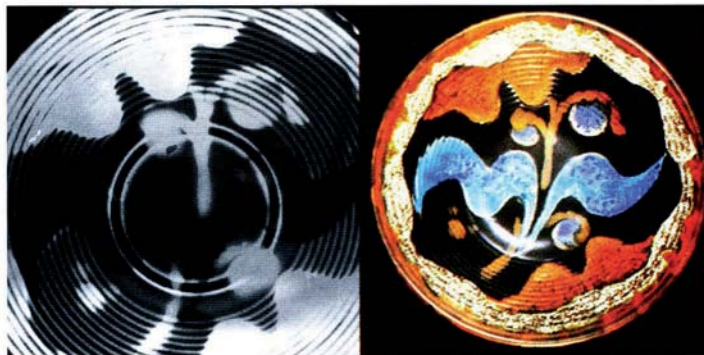
Metallisches Uran fällt nicht nur durch seine relativ hohe Dichte (rund  $19 \text{ g/cm}^3$ ) auf, sondern es ist auch ausgesprochen pyrophor, was zu breiter Anwendung in Gasanzündern, Feuerzeugen, Leuchtspurgeschossen ebenso führte, wie zum Kinderspielzeug mit Funkenflug.





2 Martin Heinrich Klaproth (1743 – 1817) trug der königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin in persönlicher Lesung am 24. 09. 1789 seine Arbeiten unter dem Titel „Über Uranit, ein neues Halbmetall“ vor. Ölgemälde Deutsches Museum München, Abt. Chemie.

3 Obstschale, glasiert mit Uranoxid,  $\varnothing = 25$  cm; Röntgenaufnahme des Objektes ( $U = 40$  kV) zur Demonstration der auffälligen Schwermetallabsorption der Röntgenstrahlung durch uranglasierte Bezirke (Schwankner, Lieckfeld 1991).



4 Bergbaumedaille aus Uranmetall, Gamma-Oberflächendosisleistung =  $33 \mu\text{Sv/h}$ , Uranversuchsbergbau Weißenstadt i.F. der Maximilianshütte AG ( $m = 117,3$  g;  $d = 3,1$  mm;  $\varnothing = 52,2$  mm) in Bleischatulle [Schw 1997].

Zu den interessantesten Belegstücken elementaren Urans gehört sicher die Prägung von Uran-Medaillen (Abb. 4) im Zuge einer Werbeaktion der Maxhütten-AG für ihren Versuchsabbau der Torbernitmineralisation (Kupferuranglimmer, schwach fluoreszierend) Rudolfstein bei Weißenstadt (Fichtelgebirge) [Schw 1997]:

„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“ [Pfe 1996].



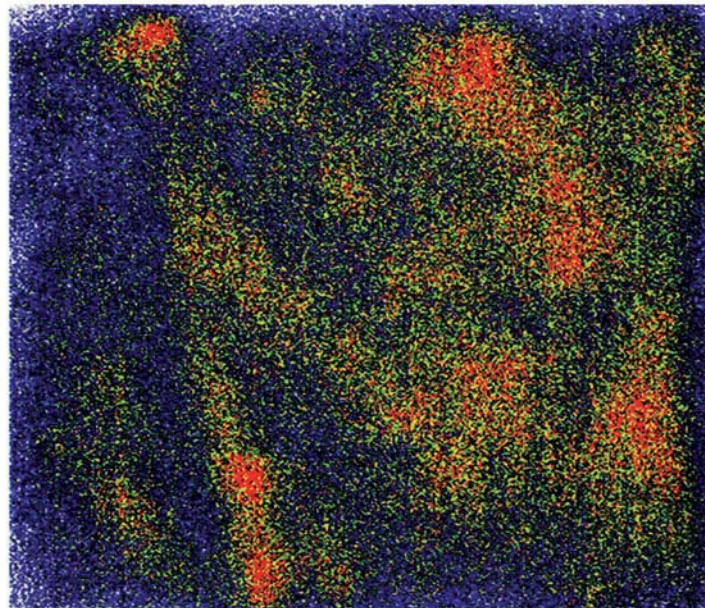
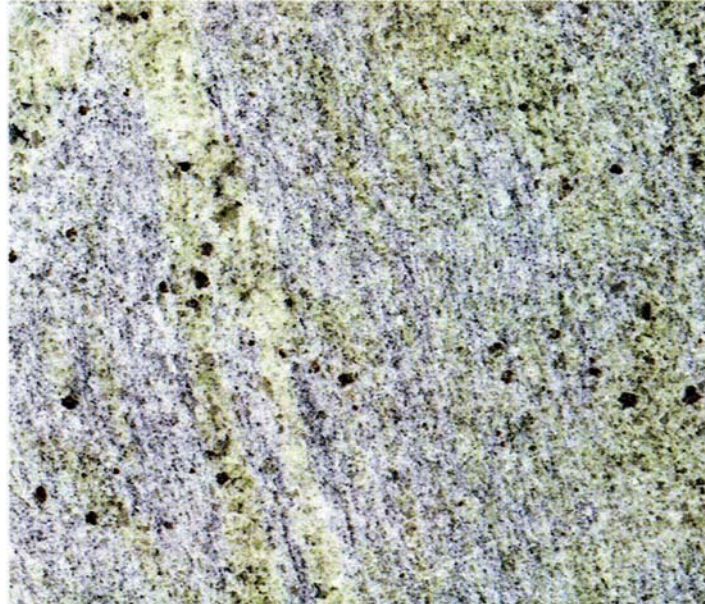
## Naturvorkommen des Urans

Entscheidend für die Klassifizierung von uranhaltigen Mineralien ist ihre chemische Bindungsform, so unterscheidet man vierwertiges („primäre Uranminerale“, Abb. 5) und sechswertiges („sekundäre Uranminerale“) Uran, wobei die letzteren geochemisch mobile Oxidationsprodukte darstellen, die auf der Spezies Uranyl-Kation ( $UO_2^{2+}$ ) aufbauen (Abb. 6) [Gau 1989].

Das vierwertige Uran kann in mehr oder minder großem Umfang andere Elemente z. B. seltene Erden, aber auch zweiwertiges Eisen in Mineralien ersetzen. Von wirtschaftlicher Bedeutung sind jedoch die Mineralien, welche Uran als Hauptkomponente führen, so z. B. die Uranpechblende ( $UO_2$ ) mit einem Urangehalt von rund 88%. Unter dem Einfluß sauerstoffbeladener Wässer in der Nähe der Tagesoberfläche entstehen aus ihnen ein Fülle von sekundären Uran-Oxidationsmineralien [Gau 1989] mit auffallenden Farben (gelb bis orange und grün) und in Freilandradiometrie indizierbar (Abb. 7) [Br 2000]. Sie sind im Gegensatz zu den primären Uranmineralien durch starke Fluoreszenz charakterisiert, ihre Fluoreszenzfähigkeit erlischt, wenn gleichzeitig Schwermetalle (wie z. B. Kupfer) enthalten sind [Ma 1962, Ra 1971].

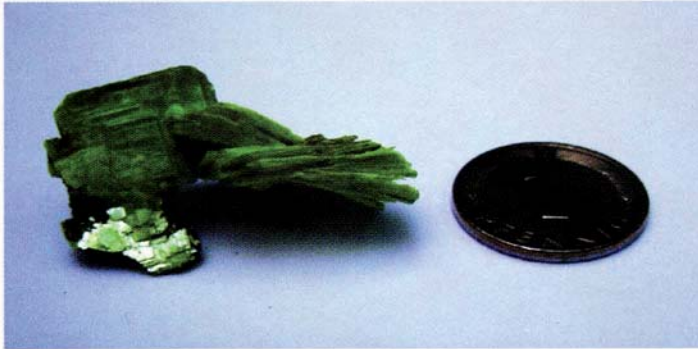
Der schon erwähnte Locus classicus ist Johanngeorgenstadt im sächsischen Erzgebirge, wo seit dem 17. Jahrhundert Silberbergbau betrieben wurde; der als Mineral schon bekannten Uranpechblende beigeiselt fanden sich hier Uranocker und blättrig, schuppige Uranglimmer.

Die Erstfunde – von zunächst nur mineralogischen Quantitäten – in Europa sind: 1789/90 Böhmen (Joachimsthal im böhmischen Teil des Erzgebirges), 1796 Cornwall, 1799/1800 Frankreich „Urane oxidé“ (St. Symphorien-de-Marmagne, Département Sânnne-et-Loire). Von J. Penberthy wird die gesamte Produktion in Cornwall um 1840 auf 4 – 5 Jahrestonnen geschätzt. Hervorzuheben ist, daß das 'Black pecherz' sich im Bereich des Granitstocks Land's End bei St. Just [Sel 1998] u. a. als qualitätsverschlechterndes, beibrechendes Mineral von Kupfererz erwies (Abb. 8). Von den über 30 Gruben in Cornwall und im angrenzenden Devon ist lediglich die 'South Terrace'-Uranium Mine bei St. Austell (Eisenbahnstation Grampound Road), unweit des dortigen Granitstockes nur auf Uranerze betrieben worden, wobei die Produktionsziffern zwischen 1890 und 1898 zwischen 10 und 38 Jahrestonnen lagen (1873 – 1889 insgesamt nur 10 Tonnen!). Als Abnehmer trat die britische, aber insbesondere auch die kontinentale Glas- und Porzellanindustrie auf.



5 Mit Hilfe digitaler Autoradiographie lassen sich radiogen auffällige Einschlüsse ( $^{40}K$ )Kalium sowie Glieder der Uranzerfallsreihen) z. B. in Granitplatten zerstörungsfrei aufspüren. (Aufnahme Schwankner, Vilser, Rohmann).

