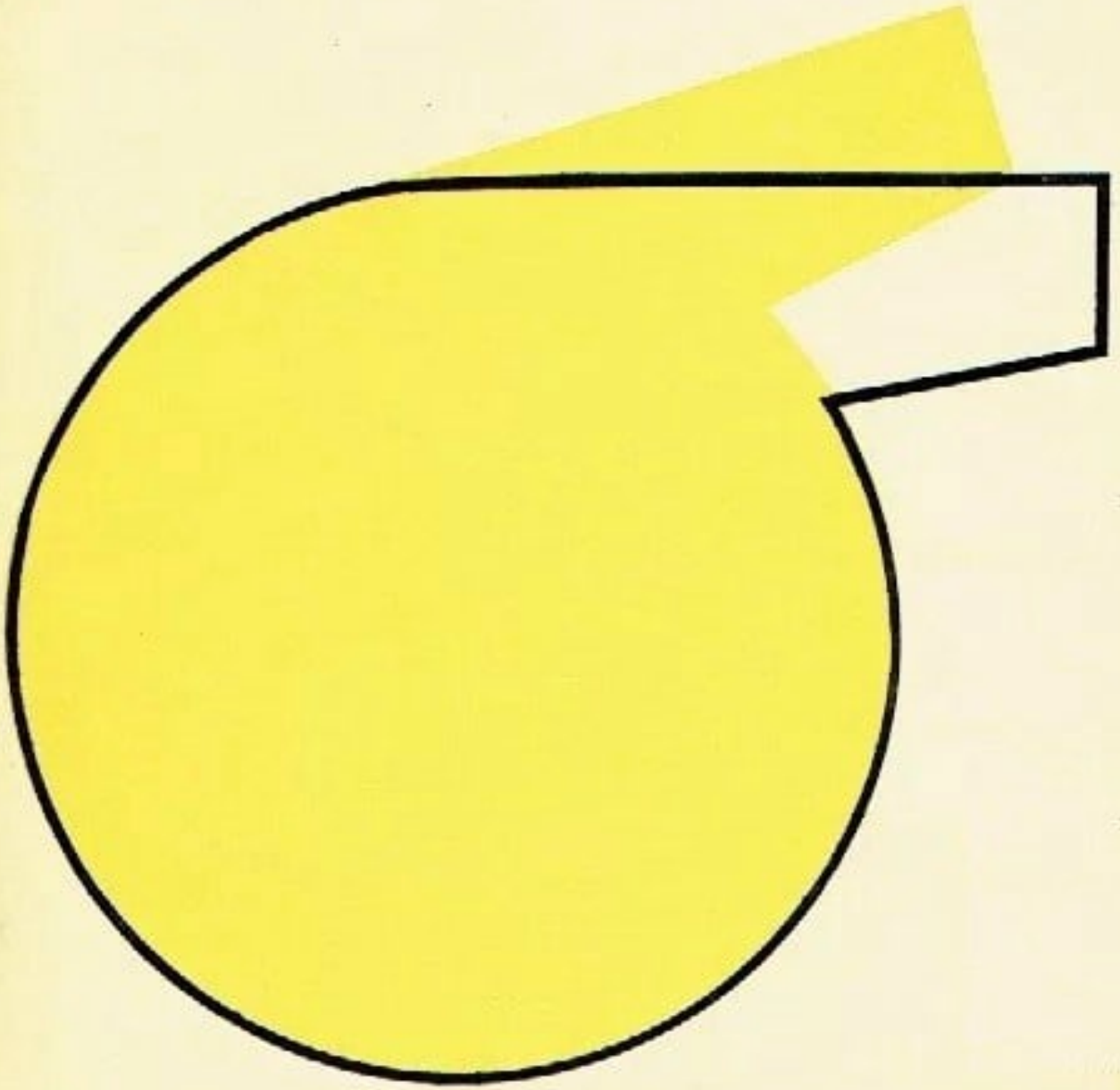
Bausteine der Erde

Die chemischen Elemente



Vorwort

Wohl über fast alle der 106 heute bekannten Elemente sind bereits wissenschaftliche Monographien geschrieben worden. Wiederholt wurden Versuche unternommen, in populärer Form über alle Elemente zugleich zu berichten, also in einem Buch, das für einen sehr großen Leserkreis bestimmt war. Das Ergebnis war stets zwiespältig: Einerseits entstanden rein wissenschaftliche Monographien, die nur einem eng begrenzten Kreis von Spezialisten interessant und verständlich waren, und andererseits erschienen Bücher von der Art schlechter Reiseführer. Ohne Zweifel hatten sich ihre Verfasser von den besten Absichten leiten lassen, doch waren sie schlechthin außerstande, alles wirklich Interessante und wirklich Wichtige über sämtliche chemischen Elemente in den Rahmen hineinzudrängen, der durch eine streng begrenzte Anzahl von Druckbogen vorgeschrieben war. Überdies dürfte es auf der Erde wohl kaum einen Menschen geben, der gute Kenntnisse über sämtliche Elemente besitzt.

Das vorliegende Buch will diese Lücke schließen. Der Leser findet hier Angaben über die Entdeckungsgeschichte, die physikalischen und chemischen Eigenschaften, die Darstellungsverfahren, die Anwendungsgebiete und die potentiellen Möglichkeiten aller chemischen Elemente.

Es ist in erster Linie für Lehrende und Lernende, d. h. für Dozenten an Fachschulen, für Lehrer, Studenten und Schüler der oberen Klassen, gedacht. Aber auch vielen Praktikern kann dieses Werk als ein Mittel zum ersten Kennenlernen eines jeden konkreten Elements (das gilt vor allem für die seltenen und in geringer Konzentration vor kommenden Elemente, die heute in sehr viele neue Gebiete Eingang finden) und seiner Verbindungen nützlich sein.

Jedem Element ist ein eigenes Kapitel gewidmet, das in der Hegel ans einem Grundartikel sowie einigen kurzen Bemerkungen besteht, die über bemerkenswerte Tatsachen aus der Geschichte des Elements, über Anwendungsmöglichkeiten der Elemente und ihrer Verbindungen, über seltene Minerale, über Isotope usw. berichten. Bei einigen Kapiteln (Helium, Kohlenstoff, Magnesium, Schwefel, Gold und Uran) folgt auf den Grundartikel noch ein weiterer Abschnitt, der einem begrenzten, aber wichtigen Problem im Zusammenhang mit dem einen oder anderen Element gewidmet ist. Der historische Teil der meisten Artikel enthält Abrisse aus Originaldokumenten, aus den Briefen hervorragender Wissenschaftler sowie Voraussagen Mendelejews über die Rolle des einen oder anderen Elements im Leben der Menschheit.

Unserem Sammelband wurden Veröffentlichungen aus der populärwissenschaftlichen Zeitschrift der Akademie der Wissenschaften der UdSSR »Chemie und Leben« zugrunde gelegt, welche durch neue wissenschaftliche Angaben ergänzt sind, die vor allem die »quantitativen Werte« betreffen. Deshalb wurde der erste Satz dos Vorwortes »Wohl über fast alle ... heute bekannten Elemente ...« dreimal umgeschrieben. Erstens darum, weil es 103 Elemente gab; ab dem 104., das damals noch eine wissenschaftliche Sensation war, erschienen auf den Seiten der gerade erst gegründeten Zeitschrift »Chemie und Leben« (1965) Artikel über die Elemente. Dann vor dem Erscheinen des ersten Bandes der russischen Ausgabe der »Populären Bibliothek der chemischen Elemente«, weil zu dieser Zeit schon das 105. Element entdeckt worden war. Und drittens im Sommer 1975, da der Verlag MIR und der Urania-Verlag die Arbeiten an der Herausgabe des ersten Bandes der »Populären Bibliothek der Elemente« in deutscher Sprache beenden.

Sicherlich wird die Zahl 106, wenn unsere verehrten Leser den vierten – letzten – Band in ihren Händen halten werden, nicht mehr der Wirklichkeit entsprechen.

Die Erkenntnis der Stoffe durch den Menschen, die Erkenntnis der Materie geht weiter.

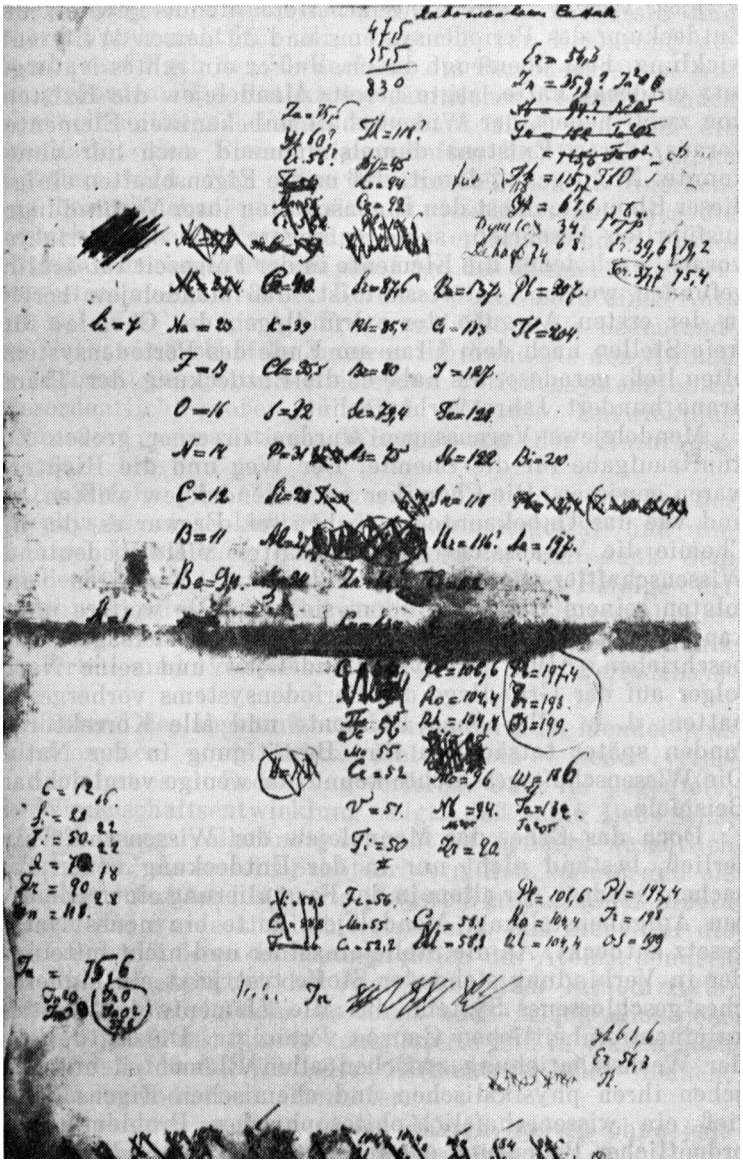
Wladimir Stanzo, Michail Tshernenko
Moskau im Juli 1975

Die Entdeckung des Periodensystems der Elemente durch Mendelejew

In den ersten Märztagen des Jahres 1869 versandte der junge, kaum bekannte russische Wissenschaftler Dmitri Iwanowitsch Mendelejew an viele Chemiker in verschiedenen Ländern eine kleine Druckschrift, die den bescheidenen Titel trug: »Versuch eines Systems der Elemente, begründet auf deren Atomgewicht und deren chemischer Ähnlichkeit«.
Die Zeitgenossen ahnten noch nicht, dass sich hier in der Wissenschaft ein Ereignis von geschichtlicher Bedeutung vollzog. In das unübersehbare Chaos von Einzelkenntnissen über Natur und Eigenschaften der chemischen Elemente sowie ihrer Verbindungen hatten plötzlich Klarheit und Ordnung Eingang gefunden und die alte Chemie aus einer empirischen Kunst in eine strenge und exakte Wissenschaft verwandelt.
Die Geschichte ist ein strenger Richter. Alles, was der Mensch fand und schuf, beurteilt sie unnachsichtig. Nur sehr weniges bleibt über die Jahrhunderte erhalten. Die erstaunliche, jedoch alltäglich gewordene Einfachheit und Klarheit des Mendelejewschen Periodensystems der Elemente, wie wir es aus den Schulbüchern unserer Tage kennen, verhüllt uns heute jene Titanenarbeit, die Mendelejew leisten musste, um alles das in Erfahrung zu bringen und zu verarbeiten, was bereits vor ihm gefunden und erkannt worden war. Nur auf dieser Grundlage konnte er zu seinem genialen induktiven Schluss kommen, dass in der Welt ein Gesetz der Periodizität der Elementeigenschaften existiert.
Die Frage nach dem Arbeitsverfahren des Genies ist gewiss sehr interessant und bedeutungsvoll. Zur Geschichte von Mendelejews Entdeckung hat es viele ernste wissenschaftliche Untersuchungen gegeben. Wollte man ihm selbst Glauben schenken, dann ist das alles sehr einfach gewesen: Er brauchte doch nicht mehr zu tun, als alle Elemente nach steigenden Atomgewichten zu ordnen, und schon trat die periodische Wiederholung ihrer chemischen Eigenschaften anschaulich hervor. Dazu genügte es, ein guter Chemiker zu sein und sich in der Chemie auszukennen.
War es wirklich so? Wohl kaum! Die Bescheidenheit des großen Wissenschaftlers darf uns hier nicht irreführen.



Dmitri Iwanowitsch Mendelejew im Jahre 1864



Erster Entwurf des Periodensystems der Elemente (1. März 1869)

Wir kennen heute 106 Elemente vom Wasserstoff bis zum 106., noch namenlosen Element. 1869 konnte Mendelejew lediglich 63 Elemente auf seinen Zettel schreiben, und unter diesen damals bekannten Elementen waren nur 48 so gut erforscht, dass zuverlässige Atomgewichtsbestimmungen vorlagen. Die Atomgewichte aller übrigen Elemente waren zu Mendelejews Zeiten nur ungenau bekannt oder gar falsch. So konnte die Summe allen Wissens über die Elemente einen »guten Chemiker« zu jener Zeit keineswegs zur Periodizität führen. Durch bloße Anordnung der Elemente nach steigenden falschen (was damals allerdings niemand wusste) Atomgewichtswerten hätte kein Chemiker auf der ganzen Welt eine allgemeingültige Gesetzmäßigkeit in ihren Eigenschaften entdecken können. Das gilt umso mehr, als man die Existenz weiterer, noch unbekannter Elemente damals ebenfalls nicht vermutete.

Mendelejew hatte Vorläufer. Viele bedeutende Wissenschaftler wurden verdientermaßen für ihre Versuche bekannt, Gesetzmäßigkeiten in der Welt der chemischen Elemente festzustellen. Sie haben für die Vorbereitung der Entdeckung dieses großen Naturgesetzes viel getan und bereits viele wichtige Einzelgesetzmäßigkeiten richtig erkannt. Das große Geheimnis allerdings blieb ihnen verschlossen.

Wer wollte leugnen, dass sie sich in der Chemie gut auskannten – doch das allein war zu wenig. Sie ahnten ja nicht, dass die erworbenen Erkenntnistatsachen »Löcher« und grobe Fehler enthielten. Diese »Löcher« und groben Fehler aber waren ohne das Periodensystem

weder auszufüllen noch zu korrigieren, und das Periodensystem konnte so lange nicht abgeleitet werden, wie es jene »Löcher« und groben Fehler gab. Das Periodensystem war nicht zu entdecken, indem man sich nur auf das bereits Bekannte stützte. Dazu bedurfte es der Weitsicht des Genies, das imstande war, die große Ordnung im scheinbaren Chaos aller bereits bekannten Eigenschaften der Materie zu erkennen. Es bedurfte einer nahezu unbegreiflichen Fähigkeit zur Verallgemeinerung, um in der unendlichen Vielfalt die allumfassende Einfachheit des Gesetzes zu sehen. Es bedurfte weiterhin jener großen Intuition, die die Erkenntnis über die Grenzen des Bekannten hinausrückt, und schließlich bedurfte es großer wissenschaftlicher Kühnheit.

Der Mensch hat viele Naturgesetze entdeckt. Sie unterscheiden sich sowohl im Umfang des Erkannten als auch darin, in welchen Erkenntnisbereichen sie wirksam sind. Man kann sie nur schwer miteinander vergleichen. Und doch gibt es ein unerschütterliches Vergleichskriterium: Die Gesetze lassen sich nach ihrer wichtigsten Eigenschaft vergleichen, nach der Möglichkeit nämlich, Neues vorherzusagen, Unbekanntes vorherzusehen.

Unter diesem Aspekt hat Mendelejews Periodensystem nur wenig seinesgleichen. Bereits in der allerersten Formulierung des Periodensystems, d. h. bei Aufstellung seiner ersten Variante, musste Mendelejew die Anordnung der Elemente mit Vorhersagen begründen, die sich erst aus dem Periodensystem selbst ergaben. Wir haben hier ein deutliches Beispiel dialektischer Erkenntnislogik vor uns.

Um die chemischen Elemente auf seinem ersten Zettel in der Reihenfolge des Periodensystems aufschreiben und damit eine erste Variante des Periodensystems entwickeln zu können, hatte Mendelejew freie Stellen offen gelassen und für viele Elemente neue Atomgewichte angenommen. Gerade das aber waren im Grunde genommen bereits Voraussagen.

Die freien Stellen und die korrigierten Atomgewichte, die die Lage der chemischen Elemente innerhalb des Systems bestimmten, waren vom Standpunkt eines Chemikers des vorigen Jahrhunderts absolut unzulässig, aber doch absolut notwendig für die Aufstellung des Periodensystems.

Um sich zu so weitgehenden Vorhersagen zu entschließen, von denen jede bewiesen werden musste, bedurfte es eines leidenschaftlichen Glaubens an die Richtigkeit der eigenen Auffassung, bedurfte es unübertroffener Entschiedenheit und Kühnheit. Genau das unterscheidet Mendelejew von allen seinen Vorgängern.

Fast vierzig Jahre lang arbeitete Mendelejew an der Entdeckung des Periodensystems und an dessen Weiterentwicklung. Fest überzeugt davon, dass er ein echtes Naturgesetz entdeckt hatte, sagte bereits Mendelejew die Existenz von zwölf neuen, der Wissenschaft unbekannten Elementen voraus, deren Existenz damals niemand auch nur ahnen konnte. Nicht genug damit, dass er die Eigenschaften einiger dieser Elemente nebst den Eigenschaften ihrer Verbindungen ausführlich beschrieb, sagte er sogar noch die Verfahren voraus, nach denen die Elemente in der Folgezeit tatsächlich gefunden wurden. Interessant ist, dass Mendelejew bereits in der ersten Ausgabe der »Grundlagen der Chemie« fünf freie Stellen nach dem Uran am Ende des Periodensystems offen ließ, geradeso, als habe er die Entdeckung der Transurane hundert Jahre vorhergeahnt.

Mendelejews Voraussagen wurden zu einer großen Zukunftsaufgabe für die Chemie. Der Weg und die Richtung waren gewiesen. Die Chemiker nach Mendelejew wussten, wo und wie das Unbekannte zu suchen sei. Er war es, der die Chemie die Voraussicht gelehrt hatte. Viele bedeutende Wissenschaftler benutzten Mendelejews Verfahren und folgten seinem Beispiel, indem sie ebenfalls weitere unbekannte, noch nicht entdeckte Elemente vorhersagten und beschrieben. Alles das, was Mendelejew und seine Nachfolger auf der Grundlage des Periodensystems vorhergesagt hatten, d. h. alle neuen Elemente und alle Korrekturen, fanden später tatsächlich ihre Bestätigung in der Natur. Die Wissenschaftsgeschichte kennt nur wenige vergleichbare Beispiele.

Doch das Erbe, das Mendelejew der Wissenschaft hinterließ, bestand nicht nur in der Entdeckung neuer Tatsachen, sondern vor allem in der Formulierung einer grandiosen Aufgabenstellung. Mendelejew hatte ein neues Naturgesetz entdeckt. An die Stelle einzelner und nicht miteinander in Verbindung stehender Stoffe trat jetzt ein einheitliches geschlossenes System, das alle Elemente des Weltalls zu einem einheitlichen Ganzen vereinigte. Die Entdeckung der Wechselbeziehung zwischen allen Elementen und zwischen ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften ließ ein wissenschaftlich-philosophisches Problem außerordentlicher Bedeutung entstehen: Diese Wechselbeziehung und diese Einheit mussten erklärt werden.

Mendelejews Untersuchungen lieferten das feste und sichere Fundament für alle Versuche zur Erklärung des Atombaues: Nach der Entdeckung des Periodensystems war klar geworden, dass die Atome sämtlicher Elemente »nach einem einheitlichen Plan« aufgebaut sind und dass die Periodizität der Elementeigenschaften in ihrem Aufbau reflektiert wird. Nur jenes Atommodell konnte Anerkennung beanspruchen und weiterentwickelt werden, das die Wissenschaft dem Verständnis der entscheidenden Fragestellung näher brachte, wie die Lage des Elements im Periodensystem zu erklären sei. Bei ihrer Suche nach einer Antwort auf diese schwierige Frage enthüllten die bedeutendsten Naturwissenschaftler unseres Jahrhunderts den Aufbau des Atoms. So hatte Mendelejews Periodensystem einen außerordentlich großen Einfluss auf die Entwicklung all unseres gegenwärtigen Wissens von der Natur der Materie.

Die Erfolge der Chemie unserer Tage, die Erfolge der Kernphysik, einschließlich der Kernenergetik, und die Synthese künstlicher Elemente konnten nur dank dem Periodensystem Wirklichkeit werden. Die Erfolge der Kernphysik jedoch, die Entwicklung neuer Untersuchungsverfahren und die Entwicklung der Quantenmechanik erweiterten und vertieften den Inhalt des Periodensystems.

Während des abgelaufenen Jahrhunderts ist Mendelejews Periodensystem – ein echtes Naturgesetz – weder veraltet, noch hat es an Bedeutung verloren. Ganz im Gegenteil: Die Wissenschaftsentwicklung zeigt, dass seine Bedeutung noch keineswegs vollständig erkannt ist, sondern wesentlich weiterreicht, als es sein Schöpfer vermuten konnte und als die Wissenschaftler bis in die jüngste Vergangenheit hinein glaubten. So wurde kürzlich festgestellt, dass nicht nur die Struktur der äußeren Elektronenhüllen des Atoms, sondern auch die Feinstruktur der Atomkerne dem Periodizitätsgesetz gehorchen. Allem Anschein nach zeigen auch jene Gesetzmäßigkeiten, welche die komplizierte und in vielem noch nicht verstandene Welt der Elementarteilchen lenken, ebenfalls periodischen Charakter.

Selbst heute, nach so vielen Jahren, gelten ohne jede Einschränkung nach wie vor Mendelejews Worte: »...das oben Gesagte enthält bei weitem nicht alles, was wir bis lang durch das Teleskop des Periodensystems in der grenzenlosen chemischen Evolution erblickten, ganz zu schweigen von dem, was wir noch erblicken können.«

1969 wurde der 100. Jahrestag der Entdeckung des Periodensystems in der Sowjetunion und in der ganzen Welt als ein Festtag der Wissenschaft zu Ehren Dmitri Iwanowitsch Mendelejews begangen, des großen russischen Chemikers, genialen Wissenschaftlers und Denkers, des großen Patrioten, dessen Verdienste um die Wissenschaft, die Industrie, seine Heimat und um die ganze Menschheit erst in unseren Tagen in ihrer ganzen Größe begriffen werden konnten.

I. W. Petrjanow-Sokolow
Mitglied der Akademie der Wissenschaften der UdSSR

Wasserstoff (hydrogenium)

von W. E. Schwirblis



Der Wasserstoff und das Weltall

Um die Bedeutung des einen oder anderen Elements besonders zu unterstreichen, sagt man gelegentlich: Wenn es dieses Element nicht gäbe, dann müsste folgendes geschehen. Das ist in der Regel überwiegend rhetorisch gemeint. Der Wasserstoff allerdings könnte irgendwann einmal wirklich verschwinden, weil er im Inneren der Sterne ständig verbrennt und sich in das Edelgas Helium umsetzt. Würden die Wasserstoffvorräte einstmals versiegen, dann könnte es im Weltall kein Leben mehr geben, denn die Sonnen müssten verlöschen, und es wäre kein Wasser mehr vorhanden.

Vor langer Zeit haben die Menschen die Sonne als Gottheit verehrt. Heute ist sie zum Gegenstand exakter Untersuchungen geworden, und wir denken nur selten darüber nach, dass unsere Existenz im Grunde genommen voll und ganz von den in der Sonne ablaufenden Prozessen abhängt.

Die Sonne strahlt in jeder Sekunde eine Energiemenge in den kosmischen Raum, die etwa vier Millionen Tonnen Masse äquivalent ist. Diese Energie entsteht durch Verschmelzung von vier Wasserstoffkernen, d. h. Protonen, zu einem Heliumkern. Die Reaktion läuft über mehrere Stufen ab, doch ihr Gesamtergebnis kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$4\ {}^{1}H^{+} \longrightarrow {}^{4}He^{2+} + 2\ {}^{0}e^{+} + 26{,}7\ \text{MeV}.$$

Sind 26,7 MeV für einen derartigen Elementarvorgang viel oder wenig? Sehr viel: Bei »Verbrennung« von 1 g Protonen wird das 20millionenfache der Energie frei wie bei Verbrennung von 1 g Steinkohle. Diese Reaktion hat auf der Erde bisher noch niemand beobachten können. Sie läuft bei Temperaturen und Drücken ab, die vorläufig nur im Inneren der Sterne existieren und die der Mensch noch nicht bändigen konnte.

Man kann sich die Energiemenge, die einem Massenverlust von 4 Mill. t in der Sekunde äquivalent ist, nicht vorstellen. Selbst bei der größten thermonuklearen Explosion wird nur etwa 1 kg Stoff in Energie umgesetzt. Setzt man jedoch die von der Sonne emittierte Gesamtenergie zur Gesamtmasse der Sonne ins Verhältnis, dann erhalten wir etwas ganz Unwahrscheinliches. Die spezifische Leistung der Sonne ist verschwindend gering, sehr viel kleiner als die spezifische Leistung einer »Wärmeerzeugungsanlage«, wie sie der Mensch selbst darstellt! Berechnungen zeigen, dass die Sonne noch mindestens dreißig Milliarden Jahre hindurch unvermindert weiterleuchten könnte. (Anm.: 30 Mrd. Jahre sind ein theoretischer Wert, der die Sternentwicklung nicht berücksichtigt. Die reale Lebensdauer der Sonne wird heute auf etwa 5 Mrd. Jahre geschätzt.)

Unsere Sonne besteht mindestens zur Hälfte aus Wasserstoff. Insgesamt wurden 69 chemische Elemente auf der Sonne nachgewiesen, doch überwiegt der Wasserstoff bei weitem. Sein Anteil beträgt das 5,1fache der auf der Sonne vorhandenen Heliummenge und das 10.000fache aller Metalle insgesamt (diese Relation ist nicht auf die Masse, sondern auf die Anzahl der Atome bezogen). Dieser Wasserstoff wird jedoch nicht nur zur Energieerzeugung verbraucht. Im Verlauf thermonuklearer Prozesse entstehen daraus neue chemische Elemente, und überdies werden beschleunigte Protonen in den sonnennahen Raum geschleudert.

Die letztgenannte Erscheinung, die die Bezeichnung »Sonnenwind« erhalten hat, wurde erst kürzlich bei der Erforschung des Kosmos mit Hilfe künstlicher Satelliten entdeckt. Dabei zeigte sich, dass besonders starke Ausbrüche dieses »Windes« im Verlauf der sogenannten Chromosphäreneruptionen entstehen. Sobald dieser Protonenstrom die Erde erreicht hat, wird er vom Erdmagnetfeld eingefangen. Er verursacht das Polarlicht und bewirkt Funkstörungen. Für die Kosmonauten stellt der »Sonnenwind« eine ernste Gefahr dar.
Allerdings ist damit die Wirkung dieses Stromes beschleunigter solarer Wasserstoffkerne auf die Erde nicht erschöpft. Der Protonenstrom erzeugt eine kosmische Sekundärstrahlung, die die Erdoberfläche erreicht. Magnetische Stürme beeinflussen die Lebenstätigkeit. Schließlich spielen auch die vom Magnetfeld der Erde eingefangenen Wasserstoffkerne eine bestimmte Rolle im Massenaustausch zwischen Erde und Kosmos.

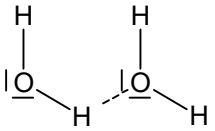


Der englische Chemiker und Physiker Henry Cavendish (1731 – 1810) erhielt 1766 Wasserstoff und Kohlendioxid in reiner Form und ermittelte ihre Dichte. 1789 bestimmte er die genaue Zusammensetzung von Luft und Wasser

Urteilen Sie selbst. Gegenwärtig entfallen auf je hundert Atome der Erdrinde siebzehn Wasserstoffatome. Freien Wasserstoff gibt es auf der Erde allerdings praktisch überhaupt nicht. Der Wasserstoff ist im Wasser, in Mineralen, in der Kohle, im Erdöl und in den Lebewesen enthalten. Nur vulkanische Gase können einen geringen Anteil Wasserstoff aufweisen, der sich durch Diffusion in der Atmosphäre zerstreut. Nun ist die mittlere Geschwindigkeit der Wärmebewegung von Wasserstoffmolekülen wegen der geringen Masse sehr groß; sie liegt nahe an der zweiten kosmischen Geschwindigkeit –, so dass diese Moleküle aus den oberen Atmosphärenschichten in den kosmischen Raum hinausfliegen.
Aber wenn die Erde Wasserstoff verliert, warum sollte sie dann nicht auch Wasserstoff von der Sonne erhalten? Wenn der »Sonnenwind« aus Wasserstoffkernen besteht, die vom Magnetfeld der Erde erfasst werden, warum sollten diese Wasserstoffkerne dann nicht auf der Erde verbleiben? In der Erdatmosphäre gibt es schließlich Sauerstoff, der die eingefangenen Wasserstoffkerne binden könnte, so dass der kosmische Wasserstoff dann früher oder später als gewöhnlicher Regen auf die Oberfläche unseres Planeten fiele. Mehr noch: Berechnungen zeigen, dass die Masse des im Wasser aller irdischen Ozeane, Meere, Seen und Flüsse enthaltenen Wasserstoffs genau gleich der Masse aller Protonen ist, die der »Sonnenwind« während der gesamten Geschichte unserer Erde zu uns getragen hat. Sollte dies ein zufälliges Zusammentreffen sein?
Wir müssen begreifen, dass unsere Sonne – unsere Wasserstoffsonne – nur ein ganz gewöhnlicher Stern im Weltall ist und dass eine nicht abzählbare Menge ähnlicher Sterne existiert, die Hunderte, Tausende und Millionen von Lichtjahren von der Erde entfernt sind. Wer weiß, vielleicht wird es der Menschheit erstmals auf der Wellenlänge der Radiofrequenzstrahlung des interstellaren Wasserstoffs (behalten Sie die Wellenlänge im Gedächtnis, sie beträgt 21 cm!) gelingen, Kontakt mit außerirdischen Zivilisationen aufzunehmen.

Der Wasserstoff und das Leben

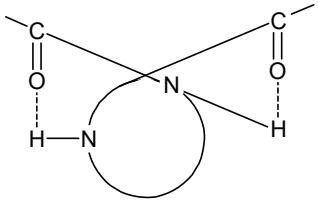
Phantasiebegabte Schriftsteller setzen gelegentlich ihren Ehrgeiz daran, Planeten zu schildern, auf denen es statt Wasser Fluorwasserstoff oder Ammoniak gibt und auf denen nicht der Kohlenstoff die Grundlage allen Lebens ist, sondern das Silizium. Doch warum gibt es denn kein »Siliziumleben« auf unserem Planeten, wo wir uns doch vor lauter Silizium nicht retten können? Vielleicht deshalb, weil das Silizium als Lebensgrundlage einfach ungeeignet ist?
Wenn auch die menschliche Phantasie für Kohlenstoff und Sauerstoff immer noch einen Ersatz erfinden kann, so ist doch niemand imstande, den Wasserstoff zu ersetzen. Alle Elemente haben ihre Analoga, nur der Wasserstoff nicht. Der Kern dieses Atoms ist ein Elementarteilchen, und das konnte für die Eigenschaften des Atoms nicht ohne Folgen bleiben.
Jedes beliebige Atom mit Ausnahme des Wasserstoffatoms ist unter Normalbedingungen außerstande, seine sämtlichen Elektronen abzugeben. Selbst wenn nur noch eine einzige Elektronenhülle am Atomkern verbleibt, dann schirmt diese negativ geladene Hülle den Kern ab. Das Wasserstoff-Ion dagegen ist ein »nacktes«, positiv geladenes Proton und kann deshalb von den Elektronenhüllen anderer Atome angezogen werden, wobei die von anderen Atomkernen herrührenden Abstoßungskräfte nicht allzu groß sind.
Das hat bemerkenswerte Folgen. Betrachten wir ein Wassermolekül, in dem beide Wertigkeiten des Sauerstoffatoms abgesättigt sind, so dass man denken könnte, zwischen zwei Wassermolekülen sei keinerlei weitere Bindung möglich. Nähert sich jedoch ein Wasserstoffatom in einem Wassermolekül dem Sauerstoffatom im anderen Wassermolekül, dann wird zwischen dem Proton und der Elektronenhülle des Sauerstoffs eine zusätzliche Anziehungskraft wirksam, und es entsteht eine besondere Bindung, die als Wasserstoffbrückenbindung bezeichnet wird:



Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Wassermolekülen

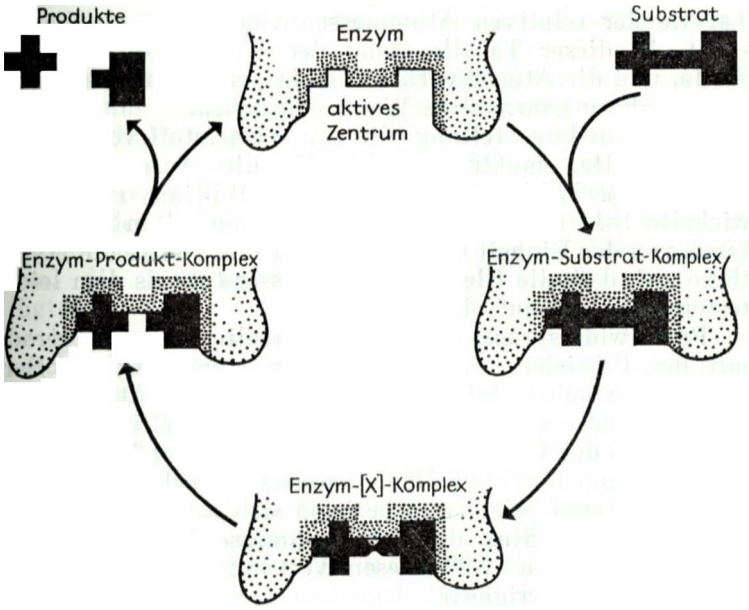
Obwohl solche Bindungen nur etwa einem Zwanzigstel der Stärke gewöhnlicher Bindungen entsprechen, ist ihre Rolle außerordentlich groß. Nehmen wir als Beispiel wiederum das Wasser. Viele seiner erstaunlichen Eigenschaften gehen gerade auf sehr ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungen zurück. Diese Tatsache wird besonders deutlich, wenn wir versuchen, die Schmelztemperatur des Wassers zu ermitteln, indem wir von den entsprechenden Konstanten der Wasserstoffverbindungen mit Stickstoff und Fluor, d. h. den beiden Nachbarelementen des Sauerstoffs im Periodensystem, ausgehen oder auch die Wasserstoffverbindungen des Schwefels und des Selens, die mit dem Sauerstoff in einer Gruppe stehen, betrachten.
Ammoniak schmilzt bei –77,7 °C und Fluorwasserstoff bei –92,3 °C; demnach müsste Wasser eigentlich eine zwischen diesen beiden Werten liegende Schmelztemperatur von etwa –85 °C haben. Selenwasserstoff schmilzt bei –64 °C und Schwefelwasserstoff bei –82,9 °C. Wenn wir von diesen beiden Werten ausgehen, dann müsste die Schmelztemperatur des Wassers, das eine Analogverbindung mit geringerem Molekulargewicht darstellt, noch niedriger sein. In Wirklichkeit liegt sie fast um hundert Grad über dem theoretisch vorhergesagten Wert. Schuld daran sind die zwar schwachen, aber vielzähligen intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, zu deren Ausbildung der Sauerstoff wegen der spezifischen Struktur seiner Elektronenhülle erheblich besser fähig ist als Stickstoff, Fluor, Schwefel oder Selen.
Wasserstoffbrückenbindungen liegen auch sehr komplizierten Lebenserscheinungen zugrunde. Gerade wegen dieser Bindungen sind Enzyme imstande, jene Stoffe zu »erkennen«,

deren Reaktion sie selektiv beschleunigen. Die Eiweißkette eines jeden Enzyms besitzt nämlich eine streng definierte räumliche Konfiguration, die durch eine große Zahl intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen C=O- und N–H-Gruppen fixiert ist.



Schematische Darstellung von Wasserstoffbrückenbindungen in Eiweißmolekülen

Das Molekül des Reaktionspartners wiederum enthält Gruppen, die mit einem bestimmten Teil des Enzymmoleküls, dem sogenannten aktiven Zentrum, Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können. Im Ergebnis werden die intramolekularen Bindungen im Koalitionspartner gelockert; das Molekül wird vom Enzym buchstäblich »geknackt«.



Kreisprozess der Enzymwirkung

Aber damit ist die Rolle der schwachen Wasserstoffbrückenbindungen in den lebenswichtigen Prozessen nicht erschöpft. Die Wasserstoffbrückenbindungen bewirken die exakte Kopie der DNS-Moleküle, die die gesamte genetische Information von Generation zu Generation weitergeben. Wasserstoffbrückenbindungen sind verantwortlich für die spezifische Wirkung vieler Arzneipräparate. Sie beeinflussen unsere Geschmacksempfindungen ebenso wie die Befähigung unserer Muskeln zur Kontraktion. Kurz gesagt: In der belebten Natur ist das Wasserstoffatom tatsächlich unersetzlich.

Der Wasserstoff und die Wissenschaft

Gegen Ende des 18. bzw. zu Beginn des 19. Jahrhunderts begann in der Chemie die Ermittlung quantitativer Beziehungen. 1803 wurde das Gesetz der multiplen Proportionen von Dalton formuliert, wonach Stoffe in Massenverhältnissen miteinander reagieren, die Vielfache ihrer chemischen Äquivalente sind, und damals wurde die erste Tabelle der relativen Atommassen von ihm zusammengestellt. In dieser Tabelle stand der Wasserstoff an erster Stelle, und die Atomgewichte der übrigen Elemente wurden durch nahezu ganzzahlige Werte angegeben.
Die besondere Stellung, die der Wasserstoff von Anfang an innehatte, musste zwangsläufig die Aufmerksamkeit der Wissenschaftler auf sich ziehen. William Prout entwickelte 1811 die

Idee der Philosophen des alten Griechenlands von der Einheit der Welt weiter und stellte die Hypothese auf, dass alle Elemente aus Wasserstoff als dem leichtesten Element aufgebaut sind.
Prout widersprach Jons Jakob Berzelius, der sich gerade mit der Präzisierung der Atommassen befasste. Aus Berzelius' Versuchen folgte nämlich, dass die Atommassen der Elemente nicht in ganzzahligen Verhältnissen zur Atommasse des Wasserstoffs stehen. Prouts Anhänger wandten hiergegen ein, dass die Atommassen noch ungenügend genau bestimmt seien, und beriefen sich z. B. auf die Versuche von Jean Stas, der die Atommasse des Kohlenstoffs im Jahre 1840 von 11,26 (diesen Wert hatte Berzelius ermittelt) auf 12,0 korrigierte.
Trotzdem musste die so anziehende Hypothese Prouts fallengelassen werden, wenigstens für eine gewisse Zeit, denn bald darauf stellte der gleiche Jean Stas durch sehr sorgfältige und völlig zweifelsfreie Untersuchungen fest, dass die Atommasse des Chlors gleich 35,45 ist, sich also keinesfalls durch eine Zahl angeben lässt, die ein ganzzahliges Vielfaches der Atommasse von Wasserstoff darstellt. 1869 schuf Dmitri Iwanowitsch Mendelejew seine periodische Klassifikation der Elemente, der er die Atommassen der Elemente als Fundamentalparameter zugrunde legte. Natürlich stand auch im Periodensystem der Elemente der Wasserstoff an erster Stelle.
Mit der Entdeckung des Periodensystems wurde klar, dass die chemischen Elemente eine einheitliche Folge bilden, deren Struktur einer inneren Gesetzmäßigkeit gehorcht. Dies musste natürlich Prouts Hypothese, wenn auch in abgewandelter Form, neu beleben. 1888 nahm William Crookes an, dass sämtliche Elemente, darunter auch der Wasserstoff, durch Verdichtung einer gewissen Primärmaterie entstanden sein sollten, die er als Prothyl bezeichnete. Da dieses Prothyl nach Crookes' Überlegungen offenbar eine sehr kleine Atommasse haben musste, wurde nun auch verständlich, wie die nicht ganzzahligen Atommassen zustande kamen.
Gegen diese Hypothese wandte Mendelejew ein: »...man nehme nur etwas Individualisiertes her, und schon wird die Möglichkeit scheinbarer Vielfalt leicht verständlich. Mit anderen Worten: Wie sollte das eine ein Vielfaches geben?« Nach Meinung des Schöpfers des Periodensystems konnte demnach nicht eine Art von Partikeln allein die Grundlage für den Aufbau des Systems der Elemente bilden, die über so verschiedenartige Eigenschaften verfügten.
Doch etwas anderes ist interessant. Auch Mendelejew beschäftigte sich in ungewöhnlichem Maße mit der Frage: Warum muss das Periodensystem eigentlich gerade mit dem Wasserstoff beginnen? Warum sollten keine Elemente mit einer Atommasse existieren, die kleiner als 1 ist? Als ein mögliches Element dieser Art bezeichnete Mendelejew 1905 den »Weltäther«. Mehr noch: Mendelejew setzte dieses Element in die nullte Gruppe über das Helium und berechnete seine Atommasse mit 0,000001! Ein Edelgas mit so kleiner Atommasse musste nach Mendelejews Meinung alldurchdringend sein, und seine elastischen Schwingungen die Lichterscheinungen erklären können.
Diese Voraussage des großen Wissenschaftlers traf nicht ein. In einem anderen Punkt allerdings behielt Mendelejew Recht. Die Elemente sind in der Tat nicht aus identischen Partikeln aufgebaut, vielmehr wissen wir heute, dass sie aus Protonen, Neutronen und Elektronen bestehen.
Nanu, könnte nun jemand sagen, ein Proton ist doch nichts anderes als der Atomkern des Wasserstoffs. Hatte Prout also trotzdem Recht?
Ja, auf eine Art hätte er wirklich Recht. Allerdings war er hier auf eine – wenn dieser Ausdruck erlaubt ist –»verfrühte« Wahrheit gestoßen, weil man sie zu jener Zeit weder wirklich bestätigen noch wirklich widerlegen konnte.



Der dänische Physiker Niels Henrik David Bohr (1885–1962) schuf das nach ihm benannte Atommodell und gab die theoretische Erklärung für das Periodensystem der Elemente von D. I. Mendelejew

Für die Weiterentwicklung des wissenschaftlichen Denkens hat der Wasserstoff indessen noch eine große Rolle gespielt. 1913 formulierte Niels Bohr seine berühmt gewordenen Postulate, die die Besonderheiten des Atomaufbaues und den eigentlichen Inhalt des Periodensystems auf der Grundlage der Quantenmechanik erklärten. Bohrs Theorie fand insbesondere deshalb allgemeine Anerkennung, weil das auf ihrer Grundlage berechnete Wasserstoffspektrum exakt und vollständig mit den Beobachtungen übereinstimmte.
Trotzdem ist die Geschichte jener Idee, die vor über 150 Jahren ausgesprochen wurde, noch keineswegs abgeschlossen. Eines der schwierigsten Probleme, dem sich die Wissenschaft von heute gegenübersieht, besteht darin, die Gesetzmäßigkeiten in den Eigenschaften der sogenannten Elementarteilchen zu ermitteln, von denen heute (1973) bereits mehrere Dutzend bekannt sind. Die Wissenschaftler haben zahlreiche Versuche unternommen, auch die Elementarteilchen in eine Art Periodensystem einzuordnen. Gerade dies deutet offenkundig darauf hin, dass irgendwelche »Bausteine des Weltgebäudes« existieren müssen, aus denen sämtliche Elementarteilchen, somit auch die Atome und Moleküle, aufgebaut sind. Die Physiker nehmen an, dass solche Teilchen in der Tat existieren, und haben sie schon auf den Namen Quarks getauft. Traurig ist nur, dass noch niemand in der ganzen Well beweisen konnte, dass diese Partikeln Realität und nicht Mythos sind.
Denken wir an Prout und das Schicksal seiner Hypothese. Die Idee von Partikeln, aus denen alles aufgebaut ist, bleibt ebenso anziehend, wie sie es vor zwei Jahrtausenden und vor anderthalb Jahrhunderten gewesen ist. Und wenn sich herausstellen sollte, dass die Quarks nicht so aussehen, wie es sich die Wissenschaftler von heute vorstellen, so bleibt doch der Umstand wichtig, dass die Idee von der Einheit der Welt vor allem lebt und sich fortentwickelt. Die Zeit, da sie ihren logischen Abschluss findet, wird kommen.
(Anm.: Der Beweis der Existenz von Quarks ist inzwischen erbracht worden und deckt sich mit den theoretischen Modellen und Voraussagen. Es gibt 6 verschiedene Quarks und 6 Antiquarks. Protonen und Neutronen bestehen aus je 3 Quarks.)

Der Wasserstoff und die Praxis

Zuerst eine Einschränkung: Im Gegensatz zur »Wissenschaft« als dem Reich der »reinen Ideen« wollen wir als »Praxis« alles das bezeichnen, was der praktischen Tätigkeit des Menschen dient, auch wenn es sich dabei um die Tätigkeit des experimentierenden Wissenschaftlers handelt.
Der Chemiker verwendet den Wasserstoff als eine Substanz, die die Eigenschaften eines idealen Reduktionsmittels besitzt. Doch woher den Wasserstoff nehmen? Am einfachsten natürlich aus einer Stahlflasche, aus einer roten Stahlflasche, deren Ventil Linksgewinde (denn Wasserstoff ist ein brennbares Gas!) besitzt. Wenn aber keine Stahlflasche zur Hand ist?
Wasserstoff kann durch Reaktion zwischen Metallen und Säuren erhalten werden:

$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$.

Solcher Wasserstoff ist natürlich nicht rein, weil dafür ideal reine Metalle und Säuren notwendig wären. Reinen Wasserstoff erhielt bereits Lavoisier, indem er Wasserdampf durch einen bis zur Rotglut erhitzten Gewehrlauf leitete:

$4\ H_2O + 3\ Fe \longrightarrow Fe_3O_4 + 4\ H_2$.

Dieses Verfahren ist allerdings auch nicht gerade bequem, wenn man in einem modernen Labor auch mit einem Quarzrohr auskommen könnte, das mit Eisenspänen gefüllt ist und in einem Elektroofen aufgeheizt wird.
Da fällt uns die Elektrolyse ein! Wird Gleichstrom durch destilliertes Wasser geleitet, dem zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit etwas Schwefelsäure zugesetzt worden ist, dann zersetzt es sich nach folgender Formel:

$2\ H_2O \longrightarrow 2\ H_2 + O_2$.

Hier steht uns Wasserstoff von fast idealer Reinheit zur Verfügung; wir müssen nur noch feinste Wassertröpfchen entfernen, die der Wasserstoff mitgerissen hat. (Bei großtechnischer Gewinnung versetzt man das Wasser nicht mit einer Säure, sondern mit einer Lauge, um die Metallapparatur vor Zerstörung zu bewahren.)
Nun wollen wir diesen Wasserstoff langsam durch Wasser hindurchleiten, in dem wir zuvor Palladiumchlorid lösten. Die Reduktion setzt praktisch sofort ein; der Niederschlag wird geschwärzt, und wir erhalten Palladiummohr:

$PdCl_2 + H_2 \longrightarrow Pd + 2\ HCl$

Palladiummohr ist ein ausgezeichneter Katalysator für die Hydrierung der verschiedensten organischen Verbindungen. Ein Katalysator ist in solchen Fällen erforderlich, weil molekularer Wasserstoff sehr träge ist. Er reagiert sogar mit Sauerstoff unter Normalbedingungen ungewöhnlich langsam. Ehe die Reaktion eintreten kann, muss das Wasserstoffmolekül zunächst in Atome dissoziieren, und dafür müssen für jedes Mol Wasserstoff (d. h. für nur 2 g!) 104 kcal aufgewandt werden. An der Oberfläche eines Katalysators dagegen verläuft dieser Prozess bei wesentlich geringerem Energieaufwand; der Wasserstoff wird entscheidend aktiviert.
Über die Rolle von Katalysatoren in der modernen chemischen Technologie braucht wohl kaum etwas gesagt zu werden. Die überwältigende Mehrzahl aller dieser Prozesse läuft in Gegenwart von Katalysatoren ab. Eine der wichtigsten Synthesen ist hier die Ammoniakgewinnung aus Wasserstoff und Luftstickstoff:

$3\ H_2 + N_2 \longrightarrow 2\ NH_3$.

Der Wasserstoff wird für diesen Zweck aus Wasser und Methan nach folgender Reaktion

$CH_4 + 2\ H_2O \longrightarrow 4\ H_2 + CO_2$

oder durch Dehydrierung natürlicher Kohlenwasserstoffe mit der Formel

$CH_3–CH_3 \longrightarrow CH_2=CH_2 + H_2$

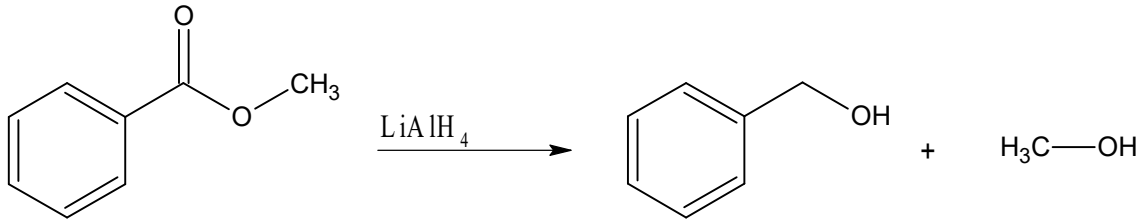
dargestellt. In der DDR wird nahezu aller Wasserstoff für großtechnische Zwecke nach dem Wassergasverfahren gewonnen:

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2.$$

Dieser Prozess läuft bei hohen Temperaturen ab. Wird das hierbei entstandene CO nicht anderweitig benötigt, dann kann man zur Erhöhung der Ausbeute die sogenannte Konvertierung anschließen, die mit der Gleichung

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

in Gegenwart von Katalysatoren bei niedrigen Temperaturen abläuft.
Der synthetische Ammoniak ist für die Produktion von Stickstoffdüngemitteln unersetzbar. Allerdings wird Wasserstoff nicht allein zur Ammoniakherstellung benötigt. Die Umwandlung flüssiger pflanzlicher Öle in feste Austauschstoffe für tierische Fette, die Veredlung fester Kohlen geringer Qualität in flüssige Brennstoffe und viele andere Prozesse laufen unter Beteiligung elementaren Wasserstoffs ab. So kommt es, dass der Wasserstoff Nahrung für den Menschen, die Pflanzen und die Maschinen liefert.
Doch kehren wir ins Labor zurück. Hier wird Wasserstoff nicht nur in reiner Form, sondern auch in Form seiner Verbindungen mit Metallen, z. B. als Lithiumaluminiumhydrid $LiAlH_4$ und Natriumtetraborat $NaBH_4$, verwendet. Verbindungen dieser Art bewirken eine leichte und selektive Reduktion bestimmter Gruppen in organischen Verbindungen:



Hydrierung von Methylbenzoat zu Benzylalkohol und Methanol

Die Wasserstoffisotope Deuterium (^2H oder D) und Tritium (^3H oder T) erlauben das Studium sehr komplizierter chemischer und biochemischer Prozesse bis in ihre letzten Einzelheiten. Diese Isotope werden als »Markierungen« verwendet, weil sowohl Deuterium- als auch Tritiumatome fast alle chemischen Eigenschaften des gewöhnlichen leichten Isotops, das auch als Protium bezeichnet wird, beibehalten und den leichten Wasserstoff in organischen Verbindungen ersetzen können. Deuterium aber lässt sich anhand seiner Masse von Protium unterscheiden, Tritium überdies noch durch seine Radioaktivität. So ist es möglich, das Schicksal jedes Bruchstücks aus einem markierten Molekül genau zu verfolgen.

Der Wasserstoff und die Zukunft

Die Worte Deuterium und Tritium erinnern uns daran, dass der Mensch heute über eine ungewöhnlich leistungsfähige Energiequelle verfügt, die in der Reaktion

$$^2H + {}^3H \longrightarrow {}^4He + {}^1n + 17{,}6\ MeV$$

besteht. Diese Reaktion setzt bei 10 Millionen Grad ein und läuft bei der Explosion einer thermonuklearen Bombe in Bruchteilen einer Sekunde ab, wobei eine nach irdischen Maßstäben gigantische Energiemenge freigesetzt wird. Gelegentlich werden Wasserstoffbomben mit der Sonne verglichen. Doch wir haben bereits gesehen, dass auf der

Sonne langsame stabile thermonukleare Prozesse ablaufen. Die Sonne schenkt uns das Leben, die Wasserstoffbombe dagegen bringt den Tod.
Immer wieder können wir feststellen, dass der Bedarf der Menschheit an Energie ständig zunimmt. In absehbarer Zeit aber werden die Wasserstoffisotope die Menschheit vor dem heraufziehenden Energiehunger bewahren. In gelenkten thermonuklearen Prozessen kann jeder Liter natürlichen Wassers ebensoviel Energie liefern wie 300 L Benzin.

Protium, Deuterium und Tritium

Mit dem Kern des Wasserstoffatoms haben wir nur ein einziges Proton vor uns, und wenn man diesem Proton ein Neutron anlagert, dann tritt fast eine Verdopplung und bei Anlagerung zweier Neutronen eine Verdreifachung der Masse ein. Leichter Wasserstoff (Protium) siedet dabei bei –252,6 °C, während sich die Siedetemperatur seiner Isotope um 3,2 (Deuterium) bzw. 4,5 (Tritium) K von diesem Betrag unterscheidet. Für Isotope ist das ein ganz immenser Unterschied.
Diese erstaunlichen Isotope sind in der Natur sehr unterschiedlich verbreitet. Auf etwa 6800 Wasserstoffatome entfällt ein Deuteriumatom, während der Gehalt des β-Strahlers Tritium kleiner als 10^{-15}–10^{-18} % ist.

Genauigkeit über alles

Die Relativmasse des leichten Wasserstoffisotops ist mit geradezu phantastischer Genauigkeit ermittelt worden. Sie beträgt 1,00782522 u (wenn man die Masse des Kohlenstoffisotops ^{12}C gleich 12,0000000 u setzt). Hätte man beispielsweise den Äquator mit der gleichen Genauigkeit ausgemessen, dann betrüge der Fehler höchstens 4 cm.
Doch wofür diese Exaktheit? Schließlich erfordert jede weitere Kommastelle immer größere Anstrengungen von den Experimentatoren. Das Geheimnis ist leicht zu enthüllen. Die Protiumkerne, d. h. die Protonen, sind an vielen Kernreaktionen beteiligt. Kennt man aber die Masse der in die Reaktion eingehenden Kerne und die Masse der Reaktionsprodukte, so kann man unter Benutzung der Formel $E = m \cdot c^2$ die Energieausbeute berechnen. Da jedoch energetische Effekte selbst bei Kernreaktionen nur geringfügige Massenänderungen nach sich ziehen, müssen diese Massenwerte so genau wie möglich ermittelt werden.

Base oder Säure?

Stoffe, die in Lösung ein Wasserstoff-Ion, d. h. ein Proton, abspalten, heißen Säuren (Brønstedt-Säuren); Stoffe, die im Gegensatz hierzu ein derartiges Ion anlagern, werden als Basen (Brønstedt-Basen) bezeichnet. Die Protonenkonzentration $c(H_3O^+)$ charakterisiert die Reaktion der Lösung. In 1 L einer neutralen wässrigen Lösung sind genau wie in 1 L reinen Wassers 10^{-7} mol H_3O^+-Ionen enthalten. Liegt die Protonenkonzentration höher, so reagiert die Lösung sauer, liegt sie dagegen niedriger, dann zeigt sie alkalische Reaktionen. (Der Logarithmus dieser Konzentration mit umgekehrtem Vorzeichen ist der »pondus hydrogenii« oder, abgekürzt, pH-Wert.)
Allerdings darf man hierbei nicht vergessen, dass es in wässrigen Lösungen keine freien Protonen gibt und auch nicht geben kann. Der Kern des Wasserstoffatoms ist so klein, dass dieses gewissermaßen in die Elektronenhülle der Wassermoleküle hineingezogen wird, so dass eine neue Verbindung, das sogenannte Hydronium-Ion, entsteht:

$$H^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+.$$

In Wahrheit verhält sich das alles wahrscheinlich umgekehrt: Das Hydronium-Ion entsteht nicht, weil die Säuren ein Proton abgeben, sondern die Dissoziation der Säure erfolgt, weil ein Hydronium-Ion gebildet wird. Deshalb muss die Dissoziationsgleichung von Chlorwasserstoff etwa wie folgt geschrieben werden:

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Das bedeutet, dass sich das Wasser beim Auflösen von Chlorwasserstoff wie eine Base verhält (denn das Wasser lagert ein Proton an); löst man dagegen Ammoniak in Wasser, dann spielt das Wasser die Rolle einer Säure:

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

Anmerkung:
Die Metallhydroxide erzeugen in wässriger Lösung ebenfalls Hydroxid-Ionen. Das Wasser spielt hier jedoch nicht nach dem Prinzip von Brønstedt die Rolle eines Protonenakzeptors (= Base) sondern (nach der Definition von Arrhenius) lediglich die des Dissoziationsmittels:

$$NaOH \xrightarrow{H_2O} Na^+ + OH^-$$

Wunder der Okklusion

Stellen Sie sich folgenden Versuch vor: In einem Gerät zur Wasserelektrolyse ist die Kathode als Platte ausgeführt. Sie schalten den Strom ein, und plötzlich beginnt sich die Platte von selbst zu verbiegen. Das Geheimnis dieses Tricks besteht darin, dass die Platte aus Palladium besteht und einseitig mit einer Lackschicht überzogen ist. Während der Elektrolyse wird an der nichtlackierten Plattenseite Wasserstoff abgeschieden, der sich momentan im Metall auflöst. Da das Palladiumvolumen dabei zunimmt, entstehen Kräfte, die die Platte verbiegen.
Moment mal, könnte jemand einwenden, sind Gase denn in Metallen löslich? An sich gibt es an dieser als Okklusion bezeichneten Erscheinung kaum etwas Erstaunliches. Erstaunlich ist etwas anderes: In einem Volumenteil Palladium lösen sich bis zu 850 Volumenteile Wasserstoff. Das ist nur eine Kleinigkeit weniger als die Ammoniakmenge, die sich im entsprechenden Wasservolumen aufzulösen vermag. Dabei ist Ammoniak jedoch das Gas, das sich am besten in Wasser löst. Wasserstoff zeigt dagegen nur geringe Neigung, im Wasser in Lösung zu gehen. Wir finden etwa 0,02 Volumenteile Wasserstoff auf einem Volumenteil Wasser.

In statu nascendi

Bei Verbrennung von Wasserstoff in reinem Sauerstoff entwickeln sich Temperaturen bis zu 2800 °C. Diese Flamme vermag mit Leichtigkeit Quarz und die Mehrzahl der Metalle zu schmelzen. Mit Wasserstoff lassen sich aber noch höhere Temperaturen erreichen, wenn man ihn nicht als Energiequelle, sondern als Energieüberträger und -konzentrator verwendet.
Zu diesem Zweck schickt man einen Wasserstoffstrahl durch einen Lichtbogen. Unter dem Einfluss der hohen Temperatur des Lichtbogens zerfallen die Wasserstoffmoleküle, dissoziieren in Atome und nehmen dabei eine große Energiemenge auf. Der so entstandene atomare Wasserstoff vereinigt sich nicht sofort wieder zu Molekülen, denn die Atome müssen zunächst einmal die gespeicherte Energie wieder abgeben. Richtet man den Strahl von atomarem Wasserstoff auf eine feste Oberfläche, dann tritt dort die Rekombination der Atome zu Molekülen ein. Die Dissoziationsenergie wird frei, und die Temperatur der Oberfläche

steigt auf 3500 bis 4000 °C an. Mit diesem atomaren Wasserstoffbrenner, der auch als Langmuir-Fackel bekannt ist, lassen sich die höchstschmelzenden Metalle bearbeiten.
Atomarer Wasserstoff entsteht jedoch nicht nur im Lichtbogen. Er wird auch bei der Reaktion von Säuren mit Metallen gebildet. Im Augenblick seiner Freisetzung (lateinisch: in statu nascendi) zeigt der Wasserstoff eine erhöhte Aktivität, und die Chemiker benutzen ihn zur Reduktion organischer Stoffe.
(Anm.: Ein Beispiel hierfür ist die Prileschajev-Reduktion mit verdünnter HCl und Zink.)

Wie viele Arten von Wasserstoff gibt es überhaupt?

Drei verschiedene Spielarten des Wasserstoffs, Protium, Deuterium und Tritium, haben wir bereits besprochen. Noch schwerere Wasserstoffisotope sind nicht bekannt. Trotzdem gibt es in der Natur noch wesentlich mehr verschiedene »Wasserstoffe«, wenn man nicht nur die Atome dieses Elementes, sondern auch seine Moleküle in die Betrachtung einbezieht. Unter Normalbedingungen stellt das Protium ein Gemisch zweier ungewöhnlicher Isomere dar, die als Ortho- und Paraprotium bezeichnet werden und sich durch die Orientierung der kernmagnetischen Momente der Atome unterscheiden, aus denen sie aufgebaut sind. Beim Orthowasserstoff sind die Momente gleichsinnig und beim Parawasserstoff gegensinnig orientiert. Das Ortho- und das Paraisomer unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften. Da analoge Isomere auch beim Deuterium und Tritium existieren und überdies auch HD-, HT- und DT-Moleküle bekannt sind, so bedeutet das, dass insgesamt zwölf verschiedene Arten molekularen Wasserstoffs vorkommen.
Doch das ist noch nicht alles. Vor nicht allzu langer Zeit gelang den Wissenschaftlern die Darstellung von »Antiwasserstoff«, d. h. einem Atom, das aus einem Antiproton und einem Positron besteht. Berücksichtigt man, dass im Prinzip auch »Antideuterium« und »Antitritium« existieren können (die in ihren Kernen anstelle von Neutronen sogenannte Antineutronen enthalten müssen) und dass jede dieser Formen als Molekül ebenfalls ein Ortho- und ein Paraisomer aufweisen muss, dann können wir nicht umhin zuzugeben, dass der molekulare Wasserstoff weitere zwölf Varianten besitzt!
Schließlich gibt es noch die Mesonenatome, in denen das Elektron gegen ein π^-- oder μ^--Meson ersetzt ist, oder das Myonium, bei dem an die Stelle des Protons ein μ^+-Meson tritt; auch sie lassen sich als Wasserstoffisotope auffassen.