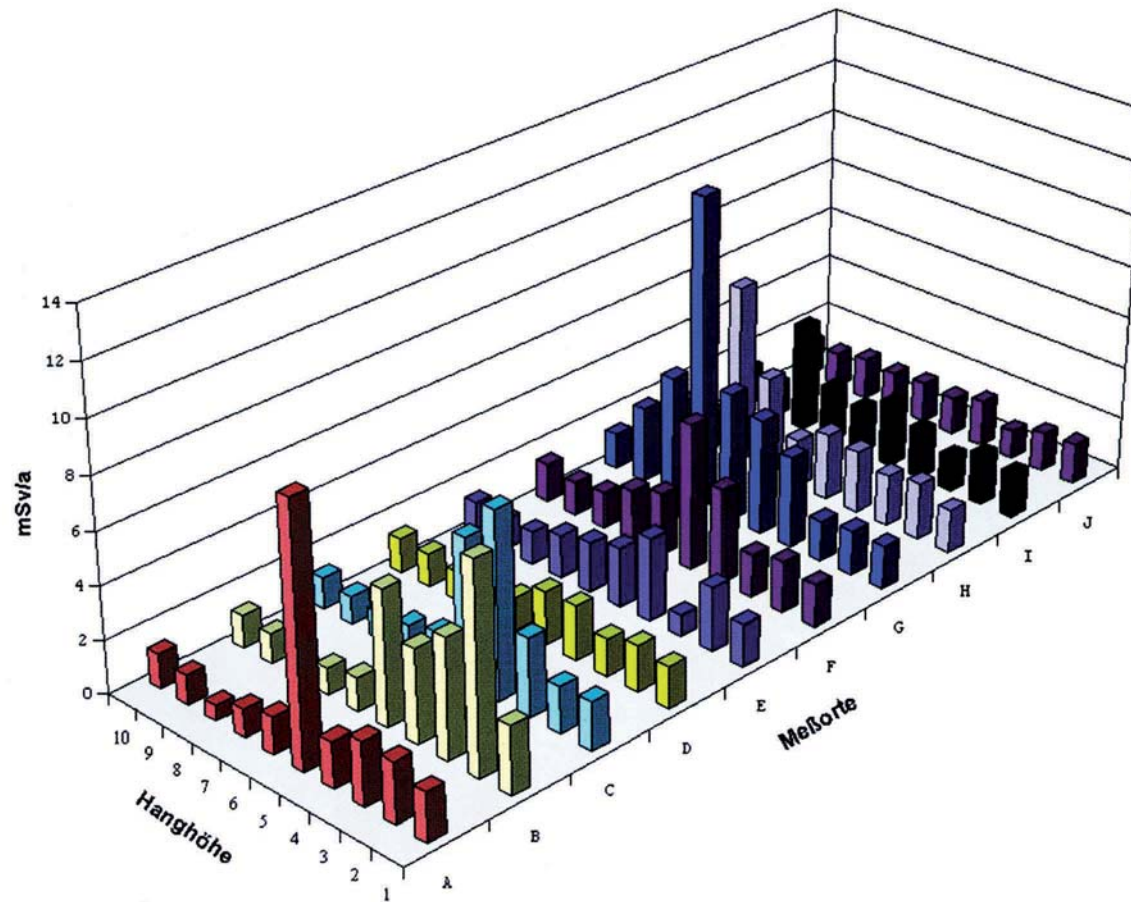




6 Sekundäres Uranmineral Uranocircit ( $Ba[UO_2/PO_4]_2 \cdot 10H_2O$ ; Bergen, Sachsen) aus der Gruppe der Uranglimmer im Normal- und UVA-Licht [Ju 1999].

Nach der Erschöpfung der Silbergruben ebendort wurde im Herbst 1855 in Joachimsthal (vgl.: „Thaler“) in Böhmen die k. k. Uranfabrik nach dem Verfahren von A. Patera auf den Weg gebracht. Bei diesem Prozeß wurde das Erz nach Zerkleinern in gewöhnlichen Getreidemühlen nacheinander je mit Kalksteinpulver und calcinierter Soda geröstet, sodann schwefelsauer gelaugt, anschließend die Uranlauge in Holzbottichen als Natriumdiuranat ausgefällt. Je nach Wassergehalt des Präzipitats wurden den Glas- und Porzellanmanufakturen unterschiedliche ärarische Hüttenprodukte z. B. unter den Bezeichnungen „Uran gelb licht“, „Uranoxid-Hydrat“, „Uran-oxid-natron-hochorange“ zunächst in Paketen zu 1 Pfund Wiener Gewicht (0,56 kg) [Schw 1989] offeriert.

Der Erstfund in Bayern „zeisiggrüner Uranglimmer“ datiert auf 1804 (Mathias von Flurl) im Wölsendorfer Flußspatrevier [Str 1962]. Der dort als Varietät aufscheinende dunkelviolette bis schwarze „Stinkspat“ ist Beleg für die radiogene Wirkung der in einigen Flußspatgängen vergesellschaftet auftretenden primären und sekundären Uranmineralisationen [Br 2000]. Von 30 abbauwürdigen Flußspatgängen im Wölsendorfer Revier sind im ostbayerischen Kristallin rund 5 als uranpecherzführende beschrieben worden. Dies hat in der weiteren Region auch zum bergmännischen Untersuchungsbetrieb geführt. Besonders hervorzuheben ist, daß hier auch tonige Kohlepartien auftreten (Wackersdorf), an welchen Uran adsorptiv ausgefällt auftritt [Zie 1955/57]. Die gravierenden gesundheitlichen Probleme, die sich beim Untertage-Bergbau insbesondere beim trockenen Bohren einstellen, gehen auf Staub (Uran-, Arsen-) und Exposition mit Radon-Folgeprodukten zurück. „Der gewöhnliche Würgeengel alter schwergeprüfter Bergleute“ ist schon lange als „Schneeberger Krankheit“, sowie „Berg- und Lungensucht“ bekannt gewesen, ihre strahlenhygienische Ätiologie wurde ab den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts erforscht [Ki 1963a, Schw 1991a].

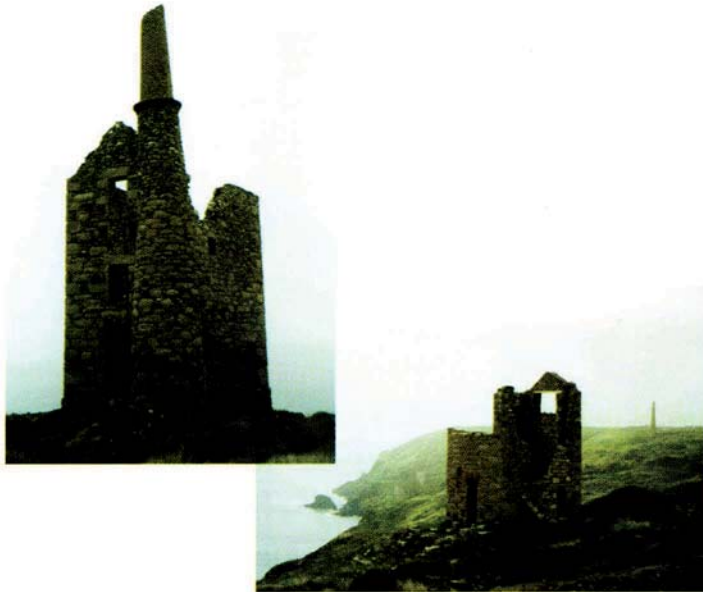


7 Gammadosisleistungskartierung eines Geröllhanges im Oberpfälzer Flußspatrevier (unweit BAB Regensburg–Weiden, Hangabmessungen 200 m x 60 m); die gesamte Untersuchungsfläche stellt eine radiogene Anomalie, mit zusätzlichen 'hot spots' dar. Der zu Vergleichszwecken heranzuziehende Wert für natürliche Strahlenexposition (mit locker ionisierender Strahlung) von außen in der Bundesrepublik beträgt rund 1 mSv/Jahr [Br 2000].

### Uran als Chromophor – Uranylfluoreszenz

Die Farbkraft des Urans äußert sich nicht nur in seinen nicht-stöchiometrischen Oxiden der Grenzzusammensetzungen  $UO_2$  ...  $UO_3$ , welche durch die Farbpalette schwarz, braun, gelb, orange, rot ... gekennzeichnet ist [Schw 1991b]. Durch Einbringen von Uranchromophor in Glasmatrices wird die Farbkraft dieses Elementes erst voll ausgeschöpft. Alle Uran-Reduktionsschmelzen führen so zu hell-, dunkel- und rauchgrauen Gläsern [Jo 1958/59]. Die Hauptanwendung besteht jedoch beim Einsatz in oxidierenden Schmelzen, wobei entweder von Uranoxiden oder Uranaten unterschiedlicher Hydratstufen (z. B.  $Na_2U_2O_7 \cdot 3H_2O$ ) ausgegangen wird. Als





8 Im Bereich des Granitstockes Land's End (Cornwall) ist Uranpecherz als „beibrechendes“ Mineral im 19. Jahrhundert angefallen. F. Kirchheimers Recherchen für die vom gleichen Unternehmer betriebenen Minen Edward und Owles nordöstlich von St. Just ergeben eine besondere Reinheit der daselbst gefundenen Pechblende, sodaß nach Angaben von 1878 der relativ hohe Preis von 550 £/t erzielt wurde [Ki 1963a] (Aufnahme Schwankner 1999).

chromophore Spezies fungiert dabei das lineare Uranylkation  $UO_2^{2+}$  ( $d_{U/O} = 170 - 196$  pm), das in einem breiten Bereich ( $360 \text{ nm} < \lambda < 500 \text{ nm}$ ) Lichtabsorption zeigt (Abb. 9); diese wird durch seine äquatorialen Liganden beeinflusst. Die ausgeprägte Fluoreszenzfähigkeit kann durch begleitende Schwermetalle geschwächt bis unterdrückt werden (Quenching). Glasschmelzen, welche bezüglich ihrer Zusammensetzung überwiegend basischen Charakter haben, stabilisieren zwar ebenfalls die Oxidationsstufe VI des Urans, allerdings wegen der hier nunmehr aufgelockerten Glasstruktur in Form der in Durchsicht gelb bis orange erscheinenden ( $400 \text{ nm} < \lambda < 650 \text{ nm}$ ) Uranatgläser ( $U_4^{2+}; U_2O_7^{2-}$ ), die keine Fluoreszenz zeigen. Aus chemischer Sicht liegt hier formal gesehen mehr der Verbindungstyp von Alkaliuranaten denn Uranylsilicat vor.

Moderat reduzierende Schmelzen bringen die ebenfalls nicht zur Fluoreszenz befähigte Spezies  $U^{4+}$  ( $600 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$ ) hervor [Wey 1959].

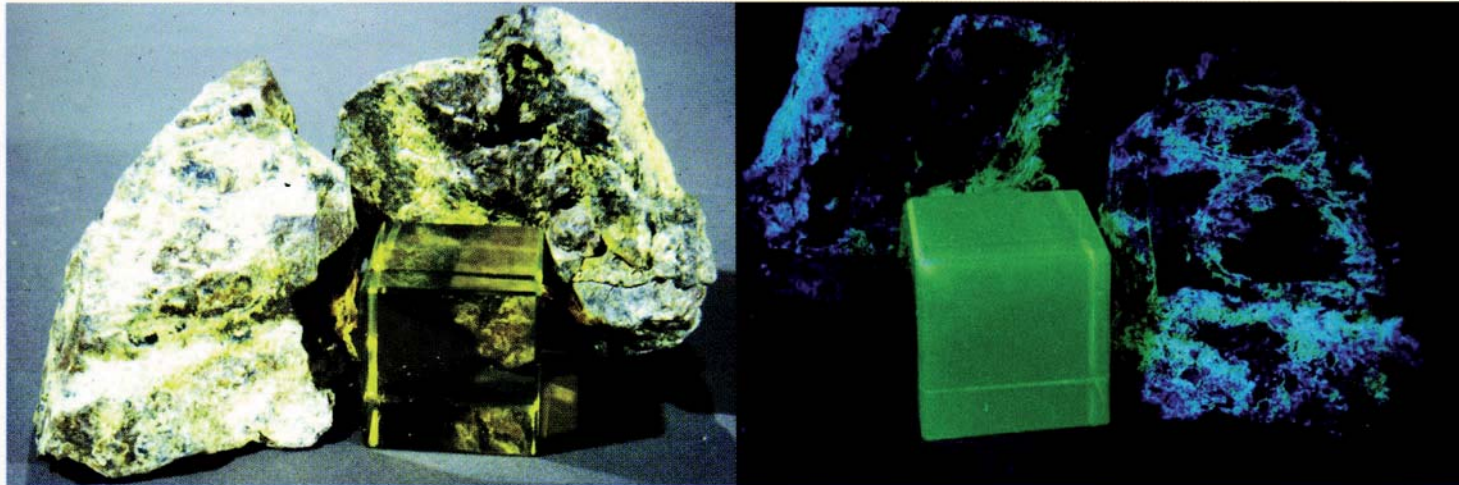
In vielen Fällen zeigt Uranglas Dichroid-Charakter („*véritable jaune dichroïde*“), d. h. in Durchsicht erscheint es gelblich-grün, auffallendes Licht erzeugt ein wogendes Grün. Franz Welz im böhmischen Klostergrab bei Teplitz gelang es durch den geschickten Einsatz von Selen dieses auch als „*Changieren im Tageslicht*“ bezeichnete Verhalten zu erweitern:

„Wird der Glasmasse Selen und Uranoxyd zugesetzt, so erhält das unmittelbar aus dem Hafen ohne nachherige Anwärmung oder Anlaufenlassen verarbeitete Glas einen im durchscheinenden Lichte orangegelben, im auffallenden Lichte grünlichen Farbenton. Auf die beschriebene Weise hergestelltes Glas unterscheidet sich wesentlich von den bekannten Urangläsern. Während letztere sowohl im auffallenden als im durchscheinenden Lichte stets einen grünlichen Farbenton aufweisen zeigen mit Selen und Uranoxyd hergestellte Gläser nur im auffallenden Lichte die grünliche, vom Uran herrührende Farbe, während sie im durchscheinenden Lichte den vom Selen herrührenden orangegelben Farbenton besitzen“ [We 1894].

Rund 2/3 der gesamten Uranproduktion sind in der 2. Hälfte des 19. Jahrhunderts in die Glasfabrikation eingegangen. Unter der Annahme eines mittleren Urangehaltes von einem Gewichtsprozent errechnet Kirchheimer somit eine Herstellung uranhaltiger Glaswaren bis 1898 von rund 15.000 t. Allein im Jahr 1896 hat man 800 t Uranglas erzeugt und abgesetzt [Ki 1963b]. Eine Reihe unscharf verwendeter Bezeichnungen für uranhaltiger Gläser sind geprägt worden, im anglo-amerikanischen Raum ‘*vaseline glass*’ [Dav 1999, Gli 1998], ‘*canary glass*’ aus Großbritannien, französisches ‘*verre canari*’, ‘*verre d'urane*’.

Im deutschen Sprachraum werden in diesem Zusammenhang z. B. neben Bein-, Alabaster-, Bernstein-, Opal-, Ambraopak- und Topas-Gläsern durch weitere Chromophore grün eingefärbte (Beispiele in Abb. 10), in ihrer Fluoreszenz mehr oder minder geschwächte Anna- Elenoren-, Elfenbein-, Jade-, Neupopak-, Reseda-, Erbsen-, Pompadour-, Seladon-, Smaragd- und Chrysoprasgrüne Glasschmelzen benannt [Neu 1993/98, Ha 1991, Ki 1977]. Die typischen Urangehalte derartiger Kompositionen liegen zwischen 0,02 und 2 Gewichtsprozent, wobei am oberen Ende der Skala Annagelb-gefärbte Urangläser (Beispiele Abb. 10) angesiedelt sind, was sich auch radiometrisch bestätigen läßt. Der Grad der Fluoreszenzlöschung in Urangläsers geht einher mit dem Gehalt von weiteren Chromophoren





9 Verwitterter Autunit ( $\text{Ca}[\text{UO}_2/\text{PO}_4]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ); Autun, Burgund) und ein Uranglaswürfel aus einer physikalischen Vorlesungssammlung (Urangehalt = 0,6 Gewichtsprozent [Schö 1992]) zeigen beide bei UVA-Beleuchtung eine ausgeprägte Uranylfluoreszenz (Aufnahme Lieckfeld, Schwankner).

wie z. B. Kupfer, Chrom, Nickel, ja auch Eisengehalten der Glasmatrix. Urantrioxidhaltige Glasuren fluoreszieren ebenso wie primäre Uranminerale hingegen nicht (Abb. 11).

Die ersten Hinweise auf Uranglasschmelzen finden sich bei Klaproth 1789, erste Belegstücke aus Glashütten datieren aus den 30er Jahren des 19. Jahrhunderts. In dieser Zwischenzeit dürften die Arkanisten der böhmischen, sächsischen und schlesischen Glashütten bereits urangetönte Farbglasflüsse erschmolzen, jedoch ihr Wissen um die Präparation der Uranfarbkörper hermetisch gehandhabt haben.

Um so die Fluoreszenzeigenschaften von Uranglas und ausgewählter Sekundär-Uranmineralien (Abb. 9) vollständig wiederzugeben, ist zu vermerken, daß die besonders in der 2. Hälfte des 19. Jahrhunderts beliebten Gasentladungsröhren oftmals aus Uranglas gefertigte Teile beinhalteten, um die ausgeprägte Kathodo-Lumineszenz dieses Materials auszunutzen (Abb. 12). Im Zuge der Entdeckung der Röntgenstrahlung (Jahreswende 1895/96) wies bereits am 2. April 1896 A. Hutchinson in der Zeitschrift Nature darauf hin, daß dieselben bei Uranglas und Uranylsalzen Fluoreszenzerscheinungen auszulösen imstande sind:

*„During the past few weeks I found quite a number of inorganic substances fluoresce when exposed to the action of Röntgen rays; thus the following minerals all became 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 ...“*

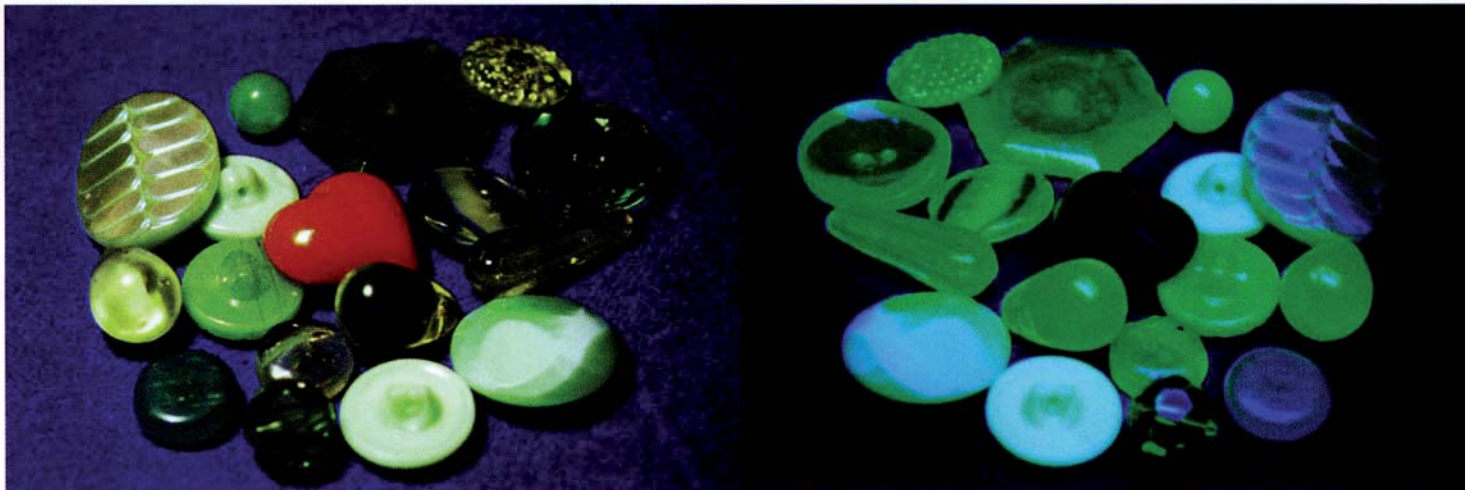
Weitere Untersuchungen zeigen, daß bei Probenexposition oberhalb der Röntgenfluoreszenzenergien des Urans auch eine relativ intensive optische Fluoreszenz in Uranglas und bestimmten Sekundär-Uranmineralien stimuliert werden kann (Abb. 13) [Schw 1992a, 1992b].