Helium

von D. N. Finkelstein & W. W. Stanzo



Helium ist in der Tat ein »edles« Gas. Niemand konnte es bisher veranlassen, in chemische Reaktionen einzutreten. Helium ist stets einatomig und bildet keine Moleküle wie z. B. der Wasserstoff. Dieser ist als einziges Gas auch leichter als Helium. Luft dagegen ist 7,25mal schwerer. In Wasser und anderen Flüssigkeiten ist Helium nahezu unlöslich, und in flüssigem Helium zeigt kein einziger bekannter Stoff ein nennenswertes Lösungsvermögen. Festes Helium lässt sich bei keiner noch so niedrigen Temperatur herstellen, wenn man nicht gleichzeitig den Druck erhöht. In der Geschichte der Entdeckung, Erforschung und Anwendung dieses Elements treffen wir auf die Namen vieler bedeutender Physiker und Chemiker aus verschiedenen Ländern. Wir nennen hier nur Janssen (Frankreich), Lockyer, Ramsay, Crookes, Rutherford (England), Palmieri (Italien), Keesen, Kamerlingh Onnes (Holland), Feynman, Onsager (USA), Kapiza, Kikoin und Landau (Sowjetunion).

Irdisches Helium

Helium ist ein ungewöhnliches Element, und auch seine Geschichte ist ungewöhnlich. Es wurde bereits 1868 im Sonnenspektrum entdeckt und erst dreizehn Jahre später auf der Erde nachgewiesen. Genauer gesagt, man fand im Spektrum der Sonnenkorona eine leuchtend gelbe D-Linie. Welches Element sich dahinter verbarg, konnte allerdings erst nach der Gewinnung von Helium aus irdischen Mineralen einwandfrei geklärt werden.
Helium kommt in Mineralen vor, die radioaktive Elemente enthalten. In der Erdrinde treten 29 Isotope auf, bei deren radioaktivem Zerfall Alphateilchen entstehen, außerordentlich aktive Partikeln, denen die große Energie des Heliumkerns zu Gebote steht. Auf der Erde entsteht Helium überwiegend beim radioaktiven Zerfall von ^{238}Uran, ^{235}Uran, Thorium und deren instabilen Zerfallsprodukten, erheblich weniger beim langsamen Zerfall von ^{147}Samarium und Bismut. Alle hier genannten Elemente liefern nur das schwere Heliumisotop ^{4}He, dessen Atome man als die Überreste der Alphateilchen auffassen kann, die in einer Hülle aus zwei miteinander gekoppelten Elektronen, einem sogenannten Elektronendublett, enthalten sind. In frühen geologischen Epochen existierten vermutlich noch andere natürliche radioaktive Zerfallsreihen, die unsere Erde mit Helium versorgten. Eine davon ist die jetzt künstlich »wiederbelebte« Neptuniumzerfallsreihe.
Aus der in einem Mineral eingeschlossenen Heliummenge lässt sich das absolute Alter dieses Materials ermitteln. Die entsprechenden Messungen basieren auf den bekannten Halbwertszeiten radioaktiver Zerfallsreihen; z. B. verwandelt sich ^{238}Uran in 4,52 Milliarden Jahren zur Hälfte in Helium und Blei. In der Erdrinde wird Helium langsam angereichert. Eine Tonne Granit mit einem Gehalt von 2 g Uran und 10 g Thorium produziert in 1 Million Jahren nur 0,09 mg Helium, d. h. etwa 0,5 cm^3. In einigen seltenen uran- und thoriumreichen Mineralen ist der Heliumgehalt verhältnismäßig groß und beträgt einige Kubikzentimeter Helium je Gramm. Der Anteil dieser Minerale an der natürlichen Heliumproduktion liegt jedoch nahe bei Null, weil sie sehr selten sind.
Natürliche Verbindungen, in denen Alphastrahler enthalten sind, stellen nur die ursprüngliche Quelle, nicht jedoch den Rohstoff für die industrielle Heliumgewinnung dar. Gewiss halten einige dichtstrukturierte Minerale, darunter gediegene Metalle, Magnetit, Granat, Apatit,

Zirkon u. a., das in ihnen enthaltene Helium zuverlässig fest, doch die Mehrzahl der Minerale verwittert im Laufe der Zeit, oder es tritt Umkristallisation usw. ein, wobei das Helium entweicht.
Die aus Kristallstrukturen freigesetzten Heliumbläschen wandern nun durch die Erdrinde. Ein außerordentlich kleiner Anteil löst sich im Grundwasser. Zur Ausbildung mehr oder weniger konzentrierter Heliumlösungen sind dagegen besondere Bedingungen, vor allem hoher Druck, erforderlich. Ein anderer Teil des durch die Erdrinde migrierenden Heliums gelangt durch Poren und Risse im Gestein schließlich in die Atmosphäre. Der Rest wird in bestimmten Gesteinsschichten einige zehn oder einige hundert Millionen Jahre gespeichert. Diese lockeren Gesteinsschichten besitzen Hohlräume, in denen sich das Gas ansammelt. Nach unten sind sie gewöhnlich von Wasser oder Erdöl begrenzt, während sie oben von gasundurchlässigen Gesteinsschichten überlagert worden.



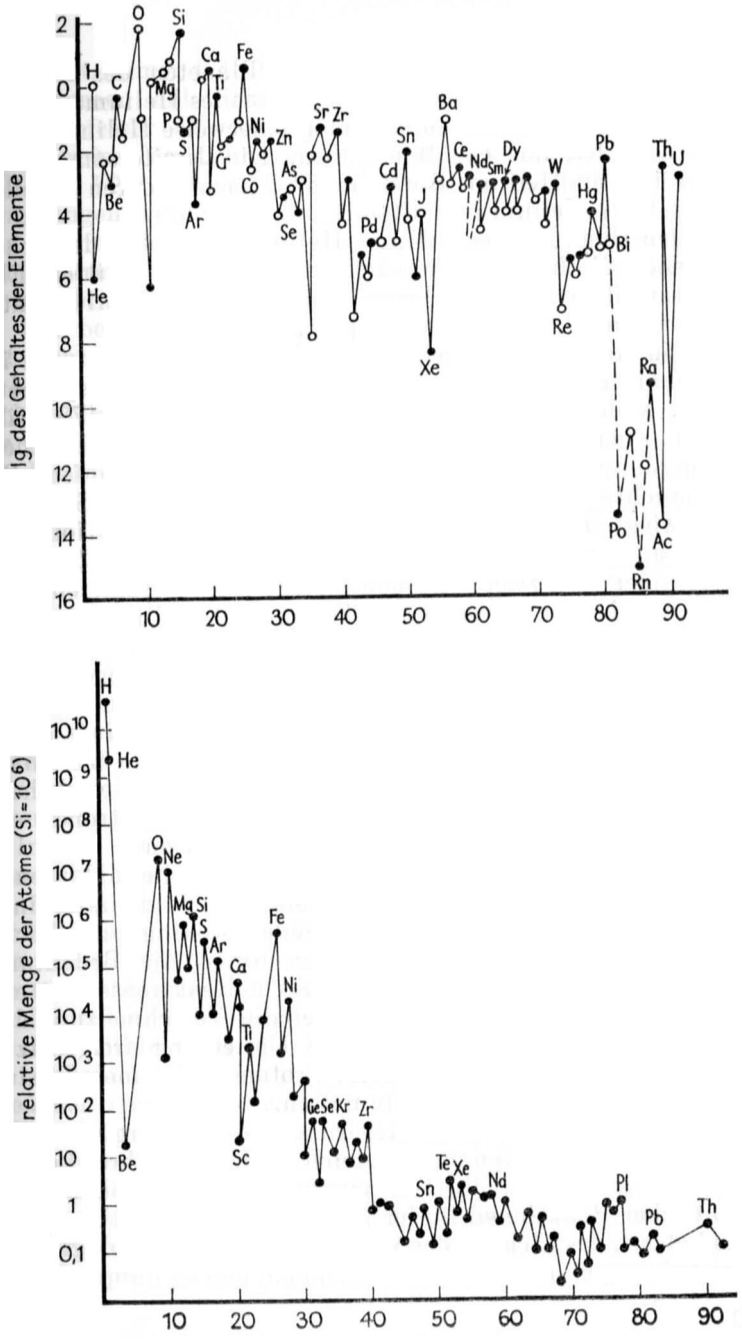
Der Franzose J. Janssen und der Engländer Lockyer entdeckten 1868 unabhängig voneinander das Helium auf der Sonne. Zu diesem Erfolg ließ die Pariser Akademie eine Goldmedaille prägen

Da in der Erdrinde auch andere Gase (hauptsächlich Methan, Stickstoff und Kohlendioxid) migrieren, und zwar in beträchtlich größeren Mengen, gibt es keine reinen Heliumansammlungen. Vielmehr ist das Helium in den natürlich vorkommenden Gasen als geringfügige Verunreinigung enthalten. Sein Anteil beträgt aber allenfalls nur einige Tausendstel, Hundertstel oder – ganz selten! – Zehntel eines Prozents. Methan-Stickstoff-Lagerstätten mit großem Heliumgehalt (1,5 bis 10 %) sind höchst selten.
Natürlich vorkommende Gase stellen praktisch die einzige Rohstoffquelle für die industrielle Heliumgewinnung dar. Zu seiner Abtrennung von den übrigen Gasen bedient man sich der außerordentlichen Flüchtigkeit des Heliums, d. h. seiner extrem niedrigen Verflüssigungstemperatur. Nach Verflüssigung aller übrigen Komponenten des natürlichen Gasgemisches unter tiefen Temperaturen wird das verbleibende gasförmige Helium abgepumpt und dann von Verunreinigungen befreit. Die Reinheit von technischem Helium erreicht 99,99 %.
Man schätzt die Heliumvorräte der Erde auf $5 \cdot 10^{14}$ m^3. Berechnungen zeigen allerdings, dass sich in der Erdrinde während der letzten zwei Milliarden Jahre etwa zehnmal soviel Helium gebildet haben muss. Diese Divergenz von Theorie und Praxis wird verständlich, wenn man bedenkt, dass Helium ein leichtes Gas ist und daher ähnlich wie der Wasserstoff (wenn auch langsamer) aus der Atmosphäre in den Weltraum diffundiert. Vermutlich dürfte sich das Helium unseres Planeten im Verlauf der Erdgeschichte mehrfach erneuert haben. Das »alte« Helium verflüchtigte sich in den Kosmos, und an seine Stelle gelangt »neues«, von der Erde »ausgeatmetes« Helium in die Erdatmosphäre.
Die Erdrinde enthält eine etwa 20millionenfach größere Heliummenge als die Atmosphäre. Weitaus mehr potentielles Helium ist im »Mutterleib« der Erde in Form von Alphastrahlern enthalten. Trotzdem ist der Gesamtgehalt an Helium in der Erde und in der Atmosphäre zusammengenommen sehr gering. Helium ist ein seltenes, stark dispergiertes Gas. Auf 1 kg

terrestrisches Material entfallen nur 0,003 mg Helium, und sein Gehalt in der Luft beträgt 0,00052 Vol.-%.

Helium im Weltall

Dass das Erdinnere und die Atmosphäre unseres Planeten arm an Helium sind, bedeutet allerdings nicht, dass dieses Edelgas im Weltall generell selten wäre. Nach vorläufigen Berechnungen entfallen 76 % aller Masse im Kosmos auf Wasserstoff und 23 % auf Helium; auf sämtliche übrigen Elemente entfällt demnach nur 1 %. So darf man die Weltmaterie als Wasserstoff-Helium-Materie bezeichnen. Diese beiden Elemente spielen in den Sternen, den Planetennebeln und im interstellaren Gas die beherrschende Rolle.



Die Verbreitung der Elemente auf der Erde (obere Kurve) und im Kosmos (untere Kurve). Die »kosmische« Kurve spiegelt die außergewöhnliche Rolle des Wasserstoffs und des Heliums sowie die besondere Bedeutung der Heliumgruppierung im Bau der Atomkerne wieder

Vermutlich enthalten sämtliche Planeten des Sonnensystems aus dem Alphazerfall herrührendes Helium. An den großen Planeten könnten sich möglicherweise Heliumrelikte

aus dem Kosmos gehalten haben. Die Jupiteratmosphäre ist reich an Helium. Sie soll 33 %, nach anderen Quellen sogar 97 % Helium enthalten.
Den Ursprung des stellaren Heliums haben die deutschen Physiker Bethe und Weizsäcker 1938 erklärt. Mittels Elementarteilchenbeschleunigern konnte ihre Theorie später experimentell bestätigt und präzisiert werden.
Die Heliumkerne werden bei stellaren Temperaturen im Ergebnis thermonuklearer Prozesse aus Protonen synthetisiert, wobei je Kilogramm erzeugten Heliums 175 Mill. kWh Energie freigesetzt werden. Diese Heliumsynthese kann auf unterschiedlichen Reaktionswegen ablaufen. Bei den nicht sehr heißen Sternen – etwa bei unserer Sonne – überwiegt offenbar die Protonen-Protonen-Reaktion mit drei aufeinander folgenden Umwandlungsstufen. Zunächst vereinigen sich zwei Protonen infolge eines Zusammenpralls bei ungeheuren Geschwindigkeiten unter Bildung eines Deuterons, das aus einem Proton und einem Neutron besteht; ein Positron und ein Neutrino werden abgespalten. Das Deuteron vereinigt sich anschließend mit einem weiteren Proton zu leichtem Helium unter Aussendung eines Gammaquants. Schließlich reagieren zwei ^{3}He-Kerne miteinander, wobei ein Alphateilchen sowie zwei Protonen entstehen. Jedes Alphateilchen fängt nun noch zwei Elektronen ein und wird so zu einem Heliumatom.
Genau das gleiche Ergebnis liefert der rascher ablaufende Kohlenstoff-Stickstoff-Zyklus, dessen Bedeutung allerdings unter den auf der Sonne herrschenden Bedingungen nicht sehr groß ist. In heißeren Sternen nimmt die Bedeutung dieses Zyklus zu. Er besteht aus sechs Reaktionsschritten. Der Kohlenstoff katalysiert hierbei die Verschmelzung der Protonen. Die im Verlauf dieser Umsetzung freigesetzte Energie ist die gleiche wie beim Protonen-Protonen-Zyklus und beträgt 26,7 MeV je Heliumatom.
Die Heliumsynthese ist die Grundlage der Energieproduktion aller Sterne und damit zugleich die Ursache ihres Leuchtens. So kann man die Heliumsynthese als den Ursprung sämtlicher Reaktionen in der Natur auffassen, als Ursprung des Lebens, des Lichtes, der Wärme und der meteorologischen Erscheinungen auf der Erde.
Nicht immer jedoch ist Helium das Endprodukt der auf den Sternen ablaufenden Synthesen. Nach einer Theorie von Professor D. A. Frank-Kamenezki entstehen durch schrittweise Verschmelzung von Heliumkernen auch ^{3}Be, ^{12}C, ^{16}O, ^{20}Ne und ^{24}Mg. Indem Protonen durch diese Kerne eingefangen werden, entstehen andere Kerne. Zur Synthese der Kerne schwerer Elemente bis hin zu den Transuranen sind extrem hohe Temperaturen erforderlich, die sich nur in instabilen »Novae« und »Supernovae« entwickeln.
Der bekannte sowjetische Chemiker A. F. Kapustinski hat den Wasserstoff und das Helium als Protoelemente, d. h. als Elemente der primären Materie, bezeichnet. Ist nicht möglicherweise gerade in diesem primären Charakter die Erklärung für die Sonderstellung des Wasserstoffs und des Heliums im Periodensystem der Elemente zu suchen, insbesondere die Erklärung für jene Tatsache, dass die erste Periode im Periodensystem eigentlich keinerlei Periodizität aufweist, wie sie für die übrigen Perioden charakteristisch ist?

Das aller, aller...

Das Helium ist außerordentlich stabil. Die Bahnen der beiden Außenelektronen sind völlig gleich und verlaufen extrem nahe am Kern. Um einen Heliumkern zu ionisieren, muss ein Rekordbetrag an Energie aufgewendet werden. Daraus resultiert die große chemische Passivität des Heliums. In den letzten Jahren ist es den Chemikern gelungen, chemische Verbindungen der schweren Edelgase darzustellen, über die beim Krypton und Xenon noch berichtet wird. Der Edelgascharakter des Heliums bleibt jedoch nach wie vor über jeden Zweifel erhaben. Berechnungen zeigen, dass selbst, wenn es gelänge, einen Weg zur Herstellung etwa von Heliumfluorid oder Heliumoxid zu finden, diese Verbindungen bei ihrer

Bildung so viel Energie absorbieren müssten, dass die entstandenen Moleküle gerade durch diese Energie von innen her »gesprengt« würden.
Heliumatome sind apolar. Die interatomaren Wechselwirkungen zwischen ihnen sind äußerst gering, geringer als in jedem beliebigen anderen Stoff. Daraus folgen auch die absoluten Minimalwerte für die kritischen Größen des Heliums: Es hat den niedrigsten Siedepunkt sowie die niedrigste Verdampfungs- und Schmelzwärme. Was die Schmelztemperatur von Helium betrifft, so muss gesagt worden, dass bei normalem Druck überhaupt kein festes Helium existiert. Helium verfestigt sich bei keiner dem absoluten Nullpunkt noch so nahekommenden Temperatur, wenn man nicht außerdem einen Druck von 25 oder mehr Atmosphären auf das Helium einwirken lässt. Ein zweiter Stoff dieser Art kommt in der Natur nicht vor.
Es gibt auch kein zweites Gas, das so wenig in Flüssigkeiten, besonders in polaren Flüssigkeiten, löslich wäre und eine so geringe Adsorptionsneigung zeigt wie Helium. Unter den Gasen ist es der beste elektrische Leiter und – nach dem Wasserstoff – der zweitbeste Wärmeleiter. Seine Wärmekapazität ist sehr groß, die Viskosität gering.
Helium durchdringt mit überraschender Schnelligkeit dünne Trennwände aus bestimmten organischen Polymeren, aus Porzellan sowie aus Quarz- und Borsilikatglas. Interessant ist, dass die Diffusionsgeschwindigkeit von Helium für weiches Glas nur ein Hundertstel seiner Diffusionsgeschwindigkeit für Borsilikatglas beträgt. Helium vermag viele Metalle zu durchdringen. Völlig undurchlässig für Helium sind nur Eisen und die Metalle der Platingruppe, selbst dann, wenn sich diese in glühendem Zustand befinden. Auf dem Prinzip der selektiven Permeabilität beruht ein neues Verfahren zur Gewinnung von reinem Helium aus Erdgas.
Für flüssiges Helium zeigen die Wissenschaftler außergewöhnliches Interesse. Erstens ist dies die kälteste aller überhaupt existierenden Flüssigkeiten, in der sich zu allem Überfluss kein einziger Stoff merklich löst. Zweitens handelt es sich hier um die leichteste aller Flüssigkeilen mit der kleinsten Oberflächenspannung.
Bei einer absoluten Temperatur von 2,172 K und einem Druck von 1 Bar tritt, eine sprunghafte Änderung der Eigenschaften des flüssigen Heliums ein. Die so entstandene Sonderform des Heliums wird als Helium II bezeichnet. Helium II siedet keineswegs so wie alle übrigen Flüssigkeiten, vielmehr bleibt seine Oberfläche während des Siedens völlig ruhig. Helium II leitet die Wärme 300millionenmal besser als gewöhnliches flüssiges Helium (Helium I). Die Viskosität von Helium II beträgt nur ein Tausendstel der Viskosität von flüssigem Wasserstoff und ist damit praktisch gleich Null. Darum besitzt Helium II eine als Supraliquidität bezeichnete Eigenschaft. Diese Eigenschaft besteht in der Fähigkeit, reibungslos aus Kapillaren beliebig geringen Durchmessers auszuströmen. Höchst interessant ist der Umstand, dass nur ein Heliumisotop, das ^{4}He, zum Übergang in den Zustand mit Nullviskosität fähig ist. Das andere Heliumisotop, ^{3}He, geht nicht in den supraliquiden Zustand über.

Inert, aber unentbehrlich

Ende des 19. Jahrhunderts erschien in der englischen Zeitschrift »Punch« eine Karikatur, die das Helium als »listig blinzelnden Sonnenbewohner« zeigte. Die Unterschrift lautete: »Endlich haben sie mich nun auch auf der Erde eingefangen! Lange genug hat es ja gedauert! Interessant, wie lange sie brauchen werden, um dahinterzukommen, was man mit mir anstellen kann?«
Tatsächlich verstrichen 34 Jahre vom Tag der Entdeckung des Heliums auf der Erde (die erste Mitteilung darüber wurde 1881 veröffentlicht), ehe es eine praktische Anwendung fand. Die Ursache für diesen langen Zeitraum ist in den einmaligen physikalisch-technischen., elektrischen und – in geringerem Maße – auch in den chemischen Eigenschaften des Heliums

zu suchen, deren Erforschung schwierig war. Die Haupthindernisse waren allerdings die starke Dispersion und der hohe Preis des Elements Nummer 2.
Als erste verwendeten die Deutschen das Helium. 1915 begannen sie, ihre Luftschiffe mit Helium zu füllen. Bald bildete das leichte und nicht brennbare Helium die unersetzliche Füllung der Luftschiffe. Der in der Mitte der dreißiger Jahre beginnende Verfall des Luftschiffbaues führte auch zu einer gewissen Verminderung der Heliumproduktion, doch nur für kurze Zeit. Immer stärker zog dieses Gas die Aufmerksamkeit der Chemiker, Metallurgen und Maschinenbauer auf sich. Viele technologische Prozesse und Operationen lassen sich in Luft nicht realisieren. Um die Wechselwirkung des gewünschten Endproduktes (oder Rohstoffes) mit den in der Luft enthaltenen Gasen zu verhüten, wendet man sogenannte Schutzatmosphären an, und nichts ist für diesen Zweck besser geeignet als das Helium.
Inert, leicht, beweglich und gut wärmeleitend, ist Helium das ideale Mittel zum Abdrücken leicht entflammbarer Flüssigkeiten und Pulver aus einem Behälter in einen anderen. Zu diesem Zweck wird es in Raketen und Lenkwaffen eingesetzt. Unter Heliumschutzatmosphären laufen bestimmte Produktionsstufen zur Herstellung von Kernbrennstoff ab. Die Brennstoffelemente von Kernreaktoren werden in heliumgefüllten Behältern gelagert und transportiert. Mittels besonderer Lecksuchgeräte, deren Funktionsprinzip auf der außergewöhnlichen Diffusionsfähigkeit von Helium beruht, werden selbst kleinste Leckstellen in Atomreaktoren und anderen Systemen ausfindig gemacht, die unter Druck oder Vakuum stehen.
Für wissenschaftliche Untersuchungen, aber auch in der Technik wird flüssiges Helium in großem Umfang eingesetzt. Seine extrem niedrigen Temperaturen tragen zur tieferen Erkenntnis der Materie und ihrer Struktur bei, denn bei höheren Temperaturen werden die feinsten Einzelheiten der Energiespektren durch die Wärmebewegung der Atome überdeckt.
Es gibt bereits supraleitende Elektromagneten aus Speziallegierungen, die bei der Temperatur des flüssigen Heliums starke Magnetfelder bei verschwindend geringem Energieaufwand erzeugen. Bei der Temperatur des flüssigen Heliums werden viele Metalle und Legierungen zu Supraleitern. Supraleitende Relais, sogenannte Kryotrone, werden immer häufiger als Bauelemente von Rechenanlagen eingesetzt. Sie sind einfach, zuverlässig und beanspruchen nur sehr wenig Raum, da sie sich in Dünnschichttechnik ausführen lassen. Supraleiter – und damit auch flüssiges Helium – gewinnen in der Elektronik immer mehr Bedeutung. Sie sind in Bauelementen von Infrarotdetektoren, Molekularverstärkern (Masern), optischen Quantengeneratoren (Lasern) und Geräten zur Messung ultrahoher Frequenzen enthalten.
Natürlich erschöpft sich die Rolle des Heliums in der modernen Technik nicht mit den hier angeführten Beispielen. Wären die natürlichen Vorräte an Helium nicht so beschränkt und käme das Helium nicht so stark zerstreut vor, dann gäbe es noch eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten. Wir wissen beispielsweise, dass Nahrungsmittel bei Konservierung unter Helium ihren ursprünglichen Geschmack und ihr Aroma beibehalten. Vorläufig aber bleiben Heliumkonserven ein Wunschtraum, denn das Helium ist immer noch knapp und wird deshalb nur in den wichtigsten Industriezweigen und nur dort angewendet, wo man ohne Helium absolut nicht auskommen kann. Um so bedauerlicher ist es, wenn wir eingestehen müssen, dass durch den Einsatz von Erdgas für chemische Synthesen sowie in Feuerungen und Öfen sehr viel mehr Helium in die Atmosphäre entweicht, als man aus Heliumlagerstätten gewinnt.
Die Abtrennung von Helium ist nur dann rentabel, wenn der Heliumgehalt im Erdgas mindestens 0,1 % beträgt. Solche Gasvorräte nehmen immer weiter ab, und es ist nicht ausgeschlossen, dass sie noch vor Ablauf unseres Jahrhunderts erschöpft sein werden. Zu dieser Zeit wird das Heliumproblem jedoch wahrscheinlich gelöst sein, und zwar teilweise durch die Entwicklung neuer, besserer Gastrennverfahren zur Gewinnung der wertvollsten, wenn auch dem Volumen nach unbedeutenden Fraktionen, zum anderen Teil dank der

gesteuerten thermonuklearen Synthese. Helium dürfte ein wichtiges Nebenprodukt der »künstlichen« Sonnen werden.

Helium im Schutzanzug

Die Raumfahrtbiologen sind bereits seit langem zu der Überzeugung gekommen, dass es kein Gasgemisch gibt und auch gar nicht geben kann, das gleichermaßen für alle nur denkbaren Raumflugbedingungen geeignet ist. Auch die »irdische« Luft bildet keine Ausnahme. Gewiss, ihre Vorzüge sind offensichtlich, und darum bestand die Atmosphäre in sämtlichen sowjetischen Raumschiffen (»Wostok«, »Woßchod« und »Sojus«) aus gewöhnlicher Luft. Unter gewissen Bedingungen kann sich die altbekannte »irdische« Luft aber aus einem »Freund« in einen »Feind« oder doch wenigstens in einen »nicht sehr zuverlässigen Freund« verwandeln. Bereits bei einem Mondflug wirken drei Strahlungsarten auf das Raumschiff ein: die Strahlung aus den Strahlungsgürteln der Erde, die galaktische oder kosmische Strahlung und die Korpuskularstrahlung aus Sonneneruptionen. Die Intensität der letzteren vorherzusagen ist praktisch unmöglich. Selbst wenn das Raumschiff mit einem sonst zuverlässigen Schutz ausgestattet ist, kann normale Luft während des Raumfluges zur Quelle einer induzierten Sekundärstrahlung werden. Genauer gesagt: Die Stickstoffatome, aus denen die Raumschiffatmosphäre zu fast 80 % besteht, werden zur Quelle der Sekundärstrahlung. Diese Situation lässt nur zwei Auswege offen. Entweder muss der Strahlungsschutz beträchtlich komplizierter und schwerer werden, oder im Raumschiffinneren muss eine Atmosphäre vorliegen, in der keine induzierte Strahlung entstehen kann.
Die Verwendung gewöhnlicher Luft kann in Havariesituationen noch einen weiteren Nachteil mit sich bringen. Ein Raumflug erfolgt bekanntlich im Hochvakuum. Sollte das Raumschiff nun plötzlich undicht werden, dann ist der Kosmonaut mehreren Gefahren zugleich ausgesetzt. Vor vielen dieser Gefahren, darunter auch vor der Gefahr eines akuten Sauerstoffmangels, wird der Kosmonaut durch seinen Schulzanzug bewahrt. Die Frage ist nur, ob die Besatzung bei Langzeitflügen ständig Schutzanzüge tragen soll.
Der dritte Nachteil normaler Luft als Lebenssphäre der Kosmonauten besteht darin, dass Luft keineswegs das leichteste mögliche Gasgemisch ist. Gewiss, so schwer ist die Luft eigentlich gar nicht. Selbst wenn man sie durch Wasserstoff ersetzen würde (wir wollen einen Augenblick lang annehmen, dass dies möglich sei), träte keine merkliche Verminderung der Masse des Raumschiffes ein. Die Luft, die die Kosmonauten atmen, muss jedoch ständig regeneriert weiden. Zur Aufrechterhaltung des Luftkreislaufs bzw. zur Belüftung allgemein muss aber Energie aufgewendet werden. Je leichter das verwendete Gasgemisch ist, umso kleiner und leichter können die Lüftungsanlagen sein und umso geringer wird dann auch die Masse der für ihren Betrieb notwendigen Energiequellen.
Darum wird die Suche nach anderen Varianten für eine geeignete Atmosphäre in den Raumschiffen fortgesetzt. Wenn man auch auf den Sauerstoff unter keinen Umständen verzichten kann, so lässt sich der Luftstickstoff, der in den lebenswichtigen Prozessen keine nennenswerte Rolle spielt, entfernen oder austauschen. In der wissenschaftlichen Literatur findet man fünf realisierbare Varianten für ein Gasgemisch zur Versorgung der Raumschiffkabinen. Die erste Variante bildet die gewöhnliche Luft, also 78 % N_2, 21 % O_2 und 1 % für alle übrigen Bestandteile (Wasserstoff, Edelgase, CO_2 u. a.). Die zweite, dritte und vierte Variante setzen eine vollständige oder teilweise Entfernung des Ballaststickstoffs aus der normalen Luft voraus. Allerdings wissen wir, dass man reinen Sauerstoff nicht unbegrenzt lange atmen darf. Um eine Sauerstoffvergiftung zu vermeiden, wird der in der Kabine herrschende Druck vermindert (für den Kosmonauten in seinem Schutzanzug bedeutet diese Druckverminderung natürlich keine Gefahr), so dass der Partialdruck des Sauerstoffs der gleiche bleibt wie unter Normalbedingungen. Eine stickstofflose Atmosphäre erlaubt eine

beträchtliche Verminderung der Kabinenmasse. Die amerikanischen Raumschiffe »Mercury«, »Gemini« und »Apollo« enthielten ein derartiges Gasgemisch.
Im Verlauf der in der Sowjetunion angestellten Versuche haben sich fast alle Vorzüge einer Atmosphäre mit verringertem Druck bestätigt. Eine Atmosphäre dieser Art ist tatsächlich frei von den Mängeln normaler Luft. Doch hat auch sie ihre Schattenseiten. Erstens kann man sich in einer verdünnten Atmosphäre nicht ohne Schutzanzug aufhalten. Zweitens reizt reiner Sauerstoff auch bei niedrigem Druck die oberen Atemwege. Drittens erhöht sich in reiner Sauerstoffatmosphäre die Brandgefahr beträchtlich. Also werden an Bord entsprechende Löschanlagen gebraucht, und masselose Löschanlagen hat leider noch niemand erfunden.
Die fünfte Variante ist schließlich eine Atmosphäre, in der der Stickstoff durch Helium ersetzt ist.
Die theoretischen Voraussetzungen dafür waren ermutigend. Die außerordentliche chemische Passivität des Heliums musste die Unveränderlichkeit der biochemischen Reaktionen im Organismus nach Charakter und Richtung garantieren. Trotzdem war es notwendig, diese Folgerungen zunächst experimentell zu prüfen. So brachte man einige weiße Mäuse in eine mit Helium-Sauerstoff-Gemisch gefüllte Kammer. Die Tiere erhielten ihr normales Futter und Wasser; die ungewöhnliche Luft wurde sorgfältig regeneriert. Unter ständiger Beobachtung setzte man den Versuch mehr als fünfzig Tage lang fort. Im Verhalten und in der Lebenstätigkeit der Tiere traten keine wesentlichen Veränderungen auf. Keine einzige Maus kam im Versuchsverlauf ums Leben. Im Gegenteil, eine von ihnen brachte kleine Mäuschen zur Welt, so dass die Bevölkerung der Kammer zunahm. Nach Versuchsende wurden die Gewebe und Organe der Tiere, die sich lange Zeit in einer Helium-Sauerstoff-Atmosphäre aufgehalten hatten bzw. sogar dort geboren worden waren, gründlich untersucht, ohne dass irgendwelche Veränderungen festzustellen gewesen wären, deren Ursache das Helium hätte sein können.
Ein weiterer entscheidender Vorzug des Heliums im Vergleich zum Stickstoff besteht in der Festigkeit und der geringen Größe seiner Atome. Wir haben allen Grund anzunehmen, dass die Gefahr induzierter Strahlung bei einer Helium-Sauerstoff-Atmosphäre praktisch eliminiert ist. Die Löslichkeit des Heliums im Blut, Urin, in der Lymphe und insbesondere in Fetten ist wesentlich geringer als die entsprechende Löslichkeit von Stickstoff. Das reduziert die Gefahr von Dekompressionserscheinungen bei plötzlichem Druckabfall. Es hatte schon seinen Grund, dass man Helium-Sauerstoff-Gemische zur Verhütung von Dekompressionsunfällen verwendete und auf diese Weise die Auftauchzeit von Tauchern beträchtlich reduzieren konnte.
Schließlich ist Helium auch noch wesentlich leichter als Stickstoff.
Die Ergebnisse einer großen Zahl von Versuchen an Tieren und Menschen sprachen für die »Heliumluft«. Alle Versuche an Menschen allerdings sind nur von kurzer Dauer gewesen. Wie würde sich ein längerer Aufenthalt in einer Helium-Sauerstoff-Atmosphäre auf den Menschen auswirken? Eine exakte Beantwortung dieser Frage gaben vor einigen Jahren die sowjetischen Biologen A. G. Kusnezow und A. G. Dianow mit ihren Versuchen. Es wurden zwei Versuche mit 22 bzw. 30 Tagen Dauer an jungen und völlig gesunden Personen durchgeführt. Während der ersten beiden Tage war die hermetische Kammer mit gewöhnlicher Luft gefüllt. In dieser Zeit ermittelten die Mediziner die sogenannten Hintergrunddaten. Am dritten Tag wurde die Atmosphäre gewechselt. Zunächst erfolgte eine gründliche Durchlüftung der Kammer mit reinem Sauerstoff, wie er für medizinische Zwecke verwendet wird; dieser Sauerstoff verdrängte nicht nur den Stickstoff aus der Kammer, sondern bewirkte auch das »Herauswaschen« des Stickstoffs aus dem Organismus der Versuchspersonen. Nachdem man in der Kammer eine Sauerstoffkonzentration von 97 % erreicht hatte, wurde die Sauerstoffzufuhr unterbrochen und mit der Heliumförderung begonnen. Noch am gleichen Tag stellte man etwa folgende Zusammensetzung der

Kammeratmosphäre ein: 22,5 % O_2, 76 % He und 1,5 % N_2. Alle übrigen Bedingungen, darunter Nahrung, Lebensweise und Kleidung, blieben unverändert.
In den ersten Stunden danach trat eine interessante Erscheinung auf. Nach seinem Befinden befragt, sagte der Versuchsteilnehmer, dass alles in Ordnung sei. Dabei war seine Sprache zwar durchaus verständlich, doch hatte sich seine Stimme bis zur Unkenntlichkeit verändert: Statt des gewohnten Baritons war ein hoher, knabenhaft anmutender Tenor zu vernehmen. Ähnliche, wenn auch nicht so ausgeprägte Änderungen der Stimmlage waren früher auch bei Tauchern beobachtet worden. Sie erklären sich aus den unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten des Schalls in verschiedenen Medien, wodurch sich das Schallspektrum insgesamt fast um eine ganze Oktave verschieben kann.
Einige weitere Stunden vergingen, und der Versuchsteilnehmer gab an, es sei in der Kammer merklich kälter geworden. Die Thermometeranzeige war jedoch unverändert geblieben; was sich verändert hatte, war die Wärmeempfindung der Versuchsperson. Die hohe Wärmeleitfähigkeit des Heliums hatte den Bereich der Behaglichkeitstemperatur verschoben. Bei gewöhnlicher Luft liegt dieser Bereich zwischen 18 und 24 °C, in »Heliumluft« dagegen zwischen 24,5 und 27,5 °C (am Tag, wenn die Versuchsperson wach ist) und zwischen 26 und 29 °C (in der Nacht). Nach dieser Feststellung wurde der Versuch bei Behaglichkeitstemperatur fortgesetzt. Die kontinuierlichen Beobachtungen und Probenahmen zeigten keinerlei wesentliche Abweichungen im Befinden, Verhalten und in der Arbeitsfähigkeit des Versuchsteilnehmers, ausgenommen die bereits unmittelbar nach Versuchsbeginn registrierten beiden Faktoren.
Der Hauptnachteil von »Heliumluft« besteht in ihrer erhöhten Wärmeleitfähigkeit. Würde die Raumschiffummantelung aufgeheizt, dann könnte es geschehen, dass die »Heliumluft« den Organismus überhitzt statt ihn abzukühlen (bei einer Atmosphärentemperatur über 36 bis 37 °C). Bei niedrigeren Temperaturen ist es dagegen technisch vorteilhafter, den Schutzanzug statt mit Luft mit »Heliumluft« zu ventilieren.
Während aller bemannten Raumflüge waren die sowjetischen Raumschiffe mit der »Atmosphäre Nummer 1« versehen, d. h. gewöhnlicher Luft bei Normaldruck und normaler Feuchtigkeit. Das heißt allerdings nicht, dass man auch bei allen weiteren Flügen stets Luft verwenden wird.

Mit 15 % H_2-Zusatz

In den letzten Jahren konnte man immer wieder in der Presse Artikel über eine mögliche Renaissance des Luftschiffbaues lesen. Sehr wahrscheinlich wird es nicht zu dieser Renaissance kommen. Luftfahrt und Strahltriebtechnik sind bereits zu weit fortgeschritten. In den dreißiger Jahren jedoch konkurrierten die Luftschiffe recht erfolgreich mit den Flugzeugen. Zur Füllung der Luftschiffe benutzte man damals meist Helium mit einem 15 %igen Wasserstoffzusatz. Der Auftrieb solcher Luftschiffe betrug 0,93 % des Auftriebs von Luftschiffen, die mit reinem Wasserstoff gefüllt waren, doch wurde dieser 7 %ige Verlust an Ladefähigkeit durch Ausschaltung der Brandgefahr überreichlich aufgewogen.

Heliumisotope

In der Natur gibt es zwei stabile Heliumisotope, ^{3}He und ^{4}He. Das leichteste Isotop ist das seltenste aller auf unserem Planeten vorkommenden stabilen Isotope, denn das schwere Isotop kommt 10^6mal häufiger vor. Auf künstlichem Wege erhielt man noch drei weitere Heliumisotope, die alle radioaktiv sind. Die Halbwertszeit von ^{6}He beträgt $2{,}4 \cdot 10^{-21}$ s; bei ^{6}He sind es 0,83 s und bei ^{8}He schließlich 0,18 s. Das schwerste unter diesen Isotopen wurde erst vor wenigen Jahren dargestellt.

Das letzte feste Gas

Als letztes aller Gase wurde Helium verflüssigt bzw. in den festen Zustand überführt. Die großen Schwierigkeiten bei der Herstellung von flüssigem und festem Helium erklären sich aus der Struktur der Heliumatome sowie aus gewissen Besonderheiten in seinen physikalischen Eigenschaften. Insbesondere erwärmt sich expandierendes Helium – genau wie der Wasserstoff – bei Temperaturen über –250 °C statt sich abzukühlen. Dazu liegt die kritische Temperatur von Helium extrem niedrig. Deshalb konnte erst 1908 flüssiges und 1926 festes Helium dargestellt werden.

Lithium

von G. G. Diogenow & W. I. Schtoljakow



Das Element Nummer 3, das Lithium (griechisch: lithos – der Stein), wurde 1817 entdeckt. Der schwedische Chemiker J. A. Arfvedson, ein Schüler des berühmten Wissenschaftlers Berzelius, analysierte ein Mineral aus der Eisenerzgrube Uto, den Petalit. Er erkannte dieses Mineral rasch als typisches Alumosilikat. Nachdem er auch noch herausgefunden hatte, wieviel Silizium, Aluminium und Sauerstoff es enthielt, musste er feststellen, dass auf diese drei sehr verbreiteten Elemente nur 96 Ma.-% des Minerals entfielen.
Um welche Stoffe handelte es sich bei den übrigen 4 %? Von Si, AI und O_2 abgetrennt und in Wasser gelöst, ließen diese Stoffe die so erhaltene Lösung alkalisch reagieren. Daraus schloss Arfvedson, dass das Mineral ein Alkalimetall enthalten müsse. Eines der Salze dieses Metalls löste sich in Wasser etwa sechsmal so gut wie die analogen Kalium- und Natriumsalze. Da man zu jener Zeit aber nur diese beiden Alkalimetalle kannte, kam Arfvedson zu dem Schluss, dass er ein neues Element entdeckt habe, das dem Natrium und dem Kalium ähnlich ist.
Rein äußerlich war das Mineral, in dem man das neue Element gefunden hatte, ein Stein wie jeder andere, und darum schlug Berzelius Arfvedson vor, das neue Element Lithium zu nennen. Arfvedson hatte offenbar nichts dagegen, denn die Bezeichnung hat sich bis in unsere Tage erhalten. In der Mehrzahl der europäischen Sprachen heißt das Element Nummer 3 Lithium.
Doch damit ist die Geschichte des Elements Nummer 3 nicht abgeschlossen. Es ist schon ein sehr eigentümliches Element, und nicht nur deshalb, weil Lithium unter den Metallen die geringste Dichte und die größte spezifische Wärme besitzt und auch in der Spannungsreihe der Metalle an erster Stelle sieht. Von einer Fortsetzung der Geschichte des Lithiums könnte man schon deshalb sprechen, weil einige Lithiumverbindungen und auch das Metall selbst in letzter Zeit außerordentliche Bedeutung für das Schicksal der ganzen Welt gewonnen haben. Darum ist das Wort Geschichte in den Untertiteln dieses Artikels unserer Meinung nach berechtigt.

Die älteste Geschichte des Lithiums

Irgendwann einmal fand die Synthese der Elemente im Weltall statt. Etwas später, aber ebenfalls in unbestimmt weit zurückliegender Vergangenheit, entstand unsere Erde. Dabei gelangte das Lithium in über 150 Minerale, von denen etwa 30 die eigentlichen Lithiumminerale bilden. Industrielle Bedeutung haben nur fünf von ihnen, und zwar:

Spodumen	$LiAl[Si_2O_6]$,
Lepidolith	$KLi_{1,5}Al_{1,5}[Si_3AlO_{10}](F,OH)_2$,
Petalit	$LiAl[Si_4O_{10}]$ oder $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8\ SiO_2$,
Amblygonit	$LiAl[PO_4](F, OH)$ und
Zinnwaldit	$KLi(Fe, Mg)Al[Si_3AlO_{10}](F, OH)_2$.

Geographisch sind die abbauwürdigen Vorräte des Elements Nummer 3 recht gleichmäßig verteilt. Abbauwürdige Lagerstätten von Lithiummineralen findet man auf allen Kontinenten.

Die wichtigsten liegen in Kanada, den USA, der UdSSR, in Spanien, Schweden, Brasilien, Australien und Südafrika.

Die alte Geschichte des Lithiums

Die Menschheit kennt das Lithium nun etwas länger als anderthalb Jahrhunderte, und dieser Abschnitt unseres Berichtes wird die Jahre von 1817 bis 1920 umfassen. Es ist die Zeit, in der man das Lithium als chemisches Element erkannte, seine Darstellung in Erfahrung brachte, viele seiner Verbindungen untersuchte und einige davon, allerdings in nicht allzu großem Umfang, verwendete.
Bald nach Arfvedsons Entdeckung begannen sich viele Chemiker für das neue Element zu interessieren. 1818 stellte der deutsche Chemiker L. Gmelin fest, dass Lithiumsalze die Flamme karminrot färben. Wenig später wies Arfvedson selbst im Spodumen Lithium nach, das später zum wichtigsten Mineral für die Gewinnung des Elements Nummer 3 werden sollte, und danach fand er es auch im Lepidolith.



1817 entdeckte der schwedische Chemiker Johann August Arfvedson (1792–1841) bei der Analyse des Minerals Petalit das Lithium

1825 entdeckte Berzelius Lithium im Wasser deutscher Mineralquellen. Bald stellte sich heraus, dass dieses Element auch im Meerwasser enthalten ist ($7 \cdot 10^{-6}$ %).
Die Darstellung von metallischem Lithium gelang erstmals dem hervorragenden englischen Wissenschaftler Humphry Davy im Jahre 1818. Damals erkannte man, dass Lithium sehr leicht ist (es besitzt nur etwa die Hälfte der Dichte von Wasser) und lebhaften metallischen Glanz zeigt. Den Glanz des silbrigweißen Lithiums bekommt man allerdings nur dann zu Gesicht, wenn das Metall im Vakuum dargestellt wird. Wie alle Alkalimetalle wird Lithium vom Luftsauerstoff rasch oxidiert und verwandelt sich in das Oxid, das farblose Kristalle von kubischer Form bildet. Li_2O verbindet sich leicht, wenn auch weniger energisch als die Oxide anderer Alkalimetalle, mit Wasser und setzt sich so in die entsprechende Base LiOH um. Auch diese Kristalle sind farblos. In Wasser löst sich Lithiumhydroxid schlechter als die Hydroxide von Kalium und Natrium. Die Salze des Lithiums mit Halogenwasserstoffsäuren sind ebenfalls farblose Kristalle. Lithiumjodid, -bromid und -chlorid sind äußerst hygroskopisch; sie zerfließen an der Luft und lösen sich sehr gut in Wasser. Im Unterschied dazu löst sich das Lithiumfluorid nur sehr wenig in Wasser und ist in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Bereits im vorigen Jahrhundert wurde damit begonnen, diesen Stoff in der Metallurgie als Bestandteil vieler Flussmittel zu verwenden.
In nennenswerten Mengen wurde metallisches Lithium erstmals 1855 von dem Deutschen R. Bunsen und dem Engländer A. Matthiessen dargestellt. Ebenso wie Davy erzeugten sie das Lithium durch Elektrolyse, nur verwendeten sie bei ihren Versuchen als Elektrolyt keine Hydroxidschmelze, sondern eine Schmelze von Lithiumchlorid. Dieses Verfahren ist bis heute das wichtigste großtechnische Verfahren zur Herstellung des Elements Nummer 3 geblieben. Freilich wird die Elektrolysezelle heute mit einem Gemisch aus LiCl und KCl beschickt, und die elektrischen Parameter werden so gewählt, dass sich an der Kathode nur

das Lithium abscheidet. Das an der Anode freigesetzte Chlor ist ein wertvolles Nebenprodukt. Es gibt zwar auch andere Verfahren zur Darstellung von metallischem Lithium, aber sie können vorläufig nicht ernsthaft mit der Elektrolyse konkurrieren.
Bereits im 19. Jahrhundert hatte man Lithiumverbindungen mit fast allen Elementen des Periodensystems sowie mit einigen organischen Stoffen dargestellt, doch nur wenige von ihnen fanden praktische Anwendung. In den Jahren 1912/1913 betrug die Weltproduktion an Lithium und seinen Verbindungen etwa vierzig bis fünfzig Tonnen. 1919 erschien die Broschüre »Die Verwendung seltener Elemente in der Industrie« von W. S. Syrokomski. Sie enthält unter anderem folgende Zeilen: »Die wichtigste Anwendung findet das Lithium heute in der Medizin, wo Lithiumcarbonat und Lithiumsalicylat als Mittel zur Auflösung von Harnsäure dienen, die sich bei Podagra sowie einigen anderen Krankheiten im Organismus des Menschen ausscheidet...«

Die Geschichte des »Mittelalters«

Das »Mittelalter« in der Geschichte des Lithiums umfasst nur drei Jahrzehnte, die zwanziger, dreißiger und vierziger Jahre des 20. Jahrhunderts. In diesen Jahren fanden Lithium und seine Verbindungen Eingang in viele Zweige der Industrie, in erster Linie in der Metallurgie, in der organischen Synthese sowie in der Produktion von Silikaten und Akkumulatoren.
Lithium zeigt eine große Affinität zu Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Das letztere ist besonders wichtig, da kein anderes Element so lebhaft mit dem Stickstoff reagiert wie Lithium. Diese Reaktion läuft – wenn auch langsam – bereits bei Zimmertemperatur ab, wird bei 250 °C jedoch erheblich beschleunigt. Lithium ist zu einem sehr wirksamen Mittel zur Entfernung der in Metallschmelzen gelösten Gase geworden. Gusseisen, Bronze, Monelmetall sowie Magnesium-, Aluminium-, Zink- und Bleilegierungen ebenso wie die Legierungen einiger anderer Metalle werden mit kleinen Lithiumzusätzen versehen.
Wir wissen, dass Lithium auch die Eigenschaften der Stähle grundsätzlich verbessert. Es vermindert die Korngröße und erhöht die Festigkeit, doch haben die Schwierigkeiten bei der Einführung dieser Komponente (das Lithium ist in Eisen praktisch unlöslich und siedet überdies bei 1317 °C) die allgemeine Einführung des Lithiums in die Produktion legierter Stähle verhindert.
Auch die Silikatindustrie benötigt Lithiumverbindungen. Lithiumverbindungen verleihen der Glasmasse eine größere Viskosität, was die Technologie vereinfacht, und geben dem Glas darüber hinaus eine größere Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Korrosion. Derartige Gläser sind im Unterschied zu gewöhnlichen Gläsern z. T. UV-durchlässig. Deshalb werden sie in der Fernsehtechnik verwendet. In der Produktion optischer Geräte hingegen werden Lithiumfluoridkristalle in recht großem Umfang eingesetzt, da sie für Strahlung mit einer Wellenlänge bis 100 nm durchlässig sind.
In der chemischen Industrie hat die Verwendung metallischen Lithiums und lithiumorganischer Verbindungen begonnen. Feindisperses elementares Lithium beschleunigt z. B. die Polymerisation von Isopren erheblich, und Butyllithium zeigt bei Divinyl den gleichen Effekt.
In seinen chemischen Eigenschaften erinnert Lithium nicht nur (und nicht so sehr) an die übrigen Alkalimetalle, sondern auch an das Magnesium. Lithiumorganische Verbindungen werden an den gleichen Stellen eingesetzt, an denen magnesiumorganische Verbindungen Anwendung finden (z. B. in Grignard-Reaktionen), doch reagieren die entsprechenden Lithiumverbindungen lebhafter als die Grignard-Verbindungen.
Während des zweiten Weltkrieges wurde eine Lithiumverbindung zu einem strategischen Rohstoff, und zwar das Lithiumhydrid – farblose Kristalle, die bei der Lagerung eine bläuliche Färbung annehmen. Unter allen Hydriden der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle ist Lithiumhydrid die stabilste Verbindung. Aber ebenso wie andere Hydride

reagiert LiH stürmisch mit Wasser. Dabei entstehen Lithiumhydroxid und gasförmiger Wasserstoff. So wurde diese Verbindung zu einer leichten (sie ist wirklich sehr leicht, denn die Dichte beträgt nur 0,776 g/cm^3) und transportablen Wasserstoffquelle für die Füllung von Luftschiffen sowie zur Füllung von Rettungsausrüstungen bei Flugzeug- und Schiffshavarien auf hoher See. Aus 1 kg Lithiumhydrid erhält man 2,8 m^3 Wasserstoff.
Etwa zur gleichen Zeit stieg die Nachfrage nach einer weiteren Lithiumverbindung, dem Hydroxid, steil an. Man war dahintergekommen, dass ein Lithiumhydroxidzusatz in Elektrolyten von Alkaliakkumulatoren eine Steigerung der Kapazität um etwa 20 % und eine Erhöhung der Lebensdauer auf das Zwei- bis Dreifache bewirkt.
Zu Beginn des zweiten Weltkrieges hatte die Produktion von Lithiumkonzentraten in den kapitalistischen Ländern 3.000 t erreicht. Für ein so stark zerstreutes Element wie Lithium ist das viel. Und doch erscheint diese Zahl lächerlich klein, wenn man sie mit der Zahl für 1957 vergleicht: Es sind 250.000 t (ohne die UdSSR). Dieses stürmische Wachstum erklärt sich in erster Linie daraus, dass das Lithium in den fünfziger Jahren zu einem »Atommetall« geworden ist, und zwar zu einem – wenn man sich so ausdrücken darf – vielseitigen »Atommetall«.

Die neue Geschichte

Zu dieser Zeit arbeiteten in mehreren Ländern bereits Atomreaktoren, oder, wie man sie damals nannte, Atommeiler. Wasser, das hier als Wärmeträger verwendet werden musste, befriedigte die Konstrukteure dieser Atomreaktoren jedoch aus vielen Gründen nicht. So kamen Reaktoren auf, in denen die Überschusswärme von geschmolzenen Metallen, und zwar in erster Linie von Natrium und Kalium, abgeführt wurde.
Im Vergleich zu diesen beiden Metallen besitzt das Lithium jedoch viele Vorzüge. Erstens ist es leichter, zweitens besitzt es eine größere Wärmekapazität, drittens ist seine Viskosität geringer, viertens ist sein Flüssigkeitsbereich, d. h. der Temperaturbereich zwischen Schmelz- und Siedepunkt, erheblich breiter, und fünftens schließlich sind die Korrosionseigenschaften von Lithium wesentlich günstiger als bei Natrium und Kalium. Jeder einzelne dieser Vorzüge hätte durchaus genügt, Lithium zu einem »Atomelement« werden zu lassen. Doch bald zeigte sich, dass das Lithium überdies zu einem unersetzlichen Reaktionspartner in der thermonuklearen Synthese werden sollte.
Die Errichtung eines Werkes zur Trennung der Lithiumisotope dürfte wohl ein einmaliger Fall in der Geschichte des amerikanischen Unternehmertums sein. Den Vertrag über die Errichtung dieses Werkes schloss ein Bankrotteur ab, und trotzdem wurden die Bauarbeiten in buchstäblich irrsinnigem Tempo vorangetrieben. Der Bankrotteur war niemand anders als die Kommission für Atomenergie. Die zur Entwicklung der »Superbombe« bereitgestellten Mittel waren vollständig verbraucht, ohne dass die Physiker irgendein reales Ergebnis erhalten hätten. Das war im Juli 1951. Die Tatsache, dass bei der Verschmelzungsreaktion schwerer Wasserstoffisotopenkerne, d. h. der Kerne von Deuterium und Tritium, eine Energie freigesetzt werden musste, die die Energie beim Zerfall von Urankernen um ein Vielfaches überstieg, war bereits lange zuvor bekannt gewesen. Doch auf dem Weg zu dieser Umsetzung lag ein, wie es schien, unlösbarer Widerspruch.
Damit Deuterium- und Tritiumkorne miteinander verschmelzen können, benötigt man eine Temperatur in der Größenordnung von 50 Millionen Grad. Vorher aber müssen die Atome noch zusammenstoßen. Die Wahrscheinlichkeit für einen derartigen Zusammenprall (und die sich daran anschließende Verschmelzung) ist umso größer, je dichter die Atome im Stoff liegen. Berechnungen zeigten, dass dies nur dann möglich ist, wenn sich der Stoff zumindest in flüssigem Zustand befindet. Die Wasserstoffisotope werden jedoch erst bei Temperaturen zu Flüssigkeiten, die in der Nähe des absoluten Nullpunktes liegen. So waren also einerseits

superhohe und andererseits supertiefe Temperaturen erforderlich. Und das im gleichen Stoff, im gleichen physikalischen Körper!
Die Wasserstoffbombe wurde nur möglich, weil es gelang, eine Sonderform von Lithiumhydrid darzustellen, das Deuterid von ^{6}Lithium. Es handelt sich hier um die Verbindung des schweren Wasserstoffisotops Deuterium mit einem Lithiumisotop, das die Massenzahl 6 besitzt.
Die Bedeutung des Deuterids von ^{6}Lithium beruht auf zwei Ursachen: Die Verbindung ist ein fester Stoff und ermöglicht so die Lagerung von »konzentriertem« Deuterium bei Temperaturen über 0 °C. Darüber hinaus ist die zweite Komponente der Verbindung, das ^{6}Lithium, der Ausgangsstoff für die Gewinnung von Tritium, des seltensten Wasserstoffisotops. ^{6}Li ist im Grunde genommen der einzige technische Rohstoff zur Tritiumgewinnung nach folgender Reaktion:

$$^{6}\mathrm{Li} + {}^{1}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{3}\mathrm{H} + {}^{4}\mathrm{He}$$

Die für diese Kernreaktion erforderlichen Neutronen liefert die Explosion einer Atombombe, die als »Sprengkapsel« für die Wasserstoffbombe dient. Diese Explosion erzeugt zugleich die notwendigen Bedingungen für die Ingangsetzung der thermonuklearen Synthese (d. h. eine Temperatur in der Größenordnung von 50 Millionen Grad).
In den USA hat Edward Teller als erster vorgeschlagen, das Deuterid von ^{6}Lithium zu verwenden. Die sowjetischen Wissenschaftler sind offenbar früher auf diese Idee gekommen, denn die erste thermonukleare Bombe wurde in der Sowjetunion fast ein halbes Jahr früher gezündet als in den USA, womit die amerikanische Politik der nuklearen und thermonuklearen Erpressung einen empfindlichen Schlag erhielt.
In der Kerntechnik hat noch eine weitere monoisotope Lithiumverbindung Bedeutung, ^{7}LiF. Sie wird zur Auflösung von Uran- und Thoriumverbindungen unmittelbar im Reaktor benutzt. Als Wärmeträger in Kernreaktoren wird das ^{7}Lithium verwendet, weil es einen geringen Einfangquerschnitt für thermische Neutronen besitzt, und nicht das natürliche Isotopengemisch des Elements Nummer 3.
Viele Jahre lang arbeiten nun schon Wissenschaftler in aller Welt am Problem der gesteuerten thermonuklearen Synthese für friedliche Zwecke, und früher oder später wird dieses Problem gelöst werden. Dann wird auch die »Entmilitarisierung« des Lithiums erfolgen. (Diese merkwürdige Formulierung ist von der Überschrift eines ausländischen Artikels abgeleitet, den einer der Verfasser dieses Berichtes vor einigen Jahren zu Gesicht bekam. Die Überschrift dieses Artikels lautete: »Die Militarisierung des Lithiums«.) Doch unabhängig davon, wann dies geschieht, bleibt die Tatsache unbestritten, dass Lithium nach seiner Bedeutung in der modernen Technik eines der wichtigsten seltenen Elemente ist.

Lithiumisotope

Das natürliche Lithium besteht aus zwei Isotopen mit den Massenzahlen 6 und 7. Nach ihrer Fähigkeit, thermische Neutronen einzufangen (d. h. nach dem sogenannten Einfangquerschnitt), unterscheiden sich die Kerne dieser beiden Isotope erheblich voneinander. Das schwere Isotop ^{7}Li besitzt einen Einfangquerschnitt von 0,033 barn (1 barn = 10^{-24} cm^2), es ist damit für Neutronen praktisch durchlässig. ^{6}Li dagegen absorbiert thermische Neutronen sehr intensiv; sein Einfangquerschnitt beträgt 912 barn. Obwohl der Anteil von leichtem Lithium in der Natur nur ein Zwölftel des schweren Lithiums beträgt, ist der Einfangquerschnitt von natürlichem Lithium mit 71 barn recht groß. Der »Schuldige« ist natürlich das Isotop ^{6}Li. Der Preis der Lithiumisotope ist ihrer Verbreitung keineswegs proportional. Zu Beginn der 1970er Jahre kostete relativ reines Lithium in den USA fast zehnmal soviel wie ^{6}Li sehr hoher Reinheit. Auf künstlichem Wege sind noch zwei weitere

Lithiumisotope dargestellt worden, doch ihre Halbwertszeit ist außerordentlich gering; für ^{8}Li beträgt sie 0,841 s und für ^{9}Lithium 0,168 s.

Ähnlich und doch nicht ähnlich

Wie auch die übrigen Alkalimetalle ist Lithium sehr reaktionsfähig, weich (es lässt sich mit dem Messer schneiden) und stets streng einwertig (+1). Von den übrigen Alkalimetallen unterscheidet es sich jedoch dadurch, dass es wesentlich leichter mit Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff reagiert; mit Wasser allerdings reagiert es nicht so heftig. Es verdrängt den Wasserstoff zwar aus dem Wasser, entzündet ihn aber nicht. Nicht nur das Fluorid (wie wir bereits im Hauptkapitel berichtet haben), sondern auch das Carbonat und das Orthophosphat von Lithium sind schlecht wasserlöslich, während die entsprechenden Verbindungen der übrigen Alkalimetalle sehr gut löslich sind. Außerdem ist Lithium als einziges Alkalimetall zur Bildung von Komplexverbindungen fähig.

Oxid und Peroxid

Lithium verbindet sich bereits bei Normaltemperatur mit Sauerstoff, bei Erwärmung entzündet es sich und brennt mit bläulicher Flamme. In beiden Fällen entsteht hierbei Lithiumoxid mit der Formel Li_2O, ein schwer schmelzbarer und wenig wasserlöslicher Stoff. Die andere Sauerstoffverbindung des Lithiums, Lithiumperoxid mit der Formel Li_2O_2, bildet sich niemals bei Reaktion beider Elemente miteinander. Diese Verbindung muss auf einem anderen Weg hergestellt werden, und zwar durch Reaktion von Wasserstoffperoxid mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Lithiumoxidhydrat. Dabei fällt aus der Lösung ein Stoff folgen der Zusammensetzung aus: $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3\ H_2O$. Trocknet man dieses Kristallhydrat von Wasserstoffperoxid und Lithiumperoxid im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid, dann entsteht freies Lithiumperoxid. Die Tatsache, dass man diese Verbindung nur »auf Umwegen« erhalten kann, zeigt, dass die Bildung von Peroxidverbindungen für Lithium nicht charakteristisch ist.