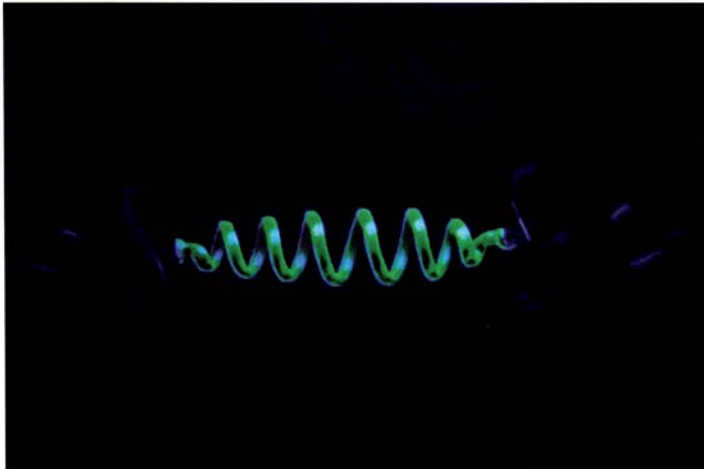


10 Zusammenstellung gelb- und grüngefärbter Uranglasmatrices der Sammlung G. Lieckfeld im Normal- und UVA-Licht (Aufnahmen Lieckfeld).

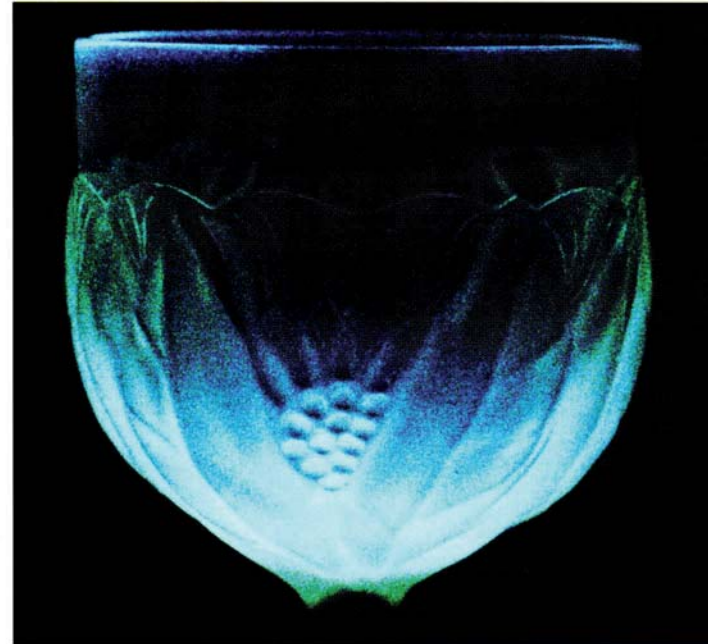
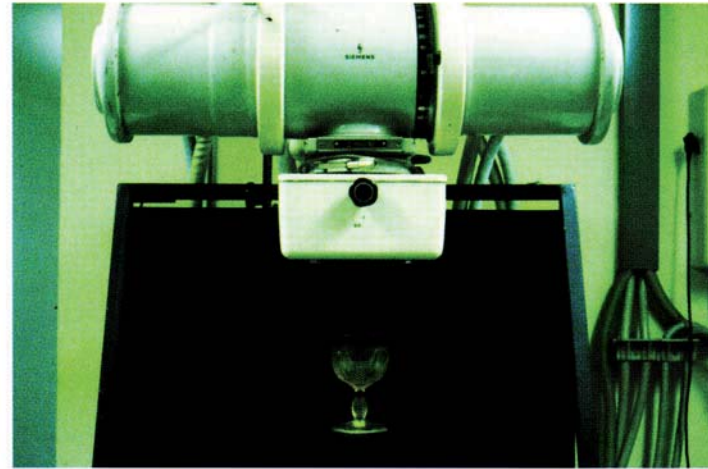
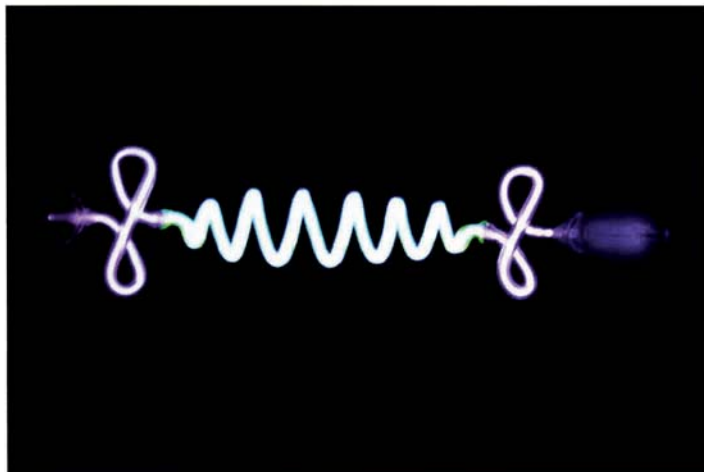
11 Allein für das Jahr 1897 sind im ganzen Deutschen Reich 991 Tonnen Bijouteriewaren, Knöpfe, Perlen Kunstfrüchte etc. im Wert von 757.000 Mark gefertigt worden [Ki 1963a]; als nicht-fluoreszent in UVA-Exposition erweisen sich mit Uranoxid ( $UO_3$ ) glasierte Knöpfe (vgl. herzförmiges Objekt); Exponate aus den Sammlungen Höltl, Zeh, Lieckfeld, Schwankner (Aufnahme Hafner).







12 Gasentladungsröhre im UVA-Licht und in Betrieb ( $U = 6 \text{ kV}$ ) aufgenommen; die aus Uranglas bestehenden Teile zeigen im bestimmungsgemäßen Gebrauch ausgeprägte gelb-grüne Kathodolumineszenz (Aufnahme Hafner).



13 Röntgenstimulierte Uranyl-Lumineszenz eines geätzten Uranglases (Urangehalt rd. 0,2 Gewichtsprozent [Schö 1992]; Anodenspannung der verwendeten Röntgen-Therapieröhre  $U = 250 \text{ kV}$ ) [Schw 1992a].



## Konservatorische Radiometrie von Uranglas

Fallen Zier- und Gebrauchsgläser im Handel bzw. Altwarenhandel mit Hilfe eines tragbaren Geigerzählers radiometrisch auf, so kann dies aus radiogenetischer Sicht auf nachfolgende Ursachen zurückzuführen sein. Der [ $^{40}\text{K}$ ]Kalium-Gehalt von Glasmatrixen mit der natürlichen Isotopen-Zusammensetzung der zum Erschmelzen zugezogenen Kaliumsalze ([ $^{40}\text{K}$ ]Kalium ist zu 0,0117 Atomprozent in  $\text{K}_{\text{nat}}$  enthalten), begründet die Beta- und Gamma-Aktivität der entsprechenden Objekte. In den 30er bis 50er Jahren des 20. Jahrhunderts sind v.a. in den Vereinigten Staaten eine Reihe von topasfarbenen Cer(IV)-haltigen Gebrauchsglaswaren hergestellt worden, welche sich durch eine harte Gamma-, sowie Beta- und Alpha-Emission auszeichnen [Wa 2000]. In diesem Fall ist die Radioaktivität der Glasmatrix akzidentell, da bei der Herstellung des Chromophors Cerdioxid ( $\text{CeO}_2$ ) thoriumreiche südamerikanische Monazitsande herangezogen wurden und bei der diffizilen Präparation sich Thoriumkontamination durch ungenügende Elementtrennung einstellte [She 1995].

Unabhängig davon zu betrachten sind nicht-getönte Thoriumgläser in der Hochleistungsoptik z. B. Kameraobjektive, die bis in jüngste Zeit eingesetzt worden sind. Der Thoriumgehalt variiert hier je nach gewünschter Dispersionszahl zwischen 9 und 41 Gewichtsprozent [Schw 1994].

Die hier bisher aufgeführten, radiometrisch auffälligen Glas-typen zeichnen sich nicht durch ausgeprägte Fluoreszenz aus, auch ist bei den nachfolgend beschriebenen Urangläsern die Fluoreszenz weder ein notwendiges noch hinreichendes Kriterium zur Identifikation. Wenn es sich tatsächlich um Uranyl-kationen im Glas in Abwesenheit von Schwermetallen handelt, so ist der Fluoreszenztest als Nachweisverfahren an Empfindlichkeit unübertroffen.

Nach ausgiebigen Untersuchungen ist festzustellen, daß die Alpha-, Beta- und Gamma-Aktivität von Urangläsern durch einen Urangehalt von 0,05 bis 2 Gewichtsprozent („*véritable jaune dichroïde*“) herrührt [Ki 1977; Schö 1992; Schw 1996].