Zur Luftkonditionierung

Die Lithiumhalogonide (außer LiF) sind sehr gut wasserlöslich. Doch nicht das ist ihr Hauptvorzug. Die Lösungen dieser Salze sind imstande, Ammoniak, Amine und andere Verunreinigungen aus der Luft zu absorbieren. Darüber hinaus sind sie bei Temperaturänderung zur reversiblen Wassordampfabsorption fähig. Diese Eigenschaft ermöglicht die Verwendung von Lithiumchlorid und -bromid in Luftkonditionierungsanlagen.

Wie Lithium gewonnen wird

Wenn man weiß, dass Lithium durch Elektrolyse gewonnen wird, weiß man im Grunde noch gar nichts. Die Elektrolyse ist nur die letzte Produktionsstufe bei der Gewinnung dieses zerstreuten Elements. Selbst im Spodumen und im Ampligonid, den beiden lithiumreichsten Mineralen, übersteigt der Gehalt an Lithiumoxid nur selten 7 %.

Lithiumsilizid

Lithiumsilizid ist eine Verbindung, die bereits im vorigen Jahrhundert hergestellt wurde, doch seine Formel und damit auch seine Zusammensetzung gelten bis heute als nicht, restlos geklärt. Als erster hat es der französische Wissenschaftler Henri Moissan dargestellt. Er erhitzte ein Gemisch von Lithium und Silizium im Vakuum auf 400 bis 500 °C und erhielt

dabei leichte (nur wenig schwerer als Wasser), bläulich gefärbte Kristalle. Nach Moissan war die Formel dieser Verbindung Li_6Si_2. Diese Formel ist es, die auf Zweifel stieß. Absolute Sicherheit darüber, ob Moissan Recht hatte oder nicht, besteht bis heute nicht, weil das Lithiumsilizid vorläufig keine praktische Anwendung fand und weil es bereits schwierig ist, die Verbindung zu erhalten, aber noch schwieriger, sie zu untersuchen. Lithiumsilizid zersetzt sich an der Luft sehr schnell.

Lithium half bei der Entdeckung einer neuen Sternklasse
von M. Ertel

In allen Sternen findet (oder fand) der Prozess der Kernverschmelzung statt. Dieser Vorgang verbraucht restlos alles Lithium im Sterninnern. (Beim Urknall entstanden neben Wasserstoff und etwas Helium auch sehr geringe Mengen Lithium.) Durch Diffusions- und Konvektionsprozesse verringert sich dadurch im Laufe des Sternenlebens der Lithiumgehalt auch in den äußeren Bereichen der Sternatmosphäre kontinuierlich. Ende des 20. Jahrhunderts wurden jedoch einige kleine und ungewöhnlich kalte Sterne entdeckt (1500 K und kälter), die fast ihre gesamte Energie im nahen Infrarot abstrahlen. Die Lithiumkonzentration bei ihnen ist so hoch, als ob sie noch sehr jung sind. Das war nicht weiter ungewöhnlich. Seltsam war allerdings, dass diese neu entdeckten Sterne nicht in kosmischen Staub gehüllt sind, wie das üblicherweise bei der Geburt einer neuen Sonne der Fall ist. Ihre Umgebung ist so staubfrei wie bei Sternen, die schon Milliarden Jahre alt sind. Eine Berechnung der Massen dieser dunkelrot glimmenden Sonderlinge brachte Klarheit: Alle diese Himmelskörper haben eine Masse von weniger als dem 80fachen der Jupitermasse. Eine numerische Simulation der physikalischen Parameter der Sternentstehung ergab: Die Temperatur, die durch Kompression der Gasmassen bei der Sternentstehung erzeugt wurde, war offenbar nicht hoch genug und das Atomfeuer im Innern eines so leichten Sterns zu entfachen. Dadurch wurde auch kein Lithium verbraucht und die hervorragende Sichtbarkeit der roten Spektrallinie des Elements Nummer 3 ermöglichte so die Entdeckung dieser neuen Sternklasse, der Braunen Zwerge.

Beryllium

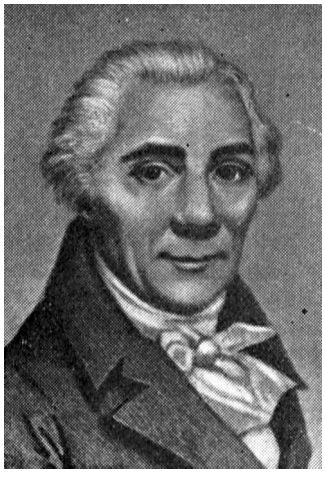
von K. A. Kapustinskaja



Wir wollen dieses Kapitel mit einigen Antworten auf die Frage: »Was kann uns das Beryllium geben?« beginnen. Diese Antworten lauten:
...ein Flugzeug, dessen Masse nur die Hälfte der Masse eines gewöhnlichen Flugzeuges beträgt; ...einen Raketentreibstoff mit dem höchsten spezifischen Schub;
...Federn, die bis zu zwanzig Milliarden(!) Belastungszyklen aushalten können, die keine Ermüdung kennen und praktisch ewig halten.
Damit ist die Zahl der möglichen Antworten aber keineswegs erschöpft.
Zu Beginn unseres Jahrhunderts dagegen fand man in Handbüchern und Enzyklopädien über Beryllium stets den Hinweis, dass es keine praktische Anwendung findet. Das bereits zu Ende des 18. Jahrhunderts entdeckte Beryllium war über hundert Jahre »arbeitslos« geblieben, obwohl die Chemiker längst seine einmaligen und sehr nützlichen Eigenschaften kannten. Damit diese Eigenschaften indessen aufhören konnten, »blanke Theorie« zu sein, war ein bestimmtes Entwicklungsniveau von Wissenschaft und Technik erforderlich. In den dreißiger Jahren bezeichnete Akademiemitglied A. J. Fersman das Beryllium als das Metall der Zukunft. Heute kann und muss man von ihm als von einem Metall der Gegenwart sprechen.

Schwierigkeiten mit dem Periodensystem

Die Geschichte des Elements Nummer 4 begann damit, dass man es sehr lange nicht entdecken konnte. Viele Chemiker des 18. Jahrhunderts haben den Beryll (das wichtigste Berylliummineral) analysiert, aber niemand von ihnen war imstande, in diesem Mineral ein neues Element zu finden.



Der französische Chemiker Louis Nicolas Vauquelin (1763–1829) fand 1797 im sibirischen Rotbleierz das Chrom und 1798 im Edelstein Beryll das Berylliumoxid

Selbst dem Chemiker von heute, dem photometrische, polarographische, radiochemische und fluorometrische Analysenverfahren sowie die Spektralanalyse zur Verfügung stehen, fällt es schwer, dieses Element nachzuweisen, das sich gewissermaßen hinter dem Aluminium und seinen Verbindungen verbirgt. So ähnlich sind die Merkmale beider Elemente. Kein Wunder, dass es die ersten Erforscher des Berylliums wesentlich schwerer hatten.

Im Jahre 1798 befasste sich der französische Chemiker Louis Nicolas Vauquelin mit einer vergleichenden Analyse von Beryll und Smaragd und entdeckte darin ein unbekanntes Oxid, eine »Erde«, wie man solche Oxide damals bezeichnete. Sie ähnelte dem Aluminiumoxid (Tonerde) sehr, allerdings bemerkte Vauquelin auch Unterschiede. Das Oxid löste sich in Ammoniumcarbonat (worin das Aluminiumoxid unlöslich ist); das Sulfat des neuen Elements bildete mit Kaliumsulfat keine Alaune (während Aluminiumsulfat Alaun bildet). Genau diese Eigenschaftsunterschiede benutzte Vauquelin dann auch zur Trennung der Oxide des Aluminiums und des unbekannten Elements. In der Zeitschrift »Annales de chimie«, worin Vauquelins Arbeit veröffentlicht wurde, schlug er für die von ihm entdeckte »Erde« die Bezeichnung »Glycin« (griechisch: glykos – süß) wegen des süßen Geschmacks ihrer Salze vor. Die bekannten Chemiker M. Klaproth und A. Ekeberg fanden diese Bezeichnung jedoch unglücklich gewählt, da auch die Yttriumsalze süßlich schmecken. In ihren Arbeiten wird die von Vauquelin entdeckte »Erde« als Beryllerde bezeichnet. Trotzdem findet man in der wissenschaftlichen Literatur des 19. Jahrhunderts bis in die sechziger Jahre hinein das Element Nummer 4 noch als »Glycium«, »Glycinium« oder »Glucinium«. Der letzte Name hat sich bis heute in Frankreich gehalten. Interessant ist der Hinweis, dass bereits 1814 der Charkower Professor F. I. Gise mit dem Vorschlag hervortrat, das Element Nummer 4 als Beryllium zu bezeichnen.

Das Oxid hatte man nun. Aber noch lange Zeit hindurch gelang es niemandem, Beryllium in reiner Form darzustellen. Erst 1828 konnte F. Wöhler ein wenig pulverförmiges Metall durch Reaktion von Kaliummetall und Berylliumchlorid darstellen, aber dieses Metall war noch stark verunreinigt. Nochmals siebzig Jahre mussten vergehen, ehe P. Lebeau (1898) reines Beryllium durch Elektrolyse von Natriumfluoroberyllat erhalten konnte.

Die Ähnlichkeit von Beryllium und Aluminium hat auch dem Entdecker des Periodensystems der Elemente, D. I. Mendelejew, manchen Ärger gebracht. Wegen dieser Ähnlichkeit hielt man Beryllium in der Mitte des vorigen Jahrhunderts für ein dreiwertiges Element mit dem Atomgewicht 13,5 u. Doch wenn man es im Periodensystem zwischen dem Kohlenstoff und dem Stickstoff anordnete, wie es sich aus seinem Atomgewicht ergab, dann brachte das Beryllium die gesetzmäßige Änderung der Elementeigenschaften völlig durcheinander. Das war eine ernste Gefahr für das Periodensystem. Doch Mendelejew war von der Richtigkeit seiner Entdeckung überzeugt und bewies, dass das Atomgewicht des Berylliums falsch ermittelt worden war und dass das Beryllium kein dreiwertiges, sondern ein zweiwertiges Element mit »magnesialen Eigenschaften« sein muss. Hiervon ausgehend, ordnete Mendelejew das Beryllium gemeinsam mit den zweiwertigen Erdalkalimetallen in der zweiten Gruppe des Periodensystems an und korrigierte sein Atomgewicht auf 9. Eine erste Bestätigung seiner Anschauungen fand Mendelejew in einer der wenig bekannten Arbeiten des russischen Chemikers I. W. Awdejew, der meinte, dass Berylliumoxid dem Magnesiumoxid chemisch ähnlich ist. Ende der siebziger Jahre des vorigen Jahrhunderts bestimmten die schwedischen Chemiker L. F. Nilson und S. O. Petterson (die früher überzeugte Anhänger des dreiwertigen Berylliums gewesen waren) das Atomgewicht des Berylliums mit 9,1 neu. So bestätigte Beryllium – ehemals Stein des Anstoßes auf dem Weg zum Periodensystem – nur ein weiteres Mal dessen Allgemeingültigkeit. Dem Periodensystem ist es zu danken, dass eine klarere Vorstellung vom physikalischen und chemischen Wesen des Berylliums entstand.

Heute interessieren sich Angehörige vieler Berufe für das Beryllium. Jeder sieht das Element Nummer 4 von seinem Standpunkt aus und hat sein eigenes »Berylliumproblem«.

Beryllium mit den Augen des Geologen betrachtet

Beryllium ist ein typisches seltenes Element. Auf 1 t Erdmaterial entfallen im Mittel nur 4,2 g Beryllium. Das ist natürlich sehr wenig. Man muss aber bedenken, dass ein so bekanntes

Element wie Blei nur halb so häufig ist wie Beryllium. Gewöhnlich findet man das Beryllium als geringfügige Verunreinigung in verschiedenen Mineralen der Erdrinde. Nur ein verschwindend geringer Teil des irdischen Berylliums ist in den eigentlichen Berylliummineralen konzentriert. Wir kennen über dreißig solcher Minerale, doch haben nur sechs von ihnen eine halbwegs nennenswerte Verbreitung:

Beryll	$Al_2Be_3[Si_6O_{18}]$ oder $3\ BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\ SiO_2$,
Chrysoberyll	$Al_2[BeO_4]$,
Bertrandit	$Be_2(OH)_4[Bi_2O_6][SiO_4]_2$ aber auch $4\ BeO \cdot 2\ SiO_2 \cdot H_2O$,
Phenakit	$Be_2[SiO_4]$,
Helvin	$(Fe, Mn)_4[Be_3Si_3O_{12}]S$ und
Danalith/Genthelvin	$(Fe, Zn)_4[Be_3Si_3O_{12}]S$.

Ernstzunehmende technische Bedeutung hat vorläufig nur der lange bekannte Beryll. Berylle werden in Granitpegmatiten gefunden, die fast in allen Ländern der Erde vorkommen. Es handelt sich um schöne, grünliche Kristalle von zuweilen beträchtlicher Größe. Man kennt Beryllgiganten mit einer Masse bis zu 1 t und einer Länge bis zu 9 m. Leider sind die Pegmatitlagerstätten sehr klein, und die großtechnische Beryllgewinnung auf der Grundlage dieser Lagerstätten ist nicht möglich. Allerdings gibt es auch andere Berylliumquellen, in denen die Berylliumkonzentration sehr viel höher ist. Es handelt sich um die sogenannten pneumatisch-hydrothermalen Lagerstätten, d. h. um Lagerstätten, die sich durch Wechselwirkung von Dämpfen und Lösungen bei hohen Temperaturen mit bestimmten Gesteinstypen gebildet haben.
Natürliches Beryllium besteht aus einem einzigen stabilen Isotop, dem ^{9}Be. Interessant ist die Tatsache, dass Beryllium das einzige Element im Periodensystem darstellt, das bei geradzahliger Ordnungszahl nur ein stabiles Isotop besitzt. Wir kennen allerdings noch einige instabile radioaktive Berylliumisotope. Zwei davon, und zwar ^{10}Be und ^{7}Be, werden wir weiter unten noch näher kennen lernen.

Beryllium mit den Augen des Metallurgen betrachtet

Die Eigenschaften des Berylliums werden meist als erstaunlich, fabelhaft und dergleichen bezeichnet. Das ist z. T. berechtigt, wobei das Erstaunlichste die Kombination gegensätzlicher oder zuweilen auch sich gegenseitig scheinbar ausschließender Eigenschaften ist. Beryllium ist leicht, fest und temperaturbeständig zugleich. Das silbriggraue Metall hat nur etwa 75 % der Dichte von Aluminium und ist zugleich fester als Spezialstähle. Besonders wichtig erscheint die Tatsache, dass Beryllium und viele seiner Legierungen ihre nützlichen Eigenschaften selbst bei Temperaturen von 700 bis 800 °C nicht verlieren und deshalb unter extremen Bedingungen eingesetzt werden können. Reines Beryllium ist sehr hart – man kann Glas damit schneiden –, leider aber auch spröde.
Beryllium ist sehr korrosionsbeständig. Ebenso wie Aluminium bedeckt es sich an der Luft mit einer dünnen Oxidschicht, die das Metall selbst bei hohen Temperaturen gegen Sauerstoffwirkung schützt. Erst oberhalb der Grenztemperaturen von 800 °C beginnt die Oxidation des Berylliums in der Masse, und bei einer Temperatur von 1200 °C verbrennt Beryllium und verwandelt sich in das weiße, pulverförmige BeO.
Beryllium bildet mit vielen Metallen und ohne alle Schwierigkeiten Legierungen, die sich durch größere Härte, mechanische Festigkeit, Warmfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit auszeichnen. Eine dieser Legierungen, die sogenannte Berylliumbronze, stellt einen Werkstoff dar, der viele komplizierte technische Probleme zu lösen vermag. Als Berylliumbronzen bezeichnet man Kupferlegierungen mit 1 bis 3 % Beryllium. Im Unterschied zu reinem Beryllium lassen sich diese Legierungen mechanisch gut bearbeiten;

z. B. kann daraus Bandmaterial von nur 0,1 mm Dicke hergestellt werden. Die Reißfestigkeit dieser Bronze ist größer als bei vielen legierten Stählen. Und noch ein bemerkenswertes Detail ist wichtig: Die meisten Werkstoffe, darunter auch die Metalle, »ermüden« im Laufe der Zeit und verlieren ihre Festigkeit. Bei Berylliumbronzen verhält es sich gerade umgekehrt. Ihre Festigkeit nimmt bei Alterung zu. Sie sind nicht magnetisch. Außerdem besteht bei ihnen nicht die Gefahr einer Funkenbildung durch Schlageinwirkung. Man fertigt daraus Spiral- und Glattfedern, Stoßdämpfer, Lager, Zahnräder und viele andere Teile, die eine hohe Festigkeit und eine gute Ermüdungsfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit aufweisen müssen, die ihre Elastizität innerhalb eines großen Temperaturintervalls bewahren und Elektrizität und Wärme gut leiten. Einer der Hauptverbraucher dieser Legierung ist die Luftfahrtindustrie. Es wird gesagt, dass ein modernes Großflugzeug über 1000 Einzelteile aus Berylliumbronze enthält.
Berylliumzusätze verbessern auch Aluminium- und Magnesiumlegierungen. Das ist verständlich, denn die Dichte von Beryllium beträgt nur 1,82 g/cm^3 bei 20 °C, seine Schmelztemperatur liegt dagegen doppelt so hoch wie bei den genannten Metallen. Selbst ganz geringfügige Berylliumzusätze (0,005 % genügen) vermindern Verbrennungs- und Oxidationsverluste bei Magnesiumlegierungen während des Schmelzens und Gießens erheblich. Gleichzeitig steigt die Qualität der Gussstücke, und die Technologie wird wesentlich vereinfacht.
Es stellte sich auch heraus, dass man mit Hilfe von Beryllium die Festigkeit, Starrheit und Warmfestigkeit anderer Metalle vergrößern kann, ohne sie zu diesem Zweck mit Beryllium zu legieren. Um den raschen Verschleiß von Stahlteilen zu verhüten, werden sie gelegentlich beryllisiert, indem man ihre Oberfläche durch Diffusion mit Beryllium sättigt. Das geschieht folgendermaßen: Das Stahlteil wird in Berylliumpulver getaucht und darin zehn bis fünfzehn Stunden bei einer Temperatur von 900 bis 1100 °C gehalten. Dabei bedeckt sich die Oberfläche des Teils mit einer festen chemischen Verbindung aus Beryllium, Eisen und Kohlenstoff. Dieser feste Panzer mit einer Dicke von nur 0,15 bis 0,4 mm verleiht den Teilen Warmfestigkeit, Seewasserfestigkeit und Beständigkeit gegen Salpetersäure.
Interessante Eigenschaften besitzen auch die Beryllide, intermetallische Verbindungen von Beryllium mit Tantal, Niob, Zirkonium und anderen schwer schmelzenden Metallen. Beryllide sind von außergewöhnlicher Härte und Oxidationsfestigkeit. Als eindrucksvollster technischer Parameter der Beryllide sei hier die Tatsache angeführt, dass solche Werkstoffe über zehn Stunden bei einer Temperatur von 1650 °C eingesetzt werden können.

Beryllium mit den Augen des Physikers betrachtet

In der Geschichte vieler Elemente gibt es besondere Wendepunkte, d, h. Entdeckungen, nach denen die Bedeutung dieser Elemente außerordentlich zunahm. In der Geschichte des Berylliums wurde die Entdeckung des Neutrons zum entscheidenden Wendepunkt.
Zu Beginn der dreißiger Jahre bombardierten die deutschen Physiker W. Botho und G. Bocker Beryllium mit Alphateilchen und entdeckten dabei die sogenannte Berylliumstrahlung, die zwar sehr schwach, aber außergewöhnlich durchdringend war. Wie später nachgewiesen wurde, bestand diese Strahlung aus einem Neutronenstrom. Diese Eigenschaft des Berylliums ist die Grundlage der sogenannten Neutronenkanonen, d. h. von Neutronenquellen, die in den verschiedenen Gebieten von Wissenschaft und Technik Anwendung finden.
Gleichzeitig wurde damit der Grundstein für die Erforschung der Atomstruktur des Berylliums gelegt. Es stellte sich heraus, dass Beryllium einen kleinen Einfangquerschnitt und einen großen Streuquerschnitt für Neutronen besitzt, das bedeutet, dass Beryllium (ebenso wie sein Oxid) die Neutronen streut, ihre Bewegungsrichtung ändert und ihre Geschwindigkeit auf Werte herabsetzt, bei denen eine Kettenreaktion wirksamer ablaufen kann. Unter allen Feststoffen gilt Beryllium als wirksamste Neutronenbremse oder Moderator. Überdies kann Beryllium auch als Neutronenreflektor benutzt werden. Es kann die Bewegungsrichtung der

Neutronen ändern und sie damit in die heiße Zone des Reaktors zurückführen, was den Neutronenverlust reduziert. Das Beryllium ist auch sehr strahlenfest, selbst bei hohen Temperaturen. Auf allen diesen Eigenschaften beruht der Einsatz des Berylliums in der Kerntechnik.
Moderatoren und Reflektoren aus Beryllium bzw. Berylliumoxid ermöglichen eine beträchtliche Verkleinerung der aktiven Zone der Reaktoren, die Erhöhung der Betriebstemperatur und die bessere Nutzung des Kernbrennstoffs. Ungeachtet des hohen Berylliumpreises hält man seinen Einsatz für ökonomisch gerechtfertigt, besonders in kleinen Energiereaktoren für Flugzeuge und Schiffe.
Berylliumoxid wurde zu einem wichtigen Werkstoff für die Herstellung der Hülsen von Brennelementen in Kernreaktoren. In den Brennelementen ist die Dichte des Neutronenstroms besonders groß, die Temperatur liegt am höchsten, und die mechanische Belastung sowie der Korrosionsangriff sind am größten. Da Uran nicht korrosionsbeständig und ungenügend fest ist, muss es durch Spezialhülsen, die in der Regel aus BeO bestellen, geschützt werden.
Die hohe, Wärmeleitfähigkeit (sie ist viermal so groß wie beim Stahl), große Wärmekapazität und hohe Warmfestigkeit erlauben den Einsatz von Beryllium und seinen Verbindungen in den Wärmeschutzkonstruktionen von Raumschiffen. Aus Beryllium bestand der äußere Wärmeschild an der Kapsel des Raumschiffes »Friendship-7«, mit dem John Glenn als erster amerikanischer Kosmonaut (nach Juri Gagarin und German Titow) einen Raumflug ausführte.
Noch bedeutender für die Kosmostechnik sind die geringe Dichte des Berylliums, seine Festigkeit, Formsteifheit und besonders das ungewöhnlich hohe Verhältnis von Festigkeit zu Masse. Deshalb werden Beryllium und seine Legierungen in immer zunehmenderem Maße in der Kosmos- und Raketentechnik sowie in der Luftfahrt eingesetzt.
Insbesondere wegen ihrer hohen Maßgenauigkeit und -Stabilität werden Berylliumteile in Gyroskopen angewendet, d. h. in Geräten, die Bestandteil des Lageregelungssystems von Raketen, Raumschiffen und künstlichen Erdsatelliten sind.
Das Element Nummer 4 wird auch in anderen Bereichen der modernen Technik benutzt, darunter in der Radioelektronik. Insbesondere wurden keramische Werkstoffe auf der Basis von Berylliumoxid zur Herstellung der Gehäuse von sogenannten Wanderfeldröhren verwendet, außerordentlich wirksamen Elektronenröhren, die ihre Bedeutung auch nach der Entwicklung der Halbleiter nicht verloren haben.
Die Röntgentechnik besitzt mit dem metallischen Beryllium ein ausgezeichnetes Material für die Röntgenfenster in Röntgenröhren. Dank seinem geringen Atomgewicht ist es siebzehnfach besser für weiche Röntgenstrahlen durchlässig als Aluminium gleicher Dicke.

Beryllium mit den Augen des Chemikers betrachtet

Beryllium besitzt sowohl metallische als auch nichtmetallische Eigenschaften, wobei die metallischen Eigenschaften allerdings überwiegen. Sein Hydroxid $Be(OH)_2$ (hat amphotere Eigenschaften, d. h., es kann als Base oder Säure reagieren. Mit Wasserstoff reagiert Beryllium selbst bei einer Erhitzung auf 1000 °C nicht, dafür verbindet es sich leicht mit den Halogenen, mit Schwefel und mit Kohlenstoff. Unter den Halogeniden haben das Fluorid und das Chlorid des Berylliums, die bei der Aufarbeitung von Berylliumerzen genutzt werden, die größte Bedeutung. Beryllium löst sich gut in sämtlichen Mineralsäuren, außer in Salpetersäure, wie seltsam dies auch scheinen mag. Gegen die Salpetersäure ist Beryllium ebenso wie gegen den Sauerstoff durch seine Oxidhaut geschützt.
Berylliumoxid (BeO) besitzt ebenfalls wertvolle Eigenschaften und vermag in einigen Fällen mit dem Beryllium selbst zu konkurrieren. Die hohe Schmelztemperatur (2570 °C), der geringe Dampfdruck bei Schmelztemperatur, die beträchtliche chemische Beständigkeit und das große Wärmeleitvermögen erlauben die Verwendung von Berylliumoxid in vielen Zweigen der Technik, insbesondere zur Auskleidung kernloser Induktionsöfen und Tiegel

zum Schmelzen verschiedener Metalle und Legierungen. Interessant ist, dass sich Berylliumoxid völlig inert gegen metallisches Beryllium verhält. Es ist das einzige Material, aus dem man Tiegel zum Vakuumschmelzen von Beryllium herstellt. Bereits seit verhältnismäßig langer Zeit wird Berylliumoxid in der Glasindustrie genutzt. BeO-Zusätze erhöhen die Dichte, die Härte, den Brechungsindex und die chemische Beständigkeit von Gläsern. Mit Hilfe von Berylliumoxid lassen sich Spezialgläser erzeugen, die für Ultraviolett- und Infrarotlicht sehr durchlässig sind. Glasfasern, die Berylliumoxid enthalten, können in Raketen- und U-Boot-Konstruktionen Anwendung finden.
Bei der Berylliumverbrennung wird die große Wärmemenge von etwa 15.000 kcal/kg freigesetzt. Deshalb kann Beryllium als Komponente für hochenergiereiche Raketentreibstoffe verwendet werden. So wurde für die Landung der »Surveyor«-Sonde auf dem Mond ein Treibstoff mit, Berylliumzusatz eingesetzt.
Einige Berylliumverbindungen dienen als Katalysatoren in chemischen Prozessen. Mit Basen reagiert Beryllium unter Bildung von Beryllaten, die den Aluminaten ähneln. Viele dieser Verbindungen haben einen süßlichen Geschmack, aber eine Kostprobe ist wenig zu empfehlen, denn fast alle Beryllate sind giftig.
Viele Wissenschaftler vertreten die Auffassung, dass sich die Berylliumisotope ^{10}Be und ^{7}Be nicht im Erdinneren, sondern in der Atmosphäre durch Einwirkung kosmischer Strahlen auf Stickstoff- bzw. Sauerstoffkerne bilden. Geringfügige Anteile dieser Isotope wurden im Regenwasser, im Schnee, in der Luft, in Meteoriten sowie in maritimen Sedimenten gefunden. Gelänge es jedoch, alles ^{10}Be, das sich in der Atmosphäre, den Wasserbassins, im Boden sowie am Grund des Ozeans befindet, an einer Stelle zusammenzutragen, dann würde sich eine eindrucksvolle Zahl ergeben, und zwar etwa 800 t.
Das Isotop ^{10}Be (Halbwertszeit $2{,}5 \cdot 10^6$ Jahre) ist für die Geochemie und die nukleare Meteorologie von außergewöhnlichem Interesse. Nachdem sie in einer Höhe von ungefähr 25 km in der Atmosphäre entstanden sind, gelangen die ^{10}Be-Atome gemeinsam mit den Niederschlägen in den Ozean und setzen sich am Boden ab. Kennt man die ^{10}Be-Konzentration in einer vom Ozeanboden entnommenen Probe und die Halbwertszeit dieses Isotops, so kann man das Alter jeder beliebigen Bodenschicht des Ozeans berechnen.
^{10}Be wird sowohl im Meeresschlamm als auch in fossilen Knochen akkumuliert (die Knochen absorbieren das Beryllium aus natürlichen Wässern). Im Zusammenhang damit nimmt man an, dass es möglich ist, das Alter organischer Fossilien auf der Grundlage des ^{10}Be zu ermitteln. Der Grund für solche Bemühungen liegt darin, dass das recht verbreitete Radiokohlenstoff verfahren zur Bestimmung des Alters von Proben im Bereich von 105 bis 108 Jahren nicht geeignet ist (und zwar wegen der großen Differenz zwischen den Halbwertszeiten von ^{14}C und den langlebigen Isotopen ^{40}K, ^{82}Rb, ^{232}Th, ^{235}U und ^{238}U). Das Isotop ^{10}Be könnte diese Lücke ausfüllen.
Das andere radioaktive Isotop ^{7}Be ist wesentlich kurzlebiger, seine Halbwertszeit beträgt nur 53 Tage. So nimmt es auch nicht wunder, dass seine Menge auf der Erde nach Gramm gemessen wird. ^{7}Be kann auch im Zyklotron dargestellt werden. Das ist aber sehr teuer. Darum hat dieses Isotop auch keine nennenswerte Verbreitung gefunden. Gelegentlich wird es zur Wettervorhersage eingesetzt. Dabei spielt es die Rolle eines »Markierungsmittels« für Luftschichten. Durch Beobachtung der Konzentrationsänderung von ^{7}Be kann man den Zeitabstand seit Bewegungsbeginn der Luftmassen ermitteln. Noch seltener wird ^{7}Be bei anderen Untersuchungen benutzt. Die Chemiker verwenden es als radioaktiven Indikator und die Biologen zum Studium von Möglichkeiten zur Bekämpfung der Toxizität des Berylliums.

Beryllium mit den Augen des Biologen und Mediziners betrachtet

Beryllium wurde in Pflanzen nachgewiesen, die auf berylliumhaltigen Böden wachsen, ebenso in den Geweben und Knochen von Tieren. Während Beryllium aber für die Pflanzen

unschädlich ist, ruft es bei Tieren die sogenannte Berylliumrachitis hervor. Ein erhöhter Gehalt an Berylliumsalzen in der Nahrung führt zur Entstehung löslichen Berylliumphosphats im Organismus. Dadurch werden den Knochen Phosphate entzogen.
Viele Berylliumverbindungen sind giftig. Sie können die Ursache entzündlicher Prozesse auf der Haut sowie der sogenannten Berylliose werden. Bei kurzzeitigem Einatmen großer Konzentrationen löslicher Berylliumverbindungen entsteht eine akute Berylliose, eine Reizung der Atemwege. Dazu gesellen sich gelegentlich Lungenödem und Erstickung. Es gibt allerdings auch eine chronische Form der Berylliose. Ihre Symptome sind weniger ausgeprägt, aber die Funktionsstörungen im Gesamtorganismus stärker.
Der zulässige Berylliumgehalt der Luft ist sehr gering und beträgt nur ein tausendstel Mikrogramm je Kubikmeter. Das ist beträchtlich weniger als die zulässigen Werte für die meisten Metalle, selbst für das toxische Blei.
Zur Therapie der Berylliose verwendet man meist chemische Verbindungen, die die Beryllium-Ionen binden und zu ihrer Ausscheidung aus dem Organismus beitragen.

Die drei »Aber« des Berylliums

Dieses Kapitel bedeutet nicht, dass alle vorhergehenden Kapitel nur »Theorie« wären. Aber leider sind die Faktoren, die den Einsatz des Berylliums einschränken, durchaus real und dürfen nicht außer acht gelassen werden.
In erster Linie bewirkt die Sprödigkeit des Metalls eine erhebliche Komplizierung seiner mechanischen Bearbeitung. Sie erschwert die Herstellung großer Berylliumtafeln bzw. komplizierter Profile, wie sie für bestimmte Konstruktionen erforderlich sind. Zur Beseitigung dieses Mangels werden immer neue Versuche unternommen. Doch ungeachtet einiger Erfolge (Herstellung von hochreinem Metall sowie verschiedene technologische Verbesserungen) bleibt die Herstellung von Beryllium in Platten (Tafeln) ein schwieriges Problem.
An zweiter Stelle steht die Toxizität des Berylliums. Eine sorgfältige Kontrolle der Luftreinheit, besondere Lüftungssysteme und eine möglichst weitgehende Automatisierung der Produktion sind notwendige Maßnahmen bei der Verarbeitung des Elements Nummer 4 und seiner Verbindungen.
Das dritte und sehr wichtige »Aber« des Berylliums ist schließlich sein hoher Preis. Der Preis für 1 kg Beryllium beträgt in den USA etwa 150 Dollar, d. h., Beryllium ist mehrfach teurer als Titan.
Wachsender Verbrauch führt jedoch stets zu technologischen Verbesserungen, die ihrerseits zur Verminderung der Produktionskosten und zum Sinken des Preises führen. In den letzten fünfzehn bis zwanzig Jahren sind die Preise für Beryllium im Zusammenhang mit der Entwicklung der Kerntechnik, der Luftfahrt und der Raketentechnik erheblich gefallen. Die Nachfrage nach Beryllium wird in Zukunft weiter ansteigen. Die Menschheit hat erst vor rund Vierzig Jahren damit begonnen, dieses Metall zu verwenden, und ganz ohne Zweifel werden die Vorzüge des Elements Nummer 4 über seine Nachteile die Oberhand gewinnen.

Kostbare Berylle

Das wichtigste Berylliummineral, der Beryll, gehört bekanntlich zu den Halbedelsteinen. Spricht man jedoch von den vier Varietäten des Berylls, von Smaragd, Aquamarin. Worobieffit und Heliodor, dann lässt man die Vorsilbe »Halb« fallen. Smaragde, besonders solche mit einem Gewicht über fünf Karat, werden höher geschätzt als Brillanten.
Was unterscheidet diese Steine vom gewöhnlichen Beryll? Ihre Formel ist ja stets die gleiche, $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$. Allerdings berücksichtigt die Formel geringfügige Verunreinigungen nicht, die Halbedelsteine erst zu Edelsteinen werden lassen. Der Aquamarin wird von zweiwertigen

Eisen-Ionen gefärbt, und der Smaragd enthält neben Fe^{2+} noch geringfügige Anteile von Chromoxid. Die Rosafärbung des Worobieffit erklärt sich aus geringfügigen Anteilen von Cäsium-, Rubidium- und zweiwertigen Manganverbindungen, und der goldene Schimmer des Heliodor hat seine Ursache in dreiwertigen Eisen-Ionen.

Ein edles Metall aus einem halbedlen Stein

Der hohe Preis des Berylliums ist nicht nur auf die begrenzten Rohstoffvorkommen zurückzuführen, sondern auch auf die komplizierte Herstellungstechnologie für das reine Metall. Das wichtigste Produktionsverfahren für Beryllium besteht in der Reduktion seines Fluorids mit metallischem Magnesium. Das Fluorid wird aus dem Hydroxid erhalten und dieses aus sogenanntem Berylliumkonzentrat. Schon die erste Etappe dieser technologischen Stufenleiter besteht ihrerseits aus mehreren Teilschritten. Das Konzentrat wird einer thermischen Behandlung unterzogen, zerkleinert und dann nacheinander mit Schwefelsäure, Wasser, Ammoniak und Natronlauge sowie besonderen Komplexbildnern behandelt. Das erhaltene Natriumberyllat wird hydrolysiert und das Hydroxid in der Zentrifuge abgetrennt.
Auch das Hydroxid setzt sich erst nach mehreren Teiloperationen in das Fluorid um, wobei jede dieser Operationen recht kompliziert und arbeitsaufwendig ist. Die Reduktion mittels Magnesium erfolgt bei einer Temperatur von 900 °C, und der Prozessverlauf muss sorgfältig kontrolliert werden. Das flüssige Metall wird in Graphitkokillen gegossen, ist jedoch noch mit Schlacke verunreinigt und muss darum nochmals im Vakuum umgeschmolzen werden.

Beryllium im Alltag

Die Anwendungssphäre des Berylliums ist nicht auf die »hohe« Technik beschränkt. Erzeugnisse aus Nickel-Beryllium-Legierungen (in denen der Be-Gehalt höchstens 1,5 % beträgt) kann man auch in anderen Bereichen antreffen. Aus solchen Legierungen werden chirurgische Instrumente, Nadeln zur subkutanen Injektion und gegossene Metallzähne hergestellt. Aus der Legierung »Elinvar« (Nickel, Beryllium und Wolfram) fertigt man in der Schweiz Federn für Uhren. Eine Kupfer-Beryllium-Legierung (Berylko-33-25) dient in den USA zur Herstellung der Schreibspitze von Kugelschreibern.

Künstliche Smaragde

Die Herstellung künstlicher Smaragde ist wesentlich schwieriger als die Herstellung anderer künstlicher Edelsteine. Der Hauptgrund dafür liegt in der Tatsache, dass Beryll eine komplizierte Komplexverbindung ist. Doch die Wissenschaftler verstanden es, die natürlichen Bedingungen nachzuahmen, unter denen die Entstellung des Minerals ablief. Smaragde bilden sich bei sehr hohem Druck (150.000 Bar) und hoher Temperatur (1550 °C). Künstliche Smaragde werden vor allem in der Elektronik verwendet.

Beryllium und Supraleitfähigkeit

Wir kennen heute über 1000 Werkstoffe, die bei Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes supraleitfähig werden. Metallisches Beryllium gehört dazu. Lässt man Beryllium in Form eines dünnen Films auf einer kalten Unterlage kondensieren, dann wird es bei etwa 8 K supraleitend.

Beryllium in einem Heilbalsam

1964 analysierte eine Gruppe sowjetischer Chemiker, geleitet vom Vizepräsidenten der Akademie der Wissenschaften der Tadshikischen SSR, dem Doktor der chemischen Wissenschaften K. T. Poroschin, einen aus dem Altertum bekannten Heilbalsam mit der Bezeichnung »Mumie«. Dabei zeigte sich, dass dieser Stoff kompliziert zusammengesetzt ist und neben vielen anderen Elementen auch Beryllium enthält.

Geographie der Berylliumlagerstätten

Berylliumrohstoffe gibt es in vielen Ländern der Erde. Die größten Lagerstätten befinden sich in Brasilien und Argentinien. Auf diese Länder entfallen etwa 40 % der Beryllgewinnung in den kapitalistischen Ländern. Erhebliche Berylliumerzvorräte gibt es auch in den afrikanischen Ländern und in Indien. Bis in die jüngste Zeit wurde grobkörniger Beryll in Handarbeit abgebaut. In Brasilien gewinnt man nach diesem handwerklichen Verfahren auch heute noch jährlich ungefähr 3000 t Konzentrat. Erst kürzlich sind neue Flotationsverfahren vorgeschlagen worden, die die Ausbeutung von feinkörnigen Beryllagerstätten erlauben, die früher als unrentabel galten.

»BERISER«-Keramik

Nach einer Mitteilung in der französischen Presse hat die Firma »Elektrokeramik« das Keramikmaterial »BERISER« durch Brennen von Berylliumoxid auf der Grundlage von hochreinem Beryllium hergestellt. »BERISER« besitzt ausgezeichnete elektrische Isolationseigenschaften, leitet die Wärme jedoch fast ebenso gut wie Silber.
Nach Meinung der Erfinder wird dieser Werkstoff ein großes Anwendungsgebiet bei der Herstellung besonders wärmestreuender Isolationen, beider Produktion von Halbleitern sowie bei der Konstruktion von miniaturisierten elektrischen Geräten finden. Wegen seiner hohen Feuerfestigkeit und chemischen Beständigkeit kann »BERISER« zur Herstellung von Schmelztiegeln für Uran, Thorium und Beryllium benutzt werden.

Beryllium und die »Atomnadel«

Die gute Wärmeisolation von Berylliumoxid könnte auch bei der Erforschung des Erdinneren genutzt werden. So gibt es ein Projekt für die Entnahme von Proben des Erdmantels aus Tiefen bis 32 km mit Hilfe der sogenannten »Atomnadel«. Unter der »Atomnadel« müssen wir uns einen kleinen Kernreaktor von nur 60 cm Durchmesser vorstellen. Dieser Reaktor wird in eine Wärmeschutzhülle aus Berylliumoxid eingebaut und mit einer schweren Wolframspitze versehen. Das Funktionsprinzip der »Atomnadel« besteht nun darin, dass die im Reaktor erzeugten hohen Temperaturen (über 1100 °C) die Gesteine schmelzen und damit das Eindringen des Reaktors ins Erdinnere ermöglichen. In einer Tiefe von etwa 32 km soll die schwere Wolframspitze abgetrennt werden, worauf der Reaktor, dessen Dichte nunmehr geringer als die des geschmolzenen Umgebungsgesteins ist, an der Oberfläche auftaucht, nachdem er zuvor ans bisher unerreichbaren Tiefen eine Probe entnommen hat.

Aus Dokumenten der Vergangenheit

Die achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts waren eine Zeit lebhaften wissenschaftlichen Streits über das Atomgewicht des Berylliums. D. I. Mendelejew schrieb dazu:
»Die Zweifel dauerten einige Jahre an. Wiederholt musste ich davon hören, dass das Problem des Berylliumatomgewichts die Allgemeingültigkeit des Periodensystems ins Schwanken zu

bringen drohe und tiefgreifende Änderungen im Periodensystem erforderlich machen könne. Am wissenschaftlichen Meinungsstreit bezüglich des Berylliums beteiligten sich viele Kräfte, natürlich gerade deshalb, weil es hier um einen erheblich bedeutenderen Gegenstand ging als nur um das Atomgewicht eines verhältnismäßig seltenen Elements; das Periodensystem – das wurde im Widerstreit der Gedanken klar – und die Wechselbeziehung der Elemente in den verschiedenen Gruppen wurden deutlicher als je zuvor.«

Die Hauptgegner des zweiwertigen Berylliums waren die schwedischen Chemieprofessoren L. F. Nilson und O. S. Petterson. 1878 veröffentlichten sie einen Artikel »Über die Darstellung und Wertigkeit des Berylliums«, an dessen Schluss sie» folgende Passage fand: »...unsere Meinung über das wahre Atomgewicht und die chemische Natur dieses Metalls widerspricht dem sogenannten Periodensystem, das Mendelejew für sämtliche Elemente vorgezeichnet hat, und zwar nicht nur deshalb, weil bei einem Atomgewicht des Berylliums von 13,8 dieses Metall wohl kaum im Mendelejewschen System Platz findet, sondern auch deshalb, weil dann ein Element mit dem Atomgewicht 9,2, wie es vom Periodensystem gefordert wird, in diesem System fehlen würde und offenbar noch entdeckt werden müsste.«

Zur Verteidigung des Periodensystems trat der tschechische Chemiker Boguslav Brauner an, der die Meinung vertrat, dass die bekannte Regel von Dulong und Petit, der sich die schwedischen Chemiker bedient hatten, im Bereich kleiner Atomgewichte, wohin im Grunde genommen auch Beryllium zu rechnen wäre, gewisse Abweichungen zeigt. Überdies empfahl Brauner Nilson und Petterson, die Dampfdichte von Berylliumchlorid zu ermitteln, da er glaubte, dass die quantitative Bestimmung dieses Wertes dazu beitragen könne, die Zugehörigkeit des Elements zu einer bestimmten Gruppe im Periodensystem exakt zu bestimmen. Als die schwedischen Chemiker ihre Versuche wiederholten und dabei Brauners Rat folgten, überzeugten sie sich davon, dass Mendelejew Recht hatte. In dem Artikel mit den Ergebnissen dieser Arbeit schrieben Nilson und Petterson: »... wir müssen unsere früher vertretene Auffassung darüber fallen lassen, dass Beryllium ein dreiwertiges Element ist... Gleichzeitig anerkennen wir die Richtigkeit des Periodensystems auch in diesem wichtigen Fall.«

1884 schrieb Nilson an Mendelejew: » ...ich kann nicht anders, als Ihnen meinen herzlichen Glückwunsch aus Anlass der Tatsache zu übermitteln, dass sich das System auch in diesem Fall wie in vielen anderen bestätigt hat.«

Später bemerkte D. I. Mendelejew in den »Grundlagen der Chemie«, dass »Nilson und Petterson, früher die Hauptverteidiger des dreiwertigen Berylliums, ... nunmehr experimentelle Beweise zugunsten der Zweiwertigkeit des Berylliums geliefert haben und – indem sie dies laut aussprachen – zeigten, dass die Wahrheit in der Wissenschaft selbst dort, wo es verschiedene Meinungen gibt, allen gleichermaßen teuer ist, selbst dann, wenn sie anfangs gerade von jenen bestritten wird, die sie später bestätigen«.

Bor

von W. W. Stanzo



Lange Zeit schien es, als wisse man von diesem Element alles, was nötig war, obwohl man in Wirklichkeit nur sehr wenig wusste. Doch mehr war damals nicht erforderlich, für die Industrie war Bor uninteressant. Erst in den letzten Jahrzehnten ist Bor zu einem Element von erstrangiger Bedeutung geworden. Sowohl das Element Nummer 5 als auch viele seiner Verbindungen wurden in der Kern- und Raketentechnik, der Metallurgie, der Metallbearbeitung, der chemischen Industrie sowie in vielen anderen Bereichen gebraucht. Heute befasst man sich mit dem Bor und seinen Verbindungen in einigen Dutzend wissenschaftlicher Laboratorien, und dieses Interesse dürfte kaum eine vorübergehende Erscheinung sein, denn das Bor gibt uns ein Rätsel nach dem anderen auf.

Borax

Eine der Verbindungen des Bors kennt man bereits seit über tausend Jahren. Es ist der Borax, das Natriumsalz der Tetraborsäure $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$. Dieser weiße kristalline Stoff wurde bereits im 8. Jahrhundert als Flussmittel benutzt. Beliebt war der Borax bei den Alchimisten.
Etwas geringer ist das »Dienstalter« einer anderen verbreiteten natürlichen Verbindung des Bors, der Borsäure. In der Natur wurde sie 1777 entdeckt, doch bereits 75 Jahre früher hatte man gelernt, Borsäure aus Borax darzustellen. Borax und Borsäure sind sozusagen die ältesten Verbindungen des Elements Nummer 5. Beide werden auch heute noch in großem Umfang in der Medizin, bei der Emailleproduktion und als Rohstoff zur Gewinnung von Borverbindungen verwendet. Natürlich sind weder Borax noch H_3BO_3 die Ursache für das Interesse, das Wissenschaft und Technik heute am Bor haben. Doch entdeckt wurde das Bor eben in seiner Eigenschaft als unbekannte Komponente dieser bereits damals sehr bekannten Stoffe.

Eine Entdeckungsgeschichte voller Fehler

Bor als chemisches Element wurde 1808 entdeckt. Die beiden bekannten französischen Wissenschaftler L. J. Gay-Lussac und L. J. Thenard »entzogen« der Borsäure das Wasser und ließen metallisches Kalium auf das erhaltene Oxid einwirken. Der neue Stoff war den Ausgangsprodukten völlig unähnlich, und der Chemismus des Prozesses stellte sich folgendermaßen dar:

$$\text{Säure} \xrightarrow{\text{Glühen}} \text{Anhydrid} \xrightarrow{\text{Reduzieren}} \text{Element}$$

Mit aller Berechtigung teilten Gay-Lussac und Thenard die Entdeckung eines neuen Elements mit. Wenige Monate später wurde Bor ein zweites Mal entdeckt. Der bedeutende englische Chemiker Humphry Davy erhielt es bei der Elektrolyse einer Boranhydridschmelze.
An dieser Stelle könnte man den Bericht über die Entdeckungsgeschichte des Elements Nummer 5 abschließen, doch ein Umstand hindert uns daran: der Vergleich der quantitativen Daten des elementaren Bors, wie sie von den Erstentdeckern einerseits und den Wissenschaftlern von heute andererseits erhalten wurden. Diese Werte sind so

unterschiedlich, dass man denken könnte, es handele sich um verschiedene und dabei nicht einmal besonders ähnliche Stoffe; ja, es kommen Zweifel auf, ob das Bor wirklich 1808 entdeckt worden ist.



Louis Joseph Gay-Lussac (1778 bis 1850), der französische Physiker und Chemiker, ist vor allem durch die nach ihm benannten Gasgesetze bekannt. 1808 entdeckte er aber auch gemeinsam mit Thenard ein neues Element, das Bor

In den Überlegungen der großen Chemiker des vorigen Jahrhunderts ist alles absolut richtig, und doch kann man den von ihnen entdeckten Stoff nicht als elementares Bor bezeichnen. Wegen der großen Affinität des Bors zu vielen anderen Elementen, vor allem jedoch zu Sauerstoff, konnte das von Gay-Lussac und Thenard dargestellte Produkt höchstens 60 bis 70 % Bor enthalten. Das gleiche ist bei Davy der Fall. Das bewies Henri Moissan, ein hervorragender französischer Chemiker, in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts. Er hatte 1892 ein magnesiothermisches Verfahren zur Bordarstellung nach folgender Reaktion vorgeschlagen:

$$B_2O_3 + 3\ Mg \longrightarrow 3\ MgO + 2\ B + 127\ kcal.$$

Das nach Entfernung des Magnesiumoxids zurückbleibende braune Pulver hielt Moissan für elementares Bor. Später zeigte sich, dass auch dieses Bor bei weitem kein reines Bor ist. Das Pulver enthält höchstens 90 % Bor. Der deutsche Wissenschaftler und Metallurg W. Kroll verbesserte Moissans Verfahren, konnte jedoch die Reinheit des Endproduktes auch nicht über 93 bis 94 % steigern.

Bor ist bekannt dafür, dass es selbst vielen hervorragenden Chemikern große Schwierigkeiten bereitet hat. 1858 stellten F. Wöhler und A. Saint Ciaire Deville fest, dass dieses Element in zwei Modifikationen existiert, einer kristallinen diamantähnlichen und einer amorphen graphitähnlichen. Diese Annahme fand bald allgemeine Anerkennung und Eingang in Monographien und Lehrbücher.

Doch 1876 veröffentlichte der deutsche Chemiker W. Hampe einen Artikel, in dem er behauptete, dass das diamantartige Bor, hergestellt nach dem Verfahren von Wöhler und Saint Ciaire Deville, kein elementares Bor, sondern ein Aluminiumborid der Zusammensetzung AlB_{12} ist. Sieben Jahre später ereilte dieses Schicksal auch das graphitartige Bor. Seine Formel, und zwar $B_{48}C_2Al$, ermittelte der Franzose K. Joly.

Die Ergebnisse der Arbeiten von Hampe und Joly riefen natürlich Zweifel bei ihren Kollegen hervor. Das hatte seinen Grund nicht nur in der Autorität Wöhlers und Saint Glairo Dovilles als hervorragende Wissenschaftler und ausgezeichnete Experimentatoren. Die von Hampe und Joly erhaltenen Formeln stimmten in keiner Weise mit der klassischen Theorie der Valenz und der chemischen Bindung überein.

Man wusste damals noch nicht, dass die Boratome nicht nur Ionenbindungen, sondern auch sogenannte Atombindungen eingehen. Sie verbinden sich untereinander zu Ketten, Gerüsten

und Netzstrukturen. Bei Entstehung der Boride, der Verbindungen des Bors mit Metallen, tritt gewissermaßen eine »Überlagerung« mehrerer chemischer Bindungstypen ein. Wohl kannte man die Affinität des Bors zu Sauerstoff, Kohlenstoff und Aluminium, doch wie groß diese Affinität war, vermutete niemand. Und gerade wegen dieser Besonderheiten des Elements Nummer 5 zeigte sich schließlich, dass nicht die großen, sondern die wenig bekannten Chemiker Recht behielten.
1908 bestätigte der amerikanische Wissenschaftler E. Weintraub die merkwürdige Formel des kristallinen Bors AlB_{12}. Ein Jahr darauf erhielt Weintraub durch Reduktion von Borchlorid mittels Wasserstoff im Lichtbogen als erster 99 %iges Bor.
Die Antworten auf die Frage nach den Eigenschaften und dem Aussehen des Bors sind allerdings auch heute noch recht widersprüchlich. So findet man beispielsweise die Angabe, dass kristallines Bor ein grauschwarz gefärbtes Pulver darstellt, während an einer anderen Stelle Bor als dunkles, rotbraunes Pulver mit der Bemerkung, dass sehr reines Bor farblos ist, beschrieben wird.
Wo liegt nun die Wahrheit? Wie seltsam dies auch erscheinen mag: hier wie dort. Die Eigenschaften dieses Elements werden – und zwar sehr stark – selbst durch wenige zehntel oder hundertstel Prozent irgendwelcher Verunreinigungen beeinflusst. »Elementares« Bor wird nach mehreren verschiedenen Verfahren hergestellt, z. B. durch thermische Zersetzung (cracking) von Borwasserstoffen, durch Reduktion an einem glühenden Tantalfaden sowie im elektrischen Lichtbogen. Doch in keinem Fall gelingt es, die hohe Affinität des Bors zu anderen Elementen zu überwinden, und niemals lassen sich »Fremdkörpereinschlüsse« ganz vermeiden. Deshalb wird auch die Schmelztemperatur von elementarem Bor einmal mit 2075 °C, ein anderes Mal mit 2300 °C angegeben. Das gleiche gilt für die Siedetemperatur, bei der wir 2550 °C und 3860 °C finden. Viele Eigenschaften des Bors sind bis heute unbekannt. Die Wissenschaftler geben unterschiedliche Antworten auf die Frage, wieviel Modifikationen des elementaren Bors wirklich existieren: Eine, zwei, viele...?
Doch alles das hat nicht verhindern können, dass Bor und viele seiner Verbindungen in die Zahl der wichtigsten Werkstoffe der modernen Technik Eingang fanden. Der Grund dafür ist die einmalige Kombination der nützlichen Eigenschaften des Elements Nummer 5.

Atom, Kern, Kernreaktor

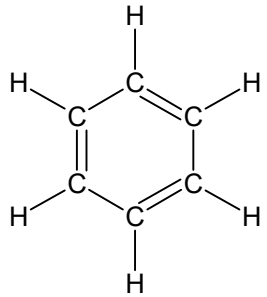
Das Boratom ist eine recht einfache »Konstruktion«. Der Kern enthält fünf Protonen und fünf oder sechs Neutronen, wodurch die Borisotope ^{10}B bzw. ^{11}B entstehen. Um den Kern bewegen sich fünf Elektronen, zwei auf der kernnächsten Schale und drei auf der Außenschale. Dank dieser drei Elektronen zeigt Bor gewöhnlich die Wertigkeit +3. Auf die Struktur der Elektronenhülle werden wir noch zu sprechen kommen. Hier soll zunächst vom Kern des Boratoms und vom Einsatz dieses Elements in der Kerntechnik die Rede sein.
Natürliches Bor besteht aus zwei Isotopen. Im natürlich vorkommenden Isotopengemisch sind etwa 19 % leichtes ^{10}B und 81 % schweres ^{11}B enthalten. Diese Zahlen werden von verschiedenen Autoren aber unterschiedlich angegeben. Einige Wissenschaftler sind der Meinung, dass das Verhältnis $^{10}B : {}^{11}B = 19 : 81$ nicht konstant ist und dass im Erdinneren eine partielle Trennung und eine Umverteilung der Borisotope stattfinden. Nach Meinung anderer Wissenschaftler dagegen beruhen sämtliche Abweichungen in der Isotopenzusammensetzung auf der Benutzung unterschiedlicher Geräte und Verfahren. Allerdings wird auch in den Arbeiten dieser Wissenschaftler nicht bestritten, dass aus Meereswasser gewonnenes Bor um 0,2 % schwerer als aus Mineralen stammendes ist. Alle sind sich darin einig, dass das Bor auf unserem Planeten migriert, doch welche Prozesse eine partielle Trennung und Umverteilung der Borisotope bewirken, konnte bisher niemand feststellen. Es gibt aber noch eine andere Erklärung für die Abweichungen in der Isotopenzusammensetzung des Bors aus verschiedenen Rohstoffen. Danach soll sich ein Teil

des ^{10}B unter dem Einfluss von Protonen in ^{7}Beryllium verwandeln, das dann nach einer Reihe von Kernumwandlungen in ^{4}Helium übergeht.
Die Frage nach der Isotopenzusammensetzung des Elements Nummer 5 ist keineswegs müßig. Beide Borisotope unterscheiden sich nämlich nach einem für die Kerntechnik sehr wichtigen Parameter, dem sogenannten Einfangquerschnitt für thermische Neutronen, erheblich voneinander. Unter dem Einfangquerschnitt versteht man die Fähigkeit eines Atomkerns, langsame (thermische) Neutronen einzufangen, die zur Anregung bzw. Fortsetzung atomarer Kernreaktionen dienen. Mit Hilfe von Stoffen, die einen großen Einfangquerschnitt besitzen, kann man den Verlauf einer Kettenreaktion regeln und sie erforderlichenfalls zum Stillstand bringen. Aus solchen Stoffen werden die Regel- und Steuerstäbe von Kernreaktoren hergestellt. Als Konstruktionswerkstoffe für die »heiße Zone« sind diese Stoffe natürlich nicht geeignet.
Im Gegenteil, die in der Kerntechnik benutzten Konstruktionswerkstoffe müssen sorgfältig von allen Elementen mit großem Einfangquerschnitt, darunter also auch vom Bor, gereinigt werden.
Nach dem Einfangquerschnitt für thermische Neutronen nimmt das leichte Borisotop einen der ersten Plätze unter allen Elementen und Isotopen ein, das schwere Borisotop dagegen gehört fast an das Ende einer entsprechenden Reihe. Damit werden Werkstoffe auf der Grundlage dieser beiden Isotope des Elements Nummer 5 sehr interessant für den Reaktorbau wie übrigens auch für andere Bereiche der Kerntechnik. Dieses Interesse wird durch die ausgezeichneten physikalisch-mechanischen Eigenschaften des Bors und vieler seiner Verbindungen, wie Festigkeit, Warmfestigkeit und Härte, bestätigt. Nach der Härte liegt kristallines Bor (AlB_{12}) nur hinter dem Kohlenstoff in der Diamantmodifikation.
Die Trennung des natürlichen Bors in seine Isotope und die Herstellung von Borverbindungen mit veränderter isotoper Zusammensetzung werden bereits in vielen Ländern beherrscht. Natürlich wird nicht das elementare Bor, sondern eine seiner Verbindungen getrennt, meistens das unter Normalbedingungen gasförmige Bortrifluorid. Bei etwa –100 °C verwandelt sich BF_3, in eine Flüssigkeit. Bortrifluoridmoleküle, die ^{10}Bor enthalten, sind beweglicher als solche mit ^{11}Bor. Deshalb verdampft $^{10}BF_3$ ein wenig leichter und schneller aus flüssigem Bortrifluorid als $^{11}BF_3$. Diese minimale Differenz wird zur Trennung der Borisotope in Rektifikationssäulen ausgenutzt. Der Prozess ist allerdings sehr kompliziert und langwierig.
Natürlich stellt man die Regelstäbe nicht aus Borfluorid her. Aber BF_3 in elementares Bor oder in Borcarbid B_4C umzusetzen ist relativ einfach. Diese Umsetzung erfolgt auf rein chemischem Wege. Die Fähigkeit des Bors zum Neutroneneinfang benutzt man für den Schutz vor Neutronenstrahlung. Große Verbreitung haben auch Bor-Neutronenzähler gefunden.

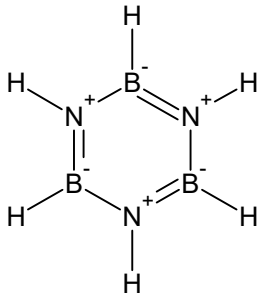
Konkurrenten des Diamants

Im vorhergehenden Abschnitt haben wir bereits das Borcarbid B_4C als einen Werkstoff zur Herstellung von Regelstäben erwähnt. Diesen Stoff, den schon Henri Moissan darstellte, benötigen nicht nur die Kerntechniker. Schon seit vielen Jahren wird er zur Bearbeitung harter Legierungen verwendet, weil seine Härte die fast aller übrigen Kristalle übertrifft. Die schwarzen, glänzenden Kristalle sind außerdem sehr hitzebeständig. Mit steigender Temperatur bleiben ihre Eigenschaften fast unverändert, und erst bei 2350 °C beginnt Borcarbid zu schmelzen. Mehr noch, bei Temperaturen unter 1000 °C zeigt dieser Stoff eine außergewöhnliche chemische Beständigkeit; er wird dabei weder von Sauerstoff noch von Chlor angegriffen. Also kann ein Werkzeug aus Borcarbid bei hohen Temperaturen und in oxidierender Umgebung eingesetzt werden.
Die Ursachen für diese Kombination hervorragender physikalisch-mechanischer und chemischer Eigenschaften erklären sich aus dem Aufbau des Boratoms und der

Kristallstruktur des Borcarbids. Um sie näher zu erläutern, betrachten wir zunächst den Aufbau der Elektronenschalen des Elements Nummer 5, Wir erinnern daran, dass sich im Boratom fünf Elektronen um den Kern bewegen, von denen sich drei auf der äußeren Schale befinden. Diese drei Elektronen sind relativ zueinander nicht gleichwertig. Zwei von ihnen bilden ein Paar, während das dritte Elektron nicht gekoppelt ist.
Nach den Gesetzen der Quantenmechanik ist ein nichtgekoppeltes Elektron stets bestrebt, einen Partner zu finden, d. h. ein Elektron mit gegensinnigem Spin, wobei dieses Elektron nur an einem anderen Atom lokalisiert sein kann. Dadurch entstehen Atombindungen, bei denen die Elektronen zweier oder mehrerer Atome eine gemeinsame Elektronenwolke bilden.
Unter sämtlichen Arten chemischer Bindungen ist die Atombindung die stabilste. In Polymermolekülen sind alle Atome des »Skeletts« auf diese Weise miteinander verbunden. Deshalb lassen sich die Bindungen im Polymer nur schwer zerstören.
Auch das Borcarbid ist ein Polymer. Aus diesem Grunde ist es richtiger, seine Formel nicht mit B_4C, sondern mit $(B_{12}C_3)_n$ anzugeben. Die Elementarzelle solcher Kristalle ist rhomboedrisch, und ihr Gerüst bilden jeweils zwölf durch Atombindung miteinander vereinigte Boratome. Im Inneren dieses Gerüsts befindet sich eine linear angeordnete Gruppe aus drei miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen. Da auch zwischen den Bor- und den Kohlenstoffatomen Atombindungen auftreten, sind die Kristalle durch äußere Einwirkungen nur sehr schwer zu zerstören. Darum ist Borcarbid hart, fest, chemisch stabil und temperaturbeständig.
Ähnlich sind auch die Kristalle vieler Boride aufgebaut, wobei gelegentlich sogar zwischen den Boratomen und den Metallen Atombindungen entstehen. Die höchste Temperaturfestigkeit unter allen Boriden besitzt das Hafniumdiborid (HfB_2), das erst bei 3250 °C schmilzt. Chemisch am beständigsten ist das Tantaldiborid TaB_2 Es wird von keinerlei Säuren, selbst nicht von siedendem Königswasser, angegriffen.
Für die Verbindungen von Bor und Stickstoff ist charakteristisch, dass ihre Kombination im Grunde genommen ein Analogon zum Kohlenstoff bildet, der zwischen ihnen im Periodensystem sieht. Das Borazin, das auch als anorganisches Benzen bezeichnet wird, unterstreicht diese Tatsache, wie ein Vergleich der Formeln zeigt:



Benzen (früher Benzol)



Borazin (früher Borazol)

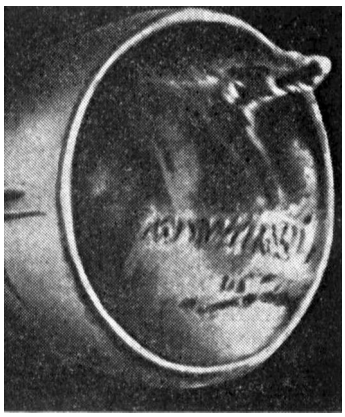
Die beiden Verbindungen sind nicht nur im Aufbau, sondern auch in den physikalischen und chemischen Eigenschaften einander ähnlich. Allerdings reagiert das Borazin in den meisten Fällen lebhafter als das Benzen. Diese Ähnlichkeit gilt nicht nur für die beiden hier genannten Stoffe, sondern auch für ihre Derivate.
BN ist die Formel eines Stoffes, den man gelegentlich als weißen Graphit bezeichnet. Man erhält ihn, indem man technisches Bor oder Boroxid in einer Ammoniakatmosphäre glüht. Es ist ein weißes Pulver, dessen Kristallgitter die gleiche Struktur wie bei Graphit zeigt, und beide Stoffe werden mit Erfolg als feste Hochtemperaturschmiermittel verwendet. Nachdem es gelungen war, das Kristallgitter von Graphit unter extrem hohen Drücken und Temperaturen umzuwandeln und künstliche Diamanten zu erzeugen, versuchte man das gleiche auch mit dem »weißen Graphit«. Dieses Experiment gelang bei einer Temperatur von

1350 °C und einem Druck von 62.000 Bar. Aus den Autoklaven kamen völlig unansehnliche Kristalle unbestimmter Farbe, die so hart wie Diamant waren. Man bezeichnete diesen Stoff als Borazon (= Bornitrid). Bei gleicher Härte hat Borazon gegenüber Diamant zwei für die Technik sehr bedeutsame Vorzüge. Erstens ist Borazon temperaturbeständiger, es zersetzt sich erst bei Temperaturen über 2000 °C, während der Diamant bereits bei 700 bis 800 °C verbrennt. Zweitens ist Borazon nicht so spröde.
Nicht nur bei den Stickstoffverbindungen, sondern auch als Element hat das Bor gewisse Ähnlichkeiten mit dem Kohlenstoff. Beide stehen im Periodensystem der Elemente nebeneinander, sind keine Metalle und unterscheiden sich in der Größe ihrer Atome und ihrer Ionen nur wenig. Die wichtigste Folge dieser Ähnlichkeit war die rasche Entwicklung der Chemie der Borwasserstoffe, die nach Meinung vieler Wissenschaftler im Laufe der Zeit zu einer »neuen organischen Chemie« werden kann.