Aufgabe einer konservatorischen Radiometrie ist es zum einen zur Charakterisierung der Objekte durch allgemeine radiometrische, sowie nuklearspektrometrische Untersuchungen beizutragen, zum anderen Hinweise für den sicheren Umgang mit derartigen Gebrauchsgegenständen zu geben. Uranglas-matrices können prinzipiell durch Emission ionisierender Wellen- und Teilchenstrahlung zu einer Exposition durch Bestrahlung, durch Exhalation des möglichen gasförmigen Folgeproduktes [ $^{222}\text{Rn}$ ]Radon zu einer Emanationsbelastung und

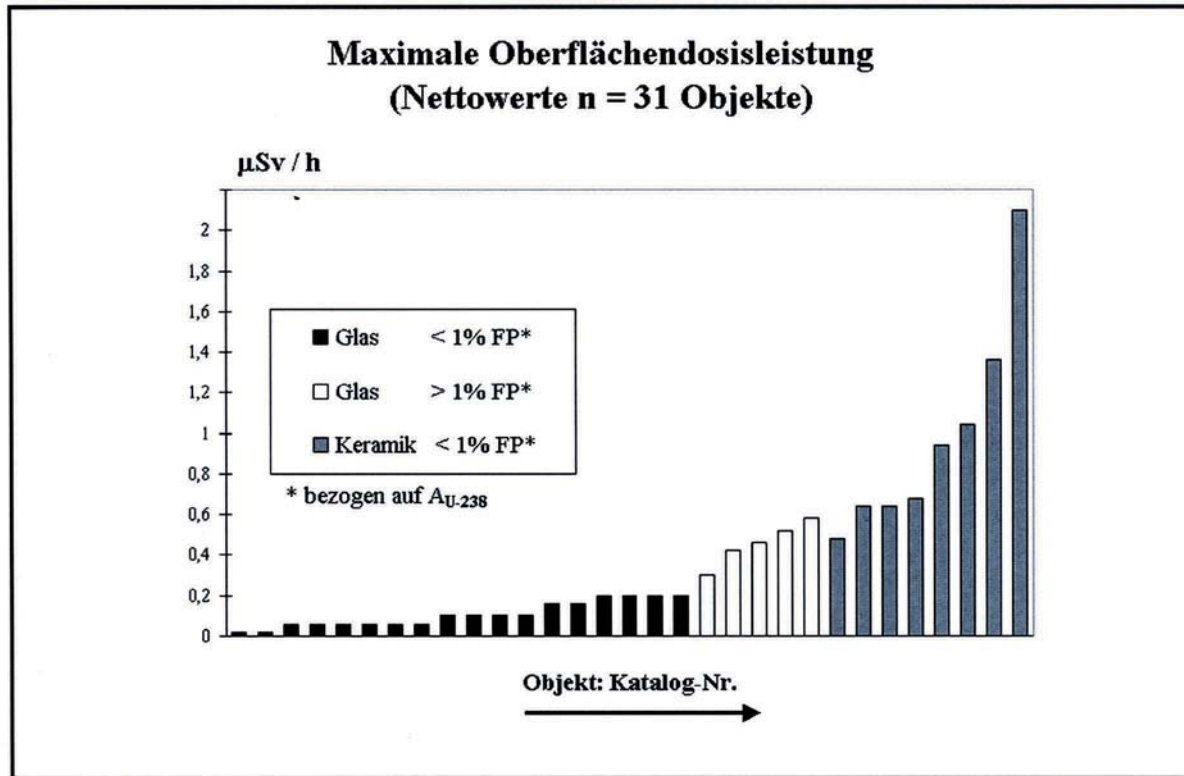
durch Herauslösen von Uran- und seinen Tochternukliden aus der Glasmatrix zur Inkorporation im kulinarischen Gebrauch beitragen. Während Uranglasuren im Kontakt mit aciden Komplexbildnern (z. B. Haushaltessig) in Experimenten Auslaugraten zwischen  $1 \cdot 10^{-3}$  bis  $2 \cdot 10^{-1} \text{ Bq h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  aufwiesen [Schö 1992] und auch deutlich höhere Werte registriert wurden [La 1992], zeigen dagegen Langzeitexperimente bei der Auslaugung von Uranglasmatrices (0,5 Gewichtsprozent Urangehalt, 115 Tage Auslaugung mit 5%iger Essigsäure unter kontinuierlichem Rühren) nur minimale Laugungsraten von  $2 \cdot 10^{-5} \text{ Bq h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  [Schö 1992]. Der Expositionspfad Inkorporation steht somit nicht im Vordergrund einer möglichen Humanexposition beim Umgang.

Für die Netto-Gammaoberflächendosisleistung von Urangläsern (Abb. 14) ist neben ihrem Urangehalt ausschlaggebend, in wie weit der Uranchromophor im Zuge seiner Herstellung von den radiogenetischen Töchtern (wie z. B. [ $^{226}\text{Ra}$ ]Radium) durch chemische Elementtrennung dekontaminiert wurde (Abb. 15). Es ist wohl auch praktiziert worden, dass sekundäre (und primäre) Uranminerale ohne chemische Erzaufbereitung in (oxidierenden) Glasschmelzen verwendet wurden.

In diesem Zusammenhang wird erinnert, dass das Ehepaar Curie im Zuge der Entdeckung und Präparation des Elementes Radium als Ausgangsmaterial insbesondere die Auslaugungsrückstände der Uranfarbenfabrik Joachimsthal im Tonnenmaßstab herangezogen hat, da beim ebendort gewählten Aufschlussverfahren im Verfahrensschritt schwefelsaurer Laugung das Radium mit den weiteren schwerlöslichen Sulfaten der Erdalkalielemente präzipitiert. Tatsächlich gelang dem französisch-polnischen Forscherehepaar 1898 die Präparation von reinen Radiumsalzen aus, von der k. k.-Verwaltung freundlicherweise überlassenen, Laugungsrückständen der Joachimsthaler Haldenmaterialien [Schw 1992b, 1996]. Titel dieser wegweisenden Publikation ist:

„*Sur une nouvelle substance fortement radioactive contenue dans la pechblende*“ [Cur 1898].

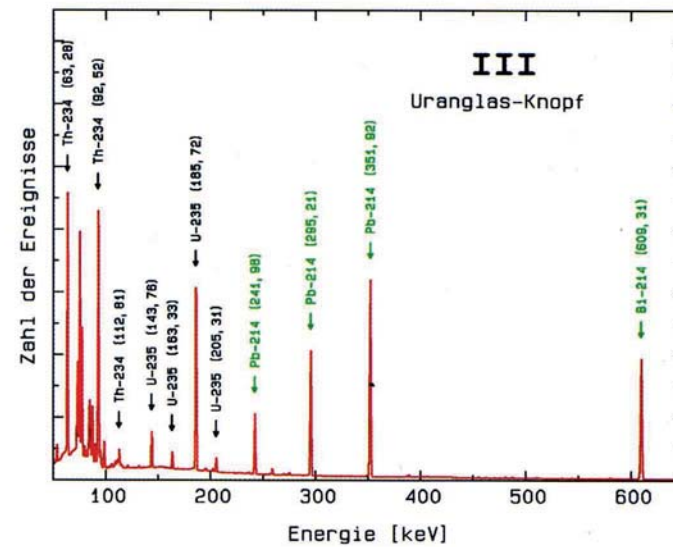
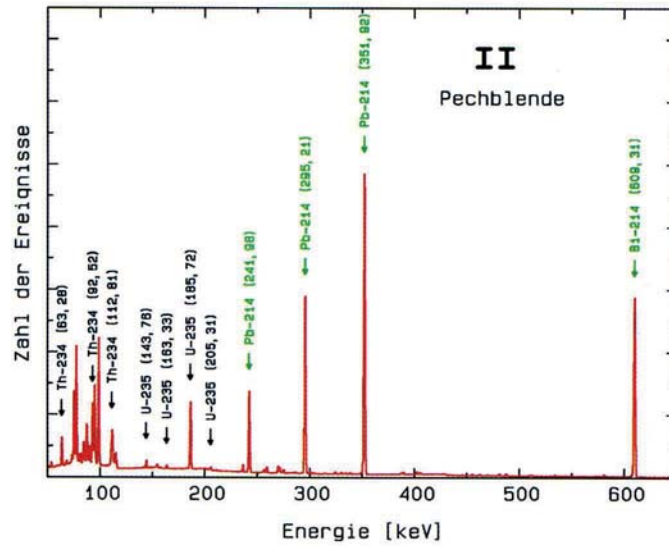
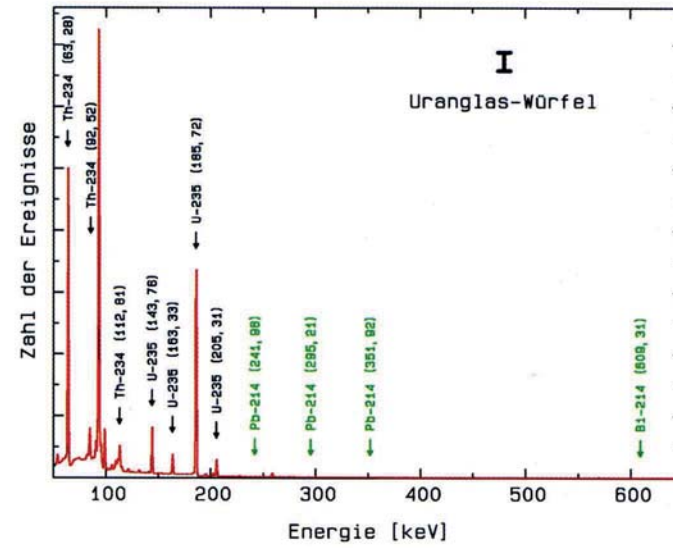




14 Maximale Netto-Gammaoberflächendosisleistung von uranhaltigen konservatorischen Objekten. Während bei der „Uran-keramik“ die Uranaufgabe (Glasurdicke) sehr stark variieren kann, liegt der Gehalt an Uran in entsprechenden Gläsern zwischen 0,05 und 2 Gewichtsprozent. Es lassen sich zwei Glastypeen indizieren: Objekte, welche Radium-Folgeprodukte (FP) enthalten (> 1 % FP bezogen auf  $^{238}\text{U}$  Uran-Aktivität) und damit eine höhere Oberflächendosisleistung aufweisen und Uranglas, welches nur Spuren derselben (< 1 % FP) enthält und sich damit (bei vergleichbarem Urangehalt) nicht durch relativ hohe Dosisleistungswerte ausweist [Schw 1991b, 1992b].