Die neue organische Chemie

Die ersten Borwasserstoffverbindungen wurden von P. Jones und L. Taylor bereits 1881 synthetisiert. Lange Zeit befasste sich die Wissenschaft kaum mit diesen Verbindungen. Die Borwasserstoffe oder Borane sind instabil und giftig. Sie haben einen widerlichen Geruch und eine höchst seltsame Struktur, da sie in Verbindungen wie B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_9 oder $B_{10}H_{14}$ auftreten.
Das Bild begann sich erst Ende der 1940er bzw. Anfang der 1950er Jahre zu ändern. Eine der Ursachen für den Aufschwung der Chemie der Borwasserstoffe und ihrer Derivate war in vielen Ländern das Interesse der Militärbehörden an diesen Stoffen. Borwasserstoffe können nämlich als Treibstoffe für Flugzeuge und Raketen dienen.
Reichweite und Geschwindigkeit von Flugzeugen und Raketen hängen von der Verbrennungswärme des benutzten Treibstoffs ab. Die energetische Grenze jedes beliebigen Kohlenwasserstofftreibstoffs reicht nicht über 10.500 kcal/kg hinaus, da die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs selbst mit 7800 kcal/kg relativ klein ist. Der Ersatz des Kohlenstoffs durch energiereiche Elemente ermöglicht die Herstellung von Treibstoffen mit erheblich besseren energetischen Parametern. Die Verbrennungswärme von Bor ist mit 14.170 kcal/kg fast doppelt so groß wie die des Kohlenstoffs. Die Luftfahrt könnte deshalb großen Nutzen aus dem Einsatz von Borwasserstoffen ziehen, weil größeren Flugzeugen bei gegebener Reichweite höhere Geschwindigkeiten, größere Nutzlasten und kürzere Startwege möglich würden.
Die neuesten Angaben über Treibstoffe auf Borwasserstoffbasis werden natürlich geheim gehalten. Aus diesem Grunde müssen wir uns hier auf Beispiele beschränken, die nun schon über zehn Jahre alt sind. Bereits zu Beginn der sechziger Jahre waren amerikanische Borwasserstofftreibstoffe unter der Typenbezeichnung HEF bekannt. Es handelt sich hierbei um Borwasserstoffderivate, bei denen einige Wasserstoffatome gegen organische Radikale (Ethyl, Butyl usw.) substituiert sind. Die Verbrennungswärme dieser Stoffe ist etwas geringer als bei reinen Boranen, dafür sind sie weniger giftig und stabiler.
Nach Erprobungen von Turbotriebwerken im Prüfstand, die mit Borwasserstofftreibstoff liefen, traten aber erhebliche Schwierigkeiten auf. Sowohl am Stator als auch am Rotor der Turbine, an allen Bauteilen der Nachbrennkammer sowie an der Austrittsdüse lagerte sich Boroxid ab. Damit wurde die Gefahr einer Explosion heraufbeschworen. Erfolgreicher verlief die Erprobung von Borwasserstofftreibstoffen für Lenkwaffentriebwerke. Mit dem Einsatz des neuen Treibstoffs verbesserten sich die flugtechnischen Daten dieser Geschosse erheblich.
Es ist anzunehmen, dass in den mehr als zehn Jahren, die seit den hier beschriebenen Versuchen verstrichen sind, viele Schwierigkeiten aus jener Zeit überwunden werden konnten. Die Chemie der Borwasserstoffe und ihrer Derivate entwickelt sich rasch. In diesen Jahren wurden das Baren und Neobaron synthetisiert, Stoffe mit der Zusammensetzung

$B_{10}H_{10}(CH_2)_2$. Beide unterscheiden sich voneinander nur durch die verschiedene Anordnung ihrer Atome. Im Vergleich zu den Boranen besitzen Barene eine erheblich höhere thermische und chemische Beständigkeit. Baren kann bis zu einer Temperatur von 500 °C erhitzt werden, es ist weder in Alkalien noch in Alkoholen löslich und wird von den meisten Oxidationsmitteln nicht oxidiert.



Boroxidablagerungen an den Düsenwänden eines Triebwerks

Natürlich erklärt sich das Interesse an den Borwasserstoffen und ihren Derivaten nicht nur aus der Möglichkeit des Einsatzes als Treibstoffe. Das Korrespondierende Mitglied der Akademie der Wissenschaften der UdSSR B. W. Nekrassow vertritt die Auffassung, dass »sich die Chemie der Borwasserstoffe und ihrer Derivate nach Charakter und Reichtum der Synthesemöglichkeiten der organischen Chemie nähert«. Eine ähnliche Auffassung vertreten auch viele andere Fachleute.

Erstaunlicher Individualismus

Bor gehört nicht zu den häufigsten Elementen in der Erdrinde; sein Anteil beträgt nur $3 \cdot 10^{-4}$ Ma.-%. Trotzdom kennen wir über achtzig Borminerale im eigentlichen Sinn. In »Fremdmineralen« wird es dagegen fast überhaupt nicht angetroffen. Meistens ist Bor an Sauerstoff gebunden, fluorhaltige Verbindungen sind selten. Die wichtigsten Borminerale sind:

Borax	$Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$,
Kernit	$Na_2B_4O_7 \cdot 4\ H_2O$ und
Sassolin (oder Borsäure)	H_3BO_3 sowie das
Magnesiumborsilikat Datolith	$(Mg, Ca)BSiO_4(OH)$.

Die größten Borlagerstätten befinden sich in der DDR (im Raum Staßfurt), in der UdSSR (Kasachstan), in den USA (Staat California) sowie in Italien (Toskana).

Bordüngemittel

Für viele Organismen ist Bor ein lebenswichtiges Element. Zusammen mit Mangan, Kupfer, Molybdän und Zink gehört es zu den fünf wichtigsten Spurenelementen. Bei Bormangel im Boden nehmen die Erträge vieler Kulturen, besonders die Samenerträge, merklich ab. Es wurde festgestellt, dass Bor den Kohlenhydrat- und Eiweißstoffwechsel in den Pflanzen beeinflusst. Mit dem Erntegut werden jedem Hektar Boden jährlich bis zu 10 g Bor entzogen. Dieser Verlust muss durch Bordüngemittel, z. B. gefällte Magnesiumborate, Bordatolithdüngemittel, die bis zu 14,5 % wasserlösliche Borsäure enthalten, und Superphosphat mit einem Zusatz von Borverbindungen, ausgeglichen werden. Derartige

Düngemittel sind vor allem für mehrjährige Gräser, Lein, Baumwolle, Gemüse und Beerenkulturen notwendig.

Die Ursachen der bevorzugten Stellung des Bors

Bor ist nicht das einzige Element, das die bei einer Kernkettenreaktion entstehenden thermischen Neutronen gut absorbiert. Einen größeren Einfangquerschnitt für thermische Neutronen haben sechs Elemente: Samarium, Europium, Gadolinium, Dysprosium, Plutonium (die Isotope ^{239}Pu und ^{241}Pu) und Cadmium. Im Vergleich mit jedem dieser Elemente hat das Bor aber erhebliche Vorzüge. Es ist stabil, thermisch beständig, ungiftig und hinreichend häufig. Cadmium schmilzt dagegen bereits bei 321 °C und ist überdies toxisch. Plutonium ist nicht nur toxisch, sondern auch noch radioaktiv und sehr teuer. Die übrigen vier Elemente gehören zu den Lanthaniden; sie sind äußerst selten und stark zerstreut; außerdem ist ihre Trennung sehr schwierig. So kann Bor in den Regelsystemen von Kernreaktoren allenfalls durch das Cadmium ersetzt werden. Aber auch das ist nicht in allen Fällen möglich.

Bor als Legierungselement

Bunt- und Schwarzmetalllegierungen werden gewöhnlich zur Erhöhung ihrer Verschleißfestigkeit und ihrer Warmfestigkeit mit Bor versehen. Schon ganz geringe Borzusätze im Stahl (0,0005 bis 0,005 %) erhöhen die Härtungstiefe und damit natürlich auch die Festigkeit des Stahls. Bei Legierung mit Bor verbessern sich auch die Eigenschaften des Kupfers beträchtlich. Eine Anreicherung der Oberfläche vieler Metalle mit Bor führt zur Bildung der entsprechenden Metallboride, sehr harten und festen Verbindungen.

Starke und schwache Säuren

Borsäure ist eine der wenigen Säuren, die man im vollen Sinne dieses Wortes als Mineralsäure bezeichnen kann, denn sie kommt in der Erdrinde vor. Sie ist eine der schwächsten Säuren. Bei einer Erwärmung über 100 °C verliert die Borsäure (H_3BO_3) ein Molekül Wasser und verwandelt sich in die ebenfalls sehr schwache Metaborsäure (HBO_2). Doch nicht alle Borsäuren sind so schwach. Die komplexe Fluoroborsäure $H[BF_4]$, ein Anlagerungsprodukt von HF an BF_3, ist stärker als Flusssäure, Schwefelsäure und Salpetersäure.

Kohlenstoff (carbonium)

von W. W. Stanzo & W. I. Kusnezow



Der Unerschöpfliche

»Wir finden Kohlenstoff in der Natur sowohl im freien als auch im gebundenen Zustand, und zwar in höchst unterschiedlichen Formen und Arten. Im Reinzustand kennt man mindestens drei Arten von Kohlenstoff: Kohle, Graphit und Diamant. Als gebundener Kohlenstoff ist er Bestandteil der sogenannten organischen Stoffe, d. h. einer Vielzahl von Stoffen, die wir im Körper jeder Pflanze und jedes Tieres finden. Als Kohlendioxid finden wir ihn im Wasser und in der Luft und in Form von Carbonaten und organischen Fossilien im Boden und in der Masse der Erdrinde. Die Vielfalt der Stoffe, die den Körper der Tiere und der Pflanzen bilden, ist jedermann bekannt. Wachs und Öl, Terpentin und Harz, Zellstoff und Eiweiß, das Zellgewebe der Pflanzen und das Muskelgewebe der Tiere, die Weinsäure und die Stärke, sie alle und eine große Zahl anderer Stoffe, die in den Geweben und Säften der Pflanzen und Tiere enthalten sind, stellen Kohlenstoffverbindungen dar. Das Gebiet der Kohlenstoffverbindungen ist so umfangreich, dass es einen besonderen Zweig der Chemie bildet, nämlich die Chemie der Kohlenstoff- oder, besser gesagt, der Kohlenwasserstoffverbindungen.«

D. I. Mendelejew, »Grundlagen der Chemie«

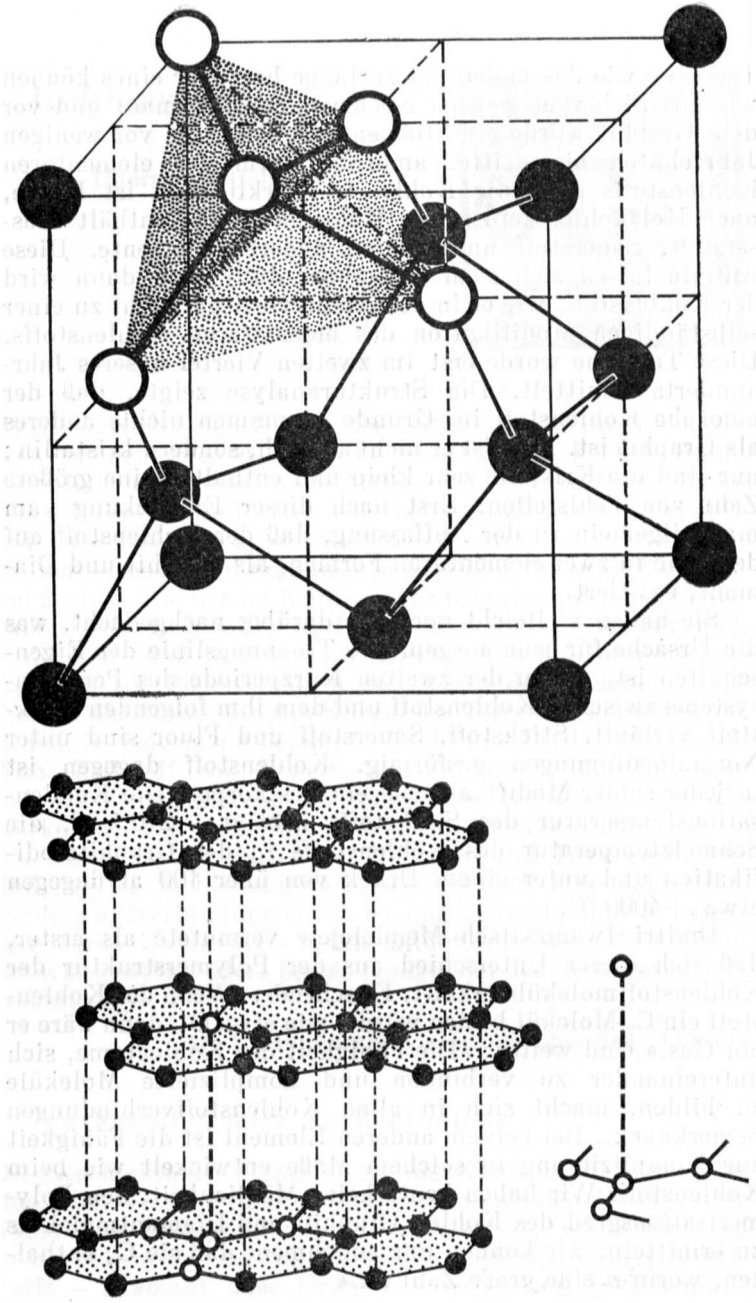
Die Kristallstruktur des Kohlenstoffs

Die Geschichte der Handhabung des Kohlenstoffs durch den Menschen verliert sich in längst vergangenen Zeiten. Der Name des Erstentdeckers ist unbekannt, unbekannt ist auch, welche der beiden Formen des elementaren Kohlenstoffs – Diamant oder Graphit – früher entdeckt wurde.

Das eine wie das andere ist zu lange her. Nur eines können wir mit Sicherheit sagen: Noch vor dem Diamant und vor dem Graphit wurde ein Stoff entdeckt, der bis vor wenigen Jahrzehnten als dritte, amorphe Form des elementaren Kohlenstoffs galt, die Kohle. In Wirklichkeit ist Kohle, auch Holzkohle, kein reiner Kohlenstoff. Sie enthält Wasserstoff, Sauerstoff und Spuren anderer Elemente. Diese Anteile lassen sich zwar entfernen, doch auch dann wird der Kohlenstoff, wie er in der Kohle vorliegt, nicht zu einer selbständigen Modifikation des elementaren Kohlenstoffs. Diese Tatsache wurde erst im zweiten Viertel des 20. Jahrhunderts ermittelt. Die Strukturanalyse zeigte, dass der amorphe Kohlenstoff im Grunde genommen nichts anderes als Graphit ist. Also ist er nicht amorph, sondern kristallin; nur sind die Kristalle sehr klein und enthalten eine größere Zahl von Fehlstellen. Erst nach dieser Entdeckung kam man allgemein zu der Auffassung, dass der Kohlenstoff auf der Erde in zwei elementaren Formen, als Graphit und Diamant, existiert.

Sie haben vielleicht noch nie darüber nachgedacht, was die Ursache für jene ausgeprägte Trennungslinie der Eigenschaften ist, die in der zweiten Kurzperiode des Periodensystems zwischen Kohlenstoff und dem ihm folgenden Stickstoff verläuft. Stickstoff, Sauerstoff und Fluor sind unter Normalbedingungen gasförmig. Kohlenstoff dagegen ist in jeder seiner Modifikationen ein Festkörper. Die Kondensationstemperatur des Stickstoffs beträgt minus 210,5 °C (62,5 K), die Schmelztemperatur des Kohlenstoffs in der Graphitmodifikation und unter einem Druck von über 100 Bar dagegen etwa plus 4000 °C.

Dmitri Iwanowitsch Mendelejew vermutete als erster, dass sich dieser Unterschied aus der Polymerstruktur der Kohlenstoffmoleküle erklärt. Er schrieb: »Wenn der Kohlenstoff ein C_2-Molekül bilden würde, wie etwa O_2, dann wäre er ein Gas.« Und weiter: »Die Fähigkeit der Kohleatome, sich untereinander zu verbinden und komplizierte Moleküle zu bilden, macht sich in allen Kohlenstoffverbindungen bemerkbar [...] Bei keinem anderen Element ist die Fähigkeit zur Komplizierung in solchem Maße entwickelt wie beim Kohlenstoff. Wir haben heute keine Möglichkeit, den Polymerisationsgrad des Kohle-, Graphit- und Diamantmoleküls zu ermitteln, wir können nur annehmen, dass sie C_n enthalten, worin n eine große Zahl ist.«



Vereinfachte Atomgitter von Diamant (oben) und Graphit (unten)

Diese Annahme hat sich erst in unserer Zeit bestätigt. Sowohl Graphit als auch Diamant sind Polymere, die aus gleichen Atomen, und zwar ausschließlich aus Kohlenstoffatomen, bestellen. Jeder Diamantkristall, selbst der mehr als 600 g schwere »Cullinan«, stellt im Grunde genommen ein einziges Molekül dar, ein Molekül, bestehend aus einem in höchstem Maße regulären, nahezu ideal strukturierten dreidimensionalen Polymer.
Anders liegen die Dinge beim Graphit. Hier finden wir eine polymere Strukturierung, die sich auf zwei Richtungen beschränkt, d. h., die Polymerisation erfolgte nur in der Ebene, nicht im

Raum. In einem Graphitbrocken bilden diese Ebenen eine recht dichte Packung, deren Schichten untereinander nicht von im eigentlichen Sinne chemischen Bindungskräften zusammengehalten werden, sondern von den weitaus schwächeren Kräften intermolekularer Wechselwirkungen. Das ist der Grund, warum sich der Graphit so einfach selbst durch eine bloße Berührung mit Papier in Schichten aufspalten lässt. Ein Graphitplättchen in Querrichtung zu zerstören ist dagegen sehr kompliziert weil hier chemische Bindungskräfte wirken.
Diese Besonderheit der Molekularstruktur erklärt die ungeheure Differenz in den Eigenschaften von Graphit und Diamant. Graphit ist ein ausgezeichneter Wärme- und Elektrizitätsleiter, Diamant dagegen ein Isolator. Graphit ist völlig lichtundurchlässig, Diamant dagegen durchsichtig. Nach welchen Verfahren man auch immer Diamant oxidieren mag, das Oxidationsprodukt ist stets CO_2. Oxidiert man dagegen Graphit, so kann man auf Wunsch auch einige Zwischenprodukte erhalten, insbesondere Graphitsäure wechselnder Zusammensetzung und Mellitsäure der Formel $C_6(COOH)_6$. Hier dringt der Sauerstoff gewissermaßen zwischen die Schichten der Graphitpackung ein und oxidiert nur einzelne Kohlenstoffatome. Im Diamantkristall dagegen ist entweder eine vollständige Oxidation oder das völlige Ausbleiben der Oxidation möglich.
So haben wir ein »räumliches« Polymer von elementarem Kohlenstoff und ein »ebenes«. Im Prinzip wurde seit langem auch die Existenz eines »eindimensionalen«, also linearen Kohlenstoffpolymers vermutet, das jedoch in der Natur nicht gefunden werden konnte.
Erst in den sechziger Jahren haben es die sowjetischen Chemiker W. W. Korschak, A. M. Sladkow, W. I. Kassatotschkin und J. P. Kudrjawzew dargestellt. Der neue Stoff wurde durch katalytische Oxidation von Ethin synthetisiert und erhielt die Bezeichnung Karbin. Der äußeren Beschaffenheit nach ist es ein schwarzes, feinkristallines Pulver mit Halbleitereigenschaften; die elektrische Leitfähigkeit des Karbins nimmt bei Lichteinwirkung beträchtlich zu. Auf dieser Eigenschaft beruht auch die erste praktische Anwendung des Karbins für Photoelemente. Wichtig ist, dass Karbin seine Photoleitfähigkeit auch bei einer Temperatur bis 500 °C nicht verliert. Das ist wesentlich mehr als bei anderen für den gleichen Zweck verwendeten Stoffen Nach den Worten der Entdecker des Karbins bestand ihr schwierigstes Problem darin, festzustellen, welche Bindungen eigentlich in den Kohlenstoffketten vorliegen. Grundsätzlich bestehen dafür zwei Möglichkeiten: Einfach- und Dreifachbindungen im Wechsel (≡C–C≡C–C≡C–) oder ausschließlich Doppelbindungen (=C=C=C=C=). Außerdem hätten auch beide Formen gleichzeitig vorliegen können. Erst einige Jahre später gelang es Korschak und Sladkow, nachzuweisen, dass im Karbin keine Doppelbindungen existieren.
Da die Theorie jedoch die Existenz eines linearen Kohlenstoffpolymers mit Doppelbindungen zuließ, versuchte man auch die Darstellung dieser Spielart – im Grunde genommen einer vierten Modifikation des elementaren Kohlenstoffs. In der Tat wurde dieser Stoff vor einigen Jahren im Institut für elementorganische Verbindungen der Akademie der Wissenschaften der UdSSR hergestellt und erhielt die Bezeichnung Polykumulen. Vermutungen darüber anzustellen, welche praktischen Anwendungsmöglichkeiten dem »jüngeren Bruder des Karbins« offen stehen, ist offenbar noch verfrüht, denn die Untersuchung seiner Eigenschaften dauert an.

Der Kohlenstoff im anorganischen Bereich

Kohlenstoff ist stets vierwertig. Da er jedoch gerade in der Mitte seiner Periode steht, kann seine Oxidationsstufe je nach den Umständen +4 oder –4 betragen. Mit Nichtmetallen reagiert er elektropositiv, mit Metallen dagegen elektronegativ. Auch bei Atombindung ist seine formale Wertigkeit gleich 4. Es gibt nur sehr wenige Verbindungen, in denen der Kohlenstoff wenigstens formal eine von 4 verschiedene Wertigkeit zeigt. Allgemein bekannt ist nur eine

dieser Verbindungen, das Kohlenmonoxid (CO), in dem der Kohlenstoff scheinbar zweiwertig ist. Doch das scheint nur so, denn in Wirklichkeit liegt hier ein komplizierterer Bindungstyp (Carben) vor. Das Kohlenstoff- und das Sauerstoffatom sind durch eine dreifache polarisierte Atombindung miteinander verbunden, und die Strukturformel dieser Verbindung schreibt man folgendermaßen: $O^{+}{\equiv}C^{-}$.

1900 synthetisierte M. Gomberg die organische Verbindung Triphenylmethyl (= Trityl) mit der Formel $(C_6H_5)_3C$. Zunächst schien es, als sei das eine Kohlenstoffatom darin dreiwertig. Später stellte sich aber heraus, dass diese ungewöhnliche Wertigkeitsstufe auch hier rein formalen Charakter trägt. Triphenylmethyl und seine Analoga sind freie Radikale, im Unterschied zu den meisten übrigen Radikalen jedoch recht stabil.

Nur wenige Kohlenstoffverbindungen werden in der anorganischen Chemie bearbeitet. Es handelt sich um die Kohlenstoffoxide, die Carbide, d. h. Kohlenstoffverbindungen mit Metallen sowie mit Bor und Silizium, die Carbonate, also die Salze der äußerst schwachen Kohlensäure, den Schwefelkohlenstoff (CS_2) und die Cyanverbindungen. Allerdings muss gesagt werden, dass der größte Teil des Kohlenstoffs in der Erdrinde nicht etwa in den Organismen, den Pflanzen und Tieren, auch nicht in der Kohle, dem Erdöl und sämtlichen übrigen organischen Stoffen zusammengenommen enthalten ist, sondern dass der Löwenanteil auf nur zwei anorganische Verbindungen, den Kalkstein $CaCO_3$ und den Dolomit $MgCa(CO_3)_2$, entfällt. Einige Dutzend weiterer Minerale enthalten ebenfalls Kohlenstoff; wir erinnern hier nur an den Marmor, der aus $CaCO_3$ mit Anteilen Malachit $Cu_2(OH)_2CO_3$ besteht, und an das Zinkmineral, den Smithsonit $ZnCO_3$ u. a. Auch in magmatischen Gesteinen und in kristallinen Schiefern ist Kohlenstoff enthalten.

Sehr selten sind carbidführende Minerale. In der Regel handelt es sich dabei um Stoffe, die aus großen Tiefen stammen. Aus diesem Grund vermuten die Wissenschaftler, dass der Erdkern auch Kohlenstoff enthält.

Für die chemische Industrie sind der Kohlenstoff und seine anorganischen Verbindungen von erheblichem Interesse, und zwar meist als Rohstoffe, seltener als Baustoffe.

Viele Apparate für die chemische Produktion werden aus Graphit hergestellt. Das ist nur natürlich; Graphit ist sehr temperaturbeständig und chemisch fest, darüber hinaus ein ausgezeichneter Wärmeleiter. Dank diesen Eigenschaften wurde Graphit auch zu einem wichtigen Werkstoff der Raketentechnik. Die Strahlruder, die unmittelbar im Antriebsstrahl von Düsenaggregaten arbeiten, bestehen aus Graphit. Es ist praktisch unmöglich, Graphit an der Luft zu entzünden, selbst in reinem Sauerstoff macht es größte Schwierigkeiten, und um Graphit zu verdampfen, bedarf es erheblich höherer Temperaturen, als sie selbst in Raketentriebwerken entwickelt werden. Beim Normaldruck schmilzt Graphit nicht.

Ohne Graphit kann man sich auch die moderne elektrochemische Industrie nur schwer vorstellen. Graphitelektroden werden nicht nur von den Elektrometallurgen benötigt, sondern auch von den Chemikern. Es genügt allein, daran zu erinnern, dass die Anoden in den Elektrolysezellen zur Gewinnung von Natronlauge und Chlor aus Graphit hergestellt sind.

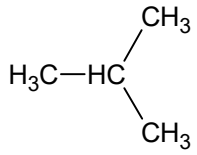
Calciumcarbonat (Kalkstein) dient als Rohstoff für die Produktion von Kalk, Zement und Calciumcarbid. Ein anderes Mineral, der Dolomit, bildet die Grundlage für eine ganze Gruppe feuerfester Werkstoffe. Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat sind ebenfalls wichtige Produkte der chemischen Industrie. Einer der hauptsächlichsten Verbraucher von Natriumcarbonat ist die Glasindustrie, die ungefähr ein Drittel der Weltproduktion an Na_2CO_3, für sich beansprucht.

Zum Schluss noch einige Worte über die Carbide. Wenn man im Alltag von Carbid schlechthin spricht, meint man das Calciumcarbid, das zur Gewinnung von Ethin und damit zur Herstellung einer Vielzahl organischer Syntheseprodukte benutzt wird. Calciumcarbid ist zwar die bekannteste, aber bei weitem nicht die einzige bedeutsame und notwendige Verbindung dieser Gruppe. Borcarbid B_4C ist ein wichtiger Werkstoff in der Kerntechnik, Siliziumcarbid SiC, auch unter der Bezeichnung Karborund bekannt, dagegen ein sehr

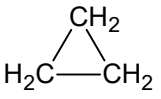
wertvolles Schleifmittel. Die Carbide vieler Metalle sind chemisch sehr stabil und außergewöhnlich hart. Karborund bleibt beispielsweise in der Härte nur wenig hinter dem Diamanten zurück. Seine Härte nach Mohs beträgt 9,5 bis 9,75 (Diamant: 10). Außerdem ist er wesentlich billiger als Diamant, denn er wird in elektrischen Öfen bei etwa 2000 °C aus einem Gemisch von Koks und Quarzsand erzeugt.

Der Kohlenstoff in der organischen Chemie

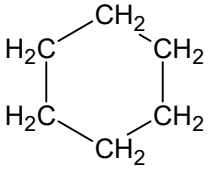
Vor nur eineinhalb Jahrhunderten waren die Chemiker davon überzeugt, dass die organische Chemie die Wissenschaft von den Stoffen sei, die unter Beteiligung und Leitung einer gewissen merkwürdigen Kraft, der sogenannten Lebenskraft, entstehen. Doch bald landete diese Kraft auf der Schutthalde der Naturwissenschaft. Die Synthesen einiger organischer Stoffe – Harnstoff, Essigsäure, Fette und Sacharide ließen sie einfach überflüssig werden.
So entstand die auch heute noch gültige Definition von C. Schorlemmer, wonach die organische Chemie die Chemie der Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate, d. h. jener Produkte, die bei der Substitution des Wasserstoffs durch andere Atome oder Atomgruppen entstehen, darstellt.
Damit ist die organische Chemie nicht einmal die Chemie nur eines Elements, sondern sogar nur einer einzigen Verbindungsklasse dieses Elements. Doch was ist das für eine Klasse? Es ist eine Klasse, die sich im Laufe der Zeit nicht nur in Gruppen und Untergruppen gegliedert hat, sondern aus der selbständige Wissenschaften hervorgegangen sind. Aus der organischen Chemie entstanden die Biochemie, die Chemie der synthetischen Polymere, die Chemie der biologisch aktiven Verbindungen und der Chemotherapeutika sowie viele andere. Wir kennen beule Millionen organischer Verbindungen (Kohlenstoffverbindungen) und an die 100.000 Verbindungen aller übrigen Elemente zusammengenommen.
Es ist allgemein bekannt, dass der Kohlenstoff die Grundlage allen Lebens darstellt. Dafür gibt es mehrere Gründe. Erstens ist bei keinem Element die Fähigkeit zur Komplizierung in solchem Maße entwickelt wie beim Kohlenstoff. Zweitens ist der Kohlenstoff imstande, sich mit der Mehrzahl der Elemente zu vereinigen, und das auf die unterschiedlichste Weise. Drittens ist die Bindung der Kohlenstoffatome untereinander ebenso wie ihre Bindung mit Atomen von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor und den übrigen Elementen, die in organischen Stoffen vorkommen, so beschaffen, dass sie unter dem Einfluss natürlicher Faktoren zerstört werden kann. Deshalb findet ein ständiger Kohlenstoffkreislauf in der Natur statt. Aus der Atmosphäre gelangt er in die Pflanzen, aus den Pflanzen in die tierischen Organismen und von dort wieder in die Atmosphäre. Er wechselt ständig zwischen dem belobten und dem unbelebten Bereich.
Wo Kohlenstoff ist, dort ist Vielfalt, wo Kohlenstoff ist, ist Kompliziertheit. Überall dort findet man die unterschiedlichsten molekulararchitektonischen Konstruktionen: Einfache Ketten, wie im Butan $CH_3–CH_2–CH_2–CH_3$ oder im Polyethylen...$–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–$..., aber auch verzweigte Strukturen, von denen das Isobutan die einfachste ist.



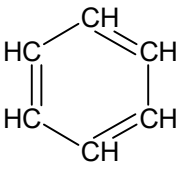
2-Methylpropan
(Isobutan)



Cyclopropan

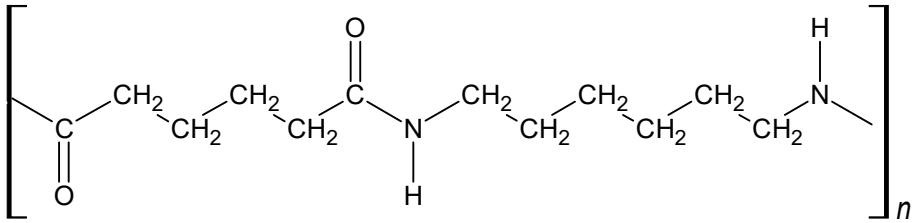


Cyclohexan

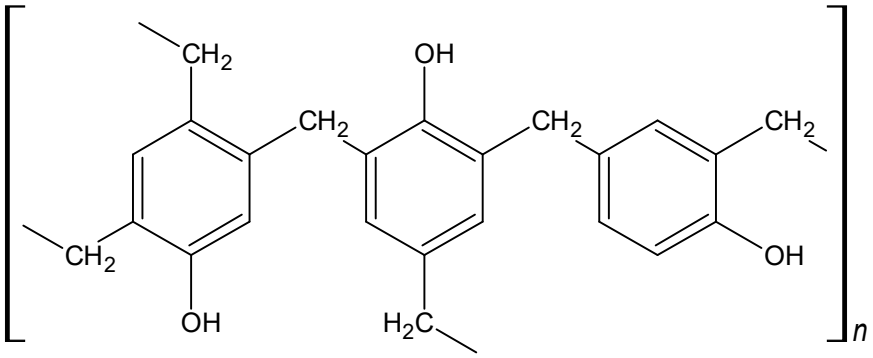


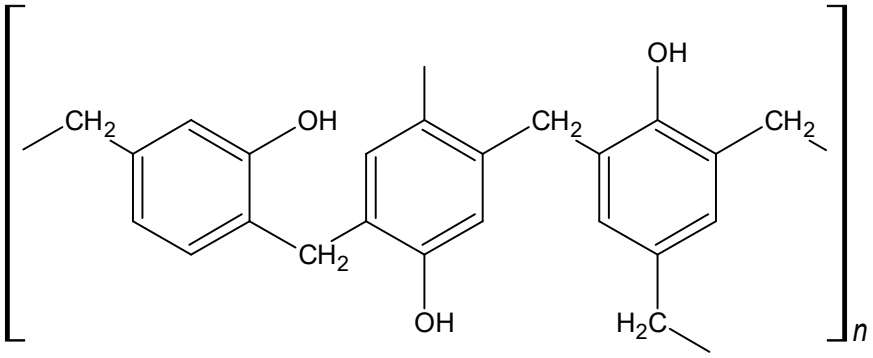
Benzen
(Benzol)

Wir finden Ringe mit reinem Kohlenstoffskelett (Cyclopropan, Cyclohexan und Benzen) und die gleichen Ringe mit »Anhängen« (Toluol oder Anilin). Dann gibt es Ringe, in die sich Fremdatome eingeschlichen haben, solche Verbindungen heißen Heterozyklen, z. B. Thiophen C_4H_4S, und schließlich Konglomerate aller möglichen Ringe. Der einfachste Fall ist das Naphthalin, das aus zwei Benzenringen besteht. Aber alle diese Strukturen müssen den einfachsten Strukturen, gewissermaßen den Amöben und Infusorien der organischen Chemie, zugerechnet werden.
Wollte man diese Analogie mit der belebten Natur fortsetzen, dann findet man irgendwo in der Gegend der Moose und Flechten fast alle heute bekannten synthetischen Polymere, z. B. Nylon:



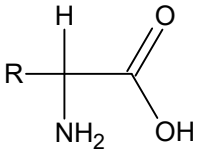
oder das technisch häufig verwendete feste Phenol-Formaldehydharz Resit:



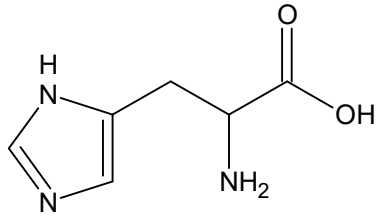


Auf dem Gipfel der Kompliziertheit stehen die Polymere, die Nukleinsäuren und die Eiweiße. Ihre Struktur ist äußerst kompliziert und noch nicht endgültig geklärt. Jeder neue Erfolg auf diesem Gebiet erinnert uns immer wieder an die Leistungsfähigkeit der modernen Wissenschaft, aber auch an die ungewöhnliche Kompliziertheit des Problems, dem sich jene Wissenschaftler gegenübersehen, die versuchen, auf molekularem und submolekularem Niveau in die Lebensvorgänge einzudringen. Denken wir nur an die Doppelspirale im DNS-Molekül oder an die labyrinthartige Verknäuelung der vier Ketten des Hämoglobinmoleküls.
Anfang der 1970er Jahre gelang die vollständige chemische Synthese des Eiweißmoleküls Insulin. Es handelt sich dabei um eines der einfachsten, aber absolut lebenswichtigen Eiweiße.

Dieser Stoff ist für den Kohlenhydratstoffwechsel im Organismus verantwortlich. Es bewirkt die Glucoseaufnahme der Zellen aus dem Blut. Das Insulinmolekül enthält zwei Ketten, die über eine Disulfidbrücke (aus zwei Schwefelatomen) miteinander verknüpft sind. Die eine dieser beiden Ketten besteht aus 21 Aminosäuren, wobei sich innerhalb der Kette auch ein Disulfidring befindet, die andere aus 30, ebenfalls in streng festgelegter Reihenfolge miteinander verbundener Aminosäuren. Die Synthese der ersten Kette erforderte 89, die der zweiten 138 Reaktionsschritte. Der letzte, 228. Reaktionsschritt war dann schließlich die Vereinigung beider Ketten. Diese Arbeit erforderte viel Zeit und Mühe. In der lebenden Zelle beansprucht die Synthese eines Eiweißmoleküls dagegen nur zwei oder drei Sekunden.
Überdies darf man eine Besonderheit der Eiweißsynthese nicht außer Acht lassen. Wir kennen heute über zwanzig Aminosäuren, aus denen das Eiweißmolekül aufgebaut wird. Die allgemeine Formel sämtlicher Aminosäuren erscheint einfach:



Das Symbol R steht stellvertretend für alle möglichen Atomgruppen. Nur im einfachsten Fall, beim Glycinmolekül, ist R ein Wasserstoffatom, beim Histidin dagegen besteht R aus 11 Atomen:



Äußerst wichtig ist die Reihenfolge, in der die Aminosäuren innerhalb des Eiweißmoleküls miteinander verbunden sind. So wurde beispielsweise festgestellt, dass eine der schweren Blutkrankheiten ihre Ursache darin hat, dass nur an einer Stelle im Hämoglobinmolekül eine der Aminosäuren gegen eine andere substituiert ist (Glutaminsäure gegen Valin).
Die Eiweißmoleküle enthalten viele tausend Atome. Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff finden wir stets darin, und Schwefel ist sehr häufig. Doch die Grundlage dieser Moleküle bleibt immer der Kohlenstoff. Ohne Kohlenstoff könnte es, jedenfalls auf der Erde, kein Leben geben.

Die ^{14}C-Altersbestimmung

Etwa 1950 stießen Bauleute im USA-Staat Oregon beim Bau einer Bergstraße auf eine Höhle, deren Eingang durch vulkanisches Gestein verschüttet war. Man fand darin 300 Paar sorgfältig gestapelter geflochtener Sandalen in hervorragender Ausführung aus längst vergangenen Zeiten. Man holte Archäologen herbei, weil allen Beteiligten klar war, dass diese einmalige Sammlung alter Bastschuhe wissenschaftliche Bedeutung hatte und dass man sie der Nachwelt und der Wissenschaft, erhalten müsse. Der Leiter der archäologischen Gruppe, Dr. Kressman, war vorsichtig. Auf seine Anweisung hin wurden die alten Bastschuhe mit einer Schutzschicht aus Schellack bestrichen. Glücklicherweise reichte der Lack für die letzten sechs Paar nicht, und so blieben sie in ihrem ursprünglichen Zustand erhalten. Warum wir hier »glücklicherweise« gesagt haben, wird aus dem folgenden Bericht klar.

Die Bastschuhe aus der Höhle von Oregon waren nach Meinung der Wissenschaftler überhaupt die schönsten aller alten Flechterzeugnisse. Fraglich war nur ihr Alter. Wann, in welchem Jahrhundert hatten die Vorfahren der amerikanischen Indianer ein Zivilisationsniveau erreicht, das zur Schaffung solcher Schönheit ausreichte? Um diese Frage zu beantworten, musste man das Alter der Bastschuhe irgendwie bestimmen. Nur wie?
Das Alter der Schuhe wurde erst einige Jahre später mit einer Genauigkeit von ± 350 Jahren ermittelt, nachdem der bekannte Physiker und heutige Nobelpreisträger Frank Willard Libby sein Verfahren zur Bestimmung des Alters historischer Funde anhand ihres Gehalts an dem radioaktiven Kohlenstoffisotop ^{14}C entwickelt hatte.

Kosmische Neutronen und irdische Angelegenheiten

Unaufhörlich geht ein Strom kosmischer Protonen auf die Erde nieder. Es handelt sich hierbei um Wasserstoffkerne, deren Geschwindigkeit der Lichtgeschwindigkeit nahekommt. Bereits in den oberen Atmosphärenschichten stoßen die Protonen mit Stickstoff- und Sauerstoffkernen zusammen. Bei diesen Zusammenstößen werden die Atome zerstört und Neutronen freigesetzt. Die Neutronen wiederum treten in Wechselwirkung mit den Stoffen, in der Atmosphäre hauptsächlich mit dem Stickstoff, der dabei in Kohlenstoff umgewandelt wird. Stickstoff wird Kohlenstoff. Allerdings ist es kein gewöhnlicher, sondern radioaktiver Kohlenstoff ^{14}C,. Im Kern dieser Atome sind zwei Neutronen mehr enthalten als im Kern des häufigsten Kohlenstoffisotops ^{12}C. Radiokohlenstoff ^{14}C, Zerfällt unter Aussendung von Elektronen und verwandelt sich dadurch wieder in Stickstoff:

$$^{14}C \longrightarrow {}^{14}N + {}^{0}e^{-}$$

Die Halbwertszeit von ^{14}C, d. h. die Zeit, während der die Hälfte aller radioaktiven Kerne zerfällt, beträgt 5736 Jahre.
Kennt man die Halbwertszeit eines Isotops, dann fällt es nicht schwer auszurechnen, welcher Teil davon innerhalb eines beliebigen Zeitabschnitts verlorengeht. Durch Berechnung wurde ermittelt, dass jährlich etwa 7 kg Radiokohlenstoff auf der gesamten Erde zerfallen. Das bedeutet, dass auf unserem Planeten eine konstante Menge dieses Isotops auf natürlichem Wege, nämlich durch in der Atmosphäre ablaufende Kernreaktionen, unterhalten wird; die Erde »erwirbt« jährlich etwa 7 kg ^{14}C.

Radioaktivität in uns

Die Erdatmosphäre ist nicht reich an Kohlenstoff. Sie enthält insgesamt nur 0,03 Vol.-% Kohlendioxid CO_2. Berechnet man dagegen die Absolutmasse, dann ergibt sich eine verblüffende Zahl: Die gesamte Kohlenstoffmenge in der Atmosphäre beträgt etwa 600 Mill. t. Auf je eine Billion Moleküle von atmosphärischem CO_2 entfällt ein Atom ^{14}C. Diese Atome werden gemeinsam mit den gewöhnlichen Kohlenstoffatomen von Pflanzen assimiliert und gelangen so auch in den Organismus von Tieren und Menschen. Jeder lebende Organismus enthält Radiokohlenstoff, der allmählich zerfällt und durch neuen Radiokohlenstoff ersetzt wird. In jedem Gramm »belebten« Kohlenstoffs finden in jeder Minute vierzehn radioaktive Zerfallsvorgänge statt. Die Erfahrung zeigt, dass die Konzentration dieses Isotops in allem belebten Material auf unserem Planeten konstant ist, obwohl der Radiokohlenstoff aus bestimmten geophysikalischen Gründen überwiegend in den Polargebieten niedergeht. Stirbt ein lebender Organismus, dann hört die Zufuhr von neuem Radiokohlenstoff auf, doch der radioaktive Zerfall setzt sich fort. Nach 5736 Jahren hat sich die Radiokohlenstoffmenge in einem abgestorbenen Organismus auf die Hälfte vermindert, und in 1 g Kohlenstoff, das aus einem vor 5736 Jahren gefällten Baum stammt, registrieren

empfindliche Zähler je Minute bereits nicht mehr vierzehn, sondern nur noch sieben Zerfallsvorgänge. Darum kann man mit Hilfe des Radiokohlenstoffs das Alter jedes beliebigen Gegenstandes pflanzlichen oder tierischen Ursprungs bestimmen. Libby leitete folgende Formel ab:

$T = 8275{,}3 \ln (14 / A)$

In dieser Formel bedeuten T das Alter in Jahren und A die Anzahl von Zerfallsvorgängen je Minute. (Anm.: Die 8275,3 ist die mittlere Lebensdauer der Teilchen in Jahren. Diese Zahl wie auch die Halbwertzeit von ^{14}C in diesem Text wurde nachträglich durch einem aktuelleren, d. h. genaueren, Wert ersetzt.)
Als man Kohlenstoff, der aus den Bastschuhen von Oregon stammte, in einen Zähler brachte, ergab sich für A der Wert 4,5. So zeigte die Berechnung, dass die Bastschuhe vor 9000 ± 350 Jahren angefertigt worden sind.

Die Uhr, die einmal in 50.000 Jahren aufgezogen wird

Die Zahl der Zerfallsvorgänge von ^{14}C zu messen ist nicht einfach. Dazu wird der Kohlenstoff in eine seiner gasförmigen Verbindungen, in CO_2 oder Methan, umgewandelt. Mit diesem Gas wird ein β-Zähler gefüllt, der exakt jeden Zerfallsvorgang in einem Radiokohlenstoffkern registriert. Leider registriert der Zähler aber nicht nur Zerfallsvorgänge im Radiokohlenstoff. Gammastrahlen, Mesonen sowie einige andere Kernteilchen liefern Impulse, die von den Radiokohlenstoffimpulsen fast nicht zu unterscheiden sind. Aus diesem Grund muss der Zähler durch eine dicke Eisenschicht abgeschirmt werden. Aber auch dieses Eisen selbst enthält radioaktive Mikroverunreinigungen, deren Strahlung die Messgenauigkeit beeinflusst. Deshalb wird der Zähler mit einem weiteren Schutz, einem Zylinder mit sorgfältig gereinigtem Quecksilber, versehen. Diese doppelte Hülle schützt den Zähler zuverlässig vor nahezu allen kosmischen Strahlungskomponenten, außer vor den Mesonen. Diese Partikeln durchdringen selbst Schichten von kolossaler Mächtigkeit fast ohne alle Schwierigkeiten. Um nun auch das sogenannte Mesonenrauschen zu eliminieren, umgibt man den Hauptzähler von allen Seiten mit Hilfszählern. Ein Meson, das in den Hauptzähler gerät, muss vorher unvermeidlich auch in einem der Hilfszähler gewesen sein, so dass die Apparatur zwei nahezu gleichzeitig eintretende Impulse registriert. Diese Impulspaare bleiben unberücksichtigt.
Im Ergebnis gelingt es, selbst sehr geringe Radiokohlenstoffkonzentrationen zu messen und das Alter von Gegenständen zuverlässig zu ermitteln, die bis zu 50.000 Jahren am Boden des Ozeans oder unter der Erdoberfläche gelegen haben. Mit geringerer Genauigkeit und durch Anwendung einiger weiterer Verbesserungen kann man auch Proben untersuchen, deren Aller 70.000 bis 100.000 Jahre beträgt.
Doch kehren wir zu den Bastschuhen von Oregon zurück. Bei diesem Fund haben die Wissenschaftler zweimal Glück gehabt. Erstens ist dieser Fund erhalten geblieben, und zweitens ist er nicht von den Archäologen selbst unbrauchbar gemacht worden. Hätte der Schellack damals gereicht, um alle 300 Bastschuhpaare »zu schützen«, dann hätte niemand mehr das Aller dieses einmaligen Schuhlagers ermitteln können. Schellack enthält »frischen« Radiokohlenstoff, und die Anzeige der »Radiokohlenstoffuhr« wäre hoffnungslos ungenau gewesen.

Die historische Zeitskala

Kann die »Kohlenstoffuhr» nicht auch vor- oder nachgehen? Diese Frage ist natürlich gestellt worden. Die Radiokohlenstoffmenge in der Erdatmosphäre ist von der Sonnenaktivität

unmittelbar abhängig, und diese ändert sich zyklisch. Wir wissen nicht, ob die Zyklen immer das gleiche Bild zeigten wie heute.
Die Ganggenauigkeit der »Radiokohlenstoffuhr« wurde anhand historisch datierter Proben Überprüft, z. B. an den Mumien der Pharaonen usw. Noch genauere Korrekturen erreichte man mit Hilfe von Mammutbäumen, deren Alter bis zu (5000 Jahre beträgt. Zersägt man den Stamm eines dieser langlebigen Bäume, dann kann man die Jahresringe nachzählen. Nun braucht man nur noch eine Probe ans einer Schicht zu entnehmen, die etwa dem 5000. Jahresring (wenn man von der Rinde zur Mitte zählt) entspricht, und die ^{14}C-Menge in 1 g Kohlenstoff zu ermitteln, das der Baum vor 5000 Jahren akkumuliert hat. So wurde die Zulässigkeit des Verfahrens und seine Genauigkeit bestätigt. Freilich tauchte dabei eine Schwierigkeit auf.
Als Praktikumsaufgabe sollte ein Student das Alter einer Probe von pflanzlichem Material bestimmen. Sein Professor hatte diese Probe eigenhändig bei einem Wochenendausflug am Rande der Autobahn gesammelt. Wer beschreibt das Erstaunen des Professors, als der Student stolz verkündete, das Gras sei mehrere tausend Jahre alt? Der Widerspruch konnte bald geklärt werden. Schuld waren die Autos, deren Auspuffgase überwiegend Kohlendioxid enthalten. In diesem CO_2 war praktisch kein Radiokohlenstoff mehr vorhanden, denn es wurde aus Erdöl gewonnen, dessen Alter mindestes einige Millionen Jahre beträgt. So konnte das Gras vom Autobahnrand in kürzester Zeit einige tausend Jahre alt werden.

Klima, Gletscher, Menschen

Die Altersbestimmung des Schuhlagers von Oregon war eines der ersten Probleme, das nach dem Radiokohlenstoffverfahren gelöst wurde, doch natürlich bei weitem nicht das einzige. Nach diesem Verfahren lassen sich die Daten vulkanischer Ausbrüche im Altertum sowie die Zeiträume, während der bestimmte Tierarten ausstarben, ermitteln. Auch manche archäologische Fälschung wurde entlarvt, beispielsweise als man versuchte, Schädel mit nachgefeilten Zähnen für Zeugen des Altertums auszugeben.
Doch das wichtigste Verdienst des Verfahrens besteht offenbar in der Datierung der Eiszeiten. Als die Gletscher vordrangen, fegten sie alles hinweg, was sich ihnen entgegenstellte. Die Vegetation ging zugrunde, jahrhundertealte Bäume wurden unter den Eismassen begraben, die Menschen wichen nach Süden zurück und ließen auf ihrem Weg erkaltete Feuerstellen zurück. Das alles ist bis in unsere Tage unter dem Gletscherschutt erhalten geblieben. Erst mit Hilfe des Radiokohlenstoffverfahrens konnte der »Fahrplan« des Kontinentaleises festgestellt werden. Die Messungen zeigten, dass es in den letzten 40.000 Jahren auf der Nordhalbkugel drei Eiszeiten gegeben hat. Die letzte Eiszeit liegt ungefähr 10.400 Jahre zurück. Seitdem ist es auf der Erde verhältnismäßig warm.

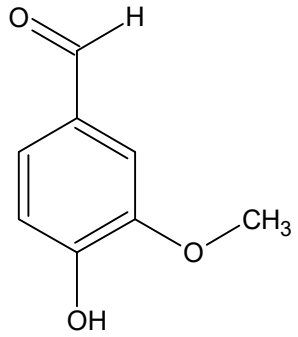
Hier wie dort an elfter Stelle

Nach seiner Verbreitung in der Erdrinde, d. h. in der festen Hülle der Erde, bis zu einer Tiefe von l0 km und in der Atmosphäre bis zu einer Höhe von 15 km steht der Kohlenstoff an elfter Stelle. Die elfte Stelle nimmt er aber auch nach seiner Verbreitung in der Sonnenatmosphäre ein. Allgemein lässt sich sagen, dass es verhältnismäßig viel Kohlenstoff im Kosmos gibt. Die sowjetischen kosmischen Stationen »Venus 4«, »Venus 5« und »Venus 6« haben festgestellt, dass die Atmosphäre des Morgensterns überwiegend aus Kohlendioxid besteht. Auch in der Marsatmosphäre ist dieses Gas enthalten. In der Atmosphäre von Saturn, Jupiter, Uranus und Neptun dagegen dominiert neben dem Ammoniak eine andere Kohlenstoffverbindung, das Methan. Kohlenstoff wurde auch in Meteoriten und Kometen nachgewiesen. Durch spektroskopische Beobachtungen wissen wir, dass es ihn auch auf den fernen Sternen gibt. In den Spektren relativ kalter Sterne wurden wiederholt Absorptionsbanden beobachtet, die für

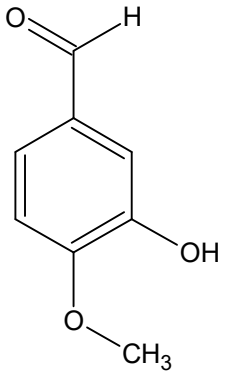
die Radikale CH, CN und C_2 charakteristisch sind. Wir haben auch Grund zu der Annahme, dass die Radikale CH und CN in dem Gas und Staub enthalten sind, die sich im interstellaren Raum befinden.

Isomerie und Geruch

Stoffe gleicher Zusammensetzung, aber verschiedener räumlicher Anordnung heißen Isomere. Wie sich dieser Unterschied auf die Eigenschaften auswirkt, kann man am Beispiel einer verhältnismäßig einfachen organischen Verbindung, des Vanillin und seines Analogons Isovanillin, veranschaulichen. Vanillin ist einer der bekanntesten Riechstoffe, und jeder von uns dürfte seinen angenehmen Geruch kennen. Isovanillin dagegen riecht unter Normalbedingungen fast gar nicht. Wenn man es erwärmt, dann verbreitet es einen recht unangenehmen Geruch, der etwas an Phenol erinnert. Trotz des krassen Unterschieds im Aroma ist die Zusammensetzung nahezu gleich.



Vanillin



Iso-Vanillin

Das Zeugais Friedrich Wöhlers

Dieser deutsche Chemiker, der 1824 den Harnstoff synthetisierte, schlug die erste Bresche in die Lehre der Vitalisten, die glaubten, dass es ohne die »Lebenskraft« unmöglich sei, organische Stoffe darzustellen. Nach Wöhlers Synthese erklärten sie, dass Harnstoff schließlich nur ein Abfallprodukt des Organismus sei, das man auch ohne Hilfe der »Lebenskraft« herstellen könne. Doch in der Mitte des 19. Jahrhunderts wurden immer neue organische Stoffe synthetisiert. Vor der Schaffung der chemischen Strukturtheorie durch Alexander Michailowitsch Butlerow herrschte Zwietracht im Lager der Chemiker. Die Theorien entstanden und vergingen. Überliefert sind uns die Worte Wöhlers, der 1835 sagte, dass die organische Chemie jeden normalen Menschen um den Verstand bringen kann. Er bezeichnete sie als einen finsteren Wald voller wunderbarer Dinge, ein ungeheures Dickicht ohne Ausgang und ohne Ende, in das man kaum einzudringen wagte.

Der Helfer des Metallurgen

Kohlenstoff ist kein Metall. Nach bestimmten Parametern jedoch, insbesondere nach der Wärmeleitfähigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit, ist Graphit sehr »metallähnlich«. Kohlenstoff stellt aber eines der wichtigsten Elemente für die Metallurgie dar. Mit seiner Hilfe wird das als Konstruktionswerkstoff völlig ungeeignete weiche und spröde Eisen zu Gusseisen oder Stahl. In den letzten Jahrzehnten haben graphitierte Stähle Verbreitung gefunden, die freie Mikrokristalle von Graphit enthalten. In der Hauptsache werden diese

Stähle zur Herstellung von Werkzeugen, Kurbelwellen, Stanzen und Kolben verwendet, weil sie fester und härter als unlegierte Stähle sind.
Als Reduktionsmittel wird Kohlenstoff nicht nur für die Gusseisenproduktion, sondern auch bei der Herstellung vieler Buntmetalle gebraucht. In der Praxis benutzt man dafür Koks mit 97 bis 98 % Kohlenstoff. Holzkohle dagegen, die vermutlich als erstes Reduktionsmittel in der Schwarzmetallurgie verwendet wurde, dient in der Buntmetallurgie unserer Zeit einem anderen Zweck. Aus Holzkohle besteht die sogenannte Deckschicht, die die Metallschmelze vor Oxidation schützt. Auch die Aluminiumproduktion kann nicht ohne Kohlenstoff auskommen, Aluminium wird an Graphitkathoden abgeschieden.
Am Hochofenprozess ist gewöhnlich nicht nur elementarer Kohlenstoff in Form von Koks, sondern auch eine der Verbindungen des Elements Nummer 6 beteiligt. Man benutzt gewöhnlichen dichten Kalkstein als Zuschlag bei der Erschmelzung von Roheisen aus Eisenerzen, die als Gangart Kieselerde und Ton enthalten.

Die Diamantensynthese

Im November 1954 teilte die amerikanische Firma »General Electric« mit, dass ihre Mitarbeiter Bundy, Hall u. a. künstliche Diamanten in Form kleiner schwarzer Kristalle hergestellt hätten. Der Prozess verlief unter einem Druck in der Größenordnung von 100.000 Bar bei 3000 °C. Als Katalysator wurde Tantal benutzt, genauer gesagt, Diamant aus Graphit wurde an einer dünnen Tantalcarbidhaut erzeugt, die im Syntheseverlauf entstanden war.
Nun begannen die Arbeiten zur großtechnischen Diamantensynthese. In den vergangenen zwei Jahrzehnten konnten in verschiedenen Ländern, unter verschiedenen Bedingungen und an unterschiedlichen Katalysatoren Diamanten hergestellt werden. Auch in der UdSSR werden künstliche Diamanten produziert. Als Geschenk an den XXII. Parteitag der KPdSU waren 2000 Karat synthetischer Diamanten hergestellt worden.
Die technische Diamantensynthese ist ein großer Erfolg von Wissenschaft und Technik. Die Wissenschaftler haben viele Jahrzehnte auf diesen Erfolg hingearbeitet. Die meisten Versuche in der Vergangenheit endeten mit einem Misserfolg. Doch es gab auch Lichtblicke. Über zwei derartige Fälle und über die Synthese von Diamanten in Meteoriten berichten die folgenden Abschnitte.

Der verspeiste Meteorit

Ein bedeutsamer Meilenstein auf dem Wege zur Erkenntnis der Diamantentstehung außerhalb der Erdrinde war die Entdeckung von Diamantkörnern in einem Meteoriten, der am 10. September (nach dem alten Kalender) 1886 in der Nähe des Dorfes Nowy Urej im Landkreis Krasnoslobodsk im Gouvernement Pensa (heute Mordwinische ASSR) niederging.
Die Diamantkörner wurden vom Dozenten für Mineralogie am Petersburger Forstinstitut Michail Wassiljewitsch Jerofejew und dem Chemieprofessor Pawel Alexandrowitsch Latschinow im Meteoritenmaterial entdeckt.
Die Bruchstücke des Meteoriten »Nowy Urej« wurden von einem ehemaligen Studenten des Forstinstituts, dem Lehrer Pawel Iwanowitsch Baryschnikow, nach Petersburg gesandt. Hier einige Auszüge aus seinem Brief an den Direktor des Forstinstituts:
»Früh am Morgen ackerten einige Bauern aus Nowy Urej etwa drei Werst vom Dorf entfernt ihre Felder. Plötzlich erhellte unerwartet starkes Licht die ganze Umgebung. Einige Sekunden später ertönte ein schreckliches Donnern wie von einem Kanonenschuss oder einer Explosion und danach noch ein zweiter, stärkerer Donnerschlag. Während dieses Lärms fiel einige Sashen von den Bauern entfernt ein Feuerball zur Erde. Im Gefolge dieses Balles fiel ein

zweiter Ball – wesentlich größer als der erste – in geringer Entfernung in den Wald. Die ganze Erscheinung dauerte höchstens eine Minute.
Die vor Schreck fast besinnungslosen Bauern wussten nicht, was sie tun sollten. Sie warfen sich auf die Erde und konnten sich lange nicht entschließen, auch nur ein Glied zu rühren. Schließlich machte sich einer von ihnen – nachdem er etwas Mut gefasst hatte – zu dem bewussten Ort auf und fand zu seinem Erstaunen eine flache Grube. In ihrer Mitte lag, zur Hälfte in die Erde eingedrungen, ein sehr heißer schwarzer Stein. Das Gewicht des Steines verblüffte die Bauern.
Nun begaben sie sich in den Wald, um den zweiten, größeren Stein zu suchen, doch all ihr Mühen war umsonst. Der Wald bestand an dieser Stelle aus vielen Sumpf- und Wasserlöchern, und so gelang es ihnen nicht, den Aerolithen zu finden. Aller Wahrscheinlichkeit nach war er ins Wasser gefallen.
Am folgenden Tag ging einer der Bauern aus dem gleichen Vorwerk von Urej zu seinem Feld, um nach dem Buchweizen zu sehen. Hier fand er völlig zufällig einen weiteren, genauso aussehenden Stein, wie ihn am Abend zuvor seine Nachbarn mitgebracht hatten. Auch dieser Stein hatte eine kleine Grube erzeugt. Ein Teil des Steins befand sich in der Erde. Weitere Suchaktionen der Bauern in der Umgebung von Nowy Urej führten zu nichts. Demzufolge sind insgesamt drei Brocken vom Himmel gefallen. Der größte von ihnen fiel ohne Zweifel im Wald in den Sumpf. Den zweitgrößten, der niederging, als sich die Bauern beim Pflügen befanden, habe ich erworben und Ihnen für das Mineralogische Kabinett Ihres Instituts übersandt, und der dritte schließlich, den der Bauer im Buchweizen fand, wurde aufgegessen. Die Körnchen des Aerolithen wurden als Universalarznei schlechthin angesehen. Die unsinnigsten Gerüchte über Wunderheilungen verbreiteten sich in Windeseile, und die Nachfrage nach dem Christusstein stieg. Der glückliche Besitzer des Meteoriten nutzte die Gunst der Stunde und ließ sich den Stein buchstäblich mit Gold aufwiegen, wie ein richtiger habgieriger Apotheker. Die Einnahme des, Christussteins geschah wie folgt: Der Patient, der ein winziges Stückchen vom Meteoriten erworben hatte, zerstampfte und zerrieb dieses zu Pulver, vermischte es dann mit Wasser und trank das Ganze mit andächtigem Schaudern, wobei er betete und sich bekreuzigte.« Für die Entdeckung von Diamanten in einem Meteoriten verlieh die Russische Akademie der Wissenschaften Jerofejew und Latschinow den Lomonossow-Preis. Der Teil des Himmelskörpers, den Baryschnikow an das Institut übersandte, wog 1762,3 g. Später gingen noch zwei Bruchstücke mit einer Masse von 21,95 und 105,45 g ein. Wenn man etwa zwanzig Gramm nicht rechnet, die Jerofejew und Latschinow für ihre Analysen benötigten, blieb der Meteorit erhalten. Man kann ihn auch heute noch im Leningrader Bergbaumuseum bewundern.

»Wir haben folgenden Versuch unternommen«

Ende des 19. Jahrhunderts betrug die Zahl der Minerale, die der Mensch »im Reagenzglas nachgeschaffen« hatte, bereits längst mehr als hundert. Quarz, Hornblende, Tridy- mit Zirkon usw. – insgesamt elf Minerale – stellte Konstantin Dmitrijewitsch Chrustschow, Professor an der Petersburger militärmedizinischen Akademie, als erster dar. Er war es auch, der eine Vorrichtung erfand, die viele Jahrzehnte eine wichtige Rolle spielen sollte: die dickwandige »Stahlbombe« mit einer Aufnahmekammer, in die ein Platinrohr mit dem Reaktionsgemisch eingesetzt wird, und einem massiven Schraubverschluss aus Stahl. Auf Rotglut erhitzt, konnte ein derartiges Gefäß monatelang dem Druck der im Platineinsatz reagierenden Stoffe standhalten.
Anfang der 1890er Jahre unternahm Chrustschow den Versuch, ein »Experiment« der Natur zu wiederholen, das zur Entstehung der Diamantkörnchen in den Meteoriten geführt hatte. Nach der Entdeckung Jerofejews und Latschinows, die den im vorhergehenden Artikel erwähnten Steinmeteoriten untersucht hatten, fand man auch im Material von Eisenmeteoriten

derartige Splitter. Für diesen Versuch allerdings taugte die »Stahlbombe« nicht mehr. Hier folgt ein Auszug aus dem Bericht, den K. D. Chrustschow am 4. März 1893 auf einer Sitzung der Kaiserlichen mineralogischen Gesellschaft zu St. Petersburg gab: »Auf der Grundlage der Funde in Meteoriten kann man auf den Gedanken kommen, dass sich Kohlenstoff unter starkem Druck aus einer Lösung in Metall in Diamantform abscheiden könnte. Wir haben diesen Versuch unternommen. Nach Sättigung von siedendem Silber mit Kohlenstoff, der sich zu 6 % darin löste, habe ich die Masse rasch abgekühlt. Der Druck im Inneren der Masse musste sich zwangsläufig unter dem Einfluss der Rinde erhöhen, die durch Erstarrung des Silbers entstand. Die darauffolgende Auflösung des erhaltenen Barrens zeigte, dass ein Teil des ausgeschiedenen Kohlenstoffs die Eigenschaften von Diamanten besitzt. Es handelt sich um ein Pulver aus durchsichtigen farblosen Kristallstückchen und Plättchen, die stark lichtbrechend und völlig isotrop sind, den Korund ritzen und mit geringfügiger Aschebildung zu Kohlendioxid verbrennen.«

Noch ein Wort zur raschen Abkühlung

Ebenfalls 1893 unternahm der Pariser Chemieprofessor Henri Moissan denselben Versuch wie Chrustschow. Er schloss allerdings seine Arbeit etwas früher ab, so dass auf ihn die erste Veröffentlichung zurückgeht.
Moissan stand die beste Wärmequelle jener Zeit, ein von ihm selbst erfundener elektrischer Lichtbogenofen, zur Verfügung. So entschied sich Moissan dafür, den Kohlenstoff, und zwar aus Zucker hergestellte Kohle, in siedendem Eisen aufzulösen. Dieser hervorragende Wissenschaftler, übrigens Ausländisches Korrespondierendes Mitglied der Russischen Akademie der Wissenschaften, war zutiefst überzeugt von seinem wissenschaftlichen Grundsatz, dass ein Experiment stets gelingen muss. Wenn das aber der Fall ist, dann hat alles, was nicht zum eigentlichen Wesen des Versuchs gehört, keine besondere Bedeutung. Vermutlich war diese Überzeugung der Grund dafür, dass Moissan bei seinem Versuch ein für ein wissenschaftliches Laboratorium etwas ungewöhnliches, dafür aber extrem einfaches »Kühlsystem« für das geschmolzene Eisen verwendete. Er stellte auf den Fußboden in seinem Laboratorium einen Hocker und auf diesen einen Holzzuber, den er mit Leitungswasser füllte. Als die Zeit gekommen war, das siedende Eisen mit dem darin gelösten Kohlenstoff abzukühlen, ergriff der Professor den Tiegel mit der Zange und goss seinen Inhalt in den wassergefüllten Zuber. Glücklicherweise hatte Moissan vorher wenigstens eine Schutzbrille aufgesetzt und eine Schürze umgebunden. Seine Kleidung, die bei der unausbleiblichen Explosion Feuer gefangen hatte, konnte rechtzeitig gelöscht werden.
Als sich der unförmige Gussbrocken, der nach der Explosion im Zuber zurückgeblieben war, in Säuren aufgelöst hatte, fand man einige Körnchen. Sie gingen in einer Flüssigkeit mit der Dichte von 3 g/cm^3 unter, ritzten Rubin und Korund und verbrannten in Sauerstoff fast vollständig.

Stickstoff (nitrogenium)

von W. M. Beljaikin



Mendelejew über den Stickstoff

»Obwohl den wirksamsten, d. h. den am leichtesten und am häufigsten chemisch wirksam werdenden Teil der uns umgebenden Luft der Sauerstoff bildet, entfällt doch der größte Teil der Luftmasse sowohl dem Volumen als auch dem Gewicht nach auf den Stickstoff; der gasförmige Stickstoff umfasst über 3/4, wenn auch weniger als 4/5 des Luftvolumens. Da aber Stickstoff nur ein weniges leichter als Sauerstoff ist, so beträgt auch der Massenanteil des Stickstoffs in der Luft etwa 3/4 der gesamten Luftmasse. Obwohl er in so beträchtlicher Menge an der Luftzusammensetzung beteiligt ist, spielt der Stickstoff offenbar keine besonders hervorragende Rolle in der Atmosphäre, deren chemische Wirkung überwiegend auf den darin enthaltenen Sauerstoff zurückgeht. Doch eine richtige Vorstellung vom Stickstoff erhält man erst dann, wenn man erfährt, dass Tiere in reinem Sauerstoff nicht lange zu leben vermögen, dass sie sogar sterben und dass der Luftstickstoff, wenn auch langsam und allmählich, verschiedenartige Verbindungen bildet, von denen ein Teil in der Natur eine überaus wichtige Rolle spielt, besonders im Leben der Organismen. Pflanzen und besonders Tiere bedürfen wohl des freien gasförmigen Sauerstoffs, sind aber ohne die Ernährung durch Stickstoffverbindungen undenkbar, weil Stickstoffverbindungen in ihrem Körper die im chemischen Sinne wichtigsten Bestandteile bilden. Doch weder die Pflanzen (zumindest im allgemeinen Fall) noch die Tiere vermögen den gasförmigen Luftstickstoff direkt aufzunehmen, sondern erhalten ihn aus fertigen Stickstoffverbindungen, wobei sich die Pflanzen von stickstoffhaltigen Verbindungen im Boden und im Wasser ernähren, die Tiere dagegen auf andere Stickstoffverbindungen zurückgreifen, die in Pflanzen oder in anderen Tieren enthalten sind. Die atmosphärische Elektrizität ist imstande, den Übergang des gasförmigen Stickstoffs in Stickstoffverbindungen zu fördern, wie wir im weiteren sehen werden. Die dabei entstandenen Stoffe gelangen mit dem Regen in den Boden, wo sie den Pflanzen als Nahrung dienen. Reiche Ernten und starkes Wachstum der Bäume werden bei sonst gleichen Bedingungen nur dort beobachtet, wo der Boden bereits fertige Stickstoffverbindungen enthält; die entweder in der Luft oder im Wasser vorkommen oder aus den Rückständen der Zerstörung anderer Pflanzen oder Tiere (z. B. dem Dung) stammen. Die in den Tieren enthaltenen Stickstoffverbindungen nehmen ihren Anfang in jenen Stoffen, die sich in den Pflanzen bildeten. So dient der Luftstickstoff als Ursprung aller Stickstoffverbindungen, die wir in Tieren und Pflanzen finden, jedoch nicht unmittelbar, sondern nachdem er zuvor mit anderen Elementen der Luft eine Verbindung eingegangen ist.
Die in Pflanzen und Tieren enthaltenen Stickstoffverbindungen hingegen haben dort erstrangige Bedeutung: Keine einzige pflanzliche oder tierische Zelle, also die elementare Form des Organismus, existiert, ohne Stickstoffverbindungen zu enthalten; das Leben des Organismus kommt vor allem in diesen Stickstoffverbindungen zum Ausdruck. Im Keim, im Samen und in jenen Teilen, mit deren Hilfe sich die Zellen vermehren, herrscht ein Überfluss an Stickstoffverbindungen: Die Gesamtheit der Erscheinungen, die den Organismen eigen sind, ist offenkundig und eng mit den chemischen Eigenschaften der leicht veränderlichen, komplizierten Stickstoffverbindungen (Eiweiße) verknüpft, die in ihnen enthalten sind.«
Gebundener Stickstoff: Die Geschichte wiederholt sich. Ohne stickstoffhaltige Verbindungen wäre die heutige Zivilisation nicht möglich. Das Element Nummer 7 ist Bestandteil von Polymeren, Arzneimitteln, Farbstoffen sowie einer Vielzahl anderer Verbindungen, ohne die

unsere Existenz nur schwer vorstellbar ist. Stickstoff ist aber auch Bestandteil der Eiweiße, einer substantiellen Komponente der menschlichen Nahrung.
Gegenwärtig werden Nahrungseiweiße überwiegend landwirtschaftlich gewonnen. Die Pflanzen entnehmen die Stickstoffverbindungen dem Boden; die Tiere erhalten sie, indem sie die Pflanzen verzehren; der Mensch schließlich verbraucht sowohl Eiweiße pflanzlichen als auch tierischen Ursprungs.
Das erste Glied in der Nahrungsmittelkette, der Boden, wird von Jahr zu Jahr intensiver ausgebeutet. Die Wiederauffüllung der natürlichen Bodenvorräte an Stickstoffverbindungen erfolgt aber mit praktisch unveränderter Geschwindigkeit. Freier Stickstoff wird nur von einigen Mikroorganismen assimiliert oder bei Gewittern in den gebundenen Zustand überführt, so dass er mit dem Regen in den Erdboden gelangt. Deshalb sind wir gezwungen, jedes Jahr viele Millionen Tonnen Stickstoffdüngemittel in den Boden einzubringen.
Gebundener Stickstoff wird auch in Zukunft notwendig sein, wenn eines Tages die landwirtschaftlichen Produktionsverfahren für Nahrungsmittel durch rein chemische Verfahren abgelöst werden, d. h. durch die großtechnische Synthese von Eiweißen sowie anderen notwendigen Komponenten der menschlichen Ernährung aus anorganischen Rohstoffen. Gebundener Stickstoff wird dabei in noch größeren Mengen benötigt werden, denn die Bevölkerung der Erde wächst weiterhin an.
Angesichts dieser Situation muss festgestellt werden, dass es in der Natur keine natürlichen Lagerstätten gebundenen Stickstoffs gibt und dass die auf biogenem Weg entstandenen Lagerstätten von Chilesalpeter auch nicht den hundertsten Teil des Weltbedarfs an gebundenem Stickstoff decken können. Die Luft bildet die einzige Quelle für den von der modernen Technologie benötigten Stickstoff. Das Problem besteht darin, dieses so außerordentlich träge Gas auf möglichst wirtschaftlichem Wege in den Kreis chemischer Umsetzungen einzubeziehen.

Gestern

Die ersten technischen Anlagen zur Bindung von atmosphärischem Stickstoff nahmen zu Beginn des 20. Jahrhunderts in Norwegen ihren Betrieb auf. Es handelte sich um das Verfahren der sogenannten Luftverbrennung, bei dem das natürliche Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch durch einen riesigen elektrischen Lichtbogen geführt wurde und die nachstehende Reaktion stattfand:

$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2\ NO.$$

Das glühend heiße Gasgemisch wurde rasch abgekühlt, so rasch, dass ein Teil des Stickstoffoxids nicht wieder in seine Ausgangskomponenten zerfiel. Anschließend ließ sich das Stickstoffoxid leicht in Stickstoffdioxid verwandeln, das an Kalk gebunden wurde, wodurch ein Gemisch von Calciumnitrit und Calciumnitrat entstand, das unter der Bezeichnung »Norge-Salpeter« auf den Markt gelangte. Der Norge-Salpeter war kein schlechtes Düngemittel, aber mit ihm war das Problem des »Stickstoffhungers« nicht vollständig zu lösen. Das Verfahren der Luftverbrennung bewährte sich ökonomisch nur in Norwegen, das über beträchtliche Elektroenergiequellen verfügt. Außerdem befriedigte das erhaltene Produkt nicht alle Bedürfnisse der sich stürmisch entwickelnden chemischen Industrie. So sah man sich gezwungen, auf dieses Verfahren der Stickstoffbindung zu verzichten.

Heute

Heute entfallen 94 % der Weltproduktion an gebundenem Stickstoff auf Ammoniak, das durch Synthese von atmosphärischem Stickstoff und Wasserstoff dargestellt wird:

$N_2 + 3\ H_2 \longrightarrow 2\ NH_3$.

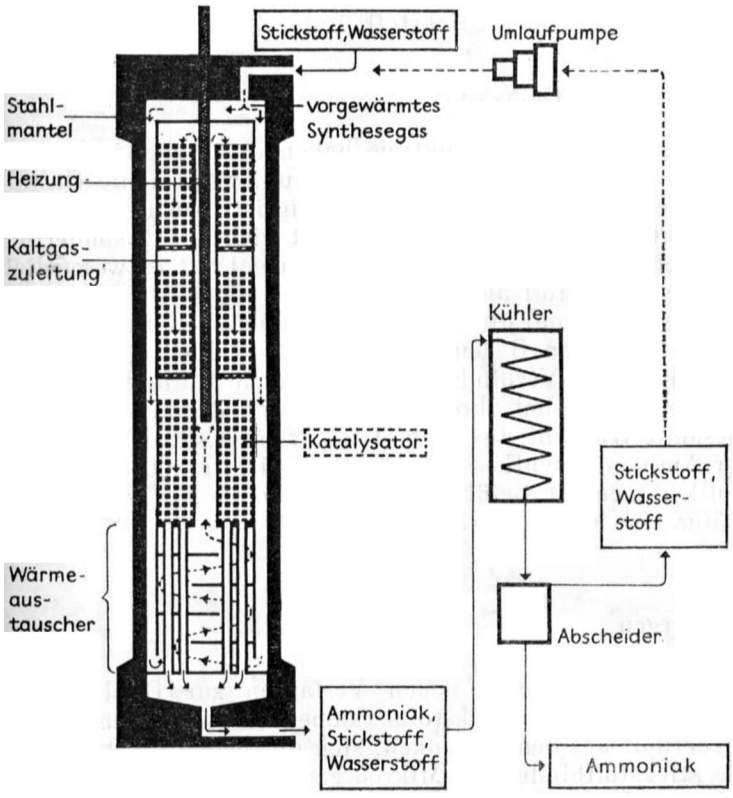
Dieses Verfahren wurde am Vorabend des ersten Weltkrieges entwickelt und blieb trotz zum Teil wesentlicher Verbesserungen vom Prinzip her unverändert. Der Hauptvorzug des Ammoniakverfahrens besteht darin, dass es für die Massenproduktion geeignet ist. Dieser Umstand lässt uns seine komplizierte Technologie in Kauf nehmen.
Das zur Synthese erforderliche Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch kann z. B. folgendermaßen hergestellt werden. Zunächst wird aus Erdgas gewonnenes Methan mit Wasserdampf unter einem Druck von 10 bis 40 Bar bei 600 bis 800 °C in Gegenwart eines Nickelkatalysators konvertiert:

$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3\ H_2$.

Wird Wasserdampf im Überschuss angewendet, dann erfolgt eine Nachoxidation von CO zu CO_2, wobei wiederum Wasserstoff entsteht:

$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$.

Der Stickstoff stammt aus der Luft, mit der der Konverter beaufschlagt wird, wobei ein Teil der Konvertierungsprodukte im Sauerstoff verbrennt.



Aufbau einer Anlage zur Ammoniaksynthese

Anschließend erfolgt eine sorgfältige Reinigung des Gemisches von den darin enthaltenen Wasserdampfresten und den Kohlenstoffoxiden. Das sogenannte Synthesegas wird auf einen

Druck von 300 bis 1000 Bar komprimiert und in die Syntheseöfen geführt, wo bei einer Temperatur von 400 bis 500 °C in Gegenwart eines Eisenkatalysators Ammoniak entsteht. Anschließend wird das Ammoniak abgetrennt, und die nicht in Reaktion gegangenen Komponenten werden erneut in die Öfen geführt.
Das verhältnismäßig einfache Cyanamidverfahren zur Stickstoffbindung hat keine nennenswerte Verbreitung gefunden. Das Prinzip dieses Verfahrens besteht darin, dass Calciumcarbid mit Stickstoff unter Cyanamidbildung reagiert:

$$CaC_2 + N_2 \longrightarrow CaCN_2 + C.$$

Bei der Cyanamidproduktion hat man es aber nicht mit Gasen, sondern mit Feststoffen zu tun, was für die Gestaltung der Technologie weniger günstig ist. Auch das gewonnene Produkt, das Cyanamid, lässt sich nicht sonderlich gut weiterverarbeiten, und außerdem enthält es wesentlich weniger Stickstoff als Ammoniak.
So sind sowohl die wirtschaftliche als auch die technologische Seite von Bedeutung, ebenso wie die Eigenschaften der erhaltenen Verbindung. Die führende Rolle des Ammoniakverfahrens hat ihren Grund gerade darin, dass es die »gesamte Wunschliste« am besten befriedigt. Die Technologie der Ammoniaksynthese wurde in den letzten 60 Jahren zur Vollkommenheit geführt. Trotzdem muss sie früher oder später eine würdige Nachfolge finden.

Morgen

Auf der Suche nach neuen Verfahren zur Bindung des atmosphärischen Stickstoffs kamen die Wissenschaftler wiederholt auf den Gedanken, sich die belebte Natur, d. h. die stickstoffbindenden Mikroorganismen, zum Vorbild zu nehmen. Schließlich erreichen diese Bakterien ohne riesige Drücke und Temperaturen und nur durch Benutzung vollkommener Enzyme, die sich mit den Katalysatoren der Großtechnik vergleichen lassen, den gleichen Effekt.
Der erste Umstand, der die Forscher aufmerksam werden ließ, bestand darin, dass bei der biologischen Bindung von atmosphärischem Stickstoff ein molybdänhaltiges Enzym eine wichtige Rolle spielt. Die Metalle wirken in den Enzymen gewöhnlich als sogenannte aktive Zentren, d. h. jene Punkte innerhalb des Moleküls, wo die eigentliche chemische Umsetzung erfolgt.
Molybdän ist nur eines unter den sogenannten Nebengruppenelementen. Ebenfalls zu den Nebengruppenelementen gehören Titan, Vanadium und viele andere. Sie alle zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Atome in höchstem Maße andere Atome und Moleküle anlagern können. Stickstoff ist ebenfalls imstande, mit den Metallen der Nebengruppenelemente Verbindungen zu bilden, innerhalb derer er seine chemische Unzulänglichkeit verliert.
1964 fanden Mitarbeiter des Instituts für elementorganische Verbindungen erste chemische Systeme, die Stickstoff unter milden Bedingungen banden und ihn anschließend bis zu Nitridverbindungen reduzierten. Die Nitridverbindungen lieferten mit Wasser Ammoniak. Solche Systeme enthalten Verbindungen von Nebengruppenelementen sowie starke Reduktionsmittel, die beide in Ether oder Heptan gelöst sind. Eine etherische Lösung, die 1 Mol der Titanverbindung $(\pi\text{–}C_5H_5)_2TiCl_2$ sowie das Reduktionsmittel C_2H_5MgBr enthält, absorbiert zum Beispiel in 10 Stunden bei Zimmertemperatur 0,35 Mol Stickstoff und liefert im Endeffekt Ammoniak.
Für Siegesfeiern war es leider noch zu früh. Der Prozess stellte keine Katalyse dar. Zwischen dem Metall und dem Stickstoff entstand eine feste Bindung, die die Regenerierung der Ausgangsverbindung verhinderte.

Dessen ungeachtet fanden die Mitarbeiter des Instituts vor einigen Jahren Systeme, in denen der hier geschilderte Prozess katalytisch abläuft. Zu diesem Zweck ergänzte man eine weitere Komponente, z. B. $AlBr_3$, die die Bindung zwischen dem Metall und dem Stickstoff im Übergangsnitrid zerstört. Eine Lösung, die 1 Mol $TiCl_4$, $LiAlH_4$ (Reduktionsmittel) und $AlBr_3$ enthält, bindet bereits bis 100 Mol Stickstoff.
Auch andere Verfahren zur Bindung von Stickstoff unter milden Verhältnissen werden erarbeitet. So hat insbesondere eine Gruppe von Mitarbeitern des Instituts für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR eine Reaktion entdeckt, in deren Verlauf molekularer Stickstoff bis zum Hydrazin N_2H_4 reduziert wird. An diesem Prozess, der in wässriger oder wässrig-alkoholischer Lösung abläuft, sind Titan- oder Chrom-Ionen in Gegenwart von Molybdän- oder Vanadium-Ionen beteiligt. Die Reaktion von Vanadium-Ionen in Gegenwart von Magnesium-Ionen (in alkalischer Lösung) ist schließlich das Beispiel eines raschen Verfahrens zur Bindung von Stickstoff unter milden Bedingungen. Sie läuft innerhalb weniger Sekunden ab.
Bedeuten alle diese Erfolge, dass das Ammoniakverfahren zur Bindung atmosphärischen Stickstoffs schon in Kürze durch eine Synthese unter weichen Bedingungen abgelöst werden wird? Die erzielten Erfolge sind zwar ermutigend, aber der Einführung von neuen Verfahren stehen immer noch ungezählte technologische Schwierigkeiten im Wege. Die Produktion im großtechnischen Maßstab kann nur dann zu einer wirklichen Massenproduktion werden, wenn sie einem ganzen Komplex von Forderungen genügt, Forderungen, die zum Teil widersprüchlich sind. Das ist der Grund, weshalb wir nicht hoffen dürfen, dass die Ammoniaksynthese unter milden Bedingungen den herkömmlichen Prozess bei hohen Drücken und Temperaturen schon bald verdrängen wird.

... und wieder gestern

In der Geschichte von Wissenschaft und Technik hat es wiederholt Fälle gegeben, in denen man nach langer Zeit zu alten Gedanken zurückkehrte. Dazu gehört auch das einst verworfene Verfahren der »Luftverbrennung« zur Stickstoffbindung. Der Rohstoff ist bequemer gar nicht vorstellbar, und auch das Produkt, die Stickoxide, sind für weitere chemische Umsetzungen gut geeignet. Das entscheidende Hindernis auf dem Weg zur Lösung des Problems liegt in der Notwendigkeit, die Effektivität der Reaktoren selbst zu vergrößern. In den letzten fünfzig Jahren haben sich hier zahlreiche neue und bemerkenswerte Möglichkeiten ergeben.
In erster Linie muss erwähnt werden, dass der Prozess der Stickstoffoxidation auf das sorgfältigste studiert worden ist. Dabei hat sich herausgestellt, dass es sich um eine Kettenreaktion handelt, die folgende Stadien umfasst:

$$O_2 \longrightarrow 2\,O\cdot$$
$$N_2 + O\cdot \longrightarrow NO + N\cdot$$
$$N\cdot + O_2 \longrightarrow NO + O\cdot$$

Die bisherige experimentelle Erfahrung sprach dafür, dass man das Reaktionsgemisch nach dem Erhitzen rasch abkühlen (abschrecken) muss, wenn man eine hinreichende Menge von NO erhalten will. Heute nun sind die optimalen Bedingungen genau bekannt, unter denen die Oxidation und das Abschrecken stattfinden müssen.
Die Hauptschwierigkeit bei Entwicklung eines effektiven Reaktors für die Stickstoffoxidation besteht darin, dass das Gasgemisch auf 2500 bis 3000 °C erhitzt, bis zur Gleichgewichtseinstellung bei dieser Temperatur gehalten und danach rasch auf 1500 °C abgekühlt werden muss.
Auf dieser Grundlage sind viele Versuche zur Entwicklung eines Prozesses unternommen worden, der imstande wäre, mit dem Ammoniakverfahren zu konkurrieren. Die Luft wurde in

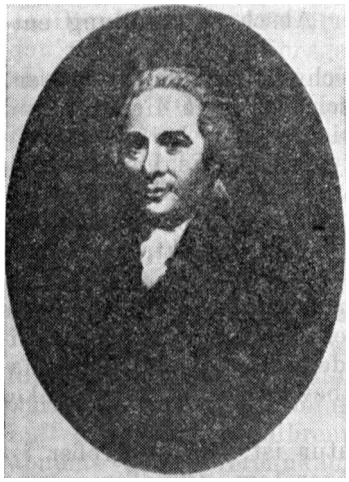
Spezialbrennern und -Öfen erhitzt; man verwendete Raketenbrennkammern und Explosionskammern; die Abkühlung des Stickstoffoxids erfolgte durch Expansion der Verbrennungsprodukte oder auch in wassergekühlten Metallrohren.
Schließlich hat Ende der sechziger Jahre das Staatliche Institut für die Stickstoffindustrie (GIAP) ein Luftverbrennungsverfahren entwickelt, das dem Ammoniakprozess kostenmäßig nahekommt. Allerdings handelte es sich dabei nicht um einen rein chemischen Prozess, sondern um einen energetisch-technologischen Prozess, da die Anlage gleichzeitig mit der chemischen Produktion elektrische Energie lieferte.
Mit wenigen Worten geschildert, sieht das Prinzip des Prozesses folgendermaßen aus:
Komprimierte und auf 1800 °C aufgeheizte Luft wird in eine Kammer geführt, in der Erdgas verbrennt. Dadurch steigt die Temperatur auf 2600 °C, und der Stickstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff. Die NO-haltigen Verbrennungsprodukte werden in einem Dampferzeuger abgekühlt, wobei etwa 2 % des Stickstoffoxids abgeschreckt werden. Anschließend wird das Stickstoffoxid zum Dioxid aufoxidiert und das Gasgemisch in Wasser und verdünnter Salpetersäure absorbiert. Als Ergebnis erhält man 47 %ige HNO_3. Nach Austritt aus der chemischen Abteilung werden die Produkte aus der Luftverbrennung, die bereits keine Stickoxide mehr enthalten, erwärmt und auf eine Gasturbine gegeben, die einen Stromerzeuger antreibt. In Elektroenergie wird auch die Dampfenergie umgewandelt, die in der Abschreckabteilung entsteht.
Neben solchen energetisch-technologischen Verfahren, die neben Salpetersäure elektrische Energie liefern, sind auch energetische Anlagen aussichtsreich, bei denen die Salpetersäure als Nebenprodukt anfällt. Es handelt sich um Kraftwerke der nicht allzu fernen Zukunft, die die Wärmeenergie mit Hilfe sogenannter magnetohydrodynamischer Generatoren (MHD-Generatoren) direkt in elektrische Energie umwandeln. In MHD-Generatoren erfolgt die Stromerzeugung dadurch, dass die ionisierten Verbrennungsprodukte chemischer Brennstoffe mit hoher Geschwindigkeit die Linien eines magnetischen Kraftfeldes schneiden. Der Plasmastrom spielt dabei die Rolle des bewegten Leiters im Anker einer Dynamomaschine.
Je höher die Plasmatemperatur ist, um so größer ist der Wirkungsgrad des MHD-Generators. Die Temperatur wird nur durch die Wärmebeständigkeit der benutzten Konstruktionswerkstoffe eingeschränkt und erreicht 3000 °C. Damit kann der Wirkungsgrad auf 50 % gebracht werden (für den Fall, dass die Wärme der Abgase verwendet wird, um ein Dampfkraftwerk zu betreiben).
Bei so hohen Temperaturen findet jedoch eine wirksame Stickstoffoxidation statt, wobei die NO-Konzentration den Gleichgewichtswert erreicht, während die Abgase sich bei rascher Expansion ebenso rasch abkühlen, so dass der notwendige Abschreckeffekt eintritt. Die in der Sowjetunion durchgeführten Experimente haben ebenso wie entsprechende Versuche in anderen Ländern gezeigt, dass die Gase am Austritt aus dem Kanal des MHD-Generators bis zu 1,5 % Stickstoffoxid enthalten.
Nicht weniger interessant und aussichtsreich ist der Einsatz von Plasmotronen, d. h. Plasmageneratoren. Man hat festgestellt, dass sich mit Plasmotronen bis 3 % Stickstoff binden lassen. So wird angenommen, dass auch das plasmachemische Verfahren die Basis für die Entwicklung großtechnischer Anlagen werden kann.
Schließlich gibt es noch eine weitere interessante Perspektive. Bereits 1910 hatte man festgestellt, dass in Luft unter dem Einfluss radioaktiver Strahlung Stickoxide entstehen. Heute weiß man, dass molekularer Stickstoff im Kernreaktor unter dem Einfluss der Gammastrahlung von ^{60}Co, bei gemeinsamer Wirkung von Beta- und Gammaquanten sowie den Spaltprodukten von ^{235}U ionisiert wird und dissoziiert. Der entstehende atomare Stickstoff wird sofort zu NO oxidiert:

$$N_2 + e^- \longleftarrow N_2 \longrightarrow 2\,N\cdot$$
$$N\cdot + O_2 \longrightarrow NO + O\cdot$$

Erstaunlich ist, dass im Kernreaktor eine intensivere Stickstoffoxidation stattfindet als bei der großtechnischen Oxidation von Ammoniak am Platinkatalysator!
Die Selbstkosten von gebundenem Stickstoff aus Atomkraftwerken könnten bereits jetzt um nur 10 % höher liegen als die Selbstkosten von gebundenem Stickstoff nach dem herkömmlichen Ammoniakverfahren. Das Verfahren hat bislang nur deshalb keine Anwendung gefunden, weil im Verlauf der Stickstoffbindung radioaktive Isotope entstehen, von denen die Abgase gereinigt werden müssen.
In welcher Reihenfolge dürften die neuen Verfahren zur Stickstoffbindung in die Produktion eindringen? Vermutlich wird das Plasmaverfahren als erstes angewandt. An zweiter Stelle sind energetisch-technologische Verfahren zu erwarten. Der dritte Platz schließlich gehört der Stickstoffbindung im Kernreaktor. Die übrigen Verfahren sind vorläufig technologisch aussichtslos.
Das alles heißt wohl kaum, dass die Menschheit ihren »Stickstoffhunger« bereits in allernächster Zukunft ebenso mühelos stillen wird, wie es die winzigen Mikroorganismen tun. Trotzdem glauben wir daran, dass eine radikale Lösung des Problems in der großtechnischen Erschließung biochemischer Bindungsverfahren für atmosphärischen Stickstoff liegt.

Die Entdeckung des Stickstoffs

Der erste, der den Stickstoff mehr oder weniger gründlich untersuchte, war der Engländer Daniel Rutherford. Sein Lehrer G. Black hatte festgestellt, dass ein Teil der Luft, die in einem geschlossenen Gefäß verblieb, nachdem ein Versuchstier darin erstickt war, von Basen absorbiert wird. Das war die heute allgemein bekannte Reaktion von Alkalien mit Kohlendioxid. Sein Schüler untersuchte den nicht absorbierten Teil und schrieb, dass der verbleibende Teil zwar in einer Lösung von gelöschtem Kalk keinen Niederschlag erzeugt, doch die Flamme zum Erlöschen bringt und das Leben vernichtet.



Bereits 1772 beschrieb der schottische Chemiker, Botaniker und Arzt Daniel Rutherford (1749-1819) die Eigenschaften des Stickstoffs, aber erst Lavoisier erkannte, dal es sich dabei um ein selbständiges Element handelt.

Wo der Stickstoff verwendet wird

Stickstoff ist das billigste Gas und unter Normalbedingungen chemisch inert. Es wird in der chemischen Technologie häufig zur Erzeugung einer Schutzatmosphäre verwendet. In den Laboratorien werden leicht oxidierbare Verbindungen unter Stickstoff aufbewahrt. Wertvolle Gemälde verpackt man gelegentlich (zur Lagerung oder während des Transports) in luftdichte Behälter, die mit Stickstoff gefüllt sind, um die Farben vor Feuchtigkeit und den chemisch aktiven Komponenten der Luft zu schützen.
Eine bedeutende Rolle spielt der Stickstoff gelegentlich in der Metallurgie bzw. bei der Metallverarbeitung. Im geschmolzenen Zustand reagieren die verschiedenen Metalle unterschiedlich auf die Gegenwart von Stickstoff. Kupfer ist beispielsweise gegen Stickstoff absolut unempfindlich, und deshalb werden Kupferteile gelegentlich in einem Stickstoffstrom miteinander verschweißt. Im Gegensatz dazu entsteht aus Magnesium, wenn es an der Luft verbrennt, nicht nur die entsprechende Sauerstoffverbindung, sondern auch Magnesiumnitrid. Für die Arbeit mit Magnesiumteilen bei hohen Temperaturen ist eine Stickstoffatmosphäre

daher nicht geeignet. Die Sättigung der Oberfläche von Titan mit Stickstoff verleiht diesem Metall eine hohe Festigkeit und Verschleißfestigkeit, da sich hier eine sehr feste und chemisch beständige Schicht von Titannitrid bildet. Allerdings läuft die entsprechende Reaktion nur bei hohen Temperaturen ab. Bei Zimmertemperatur reagiert der Stickstoff nur mit einem einzigen Metall, dem Lithium.

Der Stickstoffrausch

Die verbreitete Meinung, dass Stickstoff physiologisch inert sei, trifft nicht ganz zu. Physiologisch inert ist der Stickstoff nur unter Normalbedingungen. Bei erhöhtem Druck, beispielsweise bei Tauchern, nimmt die Konzentration von gelöstem Stickstoff in den Eiweiß- und besonders in den Fettgeweben des Organismus zu. Das führt zum sogenannten Stickstoffrausch. Der Taucher gerät in einen rauschartigen Zustand. Die Koordinierung der Bewegungen ist gestört, das Bewusstsein getrübt. Dass die Ursache dafür wirklich der Stickstoff ist, haben die Wissenschaftler einwandfrei erkannt, nachdem man Versuche unternommen hatte, in deren Verlauf die Taucheranzüge nicht mit gewöhnlicher Luft, sondern mit einem Helium-Sauerstoff-Gemisch versorgt wurden. Dabei traten keine derartigen Symptome auf.

Kosmischer Ammoniak

Die großen Planeten des Sonnensystems Saturn und Jupiter bestehen nach Meinung der Astronomen z. T. aus festem Ammoniak. Ammoniak erstarrt bei –78 °C, und an der Jupiteroberfläche (d. h. in den oberen Wolkenschichten) beträgt die mittlere Temperatur beispielsweise –138 °C.

Lachgas

Unter den fünf Oxiden des Stickstoffs haben zwei, das Stickstoffmonoxid (NO) und das Stickstoffdioxid (NO_2), umfangreiche technische Anwendung gefunden. Zwei weitere Oxide, das Anhydrid der salpetrigen Säure (N_2O_3) und das Salpetersäureanhydrid (N_2O_5), findet man in den Laboratorien nicht so häufig. Das fünfte Oxid ist das Distickstoffmonoxid (N_2O), das sogenannte Lachgas. Es wirkt physiologisch sehr merkwürdig und wird deshalb häufig als Narkosegas bezeichnet.
Der hervorragende englische Chemiker Humphry Davy veranstaltete zur Demonstration dieses Gases »geschlossene« Sitzungen. Die Wirkung dieses Stickstoffoxids beschrieb einer der Zeitgenossen Davys wie folgt: »Die Gentlemen sprangen über Tische und Stühle, bei anderen hatte sich die Zunge gelöst, und wieder andere machten alle Anstalten, Handgreiflich zu worden.«

Hier irrte Swift

Der bedeutende satirische Schriftsteller Jonathan Swift versäumte keine Gelegenheit, sich über die Fruchtlosigkeit der zeitgenössischen Wissenschaft lustig zu machen. In den »Reisen des Gulliver« findet man in der Beschreibung der Akademie von Lagado den Hinweis auf einige Wissenschaftler, die Luft zu einer trockenen und berührbaren Substanz verdickten, indem sie den Stickstoff ausschieden und die flüssigen Bestandteile verdunsten ließen.
Heute ist Salpeter aus Luft eine absolut reale Angelegenheit. Ammoniumnitrat NH_4NO_3 wird tatsächlich aus Luft und Wasser hergestellt.

Bakterien, die den Stickstoff binden

Die Idee, dass einige Mikroorganismen imstande sind, den Luftstickstoff zu binden, hatte als erster der russische Physiker P. Kossowitsch ausgesprochen. Dem russischen Biochemiker S. N. Winogradski gelang es als erstem, eine Bakterienart aus dem Boden zu isolieren, die Stickstoff bindet.

Die Pflanzen sind wählerisch

D. N. Prjanischnikow stellte fest, dass die Pflanze Ammoniakstickstoff dem Nitratstickstoff vorzieht.

Ein wichtiges Oxidationsmittel

Die Salpetersäure (HNO_3) ist eines der wichtigsten Oxidationsmittel, die in der chemischen Industrie Verwendung finden. Der erste, der Salpetersäure durch Behandlung von Salpeter mit Schwefelsäure darstellte, war einer der hervorragendsten Chemiker des 17. Jahrhunderts, Rudolf Glauber. Unter den Verbindungen, die man heute mit Hilfe der Salpetersäure gewinnt, befinden sich viele Stoffe, ohne die wir nicht auskommen könnten: Düngemittel, Farbstoffe, Polymerwerkstoffe und Sprengstoffe.

Die Doppelrolle

Einige stickstoffhaltige Verbindungen aus dem Anwendungsbereich der Agrochemie erfüllen zwei Funktionen. Das Calciumcyanamid benutzen die Baumwollpflanzer als Defoliant, d. h. als einen Stoff, der das Abfallen der Blätter vor Einbringung der Ernte bewirkt. Gleichzeitig dient diese Verbindung auch als Düngemittel.

Der Stickstoff in Pestiziden

Bei weitem nicht alle Stoffe, die Stickstoff enthalten, fördern die Pflanzenentwicklung. Die Ammoniumsalze von Phenoxyessigsäure und Trichlorphenoxysäure sind Herbizide. Die erstgenannte Verbindung hemmt das Unkrautwachstum auf den Getreidefeldern, die zweite dagegen benutzt man zur Vorbereitung des Bodens auf das Pflügen; sie vernichtet kleine Bäume und Buschwerk.

Polymere, von den biologischen bis zu den anorganischen

Stickstoffatome sind in vielen natürlichen und synthetischen Polymeren – vom Eiweiß bis zum Dederon – enthalten. Überdies ist Stickstoff ein wichtiges Element in kohlenstofffreien anorganischen Polymeren. Die Moleküle der anorganischen Kautschukart Polyphosphornitrildichlorid bestehen aus geschlossenen Ringen, in denen Stickstoff- und Phosphoratome miteinander abwechseln, die ihrerseits von Chlor-Ionen umgeben sind. Zu den anorganischen Polymeren gehören auch die Nitride einiger Metalle sowie der härteste aller Stoffe, das Borazon.

Sauerstoff (oxygenium)

von T. I. Moldawer

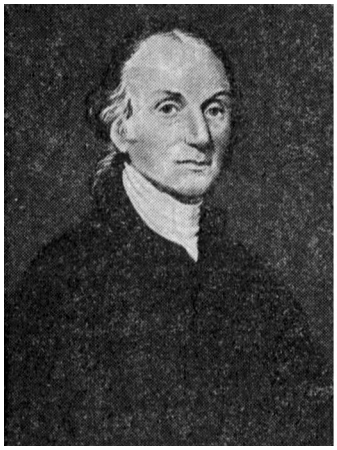


Die dreifache Entdeckung

»Am 1. August 1774 unternahm ich den Versuch, die Luft aus verbranntem Quecksilber auszutreiben, und fand, dass die Luft daraus mit Hilfe einer Linse leicht vertrieben werden kann. Diese Luft wird von Wasser nicht absorbiert. Wie groß war jedoch mein Erstaunen, als ich entdeckte, dass eine Kerze in dieser Luft mit ungewöhnlich heller Flamme brennt. Vergebens versuchte ich, für diese Erscheinung eine Erklärung zu finden.«

Joseph Priestley

Die Tatsache, dass der Sauerstoff unsichtbar, geruch- und geschmacklos sowie unter Normalbedingungen gasförmig ist, hat seine Entdeckung lange hinausgezögert. Viele Wissenschaftler der Vergangenheit vermuteten zwar, dass ein Stoff mit Eigenschaften existieren müsse, die – wie wir heute wissen – dem Sauerstoff zukommen, aber entdeckt wurde er später.
Der Erfinder des ersten funktionsfähigen U-Bootes, C. van Drebbel, trennte bereits zu Beginn des 17. Jahrhunderts Sauerstoff ab, klärte die Rolle dieses Gases für die Atmung und benutzte es in seinem Unterseeboot. Aber seine Arbeiten hatten kaum Einfluss auf die Entwicklung der Chemie. Die Erfindung trug militärischen Charakter, und alles, was damit auf die eine oder andere Weise im Zusammenhang stand, wurde geheim gehalten.
Den Sauerstoff entdeckten fast gleichzeitig zwei hervorragende Chemiker in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts, der Schwede Karl Wilhelm Scheele und der Engländer Joseph Priestley. Scheele stellte den Sauerstoff früher dar, doch sein Traktat »Über die Luft und das Feuer«, das die Angaben über den Sauerstoff enthielt, wurde später veröffentlicht als die Mitteilung Priestleys.





Joseph Priestley (1738–1804) (links) ist einer der Entdecker des Sauerstoffs Unabhängig von Priestley eindeckte auch Karl W. Scheele (1712–1786) (rechts) den Sauerstoff. Beide blieben jedoch Anhänger der Phlogistontheorie

Trotzdem sind weder Scheele noch Priestley die Hauptpersonen in der Entdeckungsgeschichte des Sauerstoffs. Sie hatten ein neues Gas gefunden, und damit war es gut. Bis ans Ende ihrer Tage blieben sie hartnäckige Verfechter der Phlogistontheorie. Diese Theorie war einst nützlich gewesen, zu Beginn des 18. Jahrhunderts jedoch bereits ein »Klotz am Bein der Wissenschaft« geworden.

Friedrich Engels schrieb später darüber: »Priestley wie Scheele hatten den Sauerstoff dargestellt, wussten aber nicht, was sie unter der Hand hatten... so bleibt Lavoisier dennoch der eigentliche Entdecker des Sauerstoffs gegenüber den beiden, die ihn bloß dargestellt haben, ohne auch nur zu ahnen, was sie dargestellt hatten.«
Der bedeutende französische Chemiker Antoine Laurent Lavoisier erfuhr von Priestley selbst von der Existenz des Sauerstoffs. Zwei Monate nach seiner Entdeckung der »dephlogistonierten Luft« kam Priestley nach Paris und berichtete ausführlich darüber, wie sie zustande gekommen war und aus welchen Stoffen (Quecksilberoxid und Mennige) die neue »Luft« freigesetzt wird.



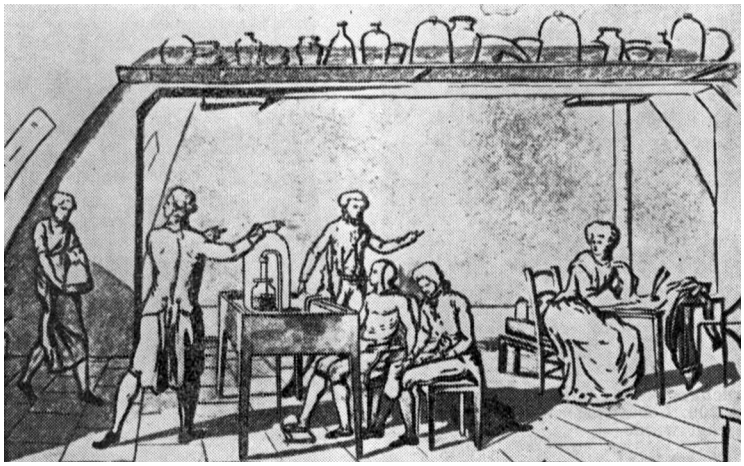
Gedenkmedaille, die 1943 zu Ehren des 200. Geburtstages von Lavoisier geprägt wurde

Bis zu seiner Begegnung mit Priestley hatte Lavoisier nicht gewusst, dass an der Verbrennung und Atmung nur ein Teil der Luft beteiligt ist. Nun führte er seine bereits vor zwei Jahren begonnenen Untersuchungen der Verbrennung auf anderer Grundlage weiter. Charakteristisch für diese Untersuchung ist die überaus sorgfältige Quantifizierung: Alles, was nur irgend möglich, wurde gewogen oder auf eine andere Art gemessen.
Lavoisier beobachtete die Bildung der roten Schuppen von Quecksilberoxid und die Verminderung des Luftvolumens bei der Erhitzung von Quecksilber in einer zugeschmolzenen Retorte. In einer anderen Retorte zerlegte er die im vorhergehenden Versuch erhaltenen 2,7 g Quecksilberoxid durch Erhitzen auf hohe Temperatur und erhielt 2,5 g Quecksilber und 8 Kubikzoll jenes Gases, von dem Priestley berichtet hatte. Im Verlauf des ersten Versuches, bei dem sich ein Teil des Quecksilbers in Quecksilberoxid verwandelt hatte, waren gerade 8 Kubikzoll Luft »verlorengegangen«, und der Rest der Luft war zum »Azote«, dem lebensfremden Gas, geworden, das weder die Atmung noch die Verbrennung unterhielt. Das bei der Zersetzung von Quecksilberoxid frei gewordene Gas zeigte dagegen gerade die entgegengesetzten Eigenschaften, und deshalb bezeichnete es Lavoisier als das »Lebensgas«. Lavoisier fand das Prinzip der Verbrennung. Damit fiel die Notwendigkeit der Annahme des Phlogistons, der »feurigen Materie«, die angeblich bei Verbrennung aller möglichen Brennstoffe freigesetzt wurde, weg.
Die Sauerstofftheorie der Verbrennung löste die Phlogistontheorie ab. In den zwei Jahrhunderten, die seit dieser Entdeckung vergangen sind, konnte Lavoisiers Theorie nicht widerlegt werden; man hat sie vielmehr immer weiter gefestigt. Das bedeutet natürlich nicht, dass die Wissenschaft von heute absolut alles über das Element Nummer 8 weiß.

Von dem, was wir wissen, und von dem, was wir nicht so genau wissen

In einem populärwissenschaftlichen Beitrag über die Eigenschaften des Sauerstoffs zu schreiben ist eine höchst undankbare Aufgabe. Einerseits ist dieses Element sehr populär, und man riskiert, den Schulstoff zu wiederholen. Um viele Eigenschaften des Sauerstoffs

andererseits richtig zu erklären, muss man oft sehr tief in die Wissenschaft eindringen. Nehmen wir als Beispiel nur die paramagnetischen Eigenschaften des Sauerstoffs. Das Element Nummer 8 unterscheidet sich gerade in seinen magnetischen Eigenschaften von allen übrigen unter Normalbedingungen gasförmigen Elementen. Ein anderes Paramagnetikum existiert unter den gasförmigen Elementen nicht.



Antoine Laurent Lavolsier (1743–1794) erforschte den Sauerstoff und schuf die Sauerstofftheorie der Verbrennung. Die Zeichnung aus einer 1888 erschienenen Biographie zeigt den großen Chemiker bei einem seiner Versuche

Dass ein Stoff paramagnetisch ist, erkennt man z. B. daran, dass er in ein Magnetfeld hineingezogen wird. Dieser Umstand erklärt sich daraus, dass die Moleküle paramagnetischer Stoffe ein eigenes Magnetmoment besitzen. Das ist auch bei den Sauerstoffmolekülen der Fall, doch bleibt die Frage offen, woher es stammt.
Die äußere Elektronenhülle des Sauerstoffatoms besteht aus sechs Elektronen. Vier von ihnen sind paarweise gekoppelt, zwei dagegen stellen sogenannte ungepaarte Elektronen dar. Die jeweils zu einem Paar gekoppelten Elektronen unterscheiden sich voneinander nur durch den Spin. Der Spin ist der Eigendrehimpuls einer Partikel. Aus diesen Drehimpulsen ergeben sich sämtliche magnetischen Eigenschaften des Stoffs (Magnetismus, Ferromagnetismus, Paramagnetismus usw.). Der Träger der magnetischen Eigenschaften im physikalischen Sinn ist nicht das Elektron schlechthin, sondern ein ungepaartes Elektron, weil gekoppelte Elektronen ein stabiles System bilden, das kein eigenes Magnetmoment aufweist.
Um eine Analogie aus dem Sport zu gebrauchen, könnte man sagen, dass ein gekoppeltes Elektron gewisse Ähnlichkeit mit einem Fußballspieler besitzt, der für das Spiel die Aufgabe erhielt, einen Spieler der gegnerischen Mannschaft »zu decken«. Der andere Spieler folgt indessen dem Ratschlag seines Trainers: Pass auf den Verteidiger auf, der dich decken soll, denn wenn du einen Angriff vorträgst, dann kann er dir möglicherweise sehr gefährlich werden! So sind beide Spieler damit beschäftigt, aufeinander aufzupassen und fallen damit gewissermaßen aus dem Spiel heraus. Das ungepaarte Elektron dagegen ist ein »freier Stürmer«, von dem man alles mögliche erwarten kann.
Die Eigenschaft der Sauerstoffmoleküle, in ein Magnetfeld hineingezogen zu werden, zeigt demnach, dass sie ungepaarte Elektronen besitzen müssen. An sich ist daran nichts Verwunderliches. Wir wissen seit langem, dass jedes Sauerstoffatom zwei ungepaarte Elektronen in seiner äußeren Hülle besitzt. Können diese Elektronen aber auch bei Vereinigung zweier Sauerstoffatome zu einem Molekül ungepaart bleiben?
Auf den ersten Blick muss jedes O_2-Molekül durch Ausbildung zweier Atombindungen entstehen: O=O. In diesem Fall würden zur Molekülbildung alle vier ungepaarten Elektronen verbraucht. Dann könnte aber das Sauerstoffmolekül keine paramagnetischen Eigenschaften besitzen. Der Paramagnetismus des Elements Nummer 8 dagegen ist eine wiederholt experimentell bestätigte Tatsache.

Unter anderem wurde angenommen, dass zur Bildung eines zweiatomigen Moleküls jedes Sauerstoffatom nur eines seiner ungepaarten Elektronen bereitstellt, während das andere nach wie vor ungepaart bleibt. Leider widerspricht diese Erklärung den experimentell ermittelten Tatsachen. Zur Zerstörung von Einfachbindungen müssten je g-Molekül Sauerstoff etwa 50 kcal aufgewendet werden; tatsächlich braucht man jedoch etwas mehr als das Doppelte dieses Energiebetrages. Demnach kann das Sauerstoffmolekül weder eine Doppel- noch eine Einfachbindung enthalten. Wie sieht diese Bindung aber dann aus?

Eine einheitliche Meinung zu dieser Frage haben die Wissenschaftler bis heute nicht, und viele Einzelheiten der Struktur des Sauerstoffmoleküls sind noch nicht völlig aufgeklärt.

Die Erklärung der Eigenschaften des Sauerstoffmoleküls, und zwar mit Hilfe eines von der Quantenchemie entwickelten Verfahrens, der sogenannten Methode der Molekülzustände, ist zufriedenstellend. Doch diese Erklärung wäre zu kompliziert, um sie in einem populärwissenschaftlichen Artikel nur kurz zu erwähnen. (Anm. Heutzutage ist dieses Problem Abiturstoff)

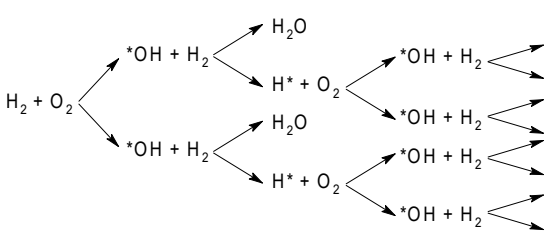
Nun aber zu anderen, verständlicheren und leichter erklärbaren Eigenschaften des Elements Nummer 8.

Als Element in der rechten oberen Ecke des Periodensystems von Mendelejew wirkt der Sauerstoff deutlich und ausgeprägt oxidierend. Die äußere Elektronenschale des Sauerstoffs besteht aus sechs Elektronen, und zur vollständigen Auffüllung der äußeren Schale (d. h. zur Erzielung des Zustands maximaler chemischer Stabilität) stehen dem Sauerstoff zwei Wege offen: Er muss entweder zwei fremde Elektronen einfangen oder sechs eigene Elektronen abgeben. Natürlich ist der erste Weg einfacher, da er einen geringeren Energieaufwand erfordert. Deshalb tritt das Sauerstoffatom in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle als Oxidationsmittel in Erscheinung. Nur ein einziges Element, das Fluor, hat eine noch größere Oxidationskraft als der Sauerstoff.

In Reaktionen mit dem Fluor ist nicht das Element Nummer 8 das Oxidationsmittel, sondern sein Reaktionspartner.

Zur Auslösung einer lebhaften Reaktion zwischen Sauerstoff und der Mehrzahl der einfachen ebenso wie der komplizierten Stoffe ist eine Erwärmung nötig, um die Potentialschranke zu überwinden, die den chemischen Prozess behindert. Die notwendige Energiezufuhr (d. h. die sogenannte Aktivierungsenergie) ist in den verschiedenen Reaktionen unterschiedlich. Zwischen Phosphor und Sauerstoff tritt bereits bei Erwärmung auf 60 °C eine lebhafte Reaktion ein, beim Schwefel werden 250 °C und beim Wasserstoff über 300 °C benötigt. Beim Kohlenstoff (in Form von Graphit) müssen wir 700 bis 800 °C anwenden. Zum Glück gibt es Stoffe. z. B. Stickstoffoxid, einwertige Kupferverbindungen und das Hämoglobin unseres Blutes, die bei Zimmertemperatur mit dem Sauerstoff zu reagieren imstande sind. Mit Hilfe von Katalysatoren, die die Aktivierungsenergie herabsetzen, können auch andere Prozesse, insbesondere die Verbindung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff, ohne vorherige Erwärmung ablaufen.

Gewöhnlich geht diese Reaktion bei erhöhten Temperaturen und sehr stürmisch vor sich; sie kann sogar zu einer Explosion werden. Der Prozess verläuft dann nach dem Prinzip der verzweigten Kettenreaktion (siehe Skizze in diesem Absatz). Die Theorie der Kettenreaktionen wurde durch die Arbeit vieler Wissenschaftler geschaffen, in erster Linie durch den Nobelpreisträger Akademiemitglied N. N. Semjonow. Kettenreaktionen beginnen mit der Entstehung instabiler aktiver Partikeln, der sogenannten freien Radikale, die ungepaarte Elektronen enthalten. (In unserer Formeldarstellung werden solche ungepaarten Elektronen durch Sterne bezeichnet.) Sie sind es auch, die die Fortsetzung der Reaktionskette veranlassen.



Die hohe Oxidationsfähigkeit des Sauerstoffs liegt der Verbrennung vieler Brennstoffarten einschließlich des Schießpulvers zugrunde, für deren Verbrennung kein Luftsauerstoff benötigt wird: Bei der Verbrennung derartiger Stoffe wird der Sauerstoff aus den Brennstoffen selbst freigesetzt. Sauerstoff ist eines der stärksten Oxidationsmittel. Wir erkennen das an der Tatsache, dass Tanks mit Flüssigsauerstoff notwendiges Attribut der meisten Flüssigkeitsraketentriebwerke sind, oder daran, dass man selbst mit einem chemisch so passiven Gas wie Xenon Sauerstoffverbindungen darstellen konnte.
Übrigens zeigen sich Oxidationsreaktionen unter Sauerstoffbeteiligung keineswegs immer als lodernde Flammen und laute Explosionen. Langsame Oxidationsprozesse an verschiedenen Stoffen und bei gewöhnlicher Temperatur haben für das Leben keine geringere Bedeutung als der Verbrennungsvorgang für die Energetik.
Die langsame Oxidation der Nahrungsmittel in unserem Organismus ist die »energetische Basis« des Lebens. Die Wärme von faulendem Heu ist das Ergebnis einer langsamen Oxidation organischer Stoffe pflanzlichen Ursprungs. Die langsame Oxidation von Dung und Humus erwärmt die Mistbeete. Doch nicht immer ist die langsame Oxidation organischer Stoffe unschädlich und gefahrlos. Wenn die im Verlauf dieses Prozesses entstehende Wärme nicht abgeleitet wird, kann es zu einer Selbstentzündung kommen. Das ist schon lange bekannt. In einem Chemielehrbuch, das 1812 in Russland herausgegeben worden ist, wird von Bränden in Petersburg berichtet, die auf diese Erscheinung zurückgehen. »Im Jahre 1770 entstand ein großer Brand in einem Hanfmagazin auf der Insel Malaja Newa, wo doch keinerlei Feuer unterhalten wurde.«
Am Schluss dieses Abschnitts über die Eigenschaften und Besonderheiten des Sauerstoffs wollen wir noch kurz auf den Kreislauf dieses Elements in der Natur eingehen. Würden die Pflanzen im Verlauf der Photosynthese nicht Wasser und Kohlendioxid zu organischen Verbindungen umsetzen und wäre dieser Prozess nicht von der Freisetzung gebundenen Sauerstoffs begleitet, dann müssten die gesamte Fauna und die Menschheit alsbald ersticken, nämlich dann, wenn der Vorrat an Luftsauerstoff nach verhältnismäßig kurzer Zeit erschöpft wäre. Auch den Pflanzen würde es danach nicht allzu gut gehen. Pflanzen verbrauchen ebenso wie die Tiere Luftsauerstoff, allerdings ausschließlich zur Nachtzeit. Nachts, wenn die Photosynthese zum Erliegen kommt, verwandeln sich die Pflanzen aus Sauerstoffproduzenten in Sauerstoffverbraucher. Diese Erscheinung hatte Scheele beobachtet. Der andere Entdecker des Sauerstoffs, J. Priestley, hatte bereits vor der Entdeckung des Sauerstoffs festgestellt, dass ein grüner Minzezweig der Luft unter einer Glashaube, in der eine Kerze bereits erloschen war, die Fähigkeit zurückgibt, Atmung und Verbrennung erneut zu unterhalten.