15 Uranglas-Würfel (I), Pechblende (II:  $UO_2$ ; als primäres Uranmineral (U IV) nicht-fluoreszierend) und Schubladen-Knopf (III) im Tages- und UVA-Licht mit zugehörigen Gammaskpektren [Bru 1991, Schö 1992].





Tatsächlich sind bei der zerstörungsfreien nuklearspektrometrischen Inspektion von Urangläsern immer wieder radiometrisch besonders auffällige Radium- und Radiumfolgeprodukt-haltige Objekte zu identifizieren, wobei ein radiogenetischer Gleichgewichtswert der Uranaktivität von Prozent-Bruchteilen bis zu 15% beobachtet wurde [Schö 1992, Schw 1992a, 1992b]. Diese Beobachtung erklärt auch die zugehörigen Netto-Gammaoberflächendosisleistungen (Abb. 14) in Folge des Gehaltes an den gammastrahlenden [<sup>226</sup>Ra]Radium-Folgeprodukten ([<sup>214</sup>Pb]Blei, [<sup>214</sup>Bi]Wismut: Abb. 15). Im Hinblick auf Bestrahlungsexposition ist gegen die Aufbewahrung von Sammlungsstücken (z. B. in Vitrinen) bei den vorgefundenen Werten auch im Wohnbereich – moderate Objektanzahl vorausgesetzt – nichts einzuwenden, ein zu häufiger Körperkontakt z. B. mit Uranglas-Perlenketten oder gar mit Uranglas enthaltenden „Schatzkästchen für Kinder“ sollte vorsorglich unterbleiben.

Sobald nennenswerte Radiumgehalte von Glasmatrixen auftreten, ist prinzipiell auch mit seinem mobilen Tochterprodukt [<sup>222</sup>Rn]Radongas zu rechnen. In Übereinstimmung mit entsprechenden Untersuchungen bei uranglasiertem Geschirr [Kit 1996], konnte jedoch bei Urangläsern festgestellt werden, daß Radon die Glasmatrix nicht verläßt und damit eine emanative Belastung unterbleibt [Do 2000].

Im Hinblick auf Herkunftsanalysen ist es interessant, die durch den Uran- und Uranfolgeproduktgehalt der Urangläser autoradiogen stimulierte Röntgenfluoreszenz von Matrix-Begleitelementen (z. B. Chrom, Barium, Blei ...) zu untersuchen, um einen typischen radiometrischen Fingerabdruck des verwendeten Chromophors zu erhalten.

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 ...“* [Jo 1958].

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 Ver-

fügung stehenden freigegebenen Uranchemikalien abgereichertes Uran mit weniger als 0,36 Atomprozent [<sup>235</sup>U]Uran darstellen [Jo 1959].

Tatsächlich finden sich bei Uranglasproben, welche nach 1942 erschmolzen wurden, häufig gegenüber dem natürlichen [<sup>235</sup>U]Urangehalt (0,720 Atomprozent) Abreicherungen zwischen 0,3 und 0,7 Atomprozent [Schö 1992, Ei 1999].

### Weitere Verwendungen von Uranglas

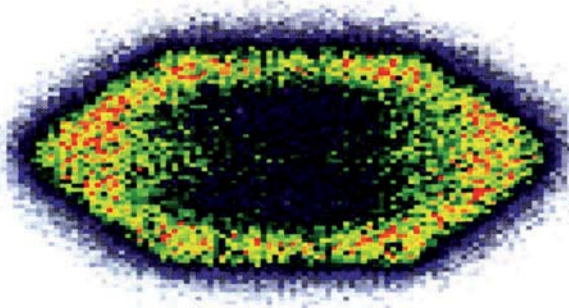
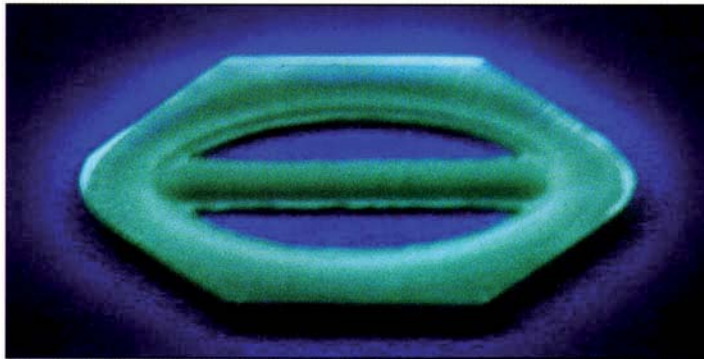
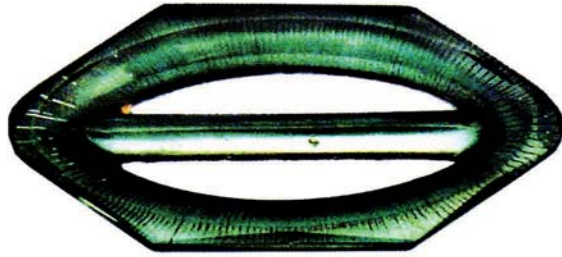
Neben dem breiten Angebot an Zier- und Gebrauchsgläsern sind eine Reihe von Gebrauchsgegenständen aus Uranglas gefertigt worden, so z. B. Schubladenknöpfe (Abb. 15, 16) und Gürtelschnallen, bei letzteren läßt sich mit Hilfe digitaler Autoradiographie die homogene Verteilung des Uranzusatzes belegen (Abb. 17).

Edelsteinimitationen waren gleichfalls beliebt, so z. B. bleihaltiges Chrysopras-Uranglas oder nickelhaltiges Smaragd-Uranglas („Smaragdfluß“). Uranhaltiger Straß, Schmuck- und Aufnäherperlen ... (Abb. 11) wurden ebenso gefertigt wie Rosenkränze, welche sich besonders in Südfrankreich großer Beliebtheit erfreuten (Abb. 18).

16 Offizinschrank einer Apotheke mit Schubladenknöpfen aus Uranglas; aufgefunden im Altmöbelhandel München 1999 (Aufnahme Laubinger).







17 Gürtelschnalle aus Uranglas (46 mm x 28 mm x 6 mm; 5,5 g, Sammlung G. Höttl) aufgenommen im Normal- und UVA-Licht, sowie als digitales Autoradiogramm [Be 2000].

Die Nachahmung von Buntgläsern hat auch den Bereich der Uranglasmatrices nicht verschont, so daß auch „Uranglas-imitate“ im Umlauf sind (Abb. 19).

In Form sogenannten Champagnerglases mit Opak-Überfang wurden Mehrschichtgläser für die Beleuchtungsindustrie gefertigt. M. Brachet präsentiert als „l'éclairage par la lumière électrique“, eine mit Uranglas umfangene elektrische Lichtquelle:

„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 en un verre dont la couleur serait choisie de manière à rendre insensible à l'œil le ton jaunâtre de la lumière transmise par le verre d'urane“ [Bra 1862].

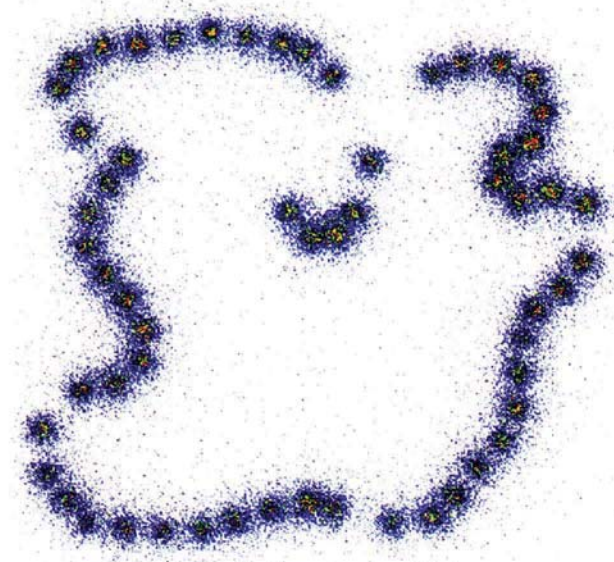
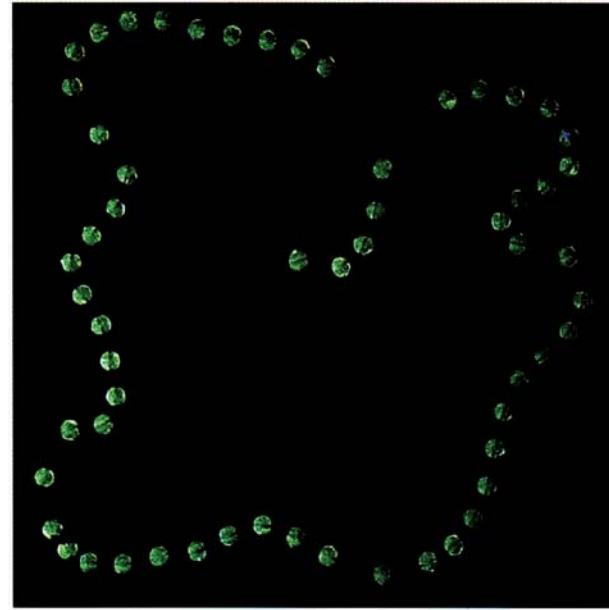
Radiometrische Inspektion des Altwarenhandels führte in Wien zur Auffindung diverser entsprechender Beleuchtungskörper (Abb. 20).