Die Verwendung von Sauerstoff

Bereits Priestley hatte eine wichtige Anwendungsmöglichkeit des elementaren Sauerstoffs in der Medizin, und zwar bei einigen schweren Erkrankungen der Lunge, vorhergeahnt. Er sollte in Fällen verwendet werden, wenn die gewöhnliche Luft die phlogistonierten verdorbenen Ausdünstungen nicht mehr hinreichend schnell zu entfernen vermag. Sauerstoff wird heute in der therapeutischen Praxis nicht nur bei Lungen- und Herzkrankheiten eingesetzt, wenn die Atmung erschwert ist. Die subkutane Sauerstoffzufuhr erwies sich auch als wirksames Mittel zur Therapie solcher schwerer Krankheiten wie Gangrän, Thrombophlebitis, Elephanthiasis und bestimmter Geschwüre.
Nicht weniger bedeutsam ist das Element Nummer 8 für die Industrie. Eine Anreicherung der Luft mit Sauerstoff lässt viele technologische Prozesse, denen eine Oxidation zugrunde liegt, wirksamer, rascher und wirtschaftlicher ablaufen. Auf Prozessen dieser Art ruht gegenwärtig fast unsere gesamte thermische Energetik. Auch die Umwandlung von Roheisen in Stahl ist

ohne Sauerstoff unmöglich. Der Sauerstoff entzieht dem Roheisen seinen Kohlenstoff-Überschuss.
Der Ersatz des Windfrischens durch »Säuerstofffrischen«, bei denen in den Konverter nicht reiner Sauerstoff, sondern mit Sauerstoff angereicherte Luft eingeblasen wird, steigert die Produktivität der Stahlwerksaggregate erheblich. Gleichzeitig verbessert sich auch die Güte des Stahls. Ersetzt man gewöhnliche Luft durch ein Gemisch aus 35 % Sauerstoff und 65 % Stickstoff, dann reduziert sich der Koksverbrauch bei der Erschmelzung von Ferrolegierungen (Ferromangan, Ferrosilizium und Ferrophosphor) fast auf die Hälfte, und die Produktivität des Ofens steigt auf mehr als das Doppelte.
Heute verbraucht die Schwarzmetallurgie in der UdSSR über 60 % der gesamten Sauerstoffproduktion. Auch in der Buntmetallurgie wird Sauerstoff benutzt. Bei der Gewinnung von Blei in den Schachtöfen des Blei-Zink-Kombinats von Ust-Kamenogorsk senkte die Anwendung eines Frischverfahrens unter Verwendung von sauerstoffangereicherter Luft (Sauerstoffgehalt 30 bis 31 %) den Brennstoffverbrauch um 35 % und den Flussmittelverbrauch um 54 %. In neun Jahren betrug der Wert der Einspännigen etwa 13 Mill. Rubel.
Bei der Verbrennung von Wasserstoff in einem Sauerstoffstrom entsteht ein ganz gewöhnlicher Stoff, H_2O. Natürlich braucht man zur Gewinnung dieses Stoffs seine Zuflucht nicht zur Wasserstoffverbrennung zu nehmen. Das Ziel dieses Prozesses ist ein anderes. Das wird klar, sobald man die Reaktion vollständig, mit der im Reaktionsverlauf freigesetzten Energie betrachtet:

$$H_2 + 0{,}5\ O_2 \longrightarrow H_2O + 68.317\ \text{cal.}$$

Fast 70 Kilokalorien je Mol entstehenden Wassers! So lässt sich nicht nur ein »Meer von Wasser«, sondern ein »Meer von Energie« erzielen. Aus diesem Grund gibt es Triebwerke, die mit Wasserstoff und Sauerstoff arbeiten.
Die gleiche Reaktion nutzt man beim Schweißen und Schneiden von Metallen. Freilich lässt sich der Wasserstoff hier durch Ethin ersetzen. Übrigens wird auch das Ethin immer häufiger unter Verwendung von Sauerstoff durch sogenanntes thermisch-oxidatives Cracking hergestellt:

$$6\ CH_4 + 4\ O_2 \longrightarrow HC{\equiv}CH + 8\ H_2 + 3\ CO + CO_2 + 3\ H_2O.$$

Das ist nur ein Beispiel für den Einsatz von Sauerstoff in der chemischen Industrie. Das Element Nummer 8 wird zur Produktion vieler Stoffe benötigt (es genügt wohl, an die Salpetersäure zu erinnern) sowie zur Vergasung von Kohle, Erdöl, Masut usw. Für den Bedarf dieses Industriezweiges werden in der UdSSR etwa 30 % des erzeugten Sauerstoffs verbraucht.
Jeder poröse Brennstoff, z. B. Sägespäne, verwandet sich nach Tränkung mit flüssigem Sauerstoff, einer bläulichen sehr kalten Flüssigkeit, in Sprengstoff. Solche Stoffe heißen Oxyliquite und können bei dem Abbau von Erzlagerstätten erforderlichenfalls das Dynamit ersetzen.
Die Weltjahresproduktion an Sauerstoff und sein Verbrauch zählt nach Millionen Tonnen. Vom Sauerstoff, den wir atmen, ganz zu schweigen.

Die Sauerstoffindustrie

»Da man durch Verbrennung in einem derartigen Gas sehr hohe Temperaturen erreichen kann, die für viele Anwendungszwecke nützlich sind, so kann es sein, dass eines Tages die

Zeit kommen wird, wo man auf dem angegebenen Wege damit beginnen wird, in den Betrieben und in der Industrie überhaupt die Luft mit Sauerstoff anzureichern.«

D. I. Mendelejew

Die Versuche, eine mehr oder weniger leistungsfähige Sauerstoffindustrie zu schaffen, gehen in das 19. Jahrhundert zurück und wurden in vielen Ländern unternommen. Doch zwischen der Idee und ihrer technischen Realisierung liegt oft ein langer Weg.
Die besonders rasche Entwicklung der Sauerstoffindustrie in der Sowjetunion begann in den Jahren des Großen Vaterländischen Krieges nach der Erfindung des Turbodetanders durch Akademiemitglied P. L. Kapiza und der Schaffung hochleistungsfähiger Lufttrennanlagen.
Bereits Karl Scheele hat Sauerstoff nach mindestens fünf verschiedenen Verfahren hergestellt, aus Quecksilberoxid, Mennige, Salpeter, Salpetersäure und Braunstein. In Unterseebooten stellt man den Sauerstoff auch heute noch durch Zersetzung sauerstoffreicher Chlorate und Perchlorate dar. In jedem Schullaboratorium wird der Versuch der Zerlegung von Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff durch Elektrolyse vorgeführt. Doch keines dieser Verfahren ist imstande, den Bedarf der Industrie an Sauerstoff zu befriedigen. Energetisch am einfachsten ist es, das Element Nummer 8 aus Luft zu gewinnen, da die Luft keine Verbindung ist und die Zerlegung der Luft keine allzu großen Schwierigkeiten bereitet. Die Siedetemperaturen von Stickstoff und Sauerstoff unterscheiden sich bei Atmosphärendruck um 12,8 K. Infolgedessen kann man flüssige Luft in Rektifikationssäulen ebenso in ihre Komponenten trennen wie etwa Erdöl. Zur Verflüssigung muss man aber die Luft auf –196 °C abkühlen. Das Problem der Sauerstoffgewinnung wird so zum Problem der Kältegewinnung.
Um nun mit Hilfe gewöhnlicher Luft Kälte zu erzeugen, muss man sie komprimieren und danach wieder expandieren lassen, wobei die Luft mechanische Arbeit zu leisten hat.



Pjotr Leonidowitsch Kapiza (geb. 1894) ist der Schöpfer des Turbodetanders zur Herstellung von flüssigem Sauerstoff. Tür diese Arbeit wurde er 1945 als Held der sozialistischen Arbeit ausgezeichnet

Nach den physikalischen Gesetzen kühlt sich die Luft dabei ab. Die Maschinen, in denen dieser Vorgang stattfindet, heißen Detander. Bis zum Jahre 1938 benutzte man zur Darstellung von flüssiger Luft ausschließlich Kolbendetander. Im Grunde genommen stellt dieser Detander das Analogon zu einer Dampfmaschine dar, nur dass sie nicht mit Dampf, sondern mit Druckluft betrieben wird. In den Detandern brauchte man einen Druck in der Größenordnung von 200 Bar, wobei aus technisch unvermeidlichen Gründen der Druck in den verschiedenen Stufen des Prozesses unterschiedlich sein musste (zwischen 45 und 200 Bar). Der Wirkungsgrad solcher Anlagen war nur wenig größer als der Wirkungsgrad einer Dampfmaschine. Die Anlage selbst war kompliziert, sperrig und teuer.

Ende der dreißiger Jahre schlug der sowjetische Physiker Akademiemitglied P. L. Kapiza vor, eine Turbine als Detander zu verwenden. Die Idee war nicht neu und bereits Ende des 19. Jahrhunderts von J. Rayleigh ausgesprochen worden. Doch der Wirkungsgrad der älteren Turbinen zur Luftabkühlung war niedrig. Darum verwendete man kleine Turbodetander nur als Hilfsaggregate für Kolbendetander. Kapiza entwickelte eine neue Konstruktion, die nach den Worten des Erfinders so etwas »wie einen Kompromiss zwischen einer Wasser- und einer Dampfturbine« darstellte. Die entscheidende Besonderheit des Turbodetanders nach Kapiza besteht darin, dass die Luft darin nicht nur an einer Düse, sondern auch an den Schaufeln des Laufrades expandiert. Dabei bewegt sich das Gas vom Umfang des Laufrades zu dessen Mittelpunkt hin und muss dabei die Zentrifugalkräfte überwinden.
Mit dieser Turbinenkonstruktion konnte der Wirkungsgrad der Anlage von 50 auf 80 % gesteigert werden. Überdies »fabriziert« der Turbodetander die Kälte mittels Luft, die nur auf wenige Atmosphären verdichtet ist. Ein Druck von 6 Bar lässt sich natürlich wesentlich einfacher und billiger erreichen als ein Druck von 200 Bar. Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit hat auch der Umstand, dass die von der expandierenden Luft abgegebene Energie nicht nutzlos verlorengeht, sondern für den Antrieb eines elektrischen Generators benutzt wird. Moderne Luftzerlegungsanlagen, in denen die Kälte mittels Turbodetandern erzeugt wird, liefern der Industrie, und zwar vor allem der Metallurgie und der Chemie, Hunderttausende Kubikmeter gasförmigen Sauerstoffs. Sie werden nicht nur in der Sowjetunion, sondern in der ganzen Welt eingesetzt.
Das erste Versuchsmuster eines Turbodetanders war klein. Der Rotor hatte einen Durchmesser von 8 cm und eine Masse von nur 250 g. Trotzdem zeigte der Versuchsbetrieb dieses Turbodetanders, dass es sich hier um einen zuverlässigen und sehr einfachen Mechanismus handelt. Der technische Wirkungsgrad wurde zu 79 bis 83 % erreicht. Dieser Turbodetander war das »Herzstück« der ersten nach dem neuen Verfahren arbeitenden Sauerstoffgewinnungsanlage. 1942 entstand eine ähnliche, jedoch bereits wesentlich größere Anlage, die bis zu 200 kg Flüssigsauerstoff je Stunde produzierte. Ende 1944 wurde die leistungsfähigste Turbosauerstoffanlage in Betrieb genommen, die die sechs- bis siebenfache Flüssigsauerstoffmenge im Vergleich zur alten Anlage produzierte und dabei nur ein Drittel bis ein Viertel Betriebsfläche beanspruchte. Die moderne Lufttrennanlage BR-2, deren Konstruktion ebenfalls ein Turbodetander zugrunde liegt, könnte im Verlauf von 24 Stunden jeden Einwohner der UdSSR mit 3 L gasförmigen Sauerstoff versorgen.
Am 30. April 945 unterzeichnete Michail Iwanowitsch Kalinin den Erlass über die Auszeichnung von Akademiemitglied P. L. Kapiza mit dem Titel »Held der sozialistischen Arbeit« für die erfolgreiche Entwicklung eines neuen Turbinenverfahrens zur Sauerstoffgewinnung und für die Schaffung einer hochleistungsfähigen Turbosauerstoffanlage. Das Institut für physikalische Probleme der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, in dem diese Arbeit durchgeführt worden war, erhielt den Rotbannerorden der Arbeit.

Warum es »nach Elektrizität« riecht

»Nach Elektrizität« roch es unvermeidlich während der ersten Versuche zur Wasserelektrolyse. Erst in der Mitte des 19. Jahrhunderts gelang der Nachweis, dass dieser Geruch nicht auf die Elektrizität selbst zurückgeht, sondern auf ein bei der Elektrolyse entstehendes Nebenprodukt, das die Bezeichnung Ozon erhielt.
Schon bald wurde nachgewiesen, dass Ozon ausschließlich aus Sauerstoffatomen besteht; sie bilden sich unter dem Einfluss elektrischer Entladungen in Luft sowie in reinem Sauerstoff. Ozon hat die anderthalbfache Dichte von gewöhnlichem Sauerstoff. Seine Formel ist O_3. Wesentlich leichter als Sauerstoff ist Ozon in eine Flüssigkeit zu überführen, doch liegt sein Festpunkt noch niedriger als beim Sauerstoff. Die Siedetemperaturen von Sauerstoff bzw.

Ozon sind –182,97 und –111,9 °C; die Schmelztemperatur beträgt von O_2 –218,8, von O_3 dagegen –251 °C. Die Farbe von flüssigem Sauerstoff ist hellblau, die von Ozon dunkelblau mit einem Stich ins Violette. Auch im gasförmigen Zustand ist Ozon nicht farblos, es zeigt eine intensive Blaufärbung.
Gesehen hat das blaue Ozon allerdings kaum jemand, denn dieser Stoff ist nicht stabil und lässt sich nur sehr schwer konzentrieren. In sehr geringen Konzentrationen besitzt Ozon einen angenehmen erfrischenden Geruch. Enthielte die Luft dagegen auch nur 1 % Ozon, dann könnten wir sie bereits nicht mehr atmen, denn Ozon ist toxisch. Der Geruch von Ozon in großen Konzentrationen (und 1 % ist für Ozon bereits eine sehr hohe Konzentration) ist höchst unangenehm und stechend; er erinnert an den Geruch von Stickoxiden. Trotzdem wird Ozon recht häufig verwendet, und zwar als Desinfektionsmittel, zum Bleichen von Geweben sowie als Desodorant.

Warum der berühmte »Zwölftageversuch« möglich war

Wir wissen, dass Lavoisier die Natur der Verbrennung nach seinem berühmten Zwölftageversuch erkannte, in dessen Verlauf er eine Quecksilbereinwaage und später dann das entstandene Quecksilberoxid lange Zeit in einer zugeschmolzenen Retorte erhitzte. Quecksilber ist ein »Halbedelmetall«. Bei mäßiger Erwärmung verbindet es sich wie die gewöhnlichen Metalle mit Sauerstoff. Erhitzt man Quecksilberoxid dagegen über 450 °C, dann zerfällt es wie die Oxide der Edelmetalle in Quecksilber und Sauerstoff. Übrigens ist Quecksilber das einzige der im 18. Jahrhundert bekannten Metalle, das Sauerstoff bindet bzw.– abhängig von der Temperatur – wieder abspaltet. Es ist durchaus denkbar, dass die Phlogistontheorie noch einige Jahre weiterexistiert hätte, wenn Lavoisier nicht mit Quecksilber, sondern mit einem anderen Stoff gearbeitet hätte.

Die Sauerstoffisotope

Natürlicher Sauerstoff besteht aus drei Isotopen mit den Massenzahlen 16, 17 und 18. Das leichteste Isotop ^{16}O überwiegt; auf je 3150 Atome dieses Isotops entfallen nur 5 Atome ^{18}O bzw. 1 Atom ^{17}O. Das heißt natürlich nicht, dass die schweren Sauerstoffisotope nutzlos wären. Durch Markierung mit schweren Sauerstoffatomen (^{18}O) gelang es, die »Herkunft« des Sauerstoffs zu klären, der im Verlauf der Photosynthese von den Pflanzen freigesetzt wird. Früher nahm man an, dieser Sauerstoff stamme aus den Kohlendioxidmolekülen und nicht aus dem Wasser. Die Versuche mit markiertem Sauerstoff zeigten das Gegenteil. Die Pflanzen binden den Sauerstoff aus dem Kohlendioxid und führen den Sauerstoff aus dem Wasser in die Atmosphäre zurück.

Das Rätsel des Dole-Effekts

Man sollte meinen, dass Sauerstoff immer Sauerstoff ist, unabhängig davon, nach welchem Verfahren bzw. aus welchen Quellen man ihn erhält. 1936 gab jedoch das Element Nummer 8 den Wissenschaftlern in aller Welt ein neues Rätsel auf. Der amerikanische Chemiker Malcolm Dole stellte fest, dass die isotope Zusammensetzung des atmosphärischen Sauerstoffs und des durch Wasserelektrolyse gewonnenen Sauerstoffs unterschiedlich ist. Der »wässrige« Sauerstoff ist schwerer als der Luftsauerstoff, und sein Gehalt an dem schweren Sauerstoffisotop ^{18}O liegt um ungefähr 3 % höher. (Wenn man die ^{18}O-Menge in Wasser gleich 100 % setzt, dann beträgt sein Anteil in Luftsauerstoff 103 %.)
Wie war das zu erklären? Es gilt als bewiesen, dass der atmosphärische Sauerstoff ein Produkt der Photosynthese ist und – wie wir oben erwähnt haben – aus dem Wasser entsteht. Für den Aufbau der komplizierten organischen Moleküle benutzen die Pflanzen das Kohlendioxid und

den vom Wasser abgespaltenen Wasserstoff, während der auf diese Weise frei werdende Sauerstoff in die Atmosphäre entweicht. Woher stammen dann die »überzähligen« 3 %?
Sowohl Dole selbst als auch viele Wissenschaftler aus anderen Ländern versuchten, diese Frage zu beantworten. Eine endgültige Antwort fand man jedoch nicht, und der Entdecker des erstaunlichen Effekts gab das Problem der Photosynthese bald danach auf und befasste sich mit Polymeren. Noch vor Beginn des II. Weltkrieges begannen zwei sowjetische Wissenschaftler, A. P. Winogradow (heute Akademiemitglied) und R. W. Teis, die isotope Zusammensetzung von Sauerstoff unterschiedlicher Herkunft zu untersuchen. Sie fanden heraus, dass der Sauerstoff aus dem Meerwasser leichter ist als der Luftsauerstoff, während dieser wiederum leichter ist als der Sauerstoff im CO_2. Übrigens wurde im Verlauf dieser Arbeiten erstmals nachgewiesen, dass der bei der Photosynthese freigesetzte Sauerstoff und der Sauerstoff des Wassers (nach der Zusammensetzung der Isotope) identisch sind. Doch die Frage nach den überzähligen 3 % blieb offen.
Erst 1946/1947 kehrten Winogradow und Teis zu ihren durch den Großen Vaterländischen Krieg unterbrochenen Forschungsarbeiten zurück und fanden verhältnismäßig rasch eine Erklärung für den Dole-Effekt. So glaubte man damals jedenfalls. Ihre Berechnungen und Versuche zeigten, dass das leichte Sauerstoffisotop ^{16}O ein wenig leichter in Reaktionen eintritt als der schwere Sauerstoff, und deshalb muss sich die Atmosphäre allmählich mit dem Isotop ^{18}O anreichern. Der 3 %ige Überschuss entspricht der Gleichgewichtslage. Verantwortlich dafür sind hauptsächlich die Wasserpflanzen und die Mikroflora des Weltozeans, die – das sei am Rande vermerkt – den größten Teil des atmosphärischen Sauerstoffs regenerieren.
Die von den sowjetischen Wissenschaftlern gefundene Erklärung schien höchst glaubwürdig. Überdies war sie Experimentell bestätigt. Doch einige Jahre später zeigte einer ihrer Mitarbeiter, der Doktor der biologischen Wissenschaften W. M. Kutjurin, dass sich der Dole-Effekt nicht nur mit den Prozessen erklären lässt, die Winogradow und Teis beschrieben hatten. Um die Bilanz auszugleichen (wie die Buchhalter sagen), müssen noch weitere, vorläufig unbekannte Prozesse aufgefunden werden.
Wie beeinflusst eigentlich die Atmung lebender Organismen und wie beeinflussen andere Oxidationsreaktionen die isotope Zusammensetzung des Sauerstoffs? In der exakten Beantwortung dieser Frage dürfte vermutlich die endgültige Erklärung des Dole-Effekts zu suchen sein.

Die Bergkrankheit

Erinnern Sie sich an die Aufregung der Trainer bei Vorbereitung der Olympischen Spiele in Mexiko? In allen Zeitungen konnte man Worte wie »Akklimatisierung«, »Hochgebirgsbedingungen« usw. lesen. Einem Menschen, der zum ersten Mal in die Berge kommt, »fehlt« in der Höhe »die Luft«, genauer, der Sauerstoff. Doch warum? Die Relativkonzentration dieses Elements in der Erdatmosphäre ändert sich mit zunehmender Höhe praktisch überhaupt nicht. Dafür ist der Partialdruck des Sauerstoffs in der Höhe ebenso wie der Gesamtdruck geringer. Die Ursache der »Bergkrankheit« liegt darin, dass sich das Blut in verdünnter Luft nicht mit Sauerstoff zu sättigen vermag, so dass Sauerstoffhunger eintritt. Bei Menschen dagegen, die ständig in Berggebieten leben, tritt kein höhenbedingter Sauerstoffmangel auf. Ihr Organismus hat sich an die Höhenlage angepasst, die Blutkreislaufvorgänge sind intensiviert, und der Organismus produziert mehr Hämoglobin. Damit wird der ungenügende Partialdruck des Sauerstoffs in der Luft kompensiert.

Aus dem Buch eines berühmten Fliegers

Bei Flügen in großer Höhe müssen die Piloten Sauerstoffgeräte benutzen. Der bekannte Flieger G. F. Baidukow erwähnt das in seinem Buch, das den Flug über den Nordpol nach Amerika (den er gemeinsam mit W. P. Tschkalow und A. W. Beljakow ausführte) beschreibt: »Nachdem ich mich vergewissert hatte, dass ich den Pol nicht verpasse, ging ich zum Tank, um Öl nachzupumpen. Das Öl begann, schon dick zu werden, und das machte das Pumpen schwierig. Während ich in einer Höhe von 4200 m diese körperlich anstrengende Prozedur vollzog, fühlte ich eine Beschleunigung meines Pulses und beschloss deshalb, das Sauerstoffgerät zu benutzen. Die Wirkung des Sauerstoffs nach rechtschaffener Arbeit ist eine Verjüngung im buchstäblichen Sinn des Wortes. Die Atmung wurde ruhig, der Puls ging auf den Normalwert zurück, und ich schlief ein.«

Vom Atmen der Fische

Joseph Priestley, der Entdecker des Sauerstoffs, war der Auffassung, dass sich dieses Gas nicht in Wasser löst. So verhält es sich glücklicherweise nicht, sonst könnten die Fische nicht im Wasser leben. Charakteristisch ist der Umstand, dass die verschiedenen Fischarten auch einen unterschiedlichen Sauerstoffbedarf haben. Am wenigsten anspruchsvoll ist die Karausche, der es nichts ausmacht, in zugewachsenen Teichen zu leben, wo nahezu aller im Wasser gelöster Sauerstoff zur Oxidation organischer Stoffe verbraucht wird. Die höchsten Ansprüche unter den Teichfischen stellt der Karpfen. Er braucht eine Mindestsauerstoffkonzentration von 4 mg/L Wasser. Noch mehr Sauerstoff benötigen Flussfische und besonders Fische, die in Gebirgsbächen leben, wie etwa die Forelle.

Fluor

von A. A. Opalowski



Am Pol des Periodensystems

Fluor ist ein Element aus der Gruppe der Halogene, zu der auch Chlor, Brom, Iod und das künstlich gewonnene Astat gehören. Fluor besitzt alle Besonderheiten seiner Geschwister in der Gruppe, doch ähnelt es in gewisser Beziehung einem Menschen, der weder Maß noch Ziel kennt, alles ist ins Extrem übersteigert. Das erklärt sich in erster Linie aus der Stellung des Elements Nummer 9 im Periodensystem und aus der Struktur seiner Elektronenhülle. Sein Platz im Periodensystem von Mendelejew ist der »Pol der nichtmetallischen Eigenschaften«, die rechte obere Ecke. Das Atommodell des Fluors sieht folgendermaßen aus: Kernladung +9, zwei Elektronen befinden sich auf der inneren Schale und sieben auf der äußeren. Jedes Atom ist stets bestrebt, einen stabilen Zustand zu erreichen. Zu diesem Zweck muss die äußere Elektronenschale aufgefüllt oder abgebaut werden. Das Fluoratom bildet in diesem Sinn keine Ausnahme. Durch Einfang eines achten Elektrons wird das Ziel erreicht, und es entsteht ein Fluor-Ion mit »gesättigter« Außenschale.

Die Zahl der hierbei angelagerten Elektronen zeigt, dass die Wertigkeit von Fluor gleich –1 ist. Im Unterschied zu den übrigen Halogenen ist Fluor nicht imstande, in positiven Wertigkeitsstufen aufzutreten.

Das Streben nach Auffüllung der äußeren Elektronenschale zur Oktettkonfiguration ist beim Fluor außergewöhnlich groß. Aus diesem Grund hat das Fluor eine ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit und geht mit fast sämtlichen Elementen Verbindungen ein. Noch vor wenig mehr als zehn Jahren waren die meisten Chemiker der Auffassung, dass die Edelgase keine Reaktionen eingehen können. Die Erfolge der letzten Jahre zeigten jedoch, dass drei der »Einsiedlerelemente« dem Ansturm des erstaunlich aggressiven Fluors nicht widerstehen. Seit 1962 hat man nacheinander die Fluoride von Krypton, Xenon und Radon dargestellt. Es ist sehr schwer, die Reaktionen des Fluors zu verhindern, doch seine Atome aus Verbindungen freizusetzen ist oftmals nicht leichter. Hier spielt noch ein weiterer Faktor eine Rolle, und zwar die sehr geringe Größe des Fluoratoms und seines Ions. Im Vergleich mit dem Fluor sind die Chloratome etwa anderthalbmal und die Iodatome etwa doppelt so groß. Der Einfluss der Größe eines Halogenatoms auf die Stabilität der Halogenide lässt sich am Beispiel der Halogenverbindungen des Molybdäns leicht verfolgen (Tab. 1).

Tabelle 1

Halogen	F	Cl	Br	I
Höchste stabile Halogenierungsstufe des Molybdäns	MoF_6	$MoCl_5$	$MoBr_4$	MoI_3

Aus dieser Aufstellung geht eindeutig hervor, dass um so weniger Halogenatome rings um das Molybdänatom Platz finden, je größer die entsprechenden Halogenatome sind. Die größte Wertigkeit des Molybdäns wird nur in seiner Verbindung mit dem Fluor realisiert, da die geringe Größe der Fluoratome eine sehr dichte Packung erlaubt. Daraus folgt, dass die bemerkenswerten Eigenschaften der Fluorverbindungen und die ungewöhnliche Aggressivität des Fluors sich nicht nur aus seiner »extremen« Stellung im Periodensystem der Elemente erklären, sondern auch aus der Größe seiner Atome und Ionen.

Die Fluoratome sind stark elektronegativ, d. h., sie besitzen eine ausgeprägte Fähigkeit, Elektronen anzulagern. Bei Wechselwirkung mit Sauerstoff bildet Fluor ein Oxid, in dem der

Sauerstoff positiv geladen ist. Heißes Wasser verbrennt im Fluorstrom unter Freisetzung von Sauerstoff. Ein einmaliger Fall, nicht wahr? Hier ist Sauerstoff zur Abwechslung einmal nicht Ursache, sondern Folge der Verbrennung.
Nicht nur Wasser, sondern auch andere, gewöhnlich unbrennbare Materialien, wie Asbest, Ziegelstein, und viele Metalle flammen im Fluorstrom auf. Brom, Iod, Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Antimon, Silizium und Holzkohle verbrennen in Fluor unter Selbstentzündung, und zwar bereits bei Zimmertemperatur. Bei geringfügiger Erwärmung erleiden auch die Edelmetalle der Platingruppe das gleiche Schicksal, obwohl sie sonst für ihre chemische Passivität bekannt sind.

Opfer? – Nein, Helden!

Die erste Erwähnung des Fluors datiert aus dem 15. Jahrhundert. Doch der mittelalterliche Alchimist B. Valentinus bezeichnete mit diesem Namen nicht das Fluor, sondern den Flussspat. Aber nicht nur in seinen Handschriften, sondern auch in vielen anderen mittelalterlichen Büchern werden die Eigenschaften dieses Minerals beschrieben, insbesondere seine Fähigkeit, verhältnismäßig leicht schmelzende Schlacken zu bilden.
Anfang des 18. Jahrhunderts wurde die Flusssäure, die wässrige Lösung von Fluorwasserstoff, entdeckt, und 1780 sprach der schwedische Chemiker Karl Wilhelm Scheele den Gedanken aus, dass in dieser Säure ein neues aktives Element enthalten sein müsse. Um Scheeles Vermutung jedoch zu bestätigen und das Fluor in Freiheit zu setzen, brauchten die Chemiker über hundert Jahre, ein ganzes Jahrhundert hartnäckiger Arbeit vieler Wissenschaftler aus verschiedenen Ländern.
Heute wissen wir, dass Fluor sehr giftig ist und der Umgang mit ihm und seinen Verbindungen große Vorsicht und wohlüberlegte Schutzmaßnahmen erfordert. Die Entdecker des Fluors konnten das nur vermuten, und auch das nicht immer. So ist die Entdeckungsgeschichte des Fluors mit den Namen vieler Helden der Wissenschaft verknüpft. Die Brüder Thomas und George Knox, zwei englische Chemiker, versuchten, Fluor aus Silber- bzw. Bleifluorid darzustellen. Die Versuche endeten tragisch, George Knox wurde Invalide und Thomas kam ums Leben. Das gleiche Geschick ereilte D. Nikles und P. Layet. Der hervorragende Chemiker des 19. Jahrhunderts Humphry Davy, Schöpfer der Wasserstofftheorie der Säuren, der Mann, der als erster Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Lithium und Bor dargestellt hatte und bewies, dass Chlor ein Element ist, vermochte das Problem der Darstellung des alles zerstörenden Elements jedoch nicht zu lösen. Im Verlauf der entsprechenden Versuche erlitt er eine Vergiftung und erkrankte schwer. L. J. Gay-Lussac und L. Thenard büßten ihre Gesundheit ein, ohne auch nur halbwegs ermunternde Resultate zu erreichen. Glücklicher waren A. Lavoisier, M. Faraday und E. Fremi. Das Fluor »verschonte« sie zwar, doch Erfolg hatten sie auch nicht.
1834 glaubte Faraday, dass ihm endlich die Darstellung des ungreifbaren Gases gelungen sei. Doch bald sah er sich gezwungen, zuzugeben, dass er nicht imstande war, Fluor zu erhalten. Seine Vermutungen mussten bei strenger Analyse eine nach der anderen aufgegeben werden. Im Verlauf von fünfzig(!) Jahren versuchte dieser Gigant der Wissenschaft, das Problem der Fluordarstellung zu lösen, aber es gelang ihm nicht.
Die Wissenschaftler mussten einen Misserfolg nach dem anderen hinnehmen, doch die Überzeugung bezüglich der Existenz und der Darstellungsmöglichkeit des Fluors festigte sich mit jedem neuen Versuch. Sie beruhte auf einer Vielzahl von Analogien im Verhalten und in den Eigenschaften von Fluorverbindungen der bereits bekannten Halogene Chlor, Brom und Iod.
Doch auch Erfolge stellten sich ein. Fremi versuchte, Fluor durch Elektrolyse aus Fluoriden darzustellen und fand ein Verfahren zur Gewinnung von wasserfreiem Fluorwasserstoff. Jeder Versuch, auch jeder misslungene, trug zum Wissen über dieses erstaunliche Element bei und

ließ den Tag seiner Entdeckung näher rücken. Und dieser Tag brach an. Am 26. Juni 1886 unterwarf der französische Chemiker Henri Moissan wasserfreien Fluorwasserstoff der Elektrolyse. Bei –23 °C erhielt er an der Anode einen neuen, außerordentlich reaktionsfähigen gasförmigen Stoff. Moissan gelang es, einige Gasbläschen aufzufangen. Es war Fluor! Moissan teilte seine Entdeckung der Pariser Akademie mit. Augenblicklich wurde eine Kommission einberufen, die in einigen Tagen in Moissans Laboratorium die Entdeckung überprüfen sollte.



Henri Moissan (1852–1907), der hervorragende französische Chemiker, konnte 1886 freies Fluor als hellgelbes Gas darstellen

Moissan hatte sich auf die Wiederholung seines Experiments sorgfältig vorbereitet. Er unterzog den als Ausgangsstoff verwendeten Fluorwasserstoff einer zusätzlichen Reinigung, doch die hohe Kommission bekam das Fluor nicht zu sehen. Der Versuch war nicht reproduzierbar; eine Elektrolyse unter Fluorabscheidung war nicht zu beobachten. Ein Skandal?! Moissan fand bald die Ursache. Es zeigte sich, dass der Fluorwasserstoff erst durch einen geringen Anteil von Kaliumfluorid elektrisch leitfähig wird. Gerade die Verwendung nicht zusätzlich gereinigten Fluorwasserstoffs im ersten Versuch war der Grund für den Erfolg gewesen. In Gegenwart von Verunreinigungen erfolgte die Elektrolyse. Die übersorgfältige Vorbereitung des zweiten Versuchs war die Ursache seines Misserfolgs.
Trotzdem hatte Moissan ausgesprochenes Glück. Schon bald darauf gelang es ihm, einen billigen und zuverlässigen Werkstoff für die Apparate zu finden, in denen das Fluor dargestellt wurde. Dieses Problem war nicht weniger kompliziert als die Darstellung des »böswilligen« Elements selbst. Fluorwasserstoff und Fluor zerstörten jede Apparatur. Bereits Davy probierte Gefäße aus kristallinem Schwefel, Kohle, Silber und Platin, doch alle diese Werkstoffe wurden bei der Elektrolyse von Fluorverbindungen zerstört. Die ersten wenigen Gramm Fluor hatte Moissan in einem Elektrolysegefäß aus Platin erhalten, dessen Elektroden aus einer Platin-Iridium-Legierung bestanden. Trotz der niedrigen Temperatur, bei der das Experiment ablief, »vernichtete« jedes Gramm Fluor 5 bis 6 g Platin. Moissan ersetzte das Platingefäß durch ein kupfernes. Natürlich wurde auch Kupfer von Fluor angegriffen, doch wie sich Aluminium gegen Luft durch eine Oxidhaut schützt, »verbirgt« sich das Kupfer vor dem Fluor hinter einer Kupferfluoridhaut, die ein unüberwindliches Hindernis für Fluor darstellt.
Bis heute ist die Elektrolyse praktisch das einzige Verfahren zur Fluordarstellung geblieben. Seit 1919 benutzt man Difluoridschmelzen als Elektrolyt. Werkstoffe für die Elektrolysegefäße und Elektroden von heute sind Kupfer, Nickel, Stahl und Graphit. All das hat die Produktion des Elements Nummer 9 auf einen Bruchteil der ursprünglichen Kosten

verbilligt und ermöglichte seine großtechnische Produktion. Doch das Darstellungsprinzip ist das gleiche geblieben, das schon Davy und Faraday vorschlugen und das Moissan als erster realisierte.
Fluor und viele seiner Verbindungen sind nicht nur von bedeutendem theoretischem Interesse, sondern finden auch umfangreiche praktische Anwendung. Es gibt viele Fluorverbindungen, und ihre Verwendung ist so vielseitig und so allgemein, dass auch hundert Seiten nicht ausreichen würden, um über all das Interessante zu berichten, das mit diesem Element verknüpft ist. Darum wird man in unserem Bericht nur den interessantesten Fluorverbindungen begegnen, die sich in der Industrie, in unserem Leben und Alltag und sogar in der Kunst einen festen Platz erobert haben, Verbindungen, ohne die – und dies kann ohne alle Übertreibung gesagt werden – der Fortschritt undenkbar wäre.

Fluorwasserstoff und Wasser

Was könnte es Gemeinsames zwischen dem »allzerstörenden« Fluor und dem »friedlichen« gewöhnlichen Wasser geben? Anscheinend nichts. Doch hüten wir uns vor übereilten Schlüssen! Schließlich lässt sich Wasser als Sauerstoffhydrid auffassen, und die Flusssäure (HF) ist nichts anderes als Fluorhydrid. So haben wir es also mit zwei chemisch sehr eng verwandten Stoffen zu tun, den Hydriden zweier starker Oxidationsmittel.
Von allen Halogenen sind Hydride bekannt. Ihre Eigenschaften ändern sich gesetzmäßig, und doch steht Fluorwasserstoff dem Wasser in vielem näher als anderen Halogenwasserstoffen. Vergleichen wir nun einmal die Dielektrizitätskonstanten! Für HF und H_2O sind sie fast gleich (83,5 und 80), während die entsprechenden Werte für die Hydride von Brom, Iod und Chlor nur bei 2,9 bis 4,6 liegen. Der Siedepunkt von HF beträgt +19 °C, während HI, HBr und HCl bereits bei Minusgraden längst gasförmig sind. In einer der Erzählungen des bekannten utopischen Schriftstellers I. A. Jefremow wird eine Begegnung im Kosmos mit Bewohnern eines Planeten beschrieben, auf dem an allen lebenswichtigen Oxidationsprozessen nicht Sauerstoff, sondern Fluor beteiligt ist. Wenn ein Planet dieser Art wirklich existiert, dann stillen seine Bewohner zweifellos ihren Durst mit Fluorwasserstoff.
Auf der Erde dient Fluorwasserstoff anderen Zwecken. Der Nürnberger Maler Schwangard vermischte bereits 1670 Flussspat mit Schwefelsäure und brachte mit diesem Gemisch Zeichnungen auf Glas auf. Schwangard wusste nicht, dass die Komponenten seines Gemisches miteinander reagierten und der »Zeichnungsvorgang« durch das Reaktionsprodukt bewirkt wird. Das hat die Einführung der Schwangardschen Erfindung jedoch nicht behindert. Auch heute wird dieses Verfahren noch benutzt. Auf ein Glasgefäß wird eine dünne Paraffinschicht aufgetragen, in die der Künstler seine Zeichnung ritzt. Anschließend wird das Gefäß in Flusssäure getaucht. Dort, wo der für den Fluorwasserstoff unangreifbare »Paraffinpanzer« entfernt wurde, ätzt die Säure das Glas, und die Zeichnung wird auf diesem Wege verewigt. Das ist zwar die älteste Anwendung des Fluorwasserstoffs, doch bei weitem nicht die einzige und wichtigste.
Es genügt wohl, zu sagen, dass weniger als zwanzig Jahre nach Entwicklung der ersten technischen Anlagen zur Herstellung von Fluorwasserstoff die Jahresproduktion in den USA 125.000 Tonnen erreichte und dass sich diese Zahl heute wahrscheinlich bereits verdoppelt hat. Glas-, Nahrungsmittel-, Erdöl- und Kernindustrie ebenso wie die Metallurgie, die chemische Industrie, die Luftfahrt- und die Papierindustrie – sie alle gehören in die damit keineswegs vollständige Liste der Industriezweige, in denen Fluorwasserstoff in großem Umfang verwendet wird. Die Metallurgie, die Chemie und die Kerntechnik wurden zu den Hauptverbrauchern an Fluorwasserstoff; ihr Anteil am Gesamtverbrauch beträgt 40, 35 und 10 %.
Fluorwasserstoff kann die Geschwindigkeit vieler Reaktionen ändern und wird für die verschiedenartigsten chemischen Umsetzungen als Katalysator genutzt. Eine der

Grundtendenzen der modernen Chemie besteht darin, die Reaktionen in nichtwässrigen Medien ablaufen zu lassen. Zum interessantesten und bereits in großem Umfang verwendeten nichtwässrigen Lösungsmittel ist inzwischen der Fluorwasserstoff geworden. Fluorwasserstoff ist ein sehr aggressives und gefährliches Reagens und doch in vielen Zweigen der modernen Industrie unersetzlich. Aus diesem Grunde sind die Verfahren zur Handhabung des Fluorwasserstoffs so sehr verbessert worden, dass der Fluorwasserstoff für einen »handfesten« Chemiker unserer Tage nahezu ebenso ungefährlich geworden ist wie für die Bewohner jenes unbekannten Fluorplaneten.

Das Fluor und die Metallurgie

Aluminium ist das häufigste Metall der Erdrinde; seine Vorkommen sind außerordentlich groß. Trotzdem entwickelte sich die Aluminiumproduktion erst Ende des 19. Jahrhunderts. Die Sauerstoffverbindungen des Aluminiums sind sehr stabil, und ihre Reduktion mit Kohlenstoff führt nicht zum reinen Metall. Für die Aluminiumherstellung durch Elektrolyse dagegen benötigt man Halogenverbindungen des Aluminiums, und zwar in erster Linie Kryolith, der sowohl Aluminium als auch Fluor enthält. Leider gibt es nur wenig Kryolith in der Natur, und überdies beträgt sein Gehalt an dem »geflügelten Metall« nur 13 %. Das ist nur etwa ein Drittel des Aluminiumgehalts von Bauxiten. Die Verarbeitung der Bauxite ist schwierig, sie lösen sich jedoch in Kryolith. Man erhält eine leicht schmelzende und aluminiumreiche Schmelze. Die Elektrolyse dieser Schmelze ist das einzige technische Verfahren zur Aluminiumgewinnung. Der Mangel an natürlichem Kryolith wird durch künstlichen Kryolith ausgeglichen, den man mit Hilfe von Fluorwasserstoff in riesigen Mengen produziert. So sind die Erfolge in der Entwicklung der Aluminiumindustrie und im Flugzeugbau zu einem erheblichen Teil Ergebnisse der Chemie des Fluors und seiner Verbindungen.

Einige Worte zu den fluororganischen Verbindungen

In den 1930er Jahren wurden die ersten Verbindungen von Fluor und Kohlenstoff synthetisiert. In der Natur trifft man derartige Stoffe sehr selten an, und irgendwelche besonderen Vorzüge waren lange Zeit nicht bekannt.
Die Entwicklung vieler moderner Zweige der Technik und deren Bedarf an neuen Werkstoffen haben aber dazu geführt, dass heute bereits mehrere tausend organische Verbindungen existieren, die Fluor enthalten. Denken wir nur an die Freone, die in der Kältetechnik unersetzlich sind, oder an das Polytetrafluorethylen (Ftoroplast-4, Heydeflon, Teflon), das man zu Recht als Plastplatin bezeichnet. Von diesen Stoffen wird in den Kurzartikeln noch die Rede sein.

Fluor und Leben

Man könnte annehmen, dass diese Wortzusammenstellung im Grunde keine Daseinsberechtigung hat. Das Element Nummer 9 ist sehr »aggressiv« und giftig. Sowohl das Fluor selbst als auch viele seiner Verbindungen wurden zur Produktion von Massenvernichtungswaffen benutzt. Es ist auch kein Geheimnis, dass ohne Fluor auch kaum die Herstellung der Atombombe gelungen wäre.
Der Umgang mit Fluor ist gefährlich. Bei der geringsten Unvorsichtigkeit können die Zähne zerstört, die Fingernägel verunstaltet, die Knochen spröde werden und die Blutgefäße ihre Elastizität verlieren.
Trotzdem hat die Überschrift »Fluor und Lehen« Berechtigung. Den ersten Beweis dafür erbrachte ein fossiler Elefant aus der Umgebung von Rom. In seinen Zähnen entdeckte man

zufällig Fluor. Diese Entdeckung regte die Wissenschaftler an, die chemische Zusammensetzung der Zähne bei Menschen und Tieren systematisch zu erforschen. Dabei wurde festgestellt, dass die Zähne bis zu 0,02 % Fluor enthalten, das mit dem Trinkwasser in den Organismus gelangt. 1 t Wasser enthält gewöhnlich bis zu 0,2 mg Fluor. Fluormangel führt zur Zahnfäule, der berüchtigten Karies.
Durch künstliche Fluoridierung des Trinkwassers kann deshalb die Zahl der Neuerkrankungen an Karies gesenkt und der Heilungsprozess bei bereits erkrankten Menschen beschleunigt werden. Man muss allerdings berücksichtigen, dass ein großer Fluorüberschuss im Wasser eine akute Erkrankung, die Zahnfluorose (Fleckenemaille), auslöst. In vielen Städten wurden Anlagen zur künstlichen Trinkwasserfluoridierung errichtet. Die größte von ihnen arbeitet in der DDR. Auch die Einwohner von Norilsk benutzen fluoriertes Wasser. Besonders wirksam ist diese Form der Kariestherapie bei Kindern. Darum setzt man in einigen Ländern der Milch Fluorverbindungen in sehr geringen Dosen zu. Es wird vermutet, dass Fluor für die Entwicklung der lebenden Zelle gemeinsam mit Phosphor ein Bestandteil tierischer bzw. pflanzlicher Gewebe ist.
Fluor findet in weitem Maße auch Verwendung bei der Synthese verschiedenster medizinischer Präparate. Fluororganische Verbindungen werden mit Erfolg zur Therapie von Schilddrüsenerkrankungen, insbesondere der sogenannten Basedowschen Krankheit, chronischer Diabetesformen, Bronchial- und rheumatischer Erkrankungen sowie zur Therapie des Glaukoms und des Krebses eingesetzt. Sie sind auch zur Prophylaxe und Therapie bei Malaria sowie als wirksame Mittel gegen Streptokokken- und Staphylokokkeninfektionen geeignet. Einige fluororganische Präparate sind sichere Analgetika. Eines von ihnen, das Fluotan, wird bereits seit einigen Jahren in der Medizin als Anästhesiemittel eingesetzt.
Fluor und Leben – dieser Bereich der Fluorchemie ist es wert, intensiv weiterentwickelt zu werden, und ihm gehört die Zukunft. Fluor und Tod? Auch auf diesem Gebiet kann und muss man arbeiten, aber nicht, um todbringende Kampfstoffe, sondern Präparate zur Bekämpfung von Nagern und anderen Landwirtschaftsschädlingen zu entwickeln. Zu diesem Zweck werden beispielsweise Monofluoressigsäure und Natriumfluoroacetat verwendet.

Eis und Flamme

Es ist angenehm, wenn man an einem heißen Sommertag eine Flasche eiskalten Mineralwassers aus dem Kühlschrank nehmen kann. Auch an dieser Erfrischung ist Fluor beteiligt, denn bei den meisten Industrie- und Haushaltkühlschränken wird als Kältemittel eine flüssige fluororganische Verbindung, das Freon, verwendet.
Die Freone erhält man durch Substitution von Wasserstoffatomen in einfachen organischen Verbindungen durch Fluor bzw. durch Fluor und Chlor. Der einfachste Kohlenwasserstoff ist das Methan mit der Formel CH_4. Ersetzt man alle Wasserstoffatome im Methan durch Fluor, dann entsteht Tetrafluormethan CF_4 (Freon-14). Substituiert man jedoch nur zwei Wasserstoffatome durch Fluor und die beiden anderen durch Chlor, dann erhält man Difluordichlormethan CF_2Cl_2 (Freon-12). In Tabelle 2 (nächste Seite) sind die wichtigsten Kenndaten einiger derartiger Verbindungen angegeben. Bei der Nummerierung der Freone gibt in den dreistelligen Zahlen die erste Ziffer die Anzahl der Kohlenstoffatome –1 an, die zweite Ziffer die Wasserstoffatome +1 und die dritte die Fluoratome. Ergibt sich bei dieser Nummerierung als erste Ziffer eine 0, dann wird sie weggelassen. So entstehen die zweistelligen Zahlen.
In Haushaltkühlschränken wird gewöhnlich Freon-12 verwendet. Es handelt sich dabei um ein farbloses, wasserunlösliches und unbrennbares Gas, dessen Geruch ein wenig an Ether erinnert. Freon-11 und Freon-12 werden auch in Klimaanlagen eingesetzt. Bezüglich ihrer Schädlichkeit stehen die Freone unter sämtlichen Kältemitteln ganz am Ende der Skala. Sie sind sogar ungefährlicher als »Trockeneis«, d. h. das feste Kohlendioxid.

Tabelle 2

Freon-Nummer	Formel	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]
11	$CFCl_3$	-111	23,7
12	CF_2Cl_2	-155	-29,8
13	CF_3Cl	-180	-81,5
14	CF_4	-188	-128
22	CHF_2Cl	-160	-40,8
113	$C_2F_3Cl_3$	-35	47,5

Freone sind außergewöhnlich stabil und chemisch inert. Wir stoßen hier auf die gleiche erstaunliche Erscheinung wie bei den Fluoroplasten. Durch Verwendung des aktivsten Elements, d. h. des Fluors, gelingt es, chemisch überaus passive Stoffe zu erzeugen. Besonders stabil sind sie gegen den Angriff von Oxidationsmitteln, was natürlich nicht verwundern darf, denn die Kohlenstoffatome dieser Verbindungen liegen bereits in der höchsten Oxidationsstufe vor. Darum sind Fluorkarbone (und insbesondere die Freone) selbst in einer reinen Sauerstoffatmosphäre unbrennbar. Bei starker Erhitzung tritt ein Zerfall der Moleküle, jedoch keine Oxidation ein. Diese Eigenschaften erlauben den Einsatz der Freone als Feuerlöschmittel, als inerte Lösungsmittel sowie als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Plasten und Schmierstoffen.
Am Beispiel der Freone haben wir gesehen, wie Fluor zur Kälteerzeugung dient. Mit seiner Hilfe lassen sich aber auch sehr hohe Temperaturen erzeugen.
Die Temperatur einer Sauerstoff-Wasserstoff-Flamme beträgt 2800 °C; bei einer Sauerstoff-Ethin-Flamme sind es 3500 °C, doch bei der Verbrennung von Wasserstoff in Fluor entwickelt sich eine Temperatur von 3700 °C. Diese Reaktion wird bereits praktisch genutzt, und zwar bei den Fluor-Wasserstoff-Brennern zum Schneiden von Metall. Außerdem kennt man Brenner, die mit Fluorchloriden (Verbindungen zwischen Fluor und Chlor) sowie mit einem Gemisch von Stickstofftrifluorid und Wasserstoff arbeiten. Das letztgenannte Gemisch ist besonders günstig, da Stickstofftrifluorid keine Korrosion der Apparatur verursacht. Naturgemäß spielen das Fluor und seine Verbindungen in allen diesen Reaktionen die Rolle des Oxidationsmittels. Könnte man sie dann nicht auch als Oxidationsmittel in Flüssigkeitstriebwerken einsetzen? Vieles spricht für die Benutzung von Reaktionen unter Beteiligung von Fluor bzw. seinen Verbindungen. In diesem Fall müsste sich eine höhere Temperatur entwickeln, und dann wäre der Druck in der Brennkammer höher, was die Vergrößerung des Triebwerksschubs zur Folge hätte. Da im Verlauf solcher Reaktionen keine festen Verbrennungsrückstände entstehen, besteht auch keine Gefahr, dass durch Verstopfung der Düsen eine Explosion des Triebwerks erfolgt.
So ist es also keineswegs zufällig, dass die Verfasser wissenschaftlich-phantastischer Romane ihre Raketen mit Triebwerken ausstatten, die Fluor als Treibstoff verwenden. Doch nicht nur die Schriftsteller sprechen von der Möglichkeit des Fluoreinsatzes in Flüssigkeitstriebwerken. Die amerikanische Firma »North American«, die der Phantastik durchaus fernsteht, hat ein Triebwerksprojekt auf der Grundlage von flüssigem Wasserstoff und Fluor entwickelt.
Als Treibstoffkomponente für Raketentriebwerke weist Fluor allerdings einige große Mängel auf. Es ist sehr giftig, stark korrodierend und hat einen sehr niedrigen Siedepunkt. Fluor in flüssigem Zustand zu halten ist schwieriger als bei anderen Gasen. Deshalb sind Fluorverbindungen mit Sauerstoff oder Halogenen aussichtsreicher.
Einige dieser Verbindungen treten nach ihren Oxidationseigenschaften nicht hinter Flüssigfluor zurück, haben jedoch einen außerordentlichen Vorzug. Sie sind unter Normalbedingungen bereits Flüssigkeiten oder doch leicht komprimierbare Gase. Zum Vergleich haben wir einige Daten in Tabelle 3 (nächste Seite) zusammengestellt.
Unter den Fluorhalogenverbindungen sind Chlortrifluorid und Brompentafluorid für den Einsatz als Raketentreibstoff am besten geeignet. So ist beispielsweise bekannt, dass

Chlortrifluorid schon 1956 in den USA als möglicher Oxidator für Raketentreibstoff diskutiert wurde. Ihre hohe chemische Aktivität erschwert zwar den Einsatz derartiger Stoffe, aber diese Schwierigkeit wird sicher noch überwunden.
Von den übrigen Fluorverbindungen mit starker Oxidationswirkung und guten Aussichten, als Raketentreibstoffkomponente eingesetzt zu werden, sind hier Perchlorylfluorid, das chemisch unvergleichlich stabiler als Fluor, nur wenig giftig und lange Zeit in Behältern aus gewöhnlichen Baustoffen lagerfähig ist, sowie Stickstofftrifluorid, eine fast ebenso niedrig siedende Flüssigkeit wie Fluor, doch von mäßiger Aktivität und ohne korrodierende Eigenschaften, zu erwähnen.

Tabelle 3

Name der Verbindung	Formel	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Aggregatzustand
Chlormnnofluorid	ClF	–155,6	–100,1	Gas
Chlortrifluorid	ClF_3	– 76,3	11,75	Gas
Brommonofluorid	BrF	– 33	20	Flüssigkeit
Bromtrifluorid	BrF_3	8,8	127,6	Flüssigkeit
Brompentafluorid	BrF_5	– 61,3	40,5	Flüssigkeit
Iodpentafluorid	JF_5	9,43	100,5	Flüssigkeit
Iodheptafluorid	JF_7	sublimiert	4,5	Gas
Sauerstoffdifluorid	OF_2	–223,8	–144,8	Gas
Stickstofftrifluorid	NF_3	–208,5	–129,1	Gas
Perchlorylfluorid	$FClO_3$	–146	– 46,8	Gas
Fluor	F_2	–227,6	–188,1	Gas

Das außerordentliche Interesse an Edelgasfluoriden erklärt sich offenbar nicht allein aus ihrer theoretischen Bedeutung. Die umfangreiche Erforschung dieser Verbindungen verfolgt auch praktische Ziele. Beispielsweise könnten Xenonfluoride als »Lagerform« für Xenon und Fluor dienen; das gleiche gilt auch für die übrigen Edelgasfluoride.
Die weitere Entwicklung der Chemie der Korrosionsvorgänge, die Gewinnung korrosionsfesterer Werkstoffe sowie Erfolge bei der Synthese neuer Oxidatoren auf Fluorbasis werden vermutlich dazu beitragen, viele Hoffnungen der Raketenbauer zu realisieren, die mit dem Einsatz des Elements Nummer 9 und seiner Verbindungen verknüpft sind. Doch wir wollen uns hier nicht mit Vorhersagen befassen. Die moderne Technik entwickelt sich sehr rasch. Vielleicht entstehen schon in einigen Jahren prinzipiell neuartige Triebwerkstypen, so dass die Flüssigkeitstriebwerke nur noch von geschichtlichem Interesse sein werden. Sicher ist nur, dass über den Anteil des Fluors an der Eroberung des Weltraums das letzte Wort noch nicht gesprochen ist.
(Anm.: Aufgrund der Ozonzerstörenden Eigenschaften des Fluors wird es in der Zukunft mit größter Wahrscheinlichkeit keine Verwendung in der Raumfahrttechnik finden.)

Das Fluor in der Zukunft

Es ist kein Zufall, wenn in einer Übersicht der UNESCO zu den Grundtendenzen der Forschung auf dem Gebiet der Naturwissenschaften festgestellt wird, dass eines der Hauptobjekte für die Chemiker das Fluor und seine Derivate bleiben. 1968 fand in Moskau ein Internationaler Kongress zur Chemie des Fluors und seiner Verbindungen statt. Das ist eine weitere Bestätigung der außergewöhnlichen Bedeutung des Elements Nummer 9.

Plastplatin

Ein Löwe, der die Sonne verschlingt, war das Symbol der Alchimisten für die Auflösung des Goldes in Königswasser, einem Gemisch von Salpeter- und Salzsäure. Alle Edelmetalle sind chemisch sehr beständig. Gold löst sich weder in Säuren (mit Ausnahme von Selensäure) noch in Basen. Nur Königswasser »verschlingt« Gold und sogar Platin.
Vor etwa dreißig Jahren tauchte im Arsenal der Chemiker ein Stoff auf, über den selbst der »Löwe« keine Macht hat. Ein Plast war es, dem das Königswasser nicht beikommen konnte, der Ftoroplast-4, der auch unter der Bezeichnung Teflon bekannt ist. Die Teflonmoleküle unterscheiden sich von Polyethylenmolekülen dadurch, dass sämtliche Wasserstoffatome, die die Hauptkette (...–C–C–C–...) umgeben, durch Fluor ersetzt sind.
Ftoroplast-4 erhält man durch Polymerisation von Tetrafluorethylen, einem farblosen, ungiftigen Gas. Die Polymerisation von Tetrafluorethylen wurde zufällig entdeckt. 1938 ereignete sich in einem ausländischen Laboratorium folgender Vorfall. Die Zufuhr dieses Gases aus einer Stahlflasche hörte plötzlich auf. Als man die Stahlflasche öffnete, stellte sich heraus, dass sie mit einem bis dahin nicht bekannten weißen Pulver angefüllt war. Die Untersuchung des neuen Polymers, des Polytetrafluorethylens, zeigte seine erstaunliche chemische Beständigkeit und seine hervorragende elektrische Isolationsfähigkeit. Heute presst man aus diesem Polymer viele wichtige Einzelteile für Flugzeuge, Maschinen und Aggregate. So enthält z. B. jedes amerikanische Flugzeug des Typs »Douglas DC-8« etwa 13 kg Fluorkarbone. Neben dem Ftoroplast-4 werden auch andere fluorhaltige Polymere in großem Umfang verwendet. Dazu gehören das Polytrifluorchlorethylen (Floroplast-3), Polyvinylfluorid und Polyvinylidenfluorid. Während die Fluorkarbone ursprünglich nur Ersatzstoffe für andere Plaste und Buntmetalle waren, sind sie heute inzwischen zu unersetzlichen Werkstoffen geworden.
Die wertvollsten Eigenschaften der fluorhaltigen Plaste sind ihre chemische und thermische Beständigkeit, ihre geringe Dichte, ihre niedrige Feuchtigkeitsdurchlässigkeit, ihre ausgezeichnete elektrische Isolationsfähigkeit und die Tatsache, dass sie selbst bei sehr tiefen Temperaturen nicht verspröden. Diese Eigenschaften waren der Grund dafür, dass Fluoroplaste in die chemische Industrie, die Luftfahrtindustrie, die Elektrotechnik, die Kerntechnik, die Kältetechnik, die Nahrungsmittelindustrie und die pharmazeutische Industrie sowie in die Medizin in großem Umfang Eingang fanden.
Werkstoffe für Raketenaggregate müssen sehr harten Anforderungen genügen. Die Ursache dafür sind die hohen Temperaturen, die während des Fluges einer Rakete auftreten, und die starke Korrosionswirkung einiger Komponenten des Raketentreibstoffs. Teile aus fluorhaltigen Plasten arbeiten auch unter derartigen extremen Verhältnissen einwandfrei. Deshalb ist die Entwicklung der Raketentechnik ohne die Entwicklung der Fluoroplastproduktion und ohne Entwicklung der Fluorchemie nahezu unmöglich.
Als sehr aussichtsreiche Werkstoffe gelten auch fluorhaltige Kautschuksorten. In verschiedenen Ländern sind bereits eine Reihe von Typen kautschukähnlicher Werkstoffe entwickelt worden, deren Moleküle Fluor enthalten. Gewiss, keiner dieser Werkstoffe steht in der Gesamtheit seiner Eigenschaften so hoch über den übrigen Kautschuksorten wie Ftoroplast-4 über den gewöhnlichen Plasten, doch die Zahl der wertvollen Eigenschaften ist groß. Insbesondere werden sie von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen und bleiben auch in einem großen Temperaturintervall elastisch.

Das Fluor und die Kernenergie

Die Rolle des Fluors und seiner Verbindungen für die Produktion von Kernbrennstoff ist einmalig. Es ist nicht übertrieben, wenn wir behaupten, dass es ohne Fluor bis heute kein

einziges Atomkraftwerk gäbe und dass man die Zahl der Forschungsreaktoren leicht, an den Fingern einer Hand abzählen könnte.
Jedermann weiß heute, dass nicht beliebiges Uran als Kernbrennstoff dienen kann, sondern nur bestimmte Uranisotope, in erster Linie ^{235}U. Die Trennung von Isotopen, die sich voneinander nur in der Neutronenzahl im Kern unterscheiden, ist nicht leicht, vor allem bei schweren Elementen. Bei der Trennung von Uranisotopen kommt noch hinzu, dass nahezu alle modernen Trennverfahren gasförmige Stoffe oder flüchtige Flüssigkeiten verlangen.
Uran siedet bei etwa 3500 °C. Aus welchen Werkstoffen hätten die Destillationssäulen, Zentrifugen und Diaphragmen zur Isotopentrennung hergestellt werden sollen, wenn man darauf angewiesen wäre, mit gasförmigem Uran zu arbeiten? Eine sehr flüchtige Verbindung des Urans ist sein Hexafluorid UF_6. Es siedet bei 56,2 °C. Deshalb trennt man nicht metallisches Uran, sondern die Hexafluoride von ^{235}Uran und ^{238}Uran. (Anm.: Das geht nur deshalb, weil natürliches Fluor ein sogenanntes Reinelement ist. Es besteht nur aus einem einzigen Isotop. Schon allein deshalb würde die Trennung nicht mit anderen Halogeniden machbar sein.) Nach ihren chemischen Eigenschaften unterscheiden sich beide Stoffe naturgemäß nicht voneinander. Ihre Trennung erfolgt in Ultrazentrifugen. Nach erfolgter Trennung setzt man das Uranhexafluorid in das Tetrafluorid UF_4 um und danach in metallisches Uran. Uranhexafluorid wird durch Reaktion von Uran mit elementarem Fluor dargestellt. Diese Reaktion ist aber sehr schwer zu beherrschen. Einfacher ist eine Behandlung von Uran mit Halogenfluoriden, z. B. ClF_3, BrF und BrF_6. Die Gewinnung von Urantetrafluorid UF_4 geschieht unter Einsatz von Fluorwasserstoff. 1963 wurden in den USA fast 10 % der gesamten Fluorwasserstoffproduktion in einer Größenordnung von 20.000 t für die Uranproduktion aufgewendet.
Auch die Gewinnung anderer, für die Kerntechnik so wichtiger Stoffe wie Thorium, Beryllium und Zirkonium führt über Stufen, in denen die Fluorverbindungen dieser Elemente dargestellt werden.

Davy berichtet

»Ich unternahm den Versuch zur Elektrolyse der reinen Fluorwasserstoffsäure mit großem Interesse, da sich hier die wahrscheinlichste Möglichkeit anbot, eine Vorstellung von der wahren Natur des Fluors zu gewinnen. Bei Realisierung des Prozesses freilich traten erhebliche Schwierigkeiten zutage. Die flüssige Fluorwasserstoffsäure zerstörte Glas und alle Stoffe pflanzlichen oder tierischen Ursprungs augenblicklich. Sie wirkt auf sämtliche Körper ein, die Metalloxide enthalten. Ich kenne keinen einzigen Stoff, der sich nicht in Fluorwasserstoffsäure auflöste, ausgenommen einige Metalle, Holzkohle, Phosphor, Schwefel und bestimmte Chlorverbindungen.«

Ein verbreiteter Irrtum

Bis heute kann man in vielen Büchern folgende Angabe lesen: Die Dichte des Fluors beträgt bei Siedetemperatur etwa 1,11 g/cm^3. Diese Zahl hatte bereits Moissan ermittelt. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Dichte des Fluors in Wahrheit fast das Anderthalbfache, und zwar 1,513 g/cm^3, beträgt.

Die letzten Kryolithbrocken

Die einzige industriell bedeutsame Kryolithlagerstätte (Kryolith hat die Formel Na_3AlF_6) befindet sich bei Ivigtut am Arsukfjord im Südosten von Grönland. Grönland gehört zwar zu Dänemark, doch das dort gewonnene Erz wird in die Vereinigten Staaten exportiert. Heute ist diese Lagerstätte fast völlig erschöpft. Man kann sagen, dass es in der Natur bereits keine

abbauwürdigen Kryolithlagerstätten mehr gibt und die gesamte Aluminiumindustrie der Welt auf dem künstlichen Kryolith basiert, das durch Fluorwasserstoff dargestellt wird.

Aggressive Konkurrenten

Bei Reaktionen mit anderen Halogenen zwingt das Fluor seine Partner in positive Wertigkeitsstufen. So entstehen Stoffe, die hinsichtlich ihrer »Aggressivität« mit dem Fluor selbst zu konkurrieren vermögen. Viele Reaktionen von Bromtrifluorid (BrF_3) und Chlortrifluorid (ClF_3) verlaufen explosionsartig. Unter Explosion reagieren sie mit Wasser, Holz, Gummi und sogar mit Asbest.

Wie sieht Fluor aus?

Unter gewöhnlichen Bedingungen ist Fluor ein blassgelbes Gas, bei –188 °C dagegen eine kanariengelb gefärbte Flüssigkeit; bei –228 °C erstarrt Fluor und verwandelt sich in hellgelbe Kristalle. Senkt man die Temperatur auf –252 °C, dann entfärben sich die Kristalle.

Wie riecht Fluor?

Im Geruch unterscheidet sich Fluor kaum von den übrigen Halogenen. Es riecht scharf und stechend und erinnert an Chlor und Ozon gleichzeitig. Noch bei einer Verdünnung von 1 : 1.000.000 vermag die menschliche Nase die Anwesenheit von Fluor in Luft festzustellen.

Ein Virus muss passen

Die Injektion sehr geringer Dosen von Natriumfluoracetat hemmt die Entwicklung des Poliomyelitisvirus im Gehirn der Maus; ob dieser Stoff jedoch auch beim Menschen eine ähnliche Wirkung hat, ist vorläufig noch unbekannt.

Neon

von D. N. Finkelstein



Neon wurde 1898 von W. Ramsay entdeckt. Für die Geschichte der Elemente dieser Gruppe war das letzte Jahrzehnt des 19. Jahrhunderts eine ergiebige Zeit. Unter den Entdeckern finden wir viele bekannte Wissenschaftler, übrigens nicht nur Chemiker. Doch zwei Namen müssen in erster Linie genannt werden, die Namen der englischen Naturforscher J. Rayleigh und W. Ramsay.

»Haben Sie nicht den Eindruck, dass am Ende der ersten Spalte des Periodensystems, d. h. zwischen den Halogenen und den Alkalimetallen, noch Platz für weitere gasförmige Elemente ist?« Diese Worte aus einem Brief Ramsays an Rayleight wurden zu einer Zeit geschrieben, als die Wissenschaft von den Edelgasen nur zwei, Helium und Argon, kannte. Der Platz des ersten war am Ende der ersten Periode, Argon beschloss die dritte Periode. Was aber war mit der zweiten?

1897 hielt Ramsay in Toronto einen Vortrag mit dem Titel »Das unentdeckte Gas«. Unter Benutzung »der Methode unseres Lehrers Mendelejew«, so drückte sich der Wissenschaftler aus, sagte er die Existenz eines gasförmigen Elements voraus, das die zehnfache Dichte von Wasserstoff, eine Atommasse von 20 und im übrigen Werte aufweisen sollte, die zwischen den entsprechenden Werten von Helium und Argon lagen. Zwei Jahre früher hatte der französische Chemiker Lecoq de Boisbaudran, ebenfalls ausgehend vom Mendelejewschen Periodensystem, die Existenz eines gasförmigen Elements mit der Atommasse 20 vorhergesagt, wenn auch nicht so im einzelnen wie Ramsay. Doch wo war dieses nun bereits zweimal vorhergesagte Element zu suchen? Zunächst befassten sich Ramsay und seine Mitarbeiter mit Mineralen, Mineralwässern und sogar mit Meteoriten. Doch die Ergebnisse ihrer Analysen blieben unverändert negativ. Dabei hatten sie das neue Gas – heute wissen wir das – bereits in den Händen. Doch mit den damaligen Methoden waren diese geringen Spuren nicht zu erfassen.

Die Forscher wandten sich jetzt der Luft zu. Die Luft wurde verflüssigt und danach langsam verdampft, wobei verschiedene Fraktionen gesammelt und untersucht wurden. Eines der Untersuchungsverfahren war die Spektralanalyse. Das Gas wurde in eine Entladungsröhre gebracht, dann schaltete man den Strom ein und analysierte die Spektrallinien.

Als man die erste leichteste und am niedrigsten siedende Luftfraktion in das Gasentladungsrohr brachte, wurden im Spektrum neben den bekannten Linien von Stickstoff, Helium und Argon auch neue Linien entdeckt, unter denen rote und orangefarbene besonders deutlich hervortraten. Sie gaben dem von der Entladungsröhre ausgehenden Licht die Farbe züngelnder Flammen.

In dem Augenblick, als Ramsay das Spektrum des soeben erhaltenen Gases beobachtete, betrat sein zwölfjähriger Sohn, ein begeisterter Anhänger der väterlichen Arbeiten, das Laboratorium. Als er das ungewöhnliche Leuchten erblickte, rief er aus: »(a) new one!«. So entstand der Name des Gases »Neon«, was auf griechisch soviel wie »das Neue« bedeutet.

Zwischen Argon und Helium

Das Neonatom hat eine abgeschlossene Elektronenhülle, die beiden Energieniveaus enthalten zwei bzw. acht Elektronen. Seine chemische Beständigkeit ist außergewöhnlich hoch. Nur

Helium kann in dieser Beziehung mit ihm konkurrieren. Vorläufig konnte noch keine echte Neonverbindung dargestellt werden. Selbst die sogenannten Klathrate (Käfigeinschlussverbindungen) von Neon mit Wasser, Hydrochinon und anderen Stoffen lassen sich sehr schwer herstellen und aufbewahren.
Ganz allgemein ist Neon ein leichtes Gas. Luft ist 1,44mal schwerer und Argon sogar fast doppelt so schwer. Dafür ist Neon schwerer als Helium, und zwar etwa fünfmal soviel. Nach dem Gesamtkomplex seiner Eigenschaften steht es dem Helium näher als dem Argon und bildet gemeinsam mit ihm die Untergruppe der sogenannten leichten Edelgase.



Der englische Chemiker und Physiker William Ramsay (1852–1916) ist vor allem durch eine Arbeiten über die Edelgase berühmt geworden

Neon wird bei einer Temperatur von –245,98 °C flüssig. Der Festpunkt des Neons unterscheidet sich von seinem Siedepunkt um nur 2,6 K; dieser geringe Unterschied zeigt, wie klein die intermolekularen Wechselwirkungskräfte im Neon sind. Dank dieser Tatsache gelingt es ohne besondere Mühe, festes Neon herzustellen. Es genügt, den Dampf über verflüssigtem Neon kurze Zeit hindurch abzusaugen, damit die Flüssigkeit in den festen Zustand übergeht.
Die Löslichkeit in Wasser und die Adsorptionsmöglichkeit des Neons sind gering. In 100 g Wasser lösen sich bei 20 °C nur 1,75 cm^3 oder 1,56 mg Neon.
Trotzdem reicht die Adsorption des Neons an Aktivkohle bei der Temperatur flüssiger Luft bereits aus, um durch mehrfach wiederholte Adsorption und Desorption ein Helium-Neon-Gemisch zu trennen. Bei der Temperatur flüssigen Wasserstoffs fallen aus dem Gemisch der erwähnten beiden Stoffe reine Neonkristalle aus, während das gasförmige Helium abdestilliert. Diese Tatsache lieferte der Technik ein zweites Verfahren zur Trennung von Helium und Neon, das sogenannte Kondensationsverfahren.
Infolge des kleinen Atomradius von 162 pm kann das Neon mehrtausendfach schneller als die meisten anderen Gase durch dünne Zwischenwände aus Quarz- oder Borsilikatglas diffundieren, wenn diese auf 300 bis 400 °C erhitzt sind und zu beiden Seiten ein erheblicher Druckunterschied vorliegt. Durch derartige Zwischenwände diffundiert Neon zwar nur etwa mit einem Fünfzigstel der Geschwindigkeit von Helium, aber 100.000fach schneller als Argon, Stickstoff und Sauerstoff. Das ist der Grund, warum man Neon nach dem Diffusionsverfahren von den schweren Gasen reinigen kann.
Wir wissen, dass die schweren Edelgase auf den Organismus von Mensch und Tier narkotisch wirken. Neon besitzt diese Eigenschaft nur in äußerst geringem Maße, da seine Löslichkeit in

Fetten, im Blut, in der Lymphe und in den anderen Körperflüssigkeiten klein ist. Damit erste Symptome einer Narkose auftreten, muss ein Neon-Sauerstoff-Gemisch unter einem Druck von mindestens 25 Bar geatmet werden. Charakteristisch für das Neon sind die hohe elektrische Leitfähigkeit und das auffällige Leuchten bei elektrischen Entladungen. Eine Eigenschaft besitzt das Neon, die es deutlich von den übrigen Edelgasen unterscheidet. Es ist die leuchtend rote Farbe seiner Strahlung, wobei Intensität und Schattierung des Neonleuchtens stark von der Spannung und der Beimischung anderer Gase abhängen.
Das Neonspektrum ist sehr reichhaltig; bisher konnten bereits über 900 Linien identifiziert werden. Die kräftigsten Linien liegen im roten, orangefarbenen und gelben Spektralbereich bei Wellenlängen zwischen 659,9 und 540 nm Strahlung dieser Wellenlänge wird in erheblich geringerem Maße von Luft sowie darin suspendierten Partikeln absorbiert und gestreut als Strahlung kürzerer Wellenlänge, d. h. Strahlung in den Farben Hellblau, Dunkelblau und Violett. Darum ist das Licht der Neonröhren besser und über größere Entfernungen zu sehen als das Licht anderer Lichtquellen. Wie arbeitet eigentlich eine Leuchtröhre, und warum leuchtet eine mit Neon gefüllte Entladungsröhre? Unter dem Einfluss des elektrischen Feldes setzt sich verdünntes Neon in ein Gemisch von Atomen, Ionen und Elektronen um. Die positiv geladenen Ionen – in der Hauptsache Ne^+ – bewegen sich zur Anode und die Elektronen zur Kathode; dadurch kommt es zum Stromfluss. Bei Zusammenstößen zwischen den rasch bewegten Elektronen und den Atomen werden die letzteren angeregt, und das Gas beginnt zu leuchten, weil ein Teil der Energie der angeregten Atome in Form von Photonen wieder abgegeben wird.

Bei uns und im Kosmos

Neon kommt auf der Erde nahezu überall vor. Seine größte Konzentration hat es mit 0,00182 Vol.-% in der Atmosphäre. Insgesamt gibt es auf unserem Planeten etwa $6{,}6 \cdot 10^{10}$ t Neon. Das Element Nummer 10 besitzt drei stabile Isotope, ^{20}Ne, ^{21}Ne und ^{22}Ne. Das leichte ^{20}Ne überwiegt stets. Im Neon aus der Luft finden wir 90,92 % ^{20}Ne, auf ^{21}Ne entfallen 0,257 % und auf ^{22}Ne 8,82 %.
Der mittlere Neongehalt in der Erdrinde ist gering und beträgt nur $7 \cdot 10^{-5}$ g/t. In Eruptionsgesteinen, die den Hauptanteil der Lithosphäre ausmachen, sind ungefähr 3 Mrd. t Neon enthalten. In dem Maße, wie diese Gesteine zerstört werden, entweicht das Neon in die Atmosphäre. Auch natürliche Wasser versorgen die Atmosphäre mit Neon, wenn auch in geringerem Grade.
Von allen Elementen seiner Periode ist Neon am wenigsten auf der Erde vertreten. Das ist charakteristisch für alle Edelgase, ungeachtet der Tatsache, dass Elemente mit geradzahligen Massenzahlen gewöhnlich eine größere Verbreitung haben. In Gasnebeln sowie auf einigen Sternen ist dagegen millionenfach mehr Neon vorhanden als auf der Erde.
Im Weltall ist das Neon ungleichmäßig verteilt. Insgesamt nimmt es nach seiner Verbreitung den fünften oder sechsten Platz unter den Elementen ein. Besonders häufig ist Neon in den heißen Sternen, den sogenannten roten Riesen, in den Gasnebeln und in der Atmosphäre der äußeren Planeten des Sonnensystems (Jupiter, Saturn, Uranus und Neptun).
Die Ursache für die Neonarmut unseres Planeten sehen die meisten Wissenschaftler darin, dass die Erde irgendwann einmal ihre Primäratmosphäre und damit auch den größten Teil der Edelgase verloren hat. Im Gegensatz zum Sauerstoff und den übrigen Gasen waren die Edelgase nicht imstande, chemische Verbindungen mit anderen Elementen einzugehen, Mineralien zu bilden und dadurch auf der Erde zu bleiben.
Bis heute ist der Ursprung des auf der Erde überwiegenden leichten Isotops ^{20}Ne nicht genau geklärt. In vielen mineralischen Alphastrahlern ist der Relativgehalt der beiden schweren Isotope ^{21}Ne und ^{22}Ne dutzend- und hundertfach größer als ihr Gehalt in der Luft. Allein schon die Schwankungen des Gehalts an Neonisotopen in den Mineralen ist ein

überzeugender Beweis dafür, dass zumindest ein Teil von ^{21}Ne und ^{22}Ne in den Tiefen der Erde entstanden ist. Die Isotope bildeten sich im Verlauf von Kernumwandlungen. Eine dieser Umwandlungen ist zweifelsfrei bewiesen, der Einfang von α-Partikeln durch schweren Sauerstoff ^{18}O:

$$^{18}O + {}^{4}He \longrightarrow {}^{21}Ne + {}^{1}n.$$

Wahrscheinlich verflüchtigt sich Neon ebenso wie Wasserstoff und Helium aus der Atmosphäre in den Kosmos nur sehr langsam. Die heutigen Untersuchungsverfahren sind allerdings nicht genau genug, um diese Annahme experimentell zu bestätigen. Man vermutet, dass die Schichten von atomarem Sauerstoff und Helium in der Hochatmosphäre der Erde auch einen gewissen Teil Neon enthalten.
Im Kosmos überwiegt offensichtlich ebenso wie auf der Erde das leichte Isotop ^{20}Ne. Gewiss findet sich in den Meteoriten auch nicht wenig ^{21}Ne und ^{22}Ne, diese Isotope haben sich aber wahrscheinlich in den Meteoriten selbst unter dem Einfluss der intensiven kosmischen Strahlung gebildet.
Woraus ist das Neon im Weltall entstanden? Das ist ein Teil der allgemeinen Frage nach dem Ursprung der chemischen Elemente im Weltall überhaupt. Die Physiker haben berechnet, dass der Kern des ^{20}Ne ebenso wie die Kerne anderer leichter Elemente mit einer durch 4 teilbaren Massenzahl am leichtesten durch Verschmelzung von Heliumkernen in heißen Sternen entstehen, wo die Temperatur 150 Millionen Grad erreicht und kolossale Drücke herrschen.

Wie Neon gewonnen wird

Luft ist die einzige reale Neonquelle. Bei der Lufttrennung durch Tieftemperaturrektifikation gehen die leichtesten Komponenten, Helium und Neon, in die erste Fraktion. Sie werden aus der Kondensatorhaube des Lufttrennapparates abgezogen.
In diesem Primärgemisch befinden sich 3 bis 10 % Neon und Helium (der Rest ist Stickstoff). Das ist ganz natürlich, denn 1 m^3 Luft enthalten nur 18,2 cm^3 Neon und 5 cm^3 Helium. Dieses Gemisch schickt man in den Dephlegmator, in dem der größte Teil des Stickstoffs kondensiert, so dass der Anteil von Neon und Helium im Gemisch auf 35 bis 40 % steigt. In einem anderen Apparat, dem Dephlegmator-Adsorber, in dem die Stickstoffkondensation mit seiner Adsorption kombiniert wird, gelingt es, das Gemisch nahezu vollständig von Stickstoff zu befreien. Je nach dem Reinigungsgrad enthält das dabei entstandene Neon-Helium-Gemisch 30 bis 75 % Ne und 10 bis 25 % He.
Dieses Neon-Helium-Gemisch wird in Stahlflaschen abgefüllt und gelangt so in den Handel. Die Technik begnügt sich gewöhnlich mit einem Neon-Helium-Gemisch, doch gelegentlich braucht man auch reines Neon. Deshalb wird das Edelgasgemisch nach einem thermischen Adsorptionsverfahren an Aktivkohle bei Tiefsttemperaturen getrennt, oder man friert das Helium aus.
In Tbilissi werden im Institut für stabile Isotope die einzelnen Neonisotope durch Diffusionstrennung hergestellt. Man benötigt sie für wissenschaftliche Experimente. So wurden in Dubna mit Hilfe von ^{22}Ne-Ionen die Elemente 102 und 104 synthetisiert.

Wofür man Neon braucht

Noch vor wenigen Jahren verbrauchten nur wissenschaftliche Laboratorien und die Röhrenindustrie Neon. Ihr Bedarf konnte durch Abtrennung des Neon-Helium-Gemisches aus Lufttrennanlagen geringer und mittlerer Leistung befriedigt werden.
In den letzten Jahren änderte sich das. Neon als Kältemittel erfreut sich einer immer größeren Nachfrage von seiten der Kryogentechnik. Dieser Zweig benötigt weitaus mehr Neon als die

herkömmlichen Verbraucher. Allerdings ist der Mengenbegriff sehr relativ. Selbst Anlagen, die stündlich 170.000 m^3 Luft verarbeiten, erzielen in 24 Stunden nur 320 L Neon mit einem Druck von 150 Bar. Die Nachfrage übersteigt heute die Produktion.
Welche Eigenschaften des Neons sind eigentlich für die Kryogentechnik von Interesse? Eine bestimmte Rolle spielt der Heliummangel, der zur Suche nach Austauschkältemitteln geführt hat. Flüssiges Neon erzeugt eine Temperatur im Bereich von 43 bis 24 K. Für die Kryogen-Radioelektronik (Infrarotdetektoren, Maser und Laser) sowie für jene Bereiche der Elektrotechnik, in denen Legierungen mit hoher kritischer Übergangstemperatur als Supraleiter verwendet werden, genügt das. Gewiss könnten diese und sogar noch tiefere Temperaturen auch mit Hilfe des billigeren flüssigen Wasserstoffs erzeugt werden, doch sein Einsatz ist stets mit Explosionsgefahr verbunden.
Flüssiges Neon dagegen ist explosionssicher und besitzt darüber hinaus noch andere Vorzüge. Es ist schwerer als Wasser, und seine Latente Verdampfungswärme ist doppelt so groß wie beim Wasserstoff und etwa zwanzigmal so groß wie beim Helium. Deshalb sind die Neonverluste sehr gering. In modernen Kryostaten lässt es sich mehrere Monate lang ohne Schwierigkeiten aufbewahren. Neon führt die 3,3fache Wärmemenge ab als das gleiche Volumen flüssigen Wasserstoffs, und wenn man festes Neon benutzt, dann sind es nochmals 20 % mehr.
In einem Neonkryostaten kann man die Temperatur mit großer Genauigkeit regeln. Dazu genügt die Aufrechterhaltung eines bestimmten Druckes. Selbst bei geringfügigen Temperaturänderungen kommt es zu extremen Schwankungen des Dampfdruckes über dem flüssigen Neon.
Bei der Temperatur des flüssigen Neons wird Raketentreibstoff gelagert, werden freie Radikale eingefroren, tierische Gewebe konserviert und die Weltraumverhältnisse in Temperatur- und Druckkammern imitiert. In Neonkryostaten lassen sich solche komplizierten wärmeunverträglichen Reaktionen ausführen wie die Direktsynthese von H_2O_2 aus flüssigem Ozon und atomarem Wasserstoff oder die Darstellung von Fluoroxiden (O_2F_2, O_3F_2 und O_4F_2).
Die Beweglichkeit des Neons und seine geringe Löslichkeit in Körperflüssigkeiten erlauben den Ersatz von Helium in künstlichen stickstofffreien Atmosphären durch ein Neon-Helium-Gemisch. Solche »Luft« atmen Aquanauten, Taucher und überhaupt Leute, die bei erhöhtem Druck arbeiten müssen, um Stickstoffembolien und den Stickstoffrausch zu vermeiden. »Neon-Helium-Luft« hat im Vergleich zu einer Luft, in der der Stickstoff durch reines Helium ersetzt ist, noch einen Vorzug: Die Abkühlung des Organismus ist geringer, da die Wärmeleitfähigkeit dieses Gemisches kleiner ist.

Neon – das Gas für Geräte und Leuchten

Mit Neon werden Lampen gefüllt, bei denen ein Ersatz durch das billigere Argon nicht möglich ist. Sie enthalten meist kein reines Neon, sondern ein Gemisch aus Neon und Helium mit einem geringen Argonzusatz, um die Zündspannung zu senken. Deshalb erzeugen diese Lampen ein orangerotes Licht. Dieses Licht ist über große Entfernungen zu erkennen; es kann mit anderen Lichtquellen nicht verwechselt werden, und seine Ausbreitung wird von Nebel kaum behindert.
Diese Eigenschaften machen Neon-Leuchtstoffröhren unersetzlich für Signalanlagen der unterschiedlichsten Zweckbestimmung. Leuchttürme senden Neonlicht aus, Neonlampen markieren Hochhäuser und Fernsehtürme, sie dienen zur Befeuerung von Flugplätzen, Wasser- und Luftwegen.
In Gasentladungslampen ist das Neon verdünnt, weil die Lichtintensität, die zunächst mit dem Druck zunimmt, danach wieder abzufallen beginnt. Der Neondruck in Gasentladungsröhren beträgt 2 bis 5 Torr und in Glimmlampen 5 bis 20 Torr.

Eine bemerkenswerte Besonderheit des Neonglimmlichts ist seine außerordentlich geringe Trägheit. Das bedeutet, dass das Glimmlicht momentan und sehr empfindlich auf Änderungen der Stromstärke reagiert. Deshalb verwendet man Neonlampen für Anzeigetafeln sowie für die Steuerpulte von Funk- und Fernsehapparaturen, in den Telefonzentralen und allgemein in Geräten der unterschiedlichsten Zweckbestimmung.
Eine Neonglimmlampe dient meist zur Spannungsanzeige. Ihr plötzliches Aufleuchten zeigt an, dass der Stromkreis, in dem sich die Lampe befindet, nun unter einer Spannung steht, die höher liegt als die Zündspannung der Lampe. Der letztgenannte Parameter, d. h. die Zündspannung, lässt sich jedoch über die Lampenkonstruktion leicht beeinflussen. Eine Neonröhre kann auch als Spannungskonstanthalter und -teiler dienen. Man verwendet Neonröhren als Gleichrichter, Oszillographen und Schwingungsgeneratoren geringer Leistung.
Der sowjetische Wissenschaftler L. N. Korabljow hat die Steuergitteranode in die Neonröhre eingeführt, wodurch es möglich wurde, die großen sperrigen Elektronenröhren in vielen Geräten und Apparaten der Impulstechnik durch Neonröhren zu ersetzen.
Neon und schwere Edelgase sind auch in gasgefüllten Photoelementen enthalten. Man verwendet sie auch zur Füllung von Thyratronen, die als Relais hoher Arbeitsgeschwindigkeit sowie für eine Reihe anderer Zwecke dienen.
Seit verhältnismäßig kurzer Zeit werden neongefüllte miniaturisierte Gasentladungsgeräte in EDVA eingesetzt, wo sie an die, Stelle von Röhren und Halbleitern treten. Im Vergleich zu den ersteren haben sie den Vorzug der größeren Lebensdauer und des geringeren Verbrauchs an elektrischer Energie, und im Vergleich zu den letzteren zeichnen sie sich durch Unempfindlichkeit in Bezug auf plötzliche Temperaturschwankungen aus. So ist das Neon für uns heute ein seltenes, aber sehr dringend benötigtes Edelgas.

An zweiter Stelle

Mit diesen Worten lässt sich die Stellung des Neons innerhalb der Edelgase vollständig umschreiben. Es steht bezüglich seiner Masse an zweiter Stelle nach dem Helium, und das gleiche gilt für seinen Fest- und seinen Siedepunkt. Auch hinsichtlich seiner Verbreitung auf der Erde, und zwar in der Erdatmosphäre, steht es an zweiter Stelle, allerdings hinter dem Argon.

Die Neonisotope

Das natürliche Neon besteht aus drei Isotopen mit den Massenzahlen 20, 21 und 22. Auf der Erde und im Weltall überwiegt das leichte Isotop ^{20}Ne. Die radioaktiven Isotope ^{18}Ne, ^{19}Ne und ^{23}Ne wurden auf künstlichem Wege erzeugt. Alle diese Isotope sind kurzlebig, ihre Halbwertszeiten betragen 1,5; 17,7 bzw. 37,6 s.

Das Neon und die Wissenschaft

Das Element Nummer 10 war mindestens an zwei wissenschaftlichen Entdeckungen beteiligt. Am Beispiel des Neon hat J. J. Thomson 1913 zum ersten Mal die Existenz von Isotopen auch bei stabilen Elementen festgestellt. 1964 wurde jedoch mit Hilfe des Neons das Element Nummer 104, das Kurtschatovium, dargestellt und damit entdeckt. Im Inneren des großen Zyklotrons lief folgende Reaktion ab:

$$^{242}\text{Pu} + {}^{22}\text{Ne} \longrightarrow {}^{260}\text{Ku} + 4\ {}^{1}\text{n}$$

Natrium

von A. M. Skundin



Am 3. Januar 1959 tauchte am Himmel ein Komet auf, allerdings kein gewöhnlicher Komet, sondern ein künstlicher. Aus einer zum Mond fliegenden sowjetischen Rakete wurde eine Natriumwolke ausgestoßen. Das purpurne Leuchten des Natriumkometen erlaubte die Präzisierung der Flugbahn des ersten Apparates, der die Strecke Erde–Mond zurücklegte, bei diesem ersten kosmischen Einsatz des Elements Nummer 11.

Das Natrium und unsere Vorfahren

Nach seiner Verbreitung auf unserem Planeten nimmt das Natrium den 6. Platz unter allen Elementen ein. Zu seinen natürlich vorkommenden Verbindungen gehören die Feldspate und das Steinsalz, Kryolith und Salpeter, Mirabilit und Borax, Nephelin und Ultramarin. So ist es kein Wunder, dass unsere Vorfahren schon vor sehr langer Zeit Bekanntschaft mit den Natriumverbindungen schlossen. Der Pithekanthropus benötigte das Natriumchlorid genauso wie der moderne Mensch.
Schon im Alten Testament wird ein Stoff mit der Bezeichnung »neter« erwähnt. Dieser Stoff wurde als Waschmittel benutzt. Höchstwahrscheinlich war »neter« schlicht und einfach Soda, d. h. Natriumcarbonat, das an den ägyptischen Salzseen mit ihren Kalkufern entstand. Von dem gleichen Stoff, jedoch unter der Bezeichnung »nitron« berichteten später auch die griechischen Gelehrten Aristoteles und Dioskorides, während ihn der altrömische Wissenschaftler Plinius der Ältere bereits »nitrum« nannte. Wie so häufig, entstand dadurch ein ziemliches Durcheinander, und im 16. Jahrhundert bezeichnete man mit dem Begriff »nitrum« den Salpeter, also das Natriumnitrat. Die arabischen Alchimisten verwendeten statt »nitrum« den Begriff »natron«, wovon auch die heutige Bezeichnung »Natrium« stammt. Im 18. Jahrhundert kannten die Chemiker bereits sehr viele verschiedene Natriumverbindungen. Natriumsalze wurden in der Medizin, in der Gerberei und in der Färberei in großem Umfang verwendet. Trotzdem wurde das Element erst im 19. Jahrhundert entdeckt. Es ist chemisch zu aktiv, als dass man es mit herkömmlichen chemischen Verfahren hätte frei darstellen können.

Aus einer Base...

Am 19. November 1807 berichtete Sir Humphry Davy auf einer Tagung der Königlichen Gesellschaft in London über die beiden neuen, von ihm entdeckten Elemente Natrium und Kalium. Die Abscheidung dieser Elemente gelang mit Hilfe des elektrischen Stromes. Die einzige damals praktikable Stromquelle war die Voltasäule. Die von Davy benutzte Voltasäule bestand aus 250 Paaren von Kupfer- und Zinkplatten. D. I. Mendelejew beschreibt Davys Entdeckung folgendermaßen: »Davy verband ein Stück feuchten (um galvanische Leitfähigkeit zu erzielen) Ätznatrons (NaOH) mit dem positiven Pol (Kupfer oder Kohle) einer starken Voltasäule; in dem Ätznatronbrocken wurde eine Vertiefung angebracht und mit Quecksilber gefüllt, das dann seinerseits mit dem negativen Pol (der Kathode) verbunden wurde. Dabei bemerkte Davy, dass sich bei Stromfluss im Quecksilber ein besonderes Metall abscheidet, das weniger flüchtig ist als das Quecksilber selbst und das Wasser unter Rückbildung von Ätznatron zu zersetzen vermag.«

Davy studierte als erster die Eigenschaften von Natrium und Kalium und bemerkte die leichte Oxidierbarkeit der Alkalimetalle; er wies darauf hin, dass sich Natriumdämpfe in der Luft entzünden.
Natürlich war die Abtrennung der Alkalimetalle eine hervorragende Entdeckung. Doch die Technik jener Zeit, hatte absolut nichts davon. Niemand wusste, welchen Nutzen diese weichen und sehr reaktionsfreudigen Metalle, die sich in Gegenwart von Wasser entzündeten, überhaupt bringen könnten.



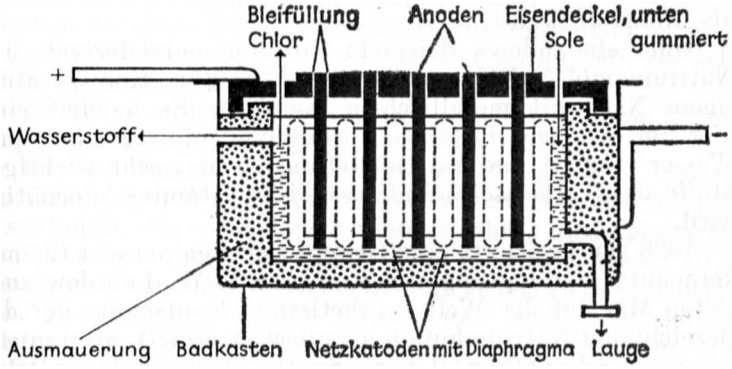
Sechs Elemente, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium, eindeckte der englische Chemiker Humphry Davy (1778–1829)

Ein Jahr nach Davys Entdeckung erhielten Joseph Gay-Lussac und Louis Thenard das Natrium nicht durch Elektrolyse, sondern durch Reaktion von Ätznatron mit rotglühendem Eisen. Doch auch diese Entdeckung änderte nichts an der Situation des Natriums als eines »nur für die Chemiker gedachten« Elements, für das es keine Anwendung gab. So blieb es fast siebzehn Jahre. 1824 jedoch wurde mit Hilfe von Natrium aus Aluminiumchlorid metallisches Aluminium gewonnen, und das Interesse am Natrium nahm sogleich zu. Bald jedoch begann man zur Aluminiumreduktion Kalium zu verwenden, und die Natriumproduktion ging erneut zurück. Erst 32 Jahre später wiesen H. Saint Ciaire Deville und R. Bimsen nach, dass die Benutzung von Natrium für die Aluminiumproduktion doch günstiger ist als die Verwendung von Kalium. Saint Ciaire Deville entwickelte das erste technische Produktionsverfahren für Aluminium, das auf der Verwendung von Natrium beruhte. Dazu musste - sozusagen nebenbei – auch ein technisches Verfahren zur Darstellung des Elements Nummer 11 entwickelt werden. Nach Saint Clairo Devilles Verfahren wurde Natrium durch Reduktion von Soda mit Kohle in Gegenwart von Kalkstein dargestellt.
1886 wurde dieses Verfahren verbessert, doch schon im gleichen Jahr wurde das Natrium wieder »arbeitslos«. Buchstäblich nur einige Monate später benutzten der Amerikaner Ch. M. Hall und der Franzose P. F. E. Heroult unabhängig voneinander und fast gleichzeitig ein Elektrolyseverfahren zur Aluminiumgewinnung. Damit das Element Nummer 11 erneut Einzug in »industrielle Kreise« halten konnte, waren mindestens zwei Voraussetzungen erforderlich: neue Produktionen, die nicht ohne Natrium auskommen konnten, und effektive Methoden zur billigen Natriumdarstellung.

Gegenseitige Beeinflussung

1890 wurde das Elektrolyseverfahren zur Darstellung des Elements Nummer 11 entwickelt. Im Grunde genommen war es nur die Übertragung des achtzig Jahre alten Experiments von Davy in die Industrie. Elektrolysiert wurde eine Schmelze von Ätznatron, nur dass jetzt natürlich die Energiequellen längst andere und bessere waren als die Voltasäule von damals.
34 Jahre später veränderte der amerikanische Ingenieur Downs das Elektrolyseverfahren für Natrium grundsätzlich, indem er das Natriumhydroxid durch das wesentlich billigere Kochsalz ersetzte. Zu dieser Zeit war die elektrische Energie wesentlich billiger geworden. Das Angebot wuchs im Laufe der Zeit immer mehr. Das alles musste natürlich seine

Auswirkungen auf den Preis des Elements Nummer 11 haben. Wenn 1 kg Natrium 1890 noch 4,5 Dollar kostete, so betrug sein Preis 1953 nur ganze 35 Cent. Über den Umfang der Weltproduktion an Natrium kann man sich aus folgenden Zahlen ein Bild machen: 1913 waren es 6000 t, 1952 (ohne UdSSR) 140.000 t und 1966 (ebenfalls ohne UdSSR) über 180.000 t. Wozu werden eigentlich diese vielen 10.000 t verbraucht?



Aufbau einer Bitterfelder Zelle zur Chloralkalielektrolyse

In erster Linie zur Produktion einiger Verbindungen des Elements Nummer 11, denn bei weitem nicht alle kommen in der Natur vor. Das Steinsalz (oder der Halit) NaCl, der Chilesalpeter $NaNO_3$, der Kryolith Na_3AlF_6, das Glaubersalz $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, der Borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ sowie einige Silikate sind die wichtigsten natürlichen Natriumverbindungen. Doch so wichtige Natriumsalze, wie beispielsweise Soda oder Natriumhyposulfit, müssen künstlich gewonnen werden. Glücklicherweise kommt man bei der Produktion dieser Stoffe ohne metallisches Natrium aus. Natriumcyanid dagegen, das in der Elektrochemie sowie zur Buntmetallgewinnung Verwendung findet, lässt sich am bequemsten herstellen, wenn man das Element Nummer 11 selbst als Rohstoff wählt.
Oder ein anderes Beispiel: Ein Ammoniakderivat, das Natriumamid $NaNH_2$, erhält man durch Reaktion von flüssigem NH_3 mit metallischem Natrium. Es handelt sich hier um eine sehr instabile Verbindung, die stürmisch mit Wasser reagiert und zur Herstellung zweier, sehr wichtiger Stoffe, des synthetischen Indigos und des Vitamins A, benötigt wird.
1928 synthetisierte eine Gruppe von Leningrader Chemikern unter der Leitung von Professor S. W. Lebedew zum ersten Mal auf der Welt synthetischen Kautschuk, der die Bezeichnung Natriumbutadienkautschuk erhielt. »Butadienkautschuk« deshalb, weil dieser Synthesekautschuk ein Polymerisationsprodukt von Butadien-1,3 ist; der Zusatz »Natrium« rührt nun daher, dass elementares Natrium als Katalysator für den Polymerisationsprozess diente.
Die Ausgangsstoffe für die Produktion synthetischer Waschmittel sind meist höhere Alkohole (d. h. Alkohole, deren Moleküle lange Kohlenstoffketten enthalten). Diese Alkohole gewinnt man durch Reduktion der entsprechenden Säuren, und das beste Reduktionsmittel für derartige Reaktionen ist nichts anderes als wiederum Natrium.
Manchem dürfte vermutlich die Behauptung seltsam vorkommen, dass das Element Nummer 11 im Verkehrswesen benötigt wird. Und doch verhält es sich so. Bei der Produktion von Bleitetraethyl, dem bis in die 1990er Jahre verbreitetsten Antiklopfmittel für Motorenkraftstoffe, wird als Rohstoff eine Blei-Natrium-Legierung (im Verhältnis 9 : 1) verwendet. Aus einer anderen Legierung auf Bleibasis, die 0,58 % Natrium enthält, werden die Achslager für Eisenbahnwaggons hergestellt.
Metallisches Natrium – gleichgültig, ob in fester oder flüssiger Form – ist ein sehr guter Wärmeleiter und -Überträger. Darauf geht seine Verwendung als Wärmeträger zurück. In dieser Funktion finden wir das Natrium in verhältnismäßig vielen Bereichen der chemischen Produktion (überall, wo eine gleichmäßige Erwärmung im Temperaturbereich 450 bis 650 °C erforderlich ist). Wir begegnen ihm aber auch in Spritzgussmaschinen, in den Ventilen von

Auto- und Flugzeugmotoren und in Kernreaktoren. Für die Kerntechnik hat darüber hinaus der Umstand Bedeutung, dass Natrium fast keine thermischen Neutronen einfängt und den Ablauf der Kernkettenreaktion nicht beeinflusst.
Ein weiteres wichtiges Einsatzgebiet darf nicht vergessen werden. Als eines der wirksamsten Reduktionsmittel benutzt man das Element Nummer 11 zur Darstellung einiger seltener Metalle, z. B. des Zirkoniums.
Ist das unaufhörliche Wachstum der Natriumproduktion angesichts dieser Tatsachen verwunderlich?
Unseren Bericht über das Element Nummer 11 wollen wir mit einigen Worten von Dmitri Iwanowitsch Mendelejew beschließen, die vor mehr als hundert Jahren niedergeschrieben wurden und heute mehr denn je gültig sind: »Die Gewinnung von metallischem Natrium gehört zu den wichtigsten Entdeckungen in der Chemie, und zwar nicht darum allein, weil unsere Vorstellung von den einfachen Körpern sich auf diese Weise erweitert hat und richtiger geworden ist, sondern insbesondere darum, weil am Natrium chemische Eigenschaften erkennbar werden, die in den übrigen allgemeinbekannten Metallen nur wenig ausgeprägt sind.«

Natrium im Unterseeboot

Natrium schmilzt bei 98 °C, siedet jedoch erst bei 883 °C. Damit ist der Temperaturbereich, in dem dieses Element als Flüssigkeit vorliegt, recht groß. Diese Tatsache sowie der geringe Einfangquerschnitt für Neutronen sind der Grund dafür, dass man begann, Natrium in der Kerntechnik als Wärmeträger einzusetzen. Insbesondere amerikanische Atom-U-Boote haben Energieanlagen, in denen der Wärmeaustausch durch flüssiges Natrium erfolgt. Die im Reaktor freigesetzte Wärme heizt flüssiges Natrium auf, das zwischen dem Reaktor und dem Dampferzeuger zirkuliert. Im Dampferzeuger kühlt sich das Natrium ab und bringt dadurch Wasser zum Verdampfen; der so erhaltene Hochdruckdampf treibt eine Dampfturbine an. Für den gleichen Zweck wird auch eine Natrium-Kalium-Legierung benutzt.

Die anorganische Luftregenerierung

Bei der Natriumoxidation entsteht gewöhnlich ein Oxid der Zusammensetzung Na_2O. Verbrennt man Natrium dagegen in trockener Luft und bei erhöhter Temperatur, dann entsteht anstelle des Oxids das Peroxid Na_2O_2. Dieser Stoff vermag sein »überschüssiges« Sauerstoffatom leicht abzugeben und wirkt darum stark oxidierend. Eine Zeitlang wurde Natriumperoxid in großem Umfang zum Bleichen von Strohhüten verwendet. Heute allerdings ist der Anteil der Strohhüte am Natriumperoxideinsatz verschwindend gering; der größte Anteil wird zum Bleichen von Papier sowie zur Regenerierung der Luft in U-Booten verwendet. Natriumperoxid reagiert mit Kohlendioxid nach der Gleichung:

$$2\ Na_2O_2 + 2\ CO_2 \longrightarrow 2\ Na_2CO_3 + O_2,$$

d. h., Kohlendioxid wird gebunden und dafür Sauerstoff freigesetzt.

Natrium und Gold

Als das Natrium entdeckt wurde, kam der Gedanke, Natrium in Gold zu verwandeln, keinem Naturforscher in den Sinn. Doch heute wird zur Goldgewinnung sehr viel Natrium verbraucht. Das »Golderz« wird mit einer Lösung von Natriumcyanid behandelt. (Natriumcyanid aber erhält man, wie bereits früher erwähnt, aus elementarem Natrium.) Durch diese Behandlung geht das Gold in eine lösliche Komplexverbindung über, aus der es mittels Zink gefällt wird.

Die Goldproduktion ist einer der Hauptverbraucher des Elements Nummer 11. Wir wissen, dass in den 1950er Jahren jährlich etwa 20.000 t metallisches Natrium zu Natriumcyanid umgesetzt wurden. Großtechnisch erhält man Natriumcyanid durch Reaktion von Natrium, Ammoniak und Koks bei ungefähr 800 °C.

Natriumleitungen

Die elektrische Leitfähigkeit von Natrium beträgt nur ein Drittel der elektrischen Leitfähigkeit von Kupfer. Dafür ist aber die Dichte von Kupfer neunmal so groß wie die von Natrium. So sind Natriumleitungen vorteilhafter als Kupferleitungen. Natürlich gibt es keine dünnen Leitungen aus Natrium, doch Stromschienen für hohe Stromstärken lassen sich vorteilhaft gerade aus Natrium herstellen. Solche Schienen bestehen aus natriumgefüllten Stahlrohren, die an den Stirnseiten zugeschweißt und billiger als Kupferschienen sind.

Natrium im Wasser

Jeder Schüler weiß heute, was geschieht, wenn man ein Stück Natrium ins Wasser wirft – genauer gesagt – nicht ins Wasser, sondern auf das Wasser, weil Natrium leichter als Wasser ist. Die bei der Reaktion zwischen Natrium und Wasser freigesetzte Wärme reicht aus, um das Natrium zu schmelzen. So bewegt sich nun das Natriumkügelchen, vom freigesetzten Wasserstoff hin- und hergeworfen, auf dem Wasser umher. Doch die Reaktion von Natrium mit Wasser ist nicht nur ein gefährliches Vergnügen, sondern im Gegenteil häufig recht nützlich. Mit Natrium reinigt man Transformatorenöle, Alkohole, Ether und andere organische Stoffe von letzten Wasserspuren, und mit Hilfe von Natriumamalgam (d. h. einer Legierung von Natrium und Quecksilber) kann man den Feuchtigkeitsgehalt vieler Verbindungen rasch ermitteln. Das Amalgam reagiert sehr viel ruhiger mit Wasser als das Natrium selbst. Zur Feuchtigkeitsbestimmung in einem organischen Stoff setzt man der Probe eine bestimmte Natriumamalgammenge zu und stellt den Feuchtigkeitsgehalt anhand des freigesetzten Wasserstoffvolumens fest.

Der Natriumgürtel der Erde

Dass man auf der Erde Natrium nirgends in freier Form vorfindet, ist durchaus natürlich, denn dafür ist dieses Metall zu reaktionsfreudig. Doch in den oberen Schichten der Atmosphäre – in einer Höhe von etwa 80 km – wurde eine Schicht atomaren Natriums entdeckt. In dieser Höhe gibt es praktisch keinen Sauerstoff, ebensowenig wie Wasserdampf. Auch im interstellaren Raum wurde das Natrium durch Spektralanalyse nachgewiesen.

Die Natriumisotope

Natürliches Natrium besteht nur aus einem einzigen Isotop mit der Massenzahl 23. Wir kennen allerdings sechs radioaktive Natriumisotope, wobei zwei von ihnen für die Wissenschaft von erheblichem Interesse sind. ^{22}Na emittiert beim Zerfall Positronen, d. h. positiv geladene Partikeln, deren Masse gleich der Elektronenmasse ist. Dieses Isotop mit einer Halbwertszeit von 2,58 Jahren wird als Positronenquelle benutzt. Das Isotop ^{24}Na (seine Halbwertszeit beträgt ungefähr 15 Stunden) wird in der Medizin zur Diagnostik und zur Therapie einiger Leukämieformen benutzt.

Wie Natrium gewonnen wird

Eine moderne Natriumelektrolysezelle ist eine recht eindrucksvolle Anlage, die äußerlich an einen Ofen erinnert. Dieser »Ofen« ist aus feuerfesten Steinen gemauert und außen mit einem Stahlmantel umgeben. Von unten her wird eine Graphitanode durch den Boden der Elektrolysezelle geführt; sie ist von einem ringförmigen Netz, dem Diaphragma, umgeben. Dieses Netz verwehrt dem Natrium den Zutritt in den Anodenraum, wo das Chlor freigesetzt wird. Das Natrium würde sonst im Chlor verbrennen. Die Kathode ist ebenfalls ringförmig und besteht aus Stahl. Notwendiges Zubehör der Elektrolysezelle sind zwei Hauben. Eine davon befindet sich über der Anode und dient zum Auffangen des Chlors, die andere ist über der Kathode als Sammler zur Ableitung des Natriums angeordnet. Die Elektrolysezelle wird mit einem Gemisch von sorgfältig getrocknetem Natriumchlorid und Calciumchlorid beschickt. Dieses Gemisch schmilzt bei einer niedrigeren Temperatur als reines Natriumchlorid, so dass man die Elektrolyse gewöhnlich bei 600 °C ausführen kann.
An die Elektroden wird ein Gleichstrom von rund 6 V gelegt. An der Kathode erfolgt die Entladung der Na^+-Ionen und damit die Freisetzung von metallischem Natrium. Das Natrium schwimmt auf und wird in einen Sammelbehälter überführt. An der Anode erfolgt die Entladung der Cl^--Ionen; das entstehende gasförmige Chlor ist ein wertvolles Nebenprodukt der Natriumproduktion. Die Elektrolysezelle ist normalerweise für eine Stromstärke von 25.000 bis 30.000 A ausgelegt, wobei in 24 Stunden 400 bis 500 kg Natrium und 600 bis 700 kg Chlor erzeugt werden.

Das »allermetallischste« Metall

Gelegentlich liest man diese Bezeichnung für das Natrium. Sie ist nicht ganz gerechtfertigt: Die Zunahme der Metalleigenschaften im Periodensystem der Elemente erfolgt von rechts nach links und von oben nach unten. Damit sind bei den übrigen Elementen in der Natriumgruppe, d. h. dem Francium, dem Rubidium, Cäsium und Kalium die metallischen Eigenschaften stärker ausgeprägt als beim Natrium. Aber auch das Natrium hat einen vollständigen Komplex »metallischer« chemischer Eigenschaften. Es gibt seine Valenzelektronen (je eines an jedem Atom) leicht ab, tritt stets in der Oxidationsstufe +1 auf und hat sehr ausgeprägte Reduktionseigenschaften. Die Hydroxide »typischer Metalle« müssen Basen sein. NaOH ist eine starke Base.
In Sauerstoff, Fluor und Chlor verbrennt Natrium; mit Schwefel reagiert es bereits beim Verreiben im Mörser; Schwefelsäure wird bis zum Schwefel oder sogar bis zum Sulfid reduziert, und »Trockeneis« (festes Kohlendioxid) explodiert bei Berührung mit Natrium (deshalb dürfen CO_2-Schnee-Feuerlöscher keinesfalls zum Löschen von brennendem Natrium verwendet werden). Nur mit dem Stickstoff und den Edelgasen reagiert das Natrium nicht.
Die physikalischen Eigenschaften des Natriums sind ebenfalls die eines typischen Metalls. Es ist sehr plastisch, ja sogar weich; die frischen Schnittstellen glänzen (Anm.: Zum Schneiden des Metalls wird im Labor ein gewöhnliches Messer verwendet.). Die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit von Natrium sind recht hoch.

Magnesium

von S. I. Wenezki, J. D. Rosenzwejg, O. J. Ochlobystin und B. I. Strunin



Eines der Grundprobleme, das die mittelalterlichen Alchimisten lösen wollten, war die Herstellung des »Steins der Weisen«. Man glaubte, dass sich mit Hilfe dieses Steins Gold in unübersehbarer Menge aus unedlen Metallen herstellen ließe. Die Suche erfolgte in den unterschiedlichsten Richtungen, doch fanden die Alchimisten weder den »Stein der Weisen« noch das »Elixier der ewigen Jugend«. Viele ihrer Anschauungen beruhen auf Irrtümern. Einige von ihnen wurden von ihren Zeitgenossen der Betrügerei überführt. Doch für die zukünftige chemische Wissenschaft, besonders für die Technik des Laborexperiments, haben die Alchimisten keinen geringen Beitrag geleistet.

Im 17. Jahrhundert begann eine neue Periode in der Geschichte der Chemie. In dieser Zeit wurde auch die Entdeckung des Elements Magnesium auf eine Art bereits vorweggenommen. 1695 dampfte N. Grow Wasser aus der Mineralquelle von Epsom in England ein und erhielt ein Salz, das bitter schmeckte und abführend wirkte. Einige Jahre später stellte sich heraus, dass dieses Salz bei Reaktion mit Soda oder Pottasche ein weißes lockeres Pulver bildet. Ein ganz genau so beschaffenes Pulver erhielt man auch beim Glühen eines Minerals, das in der Umgebung der griechischen Stadt Magnesia gefunden wurde.

Im Jahre 1808 erhielt Humphry Davy bei der Elektrolyse etwas feuchter Magnesia mit HgO das Amalgammagnium, aus dem das Metall Magnesium abgesondert wurde. Das von Davy erhaltene Magnesium war aber nicht rein; reines Magnesium stellte erstmals A. Bussy 1829 dar.

Magnesium ist ein silbrigweißes, leichtes Metall, das nur den 4,5. Teil der Dichte von Eisen besitzt; selbst Aluminium ist noch l,5mal schwerer als Magnesium. Es schmilzt bei 651 °C, aber das Schmelzen des Magnesiums unter Normalbedingungen ist sehr kompliziert. Wird es an Luft auf 550 °C erhitzt, dann flammt es auf und verbrennt augenblicklich mit blendend heller Flamme. Ein Streifen Magnesiumfolie lässt sich bereits mit einem Streichholz leicht entzünden, und in einer Chloratmosphäre tritt schon bei Zimmertemperatur Selbstentzündung ein. Magnesium verbrennt mit starker ultravioletter Strahlung, wobei beträchtliche Wärme freigesetzt wird. Um ein Glas Wasser von der Temperatur schmelzenden Eises bis zum Sieden zu bringen, genügt es, nur 4 g Magnesium zu verbrennen. An der Luft wird Magnesium rasch dunkel, da es sich mit einer Oxidhaut überzieht. Diese Haut ist ein zuverlässiger Schutz, der das Metall vor weiterer Oxidation bewahrt.

Die chemischen Eigenschaften des Magnesiums sind recht merkwürdig. Es entzieht den Sauerstoff und das Chlor leicht aus den meisten Verbindungen dieser Elemente und wird weder von ätzenden Laugen noch von Soda, Petroleum, Benzin oder Mineralölen angegriffen. Zugleich ist es aber gegen See- und Mineralwasser wenig widerstandsfähig und löst sich verhältnismäßig rasch darin auf. Obwohl es mit kaltem Süßwasser fast überhaupt nicht reagiert, verdrängt es den Wasserstoff aus heißem Wasser sehr energisch.

200 Minerale und 3 Rohstoffe

Die Erdrinde ist reich an Magnesium und enthält über 2,1 % dieses Elements. Nur sechs Elemente des Periodensystems sind häufiger als Magnesium. Magnesium ist in nahezu 200

Mineralen enthalten. Gewonnen wird es in der Hauptsache jedoch aus nur drei von ihnen, aus Magnesit, Dolomit und Karnallit.
In der UdSSR finden sich reiche Magnesitlagerstätten im Mittleren Ural (Satkinskoje) und im Gebiet von Orenburg (Chalilowskoje). Im Gebiet der Stadt Solikamsk werden die größten Karnallitlagerstätten der Welt abgebaut. Dolomit ist das verbreitetste magnesiumhaltige Mineral. Es kommt im Donbass sowie im Gebiet von Moskau und Leningrad, aber auch an vielen anderen Orten vor.
Metallisches Magnesium wird nach zwei Verfahren gewonnen, und zwar nach dem elektrothermischen und dem elektrolytischen. Wie aus den Bezeichnungen hervorgeht, ist an beiden Prozessen die Elektrizität beteiligt. Im ersten Fall beschränkt sich ihre Rolle aber auf die Erhitzung der Reaktionsapparate, während die Reduktion des Magnesiumoxids, das aus Mineralen hergestellt wurde, durch ein Reduktionsmittel, z. B. Kohle, Silizium oder Aluminium, erfolgt. Dieses Verfahren ist recht aussichtsreich und wird in letzter Zeit immer mehr angewandt. Die hauptsächliche Methode zur technischen Herstellung von Magnesium ist jedoch die Elektrolyse. Als Elektrolyt dient eine Schmelze der wasserfreien Chloride von Magnesium, Kalium und Natrium. Das metallische Magnesium wird an einer Eisenkathode abgeschieden, während die Entladung der Chlor-Ionen an der Graphitanode erfolgt. Dieser Prozess findet in Elektrolysewannen statt. Das geschmolzene Magnesium schwimmt an die Wannenoberfläche und wird hier von Zeit zu Zeit durch ein Vakuum abgezogen und danach in Formen gegossen. Damit ist der Prozess allerdings noch nicht beendet, denn noch enthält das Magnesium zu viele Verunreinigungen. Deshalb ist eine zweite Etappe, die Magnesiumreinigung, notwendig. Raffinieren lässt sich Magnesium auf zwei Wegen, durch Umschmelzen unter Einsatz von Flussmitteln oder durch Vakuumsublimation. Das erstgenannte Verfahren ist allgemein bekannt. Geeignete Zuschläge, die sogenannten Flussmittel, treten mit den Verunreinigungen in Wechselwirkung und setzen sie zu Verbindungen um, die sich leicht mechanisch vom Metall abtrennen lassen. Das zweite Verfahren, die Vakuumsublimation, erfordert eine kompliziertere Apparatur, aber mit seiner Hilfe wird reineres Magnesium gewonnen. Die Sublimation erfolgt in besonderen Vakuumapparaten, unter denen wir uns zylindrische Retorten aus Stahl vorstellen müssen. Das »Rohmetall« wird auf den Boden der Retorte gebracht; dann verschließt man sie und pumpt die Luft ab. Anschließend wird der untere Teil der Retorte erhitzt und der obere Teil die ganze Zeit über durch die Außenluft gekühlt. Unter dem Einfluss der hohen Temperatur geht das Magnesium in den gasförmigen Zustand über, ohne vorher flüssig zu werden. Der Dampf steigt nach oben und kondensiert an den kalten Wänden des oberen Retortenteils. Auf diesem Wege erhält man Magnesium mit einem Reinheitsgrad von über 99,99 %.

Aus dem Reiche Neptuns

Nicht nur die feste Erdrinde ist reich an Magnesium, auch die Ozeane und Meere bergen nahezu unerschöpfliche und sich ständig erneuernde Vorräte an diesem Metall. Jeder Kubikmeter Meerwasser enthält etwa 4 kg Magnesium. Insgesamt sind im Wasser des Weltozeans über $6 \cdot 10^{16}$ t dieses Elements gelöst.
Wie gewinnt man das Magnesium aus dem Meer? Meerwasser wird in riesigen Behältern mit aus gemahlenen Muschelschalen zubereiteter Kalkmilch vermischt. Dabei entsteht die sogenannte Magnesiamilch, die eingedamft und zu Magnesiumchlorid umgesetzt wird. Daran schließen sich die elektrolytischen Prozesse an.
Vor einigen Jahren hat eine japanische Firma ein Werk zur komplexen Meerwasserausbeutung projektiert. Nach den Projektdaten lassen sich bei Verarbeitung von 4.000 m^3 Wasser 108 t Kochsalz, 2,2 t Glaubersalz, 16,7 t Chlor und 15,9 t Magnesium gewinnen. Überdies liefert das Werk 3.000 m^3 Trinkwasser und beträchtliche Mengen Sole zur Produktion von Natriumhydroxid.

Als Rohstoff zur Magnesiumgewinnung kann nicht nur Meerwasser, sondern auch das Wasser von Salzseen dienen, das Magnesiumchlorid enthält. Solche Seen gibt es in der UdSSR z. B. auf der Krim (Sakskoje und Sasyk-Siwaschskoje), im Wolgagebiet (Eltonsee) und an anderen Orten.

Eine Magnesiumrakete wird nie starten können, aber...

Für welche Zwecke verwendet man das Element Nummer 12 und seine Verbindungen?
Magnesium ist außerordentlich leicht, aber in reiner Form sehr weich und wenig fest. Deshalb verwenden es die Konstrukteure nur in Form von Legierungen, besonders mit Aluminium, Zink und Mangan. Jede der Komponenten trägt zur Verbesserung der Eigenschaften bei. Aluminium und Zink erhöhen die Festigkeit der Legierung, und Mangan steigert den Korrosionswiderstand. Magnesium gibt der Legierung die Leichtigkeit. Bauteile aus Magnesiumlegierungen sind um 20 bis 30 % leichter als Aluminiumteile und um 50 bis 75 % leichter als Teile aus Gusseisen oder Stahl. Es gibt viele Elemente, die die Eigenschaften von Magnesiumlegierungen verbessern, sie erhöhen die Warmfestigkeit und Plastizität und lassen sie oxidationsbeständiger werden. Dazu gehören Lithium, Beryllium, Calcium, Cer, Cadmium, Titan u. a. Eisen, Silizium und Nickel verschlechtern dagegen die mechanischen Eigenschaften von Magnesiumlegierungen und lassen sie weniger korrosionsbeständig werden.
Magnesiumlegierungen werden sehr vielseitig verwendet. Die Flug- und Raketentechnik sowie die Kerntechnik nutzen die guten Eigenschaften des Magnesiums. Wir finden es in Motorenteilen, Benzin- und Öltanks, Geräten, Verkleidungen von Eisenbahnwaggons, Autobussen und PKWs, Felgen, Ölpumpen, Abbauhämmern, pneumatischen Bohrern, Film- und Fotoapparaten sowie Ferngläsern. Das ist aber bei weitem keine vollständige Aufzählung der Einsatzgebiete von Magnesiumlegierungen.
Keine geringe Rolle spielt das Magnesium auch in der Metallurgie. Es wird als Reduktionsmittel in der Produktion einiger wertvoller Metalle, wie Vanadium, Chrom, Titan und Zirkonium, verwendet. Magnesium – in flüssiges Gusseisen eingebracht bewirkt dessen Modifizierung, d. h., es verbessert seine Struktur und die mechanischen Eigenschaften. Gussstücke aus modifiziertem Gusseisen können geschmiedete Stahlteile ersetzen. Überdies verwendet die Metallurgie Magnesium als Reduktionsmittel für Stahl und andere Logierungen.

Der Platz an der Sonne

Magnesium leistet uns noch einen weiteren unschätzbaren Dienst; es ist an der Akkumulation der Sonnenenergie beteiligt, da es im Chlorophyll enthalten ist. Chlorophyll setzt mit Hilfe der Sonnenenergie Kohlendioxid und Wasser zu komplizierten organischen Stoffen (Zucker, Stärke u. a.) um, die für die Ernährung von Mensch und Tier notwendig sind. Ohne Chlorophyll gäbe es kein Leben, und Magnesium ist darin mit 2 % enthalten. Sind die erwähnten 2 % eigentlich viel? Urteilen Sie selbst: Die Gesamtmagnesiummenge im Chlorophyll aller Pflanzen der Erde beträgt etwa 100 Milliarden t.
Das Magnesiumoxid wird auch in der Medizin oft verwendet. Uns allen ist das Bittersalz gut bekannt. Es handelt sich hierbei um das Magnesiumsulfat mit der Formel $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$. Bei oraler Einnahme dient es als zuverlässiges mildes Abführmittel, und bei intramuskulärer oder intravenöser Injektion löst es krampfartige Zustände und vermindert Gefäßspasmen. Reines Magnesiumoxid verschreibt der Arzt bei überschüssiger Magensäure, bei Sodbrennen sowie bei Vergiftungen durch Säuren. Magnesiumperoxid dient als Desinfektionsmittel bei Verdauungsstörungen.

Der Anwendungsbereich von Magnesiumverbindungen beschränkt sich aber nicht auf die Medizin. Magnesiumoxid findet seinen Einsatz in der Zementproduktion, bei der Herstellung feuerfester Steine sowie in der Gummiindustrie. Magnesiumperoxid verwendet man zum Bleichen von Geweben, Magnesiumsulfat in der Textil- und Papierindustrie als Beizmittel beim Färben, eine wässrige Lösung von Magnesiumchlorid zur Herstellung von Magnesiazement, Xylolith sowie anderer synthetischer Stoffe, und Magnesiumcarbonat $MgCO_3$ findet man bei der Produktion von Wärmeisolierstoffen.
In der organischen Chemie dient Magnesiumpulver zum Entwässern so wichtiger organischer Stoffe wie Ethanol und Anilin (Aminobenzen), und magnesiumorganische Verbindungen werden zur Synthese vieler organischer Stoffe eingesetzt.