Urantafelglas wurde seit Mitte des 19. Jahrhunderts sowohl im Arbeitsschutz (Augenschutzgläser), als auch in photographischen Ateliers in Form grüner Dunkelkammerscheiben benutzt, um „chemisch wirksames“ Licht abzuhalten [An 1891]. Des Weiteren sind Urangläser zum Schutz lichtempfindlichen Inhalts – etwa als Vorratsgefäß für Sikkativspritzen – im Altwarenhandel erhältlich. Eine Besonderheit stellen Apothekenstandgefäße aus Uranglas dar, derartige Offizinalgläser sind besonders im österreichischen Raum hergestellt und verwendet worden. Das in Abb. 21 wiedergegebene Objekt weist einen  $^{238}\text{U}$ -Uran-Gehalt von  $0,40 \pm 0,02$  Gewichtsprozent entsprechend einer Aktivität von  $17.200 \pm 200$  Bq auf. In Übereinstimmung mit der moderaten Netto-Gammaoberflächendosisleistung von  $0,2 \mu\text{Sv h}^{-1}$  ergibt die gammastrahlende Radium-Töchter von  $< 1\%$  Folgeproduktaktivität (vgl. Abb. 14) [Bä 1995].

Optische Uranglasfilter für den UV/VIS-Bereich wurden von der Firma Schott hergestellt, die Homogenität der Uranverteilung ist wieder mit Hilfe digitaler Autoradiographie belegt, der gammastrahlende Radium-Töchter von  $< 1\%$  Folgeproduktaktivität (vgl. Abb. 14) [Bä 1995].

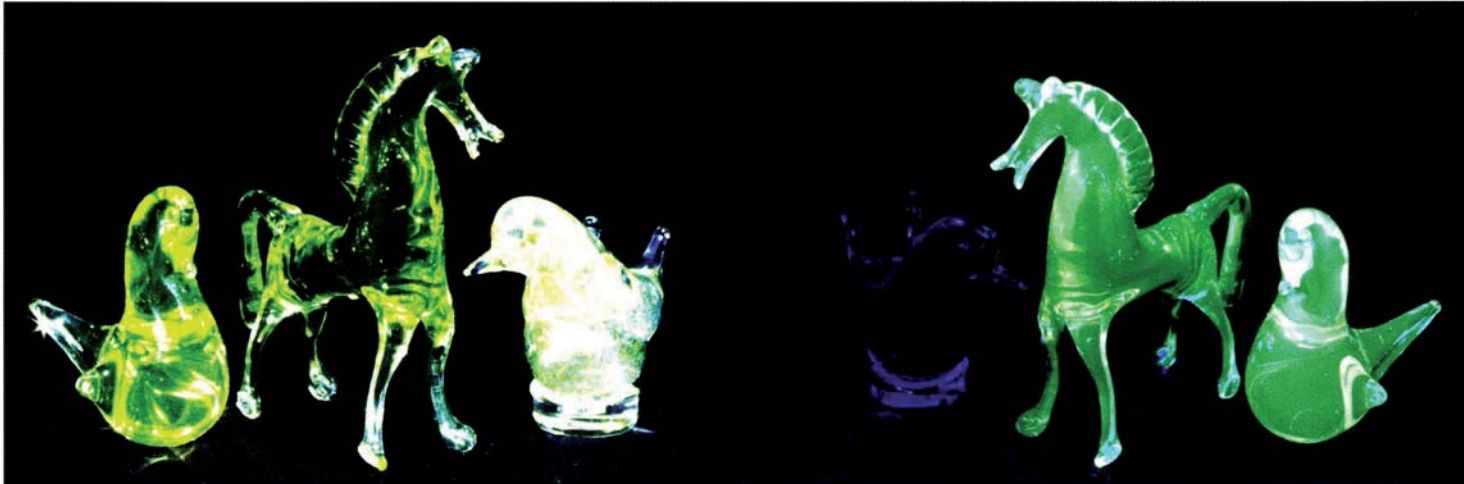
Die durch Röntgenstrahlung induzierte Fluoreszenz (vgl. Abb. 13) in Urantafelglas, Uranylsalzen und entsprechend dotierten Folien ist in der Frühzeit der Anwendung der Röntgentechnik für Durchleuchtungsschirme und Verstärkungsmaterialien genutzt worden [Ki 1963a, Schw 1992a]. Diese Anwendungen der Uranylfluoreszenz hat dazu geführt, daß bereits das 1897 zu Darmstadt erschienene Merck'sche „Verzeichnis sämtlicher Präparate, Drogen und Mineralien“ entsprechende Uranpräparate für Röntgenversuche anbietet [Schw 1992a].





*18 Rosenkranz mit Uranglasperlen (Provence, Frankreich) aufgenommen im Normal- und UVA-Licht, sowie als digitales Autoradiogramm (Aufnahme Vilser).*





19 Nicht jedes „vaseline glass“ erweist sich beim Fluoreszenztest bzw. bei radiometrischer Inspektion als Uranglas ... [Schw 1992a] (Aufnahme Lieckfeld).

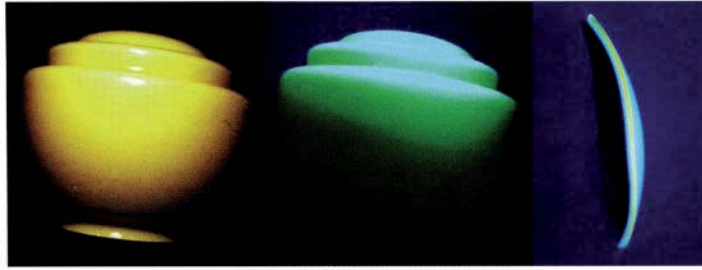
Auf eine bemerkenswerte, wenn auch aus strahlenhygienischer Sicht nicht unbedenkliche Anwendung von Uranverbindungen im Bereich der Dentaltechnik soll abschließend hingewiesen werden. Bei der Herstellung künstlicher Zähne („*englische Zähne*“) werden bis dato Keramikmassen auf der Basis von Uran-, Cer-, Samarium-Oxidzusätzen verwendet, um die natürliche Fluoreszenz der umgebenden Zähne kosmetisch zu imitieren [Ki 1963a, Schw 1991b, Pyu 1959]. Allgemeinen Erwägungen der Strahlenhygiene folgend wird jedoch mit mehr oder weniger Erfolg weiterhin der Versuch unternommen, inaktive Ersatzmassen etwa auf der Basis Cer-, Terbium-Oxid für diesen Verwendungszweck einzuführen [Bi 1978].

Zum Abschluss der vorliegenden Betrachtungen über die Materialeigenschaften und die Einsatzbreite von Uranglasmatrices soll der Doyen der Urangeschichtsschreibung Franz Kirchheimer nochmals zu Wort kommen:

*„Die Nutzung des Urans für die Herstellung der Kernbrennstoffe und Kernwaffen hat seit etwa 1942 die Verwendung seiner Verbindungen in der Industrie eingeschränkt oder verhindert. Die neuerliche Freigabe des „abgereicherten“, d. h. des Isotops 235 beraubt und größerer Mengen natürlichen Urans ist mit hygienischen, durch die Radiophobie unserer Zeit beding-*

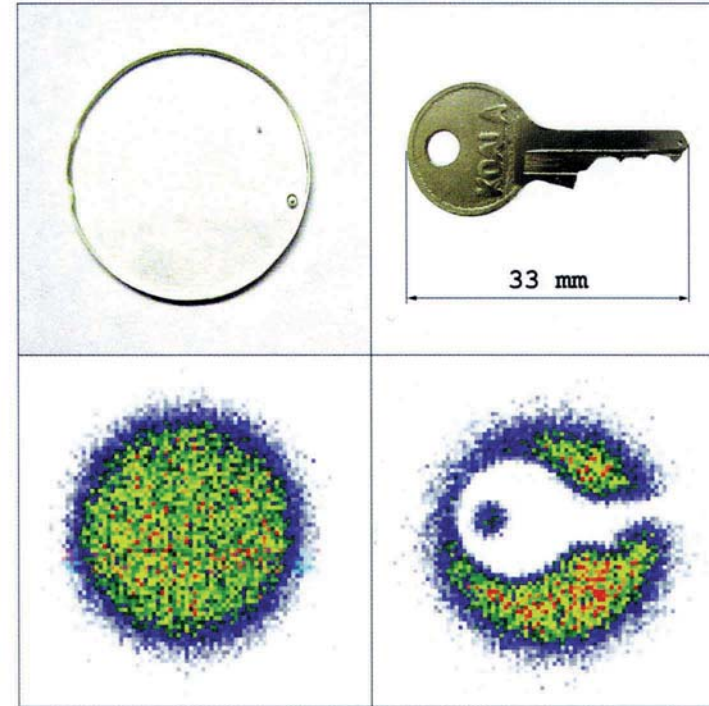
*ten Auflagen verbunden worden. Demnach dürfte die ausge dehnte Verwendung von Uranverbindungen in den Glashütten und Porzellanmanufakturen der Vergangenheit angehören und wahrscheinlich nicht wiederkehren.“*

Die Autoren danken für radiometrische Unterstützung: Herrn A. Bettermann, Herrn J. Dorner, Herrn M. Eigenstetter, Herr M. Gaßner, Frau M. Hafner, Frau G. Hößl, Herrn T. Jungwirth, Herrn G. Lieckfeld, Herrn A. Rohmann, Herrn P. Schöffli, Frau C. Schönhofer.



20 Beleuchtungskörper und Glasbruch eines solchen; die Integration einer Uranglasschicht läßt sich mit UVA-Inspektion unschwer nachweisen. Der Urangehalt wurde röntgen-fluoreszenz-analytisch am Glasbruchstück zu 0,3 Gewichtsprozent bestimmt (Aufnahme Hafner, Schwankner).

21 Uranoffizinalglas (h = 17 cm, b = 7 cm; m = 342 g). Die Röntgenfluoreszenzanalyse ergibt neben der Bestätigung des radiometrisch ermittelten Urangehalts von 0,4, einen Kupfergehalt von 0,3 Gewichtsprozent; letzterer ist offenkundig in der gegebenenem Matrix nicht imstande die Uranylfluoreszenz zu löschen [Bä 1995].



22 Optischer Uranglasfilter (Schott; UV/VIS) ( $\varnothing = 28$  mm,  $d = 2$  mm) mit einem Urangehalt von 0,08 Gewichtsprozent. Wiedergegeben ist die digitale Autoradiographie; die homogene Uranverteilung im Probenkörper ist auch durch radiographische Abbildung eines aufgelegten Objektes (Schlüssel ( $d = 1,6$  mm) mit Bohrung ( $\varnothing = 3,8$  mm)) dokumentiert [Be 2000].



## Literatur

- [An 1891] Anonym: Real-Encyklop. Ges. Pharmacie, Bd. 10, Wien – Leipzig 1891.
- [Bä 1995] Bämayer, R., S. Brühl, O. Rist und R.J. Schwankner: Uran-Lichtschutzglas, Praxis (Physik) 44 (1995) 23–24.
- [Be 2000] Bettermann, A.: Zur Quantifizierung elektronischer Autoradiographie: Zweidimensionale Verteilung natürlicher Radionuklide, Diplomarbeit FHM Fachgebiet Radiochemie, München 2000.
- [Bi 1978] Binns, D.B, I.K. Bloor: Fluorescing Agents for Dental Porcelain, London Patent Office Patent Nr.: 1529984 vom 25. Oktober 1978.
- [Br 2000] Brandl, H., R.J. Schwankner: Zur Thermolumineszenz von Flußspat, Praxis (Chemie) 49 (2000) 24–26.
- [Bra 1862] Brachet, M.: Compt. Rend. Acad. Sci. 55 (1862) 409.
- [Bru 1991] Brummeisl, A., G. Lieckfeld, P. Schöffl, A. Schöpf, R.J. Schwankner: Early Applications of Z = 92 (Uranium), in: H. Jacobs, H. Bonka (Hrsg.): Strahlenschutz für Mensch und Umwelt, Bd. II, Köln, 1991, 85–95.
- [Cur 1898] Curie, M., P. Curie, G. Bémont: Sur une nouvelle substance fortement radioactive contenue dans la Pechblende, Compt. Rend. Acad. Sci. 127 (1898) 1215–1217.
- [Dav 1999] Davis, S.C.: The Picture Book of Vaseline Glass, Atglen (PA) 1999.
- [Do 2000] Dorner, J., R.J. Schwankner (unveröffentlichte Resultate) 2000.
- [Ei 1999] Eigenstetter, M., R.J. Schwankner: (unveröffentlichte Resultate) 1999.
- [Gau 1989] Gautier, G., A. François, M. Deliens, P. Piret: The Uranium Deposits of the Shaba Region, Zaire, The Mineralogical Record 20 (1989) 265–288.
- [Gli 1998] Glickman, J.L., T. Fedosky: A Guide to the Magic Glass, Marietta(OH) 1998.
- [Ha 1991] Hais, R.: Annagelb und Elenorengrün – Böhmisches Uranglas im Wandel der Zeit, Weltkunst (1991) 2159–2197.
- [Jo 1958] Jochmann, F.: Uran im Glas, als färbendes Metalloxyd und radioaktives Element, Glas-Email-Keramo-Technik (1958) 166–170.
- [Jo 1959] Jochmann, F.: Uran für die Glas- und keramische Industrie, Glas-Email-Keramo-Technik (1959) 433–434.
- [Ju 1999] Jungwirth, Th.: Radonexhalation aus nanowegsamem Festkörpern: Feuchteinfluß bei Uranglimmern, Diplomarbeit FHM Fachgebiet Radiochemie, München 1999.
- [Ki 1963a] Kirchheimer, F.: Das Uran und seine Geschichte, Stuttgart 1963.
- [Ki 1963b] Kirchheimer, F.: Urangläser in alter Zeit, Glas-techn. Ber. 36 (1963) 488–490.
- [Ki 1977] Kirchheimer, F.: Bemerkungen zu den alten Urangläsern, Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. 67 (1977) 127–142.
- [Kit 1996] Kito, M.E., C.A. McNulty, C.O. Kunz: Radon and Thoron Emanation from Uranium-Glazed Tableware, Health Physics 70 (1996) 712–713.
- [Kla 1789a] Klaproth, M.H.: Uranit, ein neues Metall, Oktoberheft d. Bergmänn. J. 2 (1789) 923–925.
- [Kla 1789b] Klaproth, M.H.: Chemische Untersuchungen des Uranit, einer neuentdeckten metallischen Substanz, Crell's Annalen 12 (1789) 387–403.
- [La 1992] Landa, E.R., T.B. Councell: Leaching of Uranium from Glass and Ceramic Foodware and Decorative Items, Health Physics 63 (1992) 343–348.
- [Ma 1962] Maucher, A.: Die Lagerstätten des Urans, Braunschweig 1962.
- [Neu 1993/98] Neuwirth, W.: Farbenglas I/II, Wien 1993/1998.
- [Pfe 1996] Pfeufer, J.: Torbernit-Mineralisation und Prägung der Uran-Medaillen von Weißenstadt (Fichtelgebirge), Die Geowissenschaften 14 (1996) 552–558.
- [Pyu 1959] Pyungtoo, W.L, G. Müller: Fluorescent Artificial Teeth, United States Patent Nr.: 2,895,050 vom 14. Juli 1959.
- [Ra 1971] Ramdohr, P.: Was man über das Naturvorkommen des Urans wissen sollte, 41-71 in: KfK (Hrsg.): Uranschau, Karlsruhe 1971.
- [Schö 1992] Schöffl, P.: Beitrag zur radiometrischen Charakterisierungen von radioaktiven Alltagsgegenständen, Diplomarbeit FHM Fachgebiet Radiochemie, München 1992.

- [Schw 1989] Schwankner, R.J., G. Lieckfeld, D. Lienert: Die Frühgeschichte des Urans, Die Geowissenschaften 7 (1989) 215–224.
- [Schw 1991a] Schwankner, R.J., A. Brummeisl, P. Höpfl, M. Mundenbruch, M. Steiner: [<sup>220,222</sup>Rn]Radon-Exposition in Innenräumen, Öff. Gesundh.-Wes. 53 (1991) 398–408.
- [Schw 1991b] Schwankner, R.J., G. Lieckfeld, D. Lienert: Zur Farbkraft von Uranverbindungen Teil I – Urankeramik/Uranoxidstufen (UO<sub>x</sub>; x = 2, 3), MNU 44 (1991) 25–32.
- [Schw 1992a] Schwankner, R.J., G. Lieckfeld, A. Schöpf, P. Schöffl, M. Steiner: Zur Farbkraft von Uranverbindungen Teil II – Uranglas / Fluoreszenz des Uranyl(VI)-ions, MNU 45 (1992) 88–98.
- [Schw 1992b] Schwankner, R.J., A. Brummeisl, G. Lieckfeld, P. Schöffl, A. Schöpf: Die Frühgeschichte des Radiums Teil I, Die Geowissenschaften 10 (1992) 160-167.
- [Schw 1994] Schwankner, R.J., A. Brummeisl, Ch. Feigl, P. Schöffl: Frühe Verwendungsgeschichte von Thorium, Die Geowissenschaften 12 (1994) 66–73.
- [Schw 1996] Schwankner, R.J.: Elemente aus der Frühgeschichte der Radioaktivität, in: Debertin, K. (Hrsg.): Radioaktivität – Entdeckung, Messung, Anwendung. 1–41, Braunschweig 1996.
- [Schw 1997] Schwankner, R.J., P. Schöffl, M. Gaßner, R. Laubinger, J. von Czarnecki: Vom „ersten“ deutschen Uran – zwei Belegstücke, MNU 50 (1997) 418–430.
- [Sel 1998] Selwood, E.B., E.M. Durrance, C.M. Bristow: The Geology of Cornwall, Exeter, 1998.
- [She 1995] Sheets, R.W., C.C. Thompson, H.M. Petefish: Thorium in collectible Glassware, Radioactivity & Radiochemistry 6 (1995) 18–21.
- [Sie 1996] Siehl, A. (Hrsg.): Umweltradioaktivität, Berlin 1996.
- [Str 1962] Strunz, H.: Die Uranfunde in Bayern von 1804 – 1962, Regensburg 1962.
- [Wa 2000] Wahl, W.: Radionuclide Handbook, Schliersee 2000.
- [Wi 1995] Hollemann A.F., N. Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie, Berlin – New York 1995.
- [We 1894] Welz, F.: Verfahren zur Herstellung im durchscheinenden Lichte orange-gelben, im auffallenden Lichte grünlichen Glases mittels Selen und Uranoxyd, Kaiserliches Patentamt, Patentschrift Nr.: 73348 ausgegeben am 24. Januar 1894.
- [Wey 1959] Weyl, W.A.: Coloured Glasses, London 1959.
- [Zie 1955] Ziehr, H.: Das Wölsendorfer Flußspatrevier, Erzmetall VIII (1955) 416–422.
- [Zie 1957] Ziehr, H.: Uranvorkommen in Bayern, Die Atomwirtschaft II (1957) 190–196.