Die Renaissance der magnesiumorganischen Chemie

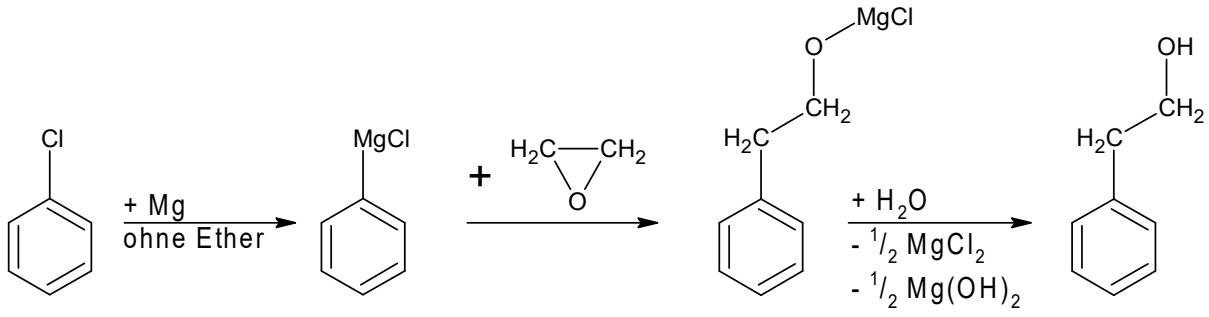
»Einer gut eingestimmten Violine gleich können magnesiumorganische Verbindungen in erfahrenen Händen Töne in immer neuen unerwarteten harmonischen Akkorden geben.«
V. Grignard

Organische Verbindungen des Magnesiums gehören zu den ersten metallorganischen Verbindungen, die die Chemiker darstellten, waren aber nicht die allerersten.
1849 synthetisierte der dreiundzwanzigjährige englische Chemiker Frankland zum ersten Mal organische Stoffe, in denen Kohlenstoffatome unmittelbar mit Metallatomen verbunden waren. Wegen ihrer ungewöhnlichen Eigenschaften zogen diese neuen Verbindungen sogleich die Aufmerksamkeit der Wissenschaftler auf sich. Die schweren farblosen Flüssigkeiten, die – wie die Analyse ergab – als Dimethyl- bzw. Diethylzink anzusehen waren, entzündeten sich an der Luft augenblicklich von selbst und explodierten in Gegenwart von Wasser. Ihre große Reaktionsfreudigkeit ließ sie in Dutzende von Reaktionen eintreten.
Es vergingen einige Jahre, und fast alle damals bekannten Metalle konnten nach dem Verfahren von Frankland mit Halogenalkylen zur Reaktion gebracht werden. Doch keine dieser Verbindungen konnte mit den zinkorganischen Verbindungen konkurrieren. Alle anderen waren weniger reaktionsfähig, und auch ihre Darstellung war komplizierter. So wurden magnesiumorganische Verbindungen erstmals 1859 synthetisiert. Zu ihrer Darstellung musste Ethyljodid lange Zeit mit dem damals noch sehr teueren metallischen Magnesium erwärmt werden, und kaum einer der Wissenschaftler jener Zeit glaubte an die Möglichkeit der Verwendung magnesiumorganischer Verbindungen in größerem Umfang.
Erst dreißig Jahre später entdeckte Barbier, Professor für allgemeine Chemie in Besancon, Frankreich, dass Magnesium in Gegenwart von Diethylether (»Schwefelether«) leicht die gleichen Reaktionen eingeht wie Zink.
Könnte Magnesium für die Synthese neuer organischer Verbindungen nützlich sein? Barbier war dieser Auffassung. Später wurde seine Annahme durch seinen Schüler, den hervorragenden französischen Chemiker Victor Grignard, glänzend bestätigt. In der Tat reagiert Magnesium in Diethylether leicht mit organischen Halogenverbindungen und liefert dabei seinerseits Verbindungen, die man vereinfacht durch die Formel RMgX angeben kann:

$$RX + Mg \xrightarrow{\text{Ether}} RMgX,$$

In dieser Formel ist X ein Halogen, und hinter der Bezeichnung R können sich vielfältige Kohlenwasserstoffreste verbergen, Träger der verschiedenartigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften.
Damit trat Magnesium neben das Zink und übertraf es noch. Zink konnte nur mit den Halogenderivaten der einfachsten organischen Verbindungen wie Methan, Ethan, Propan in Reaktion treten, während Magnesium imstande war, auch aromatische Halogenderivate »in

Bewegung zu bringen«, insbesondere das Chlorbenzen sowie die Abkömmlinge komplizierter heterocyclischer Verbindungen. Überdies waren die von Grignard dargestellten Verbindungen reaktionsfreudiger als die zinkorganischen und hatten den Vorteil, dass sie weder zur Explosion neigten noch zur Selbstentzündung.
Diese Umstände entschieden das Geschick der magnesiumorganischen Reagenzien für die nächsten fünfzig Jahre. In kaum einem Labor kamen Organiker bei der Synthese neuer Stoffe ohne diese Verbindungen aus. Eine gewisse Gefahr bestand allerdings trotzdem. Die Bildungsreaktionen verliefen nicht ohne Ether, und wie leicht entflammbar diese Flüssigkeit ist, weiß jeder.
1963 hatte die Zahl wissenschaftlicher Arbeiten, die auf die eine oder andere Art unter Benutzung von Grignard-Verbindungen ausgeführt worden waren, die 10.000 bereits überschritten. Dabei hat es keine Bedeutung, dass die chemische Industrie die Benutzung solcher Reaktionen bis heute überall, wo es möglich war, vermied. Der flüchtige, leicht entflammbare Diethylether hat diesen Verbindungen praktisch den Weg in die Betriebe versperrt. Wenn man die Gefahren, die der Ether nun einmal mit sich bringt, im Labor in Kauf nehmen kann, wächst das Risiko unter großtechnischen Bedingungen, wo die Lösungsmittelmengen nicht in Gramm, sondern in Tonnen gemessen werden, über jedes akzeptable Maß hinaus.
Diesen offenkundigen Mangel sah auch Grignard selbst. Er unternahm bereits als erster Versuche, den Ether bei den magnesiumorganischen Synthesen auszuschließen. Abgesehen von einigen Teilerfolgen, blieb das Problem aber weitgehend ungelöst.
1934 gelang einem der bedeutendsten sowjetischen Metallorganiker, Akademiemitglied P. P. Schorygin, eine technische Synthese unter Beteiligung einer magnesiumorganischen Verbindung ohne Ether. In einer Moskauer Parfümfabrik stellte er über Phenylmagnesiumchlorid β-Phenylethylalkohol dar, einen wichtigen Bestandteil des Rosenöls. Dieser Prozess lief folgendermaßen ab:

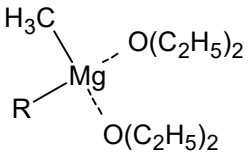


Schorygins Arbeit bewies, dass Chlorbenzol auch ohne Katalysatoren mit metallischem Magnesium reagieren kann, dass dazu aber extreme Synthesebedingungen gewählt werden müssen. Dor Prozess lief im Autoklav bei 150 °C ab. Außerdem reagierte zwar das Chlorbenzol, aber die einfachsten Halogenalkyle lieferten unter diesen Bedingungen keine magnesiumorganischen Verbindungen. Im Autoklav kam es zu einem weitgehenden Zerfall des Reaktionsgemisches. Mit seinen Arbeiten zur Synthese von Phenylmagnesiumchlorid ohne Verwendung von Ether schlug Schorygin die erste Bresche in die Mauer, die den magnesiumorganischen Verbindungen den Weg in die Industrie versperrte. Gleichzeitig führte aber der Misserfolg, den dieser bedeutende Wissenschaftler mit seinen Mitarbeitern bei der Herstellung aliphatischer Magnesiumalkyle hatte, dazu, dass die meisten Chemiker zu der Überzeugung kamen, es sei unmöglich, billige magnesiumorganische Verbindungen ohne Ether herzustellen. Diese Auffassung fand Eingang in Monographien und Lehrbücher, und viele Jahre hindurch unter nahm niemand den Versuch der Überprüfung und Widerlegung.
Die folgenden zwanzig Jahre wurden zum »goldenen Zeitalter« der metallorganischen Chemie. In einigen Ländern entstanden bedeutende Schulen von Metallorganikern. In der

UdSSR hat sich die größte dieser Schulen um Akademiemitglied A. N. Nesmejanow herausgebildet. Die experimentellen Arbeitsverfahren verbesserten sich rasch, und die theoretischen Vorstellungen wurden klarer. Das alles schuf günstige Voraussetzungen für den Beginn der nächsten Etappe bei der Entwicklung der magnesiumorganischen Synthese. Allmählich wuchs die Überzeugung, dass die Hauptgefahr nicht in der scheinbar geringen Stabilität der Alkylmagnesiumhalogenide zu suchen ist, sondern darin, dass sie sehr leicht mit den noch nicht verbrauchten Halogenalkylen in Wechselwirkung treten. Durch solche Reaktionen bilden sich sehr reaktionsfreudige freie Radikale,

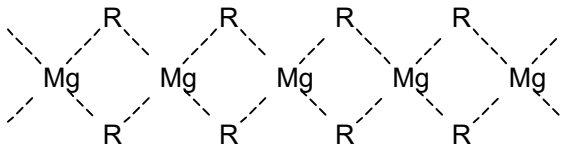
$$RMg + RCl \longrightarrow MgCl_2 + 2\,R\cdot$$

und es entsteht augenblicklich ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe.
Damit war zwar ein Problem gelöst, aber ein neues aufgetaucht, das jedoch leichter zu lösen ist. Die Zahl der entstehenden freien Radikale lässt sich nämlich schon durch die allmähliche Zugabe der Halogenalkyle in den Reaktor steuern. Ähnlich verfährt man auch bei der gewöhnlichen Grignard-Synthese, bei der die Reaktion in Ether abläuft.
Zahlreiche Analysen bestätigten die Annahmen der Wissenschaftler. Bei der etherfreien Synthese müssen nur zwei Bedingungen eingehalten werden: Erstens muss das Alkylhalogenid allmählich zugegeben und die erforderliche Temperatur dabei streng eingehalten worden, und zweitens darf man nur mit Alkylen arbeiten, die mindestens drei Kohlenstoffatome im Molekül enthalten. Diese Einschränkung ist sehr wesentlich, doch lässt sich Propylchlorid oder Butylbromid genauso einfach darstellen wie ähnliche Verbindungen mit geringerem Molekulargewicht.
Die Grignard-Reaktion lässt sich auch ohne jedes Lösungsmittel ausführen, und erforderlichenfalls kann man als Arbeitsmedium ein so gewöhnliches Produkt wie Kerosin verwenden. Im ersten Fall bildet sich die magnesiumorganische Verbindung in Gestalt eines trockenen weißen Pulvers; in einem Kohlenwasserstoffmedium entsteht dagegen eine Suspension. Die Ausbeute an magnesiumorganischen Verbindungen ist dabei nicht geringer als bei Ausführung der Reaktion in Ether. Die erhaltenen Stoffe stehen hinter den gewöhnlichen Grignard-Verbindungen in keiner Weise zurück. Sie sind ebenso reaktionsfähig und haben die gleiche Einsatzbreite, nun allerdings nicht mehr nur im Laboratorium, sondern auch in den Betrieben.
Aber das ist nicht der einzige Vorteil. Gleichzeitig begann sich eines der kompliziertesten ungelösten Strukturprobleme der organischen Chemie aufzuklären.
Die Formel, die man bis heute zur Bezeichnung von Grignard-Verbindungen in der Grundvorlesung verwendet, also RMgX, gibt natürlich nicht die Molekülstruktur wieder, sondern dient nur als Symbol zur Bezeichnung dieser Verbindungen. Grignard selbst verstand sehr wohl, dass auch der Ether Bestandteil seiner Verbindungen sein müsse und schlug – wobei er sich mehr auf seine Intuition als auf vorhandene physikalisch-chemische Daten stützte – für die Alkylmagnesiumhalogenide eine sehr einfache Formel vor, in der das Magnesiumatom durch koordinative Bindungen mit Ethermolekülen verbunden ist:



Diese Annahme wurde zu verschiedenen Zeiten immer wieder angezweifelt, doch heute ist nun klargeworden, dass Grignard zumindest in der Hauptsache Recht hatte. Seine Annahme konnte durch röntgenographische Untersuchungen unmittelbar bestätigt werden.

Die etherfreien magnesiumorganischen Verbindungen sind dagegen anders aufgebaut. Es handelt sich um Moleküle mit einem Molekulargewicht von etwa 8000. Ihre genaue Struktur ist vorläufig unbekannt, sehr wahrscheinlich ist aber folgende Möglichkeit:



Für diese magnesiumorganischen Verbindungen lässt sich eine Vielzahl von Anwendungsgebieten vorhersagen. Eines von ihnen wird offenbar in der Großsynthese organischer Zinnverbindungen bestehen, die unübertroffene Stabilisatoren für Polyvinylchlorid darstellen. Ähnliches gilt für Chlorkautschuktypen, wirksame Katalysatoren für die Polyurethansynthese sowie für einige Antiseptika und veterinärmedizinische Präparate.
Die magnesiumorganische Synthese im etherfreien Medium ist das einfachste und wirtschaftlichste Verfahren zur Darstellung aller dieser Verbindungen. Da ihnen Butylderivate des Zinns zugrunde liegen, wird zunächst Butylchlorid in Butylmagnesiumchlorid umgewandelt:

$$C_4H_9Cl + Mg \longrightarrow C_4H_9MgCl.$$

Unter Benutzung eines vierwertigen Zinnsalzes kann dann eine Substitutionsreaktion erfolgen:

$$4\ C_4H_9MgCl + SnCl_4 \longrightarrow Sn(C_4H_9)_4 + 4\ MgCl_2.$$

Bisher wurden diese Verbindungen nach einem wesentlich komplizierteren Vorfahren dargestellt.
Natürlich kann das Magnesium nicht nur gegen Zinn, sondern ebenso gegen Quecksilber, Phosphor oder Kohlenwasserstoffradikale substituiert werden. So lassen sich viele nützliche Stoffe herstellen, die von Arzneimitteln bis zu Korrosionsinhibitoren und von temperaturfesten Polymerüberzügen bis zu analytischen Reagenzien reichen. Entscheidend ist dabei, dass sich dieses Verfahren nicht nur in Laboratorien, sondern auch in vielen Bereichen der Technik anwenden lässt.

Der Rohstoff liegt auf der Straße

Wenn man will, kann man Magnesium sogar aus gewöhnlichen Pflastersteinen gewinnen, denn in jedem Kilogramm Stein, wie er zum Pflastern der Straßen benutzt wird, sind rund 20 g Magnesium enthalten. Natürlich besteht dafür vorläufig keine Notwendigkeit. Magnesium aus Pflastersteinen wäre ein etwas zu teures Vergnügen.

Magnesium, Sekunden und Jahrtausende

Wieviel Magnesium enthält der Ozean? Stellen wir uns vor, die Menschen hätten zu Beginn unserer Zeitrechnung damit begonnen, Magnesium gleichmäßig und intensiv aus dem Meerwasser zu gewinnen, so dass alle im Wasser befindlichen Vorräte an diesem Element bis zum heutigen Tag erschöpft wären. Was glauben Sie, wie »intensiv« die Ausbeute hätte sein müssen? Im Verlauf von 1970 Jahren hätte man in jeder Sekunde 1 Mill. t gewinnen müssen. Aber selbst in der Zeit des zweiten Weltkrieges, als die Produktion dieses Metalls ihr

Maximum erreichte, wurden aus Meerwasser jährlich nur ganze 80.000 t Magnesium gewonnen.

Schmackhafte Arzneien

Die Statistik sagt, dass die Bewohner wärmerer Gebiete seltener unter Verkrampfungen der Blutgefäße leiden als die Bewohner des Nordens. Die Medizin erklärt das aus gewissen Eigentümlichkeiten in der Ernährung der einen wie der anderen Bevölkerungsgruppe. Wir wissen, dass intravenöse und intramuskuläre Injektionen bestimmter Magnesiumsalze spasmolytisch, d. h. krampflösend wirken. Zur Akkumulation des notwendigen Vorrats an diesen Salzen tragen Obst und Gemüse bei. Besonders magnesiumreich sind Aprikosen, Pfirsiche und Blumenkohl. Aber auch Weißkohl, Kartoffeln und Tomaten enthalten Magnesium.

Vorsicht schadet nie

Der Umgang mit Magnesiumlegierungen verursacht gelegentlich viel Ärger, weil Magnesium leicht oxidiert. Darum muss das Schmelzen und Gießen solcher Legierungen unter einer Schlackeschicht erfolgen, weil das geschmolzene Metall sich sonst bei Berührung mit Luft entzündet.
Beim Schleifen oder Polieren von Magnesiumteilen wird über der Maschine ständig der Staub abgesaugt, weil die feinsten Magnesiumpartikeln mit Luft ein explosives Gemisch bilden.
Das heißt allerdings nicht, dass der Umgang mit Magnesium stets Brand- oder Explosionsgefahr bedeutet. Magnesium lässt sich nur anzünden, wenn man es zum Schmelzen bringt, und das ist unter gewöhnlichen Bedingungen gar nicht so einfach. Die große Wärmeleitfähigkeit von Magnesiumlegierungen macht es unmöglich, Gussteile aus Magnesium mit einem Streichholz oder selbst mit einer Fackel in weißes Magnesiumoxidpulver zu verwandeln. Mit Magnesiumspänen oder dünnem Magnesiumband dagegen muss man tatsächlich sehr vorsichtig umgehen.

Keine Wartezeiten

Bekanntlich setzt der Normalbetrieb von gewöhnlichen Röhren in Rundfunkempfängern erst dann ein, wenn sich die Röhren auf 800 °C aufgeheizt haben. Jedesmal, wenn Sie Ihren Rundfunkempfänger oder Fernseher einschalten, müssen Sie eine gewisse Zeit warten, bis der Ton oder das Bild »kommen«. Um diesen Mangel zu beseitigen, haben polnische Wissenschaftler am Lehrstuhl für Elektrotechnik des Polytechnischen Instituts Wroclaw vorgeschlagen, die Kathoden der Röhren mit einer Magnesiumoxidschicht zu versehen. Diese neuen Röhren arbeiten unmittelbar nach dem Einschalten.

Ein neues feuerfestes Material

Eine kanadische Firma hat eine Produktionstechnologie für einen neuen feuerfesten Werkstoff entwickelt, der beständig gegen die Einwirkung von Schlacken ist und neben hoher Festigkeit auch eine geringe Porosität aufweist. Hauptbestandteil dieses neuen feuerfesten Werkstoffs ist Magnesiumoxid hoher Reinheit. Der Werkstoff wurde erfolgreich in Martin- und Lichtbogenöfen, in Kupferschmelzöfen, in Behältern für flüssiges Glas sowie in anderen Aggregaten und Anlagen erprobt.

Das Problem der Eierschale

Vor einigen Jahren hatten sich Wissenschaftler aus der Universität von Minnesota (USA) die Eierschale zum Forschungsobjekt erkoren. Sie konnten feststellen, dass die Schale um so fester ist, je mehr Magnesium sie enthält. Damit kann man durch Änderung der Futterzusammensetzung für Legehennen die Festigkeit der Eierschale steigern. Wie wichtig dieses Ergebnis für die Landwirtschaft ist, kann man sich vorstellen, wenn man in Betracht zieht, dass allein im Staate Minnesota die jährlichen Verluste durch zerbrochene Eier eine Million Dollar übersteigen.

Hunde und Herzinfarkt

Von ungarischen Wissenschaftlern durchgeführte Tierversuche zeigten, dass Magnesiummangel im Organismus die Prädisposition für den Herzinfarkt erhöht. Als Versuchstiere wurden Hunde benutzt. Eine Gruppe wurde mit magnesiumreichem Futter, die andere dagegen mit magnesiumarmem Futter versorgt. Gegen Ende des Experiments zeigte sich, dass die magnesiumarm ernährten Hunde einen Myokardinfarkt »erworben« hatten.

Wollen Sie einen Sohn oder eine Tochter haben?

Vor kurzer Zeit haben französische Biologen festgestellt, dass eine Reihe von Elementen das Geschlecht von Neugeborenen beeinflusst. Es zeigte sich, dass Kaliumüberschuss in der von der Mutter aufgenommenen Nahrung dazu führt, dass sie überwiegend Kinder männlichen Geschlechts zur Welt bringt. Ist ihre Nahrung dagegen reich an Calcium und Magnesium, dann überwiegen unter den Kindern die Mädchen. Vorläufig muss aber erst noch präzisiert werden, ob sich der erwähnte Einfluss dieser Elemente auch auf den Menschen erstreckt, denn die beschriebenen Beobachtungen betreffen Kühe.

Seid sparsam mit dem Magnesium!

Französische Biologen sind der Auffassung, dass das Magnesium den Medizinern eine wertvolle Hilfe beim Kampf gegen die Übermüdung sein kann, einer ernst zu nehmenden Erscheinung des 20. Jahrhunderts. Untersuchungen zeigen, dass das Blut ermüdeter Menschen weniger Magnesium enthält als das Blut gesunder Menschen und dass selbst die geringsten Abweichungen des »Magnesiumpegels« von der Norm nicht spurlos vorübergehen.
Wichtig ist, stets daran zu denken, dass das im Organismus enthaltene Magnesium in all den Fällen, in denen sich ein Mensch häufig und aus nichtigen Anlässen aufregt, rasch »verbrennt«. Das ist der Grund, warum Störungen der Herzmuskeltätigkeit bei leicht erregbaren nervösen Menschen wesentlich häufiger beobachtet werden.

(Anm.: Die nächtlichen Wadenkrämpfe, von denen manche Menschen über lange Zeiträume betroffen sind, lassen sich hervorragend mit Magnesiumpräparaten in Tablettenform behandeln.)

Aluminium

von I. N. Fridljander



Die technische Herstellung von Aluminium gelang als erstem dem französischen Wissenschaftler Henri Saint Claire Deville im Jahre 1855. Aluminium war schön, äußerlich dem Silber ähnlich und in seinen ersten Chargen außergewöhnlich teuer. So kam der erste Aluminiumschmuck auf, der teurer war als Goldschmuck. Kaiser Napoleon III. beschloss, dass Tafelgeschirr in den Tuilerien durch Aluminiumgeschirr ersetzen zu lassen. Er hatte zwar weder diplomatisches noch militärisches Geschick, doch hier bewies er prophetische Weitsicht: Hundert Jahre später gehörte Aluminiumgeschirr zu den gewöhnlichsten Haushaltsgegenständen.

Nach dem Verfahren von Saint Ciaire Deville wurden von 1855 bis 1890 insgesamt 200 t Aluminium produziert. In den zehn Jahren bis zum Ende des 19. Jahrhunderts betrug die Aluminiumgewinnung (jetzt bereits nach einem neuen Verfahren) 28.000 t, und 1930 erreichte die Weltproduktion 300.000 t.

1929 wurde im Werk »Krasnyj Wyborshez« in Leningrad unter der Leitung von P. P. Fedotjew Aluminium in beträchtlichen Mengen auch in der UdSSR hergestellt. 1932 nahm das Aluminiumwerk Wolchow auf der Basis des Wasserkraftwerks Wolchow und der Bauxitlagerstätten von Tichwin den Betrieb auf. 1933 folgte das Aluminiumwerk am Dnepr und 1939 das Aluminiumwerk Ural. Das Aluminiumwerk Ural hat im Großen Vaterländischen Krieg (nach Stilllegung der Aluminiumwerke Wolchow und am Dnepr) eine entscheidende Rolle bei der Versorgung der Flugzeugindustrie mit Aluminium gespielt.

Während des Krieges und danach begann Aluminium den Stahl und bis zum gewissen Grade auch das Kupfer zu verdrängen. So nahm die Stahlproduktion in den USA von 1937 bis 1957 um den Faktor 2,24 (nämlich von 51,4 auf 115,2 Mill. t) zu, während die Aluminiumproduktion im gleichen Zeitraum um den Faktor 22,3 anstieg, von 133.000 t auf 2,964 Mill. t. Wenn man diese Mengen auf die entsprechenden Volumina umrechnet (man darf ja nicht vergessen, dass Aluminium nur ein Drittel der Dichte von Stahl besitzt), dann beträgt der Aluminiumverbrauch in den USA bereits rund 8 % des Stahlverbrauchs.

Ein anderes Beispiel ist das sehr rasche Wachstum der Aluminiumproduktion in der UdSSR. Im Fünfjahrplan 1965/1970 nahm die Produktion um den Faktor 1,9 bis 2,0 zu. Die größten Aluminiumwerke in der UdSSR und in der Welt entstanden in Sibirien auf der Basis der billigen Wasserkraft der sibirischen Flüsse.

Aluminium hat außerordentlich wertvolle Eigenschaften, die immer weiter erforscht werden. Dadurch werden die Anwendungsmöglichkeiten dieses Metalls in den verschiedensten Gebieten ständig größer.

Ein Komplex wertvoller Eigenschaften

Aluminium, ein Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems, schmilzt bei 660 °C und siedet bei 2327 °C. Seine Dichte beträgt mit 2,71 g/cm^3, etwa ein Drittel der Dichte von Eisen bzw. Kupfer. Aluminium besitzt ein kubisch flächenzentriertes Kristallgitter mit einem Abstand von 404 pm zwischen den parallelen Flächen. Metalle mit kubischem Gitter zeigen in der Regel eine gute plastische Deformation. In der Tat lässt sich Aluminium unter Druck ausgezeichnet verarbeiten, man kann es walzen, pressen, schmieden und stanzen. Mit anderen

Worten: Aluminium ist technologiefreundlich. Viele Aluminiumlegierungen werden auch bei der Temperatur von flüssigem Wasserstoff oder Helium nicht spröde. Die Festigkeit von reinem Aluminium ist nicht groß und beträgt etwa 6 bis 8 kp/mm^2. Doch gibt es bereits heute Aluminiumlegierungen mit einer Festigkeit von 70 bis 75 kp/mm^2, was mittellegiertem Stahl entspricht.
Aluminium leitet Wärme und Elektrizität sehr gut. Unter den technisch verwendeten Metallen wird es in dieser Hinsicht nur vom Kupfer übertroffen. Damit ist es ein geeignetes Material für Wärmetauscher, z. B. in der chemischen Industrie sowie bei der Produktion von Haushaltkühlschränken und Autokühlern. Bei der Herstellung von Überlandleitungen aus Aluminium lässt sich der Abstand zwischen den Masten vergrößern. Die Verwendung von Aluminiumwicklungen für die Läufer elektrischer Maschinen erlaubt eine Verminderung ihrer Masse, und das wiederum bedeutet höhere Wirtschaftlichkeit und konstruktive Vorzüge. Bohranlagen aus Aluminium sind leicht und bequem umsetzbar. Die Produktion von Aluminiumrohren für die Erdölindustrie steigt von Jahr zu Jahr, und die Stahlrohre werden aus diesem Bereich immer mehr verdrängt.

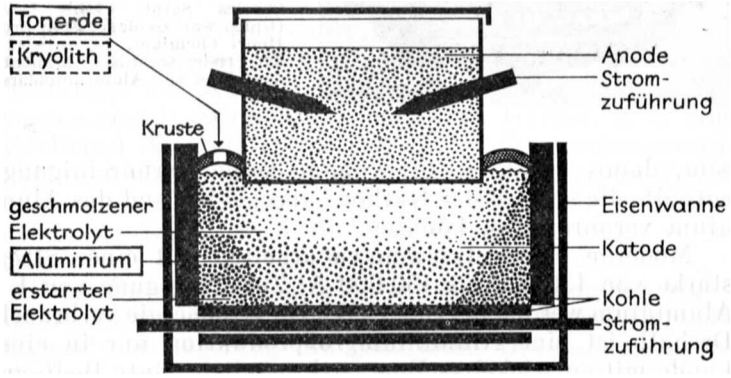


Der dänische Physiker Hans Christian Oerstedt (1777 - 1851), der durch seine Arbeiten auf dem Gebiet des Elektromagnetismus berühmt wurde, erhielt als erster metallisches Aluminium

Die hohe Reflexionsfähigkeit von Aluminium ist außerordentlich wertvoll für die Produktion von Spiegeln, Hochleistungsreflektoren und großen Fernsehbildschirmen. Reines Aluminium und einige seiner Legierungen sind sehr korrosionsfest in Wasser, darunter auch in siedendem Wasser. Aluminium ist praktisch inert gegen konzentrierte Salpetersäure, viele organische Stoffe und auch Nahrungsgüter. Es besitzt einen kleinen Einfangquerschnitt für Neutronen. Kombiniert mit seiner Korrosionsfestigkeit und seiner Technologiefreundlichkeit, ist es darum zu einem der wichtigsten Metalle in der Kerntechnik geworden.
An der Luft überzieht sich Aluminium rasch mit einer dünnen Oxidhaut. Die ersten Schichten dieser Haut reproduzieren das Kristallgitter des Aluminiums und bilden eine sehr feste Verbindung. In den letzten zwanzig Jahren ist es gelungen, den Wachstumsmechanismus der Oxidhaut zur Entwicklung außergewöhnlich warmfester Legierungen zu benutzen, die durch disperse Aluminiumpartikeln verfestigt sind. Indem man auf chemischem oder elektrochemischem Wege eine dickere Oxidhaut erzeugt und mit verschiedenen Füllstoffen versieht, kann man ihr jede beliebige Farbe verleihen. (Eloxieren)

Jedes 20. Atom der Erdrinde ist ein Aluminiumatom

Nach seiner Häufigkeit auf der Erde tritt Aluminium nur hinter Sauerstoff und Silizium zurück. Unter den Metallen steht es an erster Stelle. Auf den Anteil von Aluminium in verschiedenen Verbindungen entfallen etwa 5,5 % der Gesamtzahl aller Atome der Erdrinde oder 8,80 Ma.-%. Natürlich eignen sich nicht alle Lagerstätten für den Abbau, aber die Aluminiumvorräte der Erde sind ungeheuer groß.
Saint Ciaire Deville erhielt Aluminium, indem er es durch Natrium aus Natriumaluminiumchlorid ($AlCl_3 \cdot NaCl$) verdrängte. Doch die eigentliche technische Aluminiumproduktion begann erst nach Erfindung des Elektrolyseprozesses von Tonerde, die in geschmolzenem Kryolith gelöst ist. In wässriger Lösung ist keine Aluminiumelektrolyse möglich. Alle an der Elektrolyse beteiligten Stoffe müssen sehr rein sein, damit die Elektrolysewanne keine Verunreinigungen enthält, die sich an der Kathode abscheiden und das Aluminium verunreinigen könnten.



Elektrolysezelle zur Aluminiumgewinnung



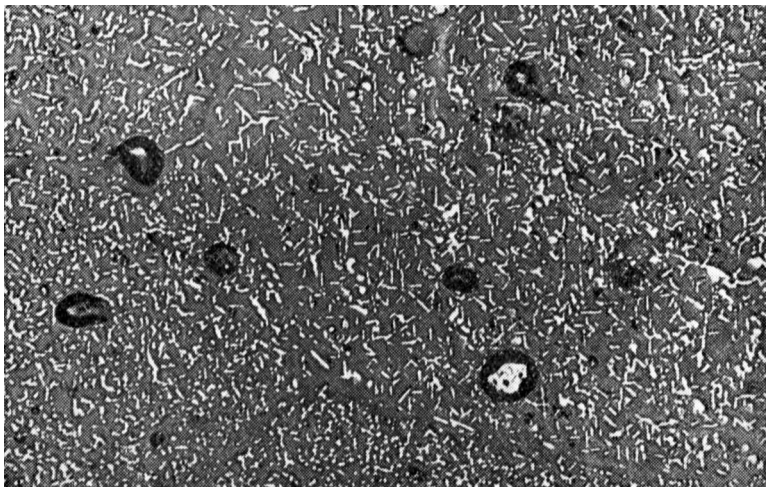
Charles Saint Claire Devllie (links) war Geologe, sein Bruder Henri Chemiker. Er entwickelte das erste technisch brauchbare Verfahren zur Aluminiumdarstellung

Moderne Elektrolysewannen arbeiten mit einer Stromstärke von 130.000 bis 150.000 A. Zur Erzeugung von 1 kg Aluminium werden bis zu 16 kWh Elektroenergie verbraucht. Deshalb ist eine Aluminiumgroßproduktion nur in einem Lande mit entwickelter Energetik möglich. Gute Bedingungen dafür hat man in der Sowjetunion, besonders in Sibirien, wo billige elektrische Energie und Nephelinerzvorräte zur Verfügung stehen.
Ungeachtet der Verwendung recht reiner Ausgangsstoffe ist Elektrolysealuminium stets durch nichtmetallische und metallische Einschlüsse (Tonerde- und Kohlenstoffpartikeln, Wasserstoff, Eisen, Silizium, Natrium und Titan) verunreinigt. Zur Reinigung wird es mit gasförmigem Chlor durchgeblasen, das die nichtmetallischen Verunreinigungen mitreißt. So

erhält man handelsübliches Aluminium, das in der Regel unter 0,3 % an Verunreinigungen, in der Hauptsache Eisen, Silizium und Titan, enthält. Durch erneute Elektrolyse kann man die Reinheit des Metalls auf 99,999 % steigern. Im Zonenschmelzverfahren sowie durch Destillation über das Subfluorid kann man superreines Aluminium (99,9999 und 99,99999 %) gewinnen. Bei der Destillation über das Subfluorid wird Aluminium im Vakuum und in Gegenwart von AlF_3 auf 1000 °C erhitzt, wobei das Subfluorid AlF entsteht. Bei Abkühlung auf 800 °C zerfällt dieses unter Freisetzung von reinem Aluminium und Aluminiumfluorid AlF_3. Dieses Metall wird zur Herstellung von Halbleiterlegierungen oder dort, wo maximales Reflexionsvermögen und größte Korrosionsbeständigkeit notwendig sind, benutzt.

Durch Alterung wird Aluminium ungewöhnlich fest

In den Jahren von 1903 bis 1911 entdeckte der deutsche Wissenschaftler Wilm einen Prozess, der die Bezeichnung natürliche Alterung erhielt. Wilm fand, dass Aluminiumlegierungen mit Kupfer-, Magnesium- und Manganzusätzen (so genanntes Duraluminium) nach dem Härten, d. h. einer plötzlichen Abkühlung von 500 °C auf Zimmertemperatur, sowie nach einer Lagerung bei Zimmertemperatur im Verlauf von vier bis fünf Tagen erheblich an Härte und Festigkeit zunehmen. Dabei wird die Verformbarkeit nicht verringert.
Diese Entdeckung hatte für die Entwicklung der Aluminiumindustrie größte Bedeutung. Man vermutete, dass während der Lagerung des gehärteten Duraluminiums bei Zimmertemperatur aus der Matrize, einer übersättigten festen Lösung von Kupfer in Aluminium, feinste Kristalle von $CuAl_2$ ausgeschieden werden, die die Festigkeit der Legierung von 7 bis 8 kp/mm^2 (reines Aluminium) auf 36 bis 38 kp/mm^2 erhöhen. Damit schien der Alterungsmechanismus klar zu sein. Doch der eigentliche Streit sollte erst noch aufflammen. Es gelang mit Hilfe eines optischen Mikroskops nämlich nicht, die vermuteten $CuAl_2$-Partikeln zu finden, so dass man ihre Existenz in einer natürlich gealterten Legierung in Zweifel zu ziehen begann. Überdies musste die Ausscheidung von Kupfer aus der Matrize den elektrischen Widerstand der Legierung vermindern, während man bei natürlicher Alterung des Duraluminiums gerade das Gegenteil beobachtete. Das war ein direkter Hinweis darauf, dass das Kupfer in der festen Lösung verbleibt.
Nun kam es zu einem langjährigen Streit. Die Anhänger und Gegner der Kupferausscheidung aus der festen Lösung im Verlauf der natürlichen Alterung gerieten sich unvermeidlich auf jedem Kongress in die Haare. Erst die Röntgenstrukturanalyse konnte hier Klarheit schaffen. In den letzten Jahren gelang es schließlich mit Hilfe von Elektronenmikroskopen, die die Durchsichtbetrachtung dünner metallischer Folien erlauben, ein anschauliches Bild zu bekommen. Die Wahrheit lag irgendwo »in der Mitte«. Das Kupfer wird weder aus der festen Lösung ausgeschieden noch verbleibt es darin. Im Alterungsprozess sammelt es sich in scheibenförmigen Bereichen von ein bis drei Atomschichten Dicke und 9 nm Durchmesser und bildet bestimmte Zonen. Diese Zonen haben eine im Vergleich zur festen Lösung gestörte Kristallstruktur, und auch der umliegende Bezirk der festen Lösung wird gestört. Die Zahl solcher Gebilde ist außerordentlich groß und wird für 1 cm^3 mit 10^{16} bis 10^{18} angegeben. Die Veränderungen und Störungen des Kristallgitters bei Ausbildung dieser Zonen sind die Ursache für die Erhöhung der Festigkeit von Duraluminium bei natürlicher Alterung und steigern auch den elektrischen Widerstand der Legierung.
Bei höherer Alterungstemperatur bilden sich anstelle von Zonen, deren Struktur der Aluminiumstruktur nahesteht, feinste Partikeln metastabiler Phasen mit einem eigenen Kristallgitter. Diese weitergehende Strukturänderung führt zu einem steilen Anstieg der Metallelastizität.



Metastabile Partikeln in der Legierung WAD 28 in 40.000facher Vergrößerung

Man darf ohne Übertreibung sagen, dass sich die Tragflächen der Flugzeuge nur durch Zonen oder metastabile Partikeln in der Luft halten. Würden durch Erwärmung anstelle dieser Zonen und Partikeln stabile Ausscheidungen entstehen, dann würden die Tragflächen ihre Festigkeit verlieren und sich einfach durchbiegen.
Am Schluss dieses Teiles unseres Berichtes über die Eigenschaften des Elements Nummer 13 wollen wir die Namen jener sowjetischen Wissenschaftler erwähnen, die einen großen Beitrag zur Alterungstheorie der Aluminiumlegierungen geleistet haben. Es sind S. T. Konobejewski, D. A. Petrow, J. A. Bagarjazki und N. N. Bujnow.

Verfestigungsphasen

Grundsätzlich neue Legierungen erhält man immer dann, wenn neue Verfestigungsphasen entdeckt werden. Auf der ganzen Welt suchen die Forscher verstärkt nach neuen chemischen Verbindungen, Phasen, die imstande sind, eine erhebliche Verfestigung der Legierungen hervorzurufen, ihre Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen und andere wichtige Kenndaten zu verbessern. Bis heute wurden nicht allzu viele davon gefunden.
Mangan und noch zwei weitere Elemente, Chrom und Zirkonium, werden in geringen Mengen fast allen Aluminiumlegierungen zugesetzt. Sie beeinflussen Struktur und Eigenschaft dieses Metalls erheblich. Aus einer Aluminiumlegierung mit Manganzusatz wurden die ersten Treibstofftanks für die Flugzeuge gefertigt. Aluminiumlegierungen mit Magnesium und Mangan (Magnalium), z. B. AMg-5, lassen sich durch thermische Behandlung nicht verfestigen, d. h., bei ihnen tritt der Alterungseffekt nicht ein. Dafür sind sie sehr korrosionsfest und lassen sich ausgezeichnet durch Schmelzschweißung unter Argonschutzatmosphäre miteinander verbinden. Sie haben sich besonders im Schiffbau bewährt. Aus solchen Legierungen wurden beispielsweise die Rümpfe der »Raketa«- und »Meteor«-Tragflächenboote hergestellt. Auch für einige Raketentypen werden sie verwendet.
Aus Legierungen mit niedrigem Magnesiumgehalt, bzw. aus reinem Aluminium, fertigt man die Verdampfer für Kühlschränke, Waschmaschinen trommeln, Autokühler, Lagerbehälter für Flüssigsauerstoff und Kesselwagen zum Transport von Milch und anderen Nahrungsmitteln. Auch die aus Magnalium bestehenden Passagierwaggons mit Sitzen, wie sie in Flugzeugen üblich sind, und Großraumwaggons für den Warentransport wurden bereits erfolgreich erprobt. Diese Legierungen lassen sich gut polieren und können mit unterschiedlichen Farbtönen versehen werden.
Doch kehren wir zu den Phasen in Aluminiumlegierungen zurück.
Zu den Legierungen, in denen Phasen von $CuAl_2$ und $SiAl_2CuMg$ die führende Rolle zukommt, gehören die Duralumine, die einen wichtigen Platz in der Industrie einnehmen. Aus

der Legierung D1 werden z. B. Luftschrauben hergestellt. Während des Krieges, als die Flieger nicht selten notlanden mussten, ohne das Fahrwerk auszufahren, verbogen sich die Luftschrauben beim Aufprall auf der Erde. Sie wurden dann an Ort und Stelle wieder gerichtet, und der Flug konnte mit dieser Luftschraube fortgesetzt werden. Maximale Festigkeit besitzen Legierungen, die mit Zink, Magnesium und Kupfer, d. h. mit den Phasen $MgZn_2$ und Al–Zn–Mg–Cu, verfestigt sind. Ihre Festigkeit erreicht 75 kp/mm^2. Aus solchen Legierungen sind viele Flugzeugtypen, z. B. die TU-104, TU-114 und der Flugzeugriese AN-22 »Antäus«, hergestellt. Das Traggerüst des »Antäus« besteht aus den größten Stanz- und Schmiedeteilen der Welt, die aus der hochfesten Legierung W 93 (mit Zink, Mangan und Kupfer) hergestellt sind. Dieses Flugzeug wurde mit großem Erfolg während des Internationalen Luftfahrtsalons in Paris vorgeführt. Die ausländische Presse schrieb, dass dieses Flugzeug eher an ein Bauwerk als an eine fliegende Konstruktion erinnert. Die Betriebssicherheit hochfester Aluminiumlegierungen nimmt beträchtlich zu, wenn man die Oberfläche der Teile einer Druckhärtung unterzieht. Legierungen vom Typ D 20 (Al–Cu–Mn) lassen sich gut schweißen und behalten auch bei sehr niedrigen Temperaturen eine annehmbare Elastizität.

In einer anderen Gruppe von Aluminiumlegierungen (an ihrer Entwicklung hat Professor S. M. Woronow großen Anteil) dient die Verbindung Mg_2Si als Verfestiger. Abhängig vom Magnesium- und Siliziumgehalt sowie – gewissen Zusätzen von Mangan und Kupfer, ändert sich die Festigkeit des Metalls im Bereich von 12 bis 36 kp/mm^2. Legierungen des Systems Al–Mg–Si werden im Schiffbau sowie zur Verkleidung und Abdeckung von Gebäuden, zur Herstellung von Metalltapeten, für Uhrengehäuse sowie für Schmuckzwecke verwendet. Diese Legierungen sind auch ein hervorragender Werkstoff für Fensterrahmen. Unter Verwendung von Spezialmaschinen stumpfgeschweißt, haben solche Rahmen keine Nahtstellen. Sie sehen gut aus und sind leicht, hygienisch sowie geometrisch exakt. Sie können an der Oberfläche mit Oxidationshäuten beliebiger Farben versehen werden. Ein anderes Problem sind Gebirgsgegenden oder die Polargebiete, wo es keine Baustoffe gibt bzw. wohin sich Baustoffe nur schwer transportieren lassen. Warum sollte man nicht mit Flugzeugen oder Hubschraubern Montagehäuser aus Aluminium dorthin schaffen? Die ersten derartigen Aluminiumhäuschen verrichten bereits ihren Dienst bei sowjetischen Stationen im Polargebiet. In der Sowjetunion laufen umfangreiche Bauarbeiten. In fünfzehn oder zwanzig Jahren wird man für Wandelemente, untergehängte Decken, Dachhäute, Fensterrahmen und andere Bauelemente Hunderttausende Tonnen von Aluminiumlegierungen benötigen.

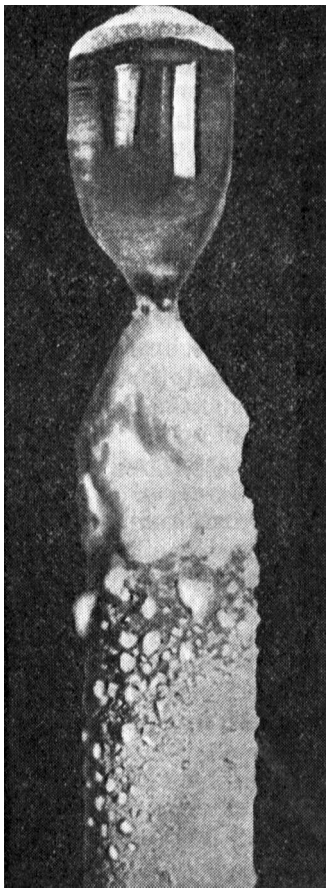
Ein weiteres sehr wichtiges Einsatzgebiet für Legierungen vom Typ Al–Mg–Si sind Luftschrauben für Hubschrauber, weil solche Legierungen außerordentlich korrosionsfest sind. Diese Eigenschaft ist darum so wichtig, weil selbst geringste Korrosionsschäden die Entstehung und Entwicklung von Ermüdungsrissen sprunghaft beschleunigen können. Um die Fluggäste zu beruhigen, soll eingefügt werden, dass sich Ermüdungsrisse in Wirklichkeit sehr langsam entwickeln und dass in Hubschraubern Geräte installiert sind, die dem Piloten durch Licht- oder Schallsignale das Auftreten des ersten und allerkleinsten Risses sofort anzeigen. Außerdem wechselt man die Luftschrauben in einem bestimmten Rhythmus ohne Rücksicht darauf aus, dass sie noch viele hundert Stunden einsatzfähig wären.

In den letzten Jahren sind auch Aluminiumlegierungen aufgekommen, die Germanium und Silber enthalten. Ihre Eigenschaften bestätigen den folgenden Grundgedanken: Sind in Aluminium chemische Verbindungen gelöst, die Atome von mindestens zwei anderen Elementen enthalten, dann lässt sich ein merklicher Alterungseffekt der Legierung erwarten. Leider ist Germanium ein seltenes Element und Silber ein Edelmetall; darum sind beide teuer. Solange an Legierungen mit Germanium- und Silberanteil nicht irgendwelche hervorstechenden Eigenschaften festgestellt werden, können diese Legierungen keine praktische Bedeutung gewinnen. Das gilt nun allerdings nicht für die kürzlich entwickelten Systeme Al–Cu–Li und Al–Mg–Li. Diese leichten und festen Lithiumlegierungen haben

bereits in der Industrie Anwendung gefunden. Auf der Grundlage der genannten Systeme wurden in der Sowjetunion die Legierungen WAD23 und 01420 entwickelt. Die Legierung WAD23 ist hochfest und wärmebeständig. Man benutzt diese Legierung auch für das Überschallpassagierflugzeug TU-144, dessen Geschwindigkeit 2500 km/h beträgt. Dabei erwärmt sich die Verkleidung auf bis zu 130 °C. Die Legierung WAD23 behält ihre hohe Festigkeit auch nach einer Betriebszeit von 20.000 bis 30.000 Stunden bei dieser Temperatur. Die Legierung 01420 besitzt die gleiche Festigkeit wie die Duralumine, ist jedoch um 12 % leichter.

Rasche Abkühlung wandelt die Kristalle um

Ehe man Barren oder Formgussteile herstellen kann, muss man das flüssige Metall von Gasen und festen, nichtmetallischen Einschlüssen reinigen. In flüssigem Aluminium ist – soweit es die Gase angeht – vor allem Wasserstoff gelöst. Je höher die Temperatur der Schmelze liegt, umso größer ist auch der Wasserstoffgehalt. Bei Abkühlung und Kristallisation vermag sich das Gas nicht rasch genug abzuscheiden und bleibt in Form feinster, gelegentlich aber auch recht großer Poren im Metall. Dieser Wasserstoff verursacht viele Unannehmlichkeiten: Lunker in Gussteilen, Blasen in Blechen und Profilen sowie Poren bei Schmelzschweißung. Nur in einem einzigen Fall hat sich der Wasserstoff als nützlich erwiesen; wir denken hier an das sogenannte Schaumaluminium. Die Dichte von Schaumaluminium kann bis auf 0,3 bis 0,5 g/cm^3 gebracht werden. Die Poren sind geschlossen, und das Metall schwimmt ohne weiteres auf dem Wasser. Das Material hat eine sehr geringe Wärme- und Schalleitfähigkeit; es lässt sich schneiden und löten. Um ein Maximum an Hohlräumen zu erzielen, überhitzt man flüssiges Aluminium nach einem »Rezept« von Professor M. B. Altmann und versetzt es danach mit Zirkonium- oder Titanhydrid; das letztere zersetzt sich sofort unter Freisetzung von Wasserstoff. Das Metall, das unter dem Einfluss einer ungeheuren Zahl von Bläschen aufschäumt, wird rasch in Formen gegossen.



In allen anderen Fällen versucht man aber den Wasserstoff loszuwerden. Das günstigste Verfahren dafür ist das Durchblasen der Schmelze mit Chlor. Die Chlorbläschen nehmen auf ihrem Weg durch das flüssige Aluminium Atome und feinste Bläschen von Wasserstoff auf und reißen suspendierte Schlackepartikeln bzw. Teile der Oxidhaut mit. Auch die Vakuumbehandlung von flüssigem Aluminium ist sehr wirksam, was K. N. Michailow überzeugend nachgewiesen hat.

Der sowjetische Wissenschaftler S. K. Popow konstruierte einen Apparat, mit dem aus Aluminiumoxid künstliche Rubine vor allem für die Uhrenindustrie und die Lasertechnik gezüchtet werden

Alle nichtmetallischen Einschlüsse sind bei langsamer Kristallisation des Metalls besonders schädlich, deshalb bemüht man sich beim Gießen stets, die Kristallisationsgeschwindigkeit zu erhöhen. Formteile werden nicht in Sandformen gegossen, sondern in Metallkokillen. Beim Gießen von Barren wählt man anstelle gusseiserner Kokillen Kupferkokillen mit Wasserkühlung. Doch selbst bei raschester Wärmeableitung an der Kokillenwand oder an der Form entsteht nach der Kristallisation der ersten dünnen Schicht zwischen der Wand und dieser Kruste ein Luftspalt. Luft aber leitet die Wärme sehr schlecht, und die Geschwindigkeit der Wärmeableitung aus dem Metall nimmt sprunghaft ab. Lange Zeit endeten alle Versuche

zur radikalen Beschleunigung der Abkühlung wegen dieses Luftspaltes mit Misserfolgen. Schließlich wurde die richtige Lösung – wie es in der Technik nicht selten geschieht – »ganz vom anderen Ende her« gefunden: Statt die schlechte Wärmeleitung im Luftspalt zu bekämpfen, beseitigte man den Spalt selbst. Man begann, das kristallisierende Metall unmittelbar mit Kühlwasser zu berieseln, und zwar kurz unterhalb einer sehr flachen Form. So entstand das Verfahren des kontinuierlichen Gießens von Aluminiumbarren. In einen Kupfer- oder Aluminiumkristallisator geringer Höhe wird das flüssige Metall gegossen. Anstelle eines feststehenden Bodens befindet sich im Kristallisator ein einschiebbares Unterteil. Sobald die Erhärtung des Aluminiums einsetzt, senkt man dieses Unterteil langsam ab, und zwar mit der Geschwindigkeit, mit der der Kristallisationsprozess abläuft. Von oben her wird dabei kontinuierlich flüssiges Metall nachgefüllt. Der Prozess wird so reguliert, dass sich die Vertiefung mit dem geschmolzenen Aluminium in der Regel unterhalb der Kristallisatorkante befindet, wo der erstarrende Barren direkt mit Wasser berieselt wird.
Die Entwicklung des kontinuierlichen Gießens von Barren aus Aluminiumlegierungen erfolgte in den schweren Jahren des Krieges. Doch 1945 gab es in den metallurgischen Betrieben der UdSSR keine einzige Kokille für Aluminiumbarren mehr. Die Qualität des gegossenen Materials hatte sich grundlegend verbessert. Großen Anteil an der Entwicklung des kontinuierlichen Aluminiumgießens hatten A. F. Below, W. A. Liwanow und W. I. Dobatkin. Übrigens ist das Verfahren des kontinuierlichen Stahlgießens in der Schwarzmetallurgie, dessen Einführung in den Folgejahren begann, in vielem der erfolgreichen Entwicklung des kontinuierlichen Aluminiumgießens verpflichtet.
In den letzten Jahren schuf S. N. Gezelew eine originelle Anlage, in der das flüssige Metall durch ein elektromagnetisches Feld gehalten wird, so dass die Gießform Überhaupt wegfällt. Eine scharfsinnige Lösung ist auch die Produktion von gegossenem Aluminiumdraht nach dem Verfahren von W. G. Golowkin. Aus einer horizontal angeordneten Öffnung im Ofen wird ein kontinuierlicher Strahl flüssigen Metalls abgezogen, der in einer gewissen Entfernung vom Ofen durch Rollen abgestützt wird. Unmittelbar am Austritt aus der Ofenöffnung wird das Metall mit Kühlwasser beaufschlagt. Das Interessanteste an diesem Verfahren besteht darin dass der flüssige Metallstrahl durch die Oberflächenspannung und eine hinreichend feste Oxidhaut in der Luft gehalten wird. Darum entsteht ein Draht mit glatter glänzender Oberfläche. In seiner Festigkeit steht dieser Draht nicht hinter normalem kaltgezogenem Draht zurück. Doch der Bedarf an solchem Draht war besonders in den Jahren des Krieges, als dieses Verfahren entwickelt wurde, riesengroß. Jeder, der schon einmal mit einem Flugzeug geflogen ist, erinnert sich wohl an die endlosen Nietreihen an den Tragflächen und am Rumpf. Freilich weiß wohl kaum jemand, dass die Zahl dieser Nieten an einem Kampfflugzeug in der Kriegszeit 100.000 bis 200.000, ja sogar bis zu 1 Million Stück betrug.

SAP und SAS

Wenn man flüssiges Aluminium zerstäubt, so entstehen mehr oder weniger runde Partikeln, die vollständig mit einer dünnen Oxidhaut bedeckt sind. Diese Partikeln werden in Kugelmühlen zu feinsten »Plätzchen« von 0,1 µm Dicke vermahlen. Wenn man dieses Pulver nicht vorher oxidiert, dann explodiert es sofort bei Kontakt mit Luft, d. h., die Oxidation nimmt einen sehr stürmischen Verlauf. Deshalb wird in den Mühlen eine inerte Atmosphäre mit gesteuertem Sauerstoffgehalt erzeugt, so dass die Oxidation des Pulvers allmählich erfolgt.
Während der ersten Zermahlungsetappe vermindert sich das Schüttgewicht des Pulvers bis auf 0,2 g/cm^3, und der Aluminiumoxidgehalt steigt allmählich auf 4 bis 8 %. Nun setzt man den Mahlvorgang fort, und es kommt zu einer dichteren Packung der Partikeln, die jedoch nicht miteinander verkleben, da das Pulver mit Fett versetzt wird. Dabei steigt das Schüttgewicht

des Materials auf 0,8 g/cm^3. Die Oxidation verläuft intensiver, und der Oxidgehalt des Aluminiums erreicht 9 bis 14 %. Allmählich verflüchtigt sich das Fett nahezu vollständig, und die außerordentlich feinen oxidierten Partikeln agglomerieren und wachsen zu gröberen Konglomeraten zusammen.
Dieses »schwere« Pulver, das 20 bis 25 % Oxid enthält, stäubt nun nicht mehr beim leisesten Windhauch, sondern kann ohne Schwierigkeiten in Bechergläser geschüttet werden. Nun wird das Pulver bei einem Druck von 30 bis 60 kp/mm^2 und einer Temperatur von 550 bis 650 °C in Pressen brikettiert. Dabei gewinnt das Material metallischen Glanz, wird verhältnismäßig fest und relativ gut elektrisch und thermisch leitfähig. Aus solchen Briketts lassen sich Rohre, Bleche, Stäbe und andere Erzeugnisse pressen, walzen oder schmieden. Alle diese Halbfertigerzeugnisse werden nach den ersten Buchstaben der russischen Worte »gesintertes Aluminiumpulver« mit der Abkürzung SAP bezeichnet.
Bei einem Aluminiumoxidgehalt von 20 bis 25 % erreicht die Festigkeit des SAP ihr Maximum von 45 bis 48 kp/mm^2, damit ist durch das Oxid die Aluminiumfestigkeit auf das Sechsfache gestiegen. Natürlich erklärt sich das nicht aus dem Aluminiumoxidgehalt schlechthin, sondern aus dem Dispersionsgrad des Aluminiums, dem Verfahren, nach dem die Oxidhaut erzeugt wird, und aus dem Mechanismus ihrer Wechselwirkung mit dem Aluminium. Je geringer der Abstand zwischen den Partikeln ist, umso höher liegt die Festigkeit des SAP.
Da die Struktur der dispersen Gebilde in gewöhnlichen alternden Aluminiumlegierungen einerseits und im SAP andererseits verschieden ist, unterscheiden sich beide Werkstoffe in ihren Eigenschaften sehr. SAP behält seine hohe Festigkeit bis zu einer Temperatur von 500 bis 600 °C, während alle Aluminiumlegierungen bei dieser Temperatur in einen halbflüssigen oder viskosen Zustand übergehen. Einige 1000 Stunden bei Temperaturen bis 500 °C wirken sich im allgemeinen nur wenig auf die Festigkeit von SAP aus, weil sich die Wechselwirkung zwischen den Oxidpartikeln und dem Aluminium nach der Erwärmung nur wenig ändert. Aluminiumlegierungen verlieren dagegen bei einer derartigen Prüfung ihre Festigkeit völlig.
SAP braucht nicht gehärtet zu werden und kommt in seiner Korrosionsfestigkeit dem reinen Aluminium nahe. Auch hinsichtlich seiner elektrischen Leitfähigkeit und seiner Wärmeleitfähigkeit steht dieser Werkstoff dem reinen Aluminium näher als alternde Legierungen der gleichen Festigkeit. Eine charakteristische Besonderheit des SAP besteht in der Adsorption einer ungeheuren Feuchtigkeitsmenge an der inneren Oberfläche von Teilen, die aus solchen oxidierten Partikeln hergestellt sind.
Darum muss SAP im Vakuum sehr gründlich entgast werden, indem man das Material bis an den Schmelzpunkt des Aluminiums erhitzt. Aus SAP werden Motorenkolben gefertigt, die bei einer Temperatur von 400 und sogar 450 °C einsetzbar sind. Gute Aussichten hat dieser Werkstoff auch im Schiffbau und im Chemieanlagenbau.
Am Ende unseres Berichtes über den Einsatz von Aluminium als Konstruktionswerkstoff müssen auch Sinterlegierungen mit Silizium, Nickel, Eisen, Chrom und Zirkonium erwähnt werden. Sie werden nach den ersten Buchstaben der russischen Worte »gesinterte Aluminiumlegierung« mit SAS bezeichnet. SAS haben einen kleinen linearen Ausdehnungskoeffizienten, deshalb können sie in Mechanismen und Geräten kombiniert mit Stahl eingesetzt werden. Bei gewöhnlichem Aluminium ist dagegen der lineare Ausdehnungskoeffizient etwa doppelt so groß wie bei Stahl, was zur Entstehung starker Spannungen, zur Verschlechterung der Festigkeit und zu einer geringen Maßhaltigkeit führt.

Aluminium im Chemieanlagenbau

Aluminium wird im Chemieanlagenbau wegen seiner guten Korrosionsfestigkeit in vielen Chemikalien, im Wasser und in der Atmosphäre oft verwendet. Zur wesentlichen Verstärkung des Einsatzes von Aluminium hat auch die Verbesserung des Schweißverfahrens für

Aluminiumlegierungen beigetragen, da in der chemischen Industrie geschweißte Behälter, darunter auch horizontale zylindrische Behälter großen Fassungsvermögens (10 bis 15 m Länge, 3 m und mehr Durchmesser), häufig vorkommen.
Die Betriebe und Laboratorien benötigen in zunehmendem Maße sehr reines Wasser sowie andere, keinerlei Verunreinigungen enthaltende Stoffe. Damit aber kann der Konstruktionswerkstoff der entsprechenden Apparate nur entweder teurer rostfreier Stahl oder das wesentlich billigere legierte Aluminium sein. Man braucht Aluminiumlegierungen insbesondere zur Herstellung von Pumpen, Lüftern, Schrauben, Muttern und Nieten. Die Oberflächen von Wärmetauschern aus Aluminium werden in geringerem Maße verunreinigt und erhöhen darum die Effektivität der Apparate, so dass es in vielen Fällen möglich ist, die Apparatur zu verkleinern und die Kosten für die Flüssigkeitsförderung zu verringern. Außerdem vergrößern sich die Zeitintervalle zwischen zwei aufeinanderfolgenden Reinigungen, und in einigen Fällen brauchen die Apparate überhaupt nicht gereinigt zu werden.
Aluminium erzeugt keine Funken, und darum sind Aluminiumbehälter bei der Lagerung leicht entflammbarer oder explosiver Stoffe sicherer. Aus Aluminium, Aluminiumlegierungen oder SAP fertigt man Behälter und Apparate zur Lagerung und Verarbeitung von Speiseölen, da Aluminium nicht toxisch ist und die Oxidationsprozesse nicht beschleunigt, die das Öl sonst ranzig werden lassen.
Aluminiumbehälter und -tanks werden oft für die Lagerung und den Transport organischer Stoffe (darunter von Essigsäure, Fettsäuren, Aldehyden usw.), anorganischer Säuren (Salpetersäure u. a.), von Elektrolyten (z. B. Wasserstoffperoxidlösungen), hochreinem Wasser, Syntheseharzen, Erdölprodukten, Tieftemperaturflüssigkeiten (Stickstoff, Sauerstoff) und anderen Stoffen benutzt. Konstruktionen aus Aluminium und Aluminiumlegierungen sind in vielen Chemiebetrieben verbreitet. Wir finden alle möglichen Rohrleitungen, Wärmetauscher, Kondensatoren, Verdampfer, Filter, Sammelbehälter, Absaug- und Ablaufrohre, Mischer, Ausrüstungen zur Sublimation, Destillation, Fällung, Reduktion, Waschung, Trocknung usw.
Aluminium ist zwar teurer als einfacher Kohlenstoffstahl, aber wenn man die Kosten von Erzeugnissen aus Aluminium und aus Stahl unter Berücksichtigung der in der Folgezeit auftretenden Korrosion berechnet, dann zeigt sich, dass Aluminium und seine Legierungen in vielen Fällen für Chemiebetriebe sehr viel vorteilhafter sind als Stahl. Das ist der Grund, warum Aluminiumlegierungen zu einem der wichtigsten Konstruktionswerkstoffe in der chemischen Industrie geworden sind.

Wie sieht die Zukunft des Aluminiums aus?

Man könnte über das Element Nummer 13 natürlich noch viel mehr berichten, als wir bisher allein über das Metallaluminium gesagt haben. Mit der »Biographie« des Elements Nummer 13 ist das Schicksal wissenschaftlicher Probleme und Entdeckungen sowie der unterschiedlichsten Prozesse und Produkte verbunden – Farben, Polymere, Katalysatoren und viele andere. Trotzdem ist es nicht falsch, wenn wir feststellen, dass das Metallaluminium nach seiner Bedeutung in der modernen Technik und im modernen Leben überhaupt wichtiger ist als alle Verbindungen des Aluminiums zusammengenommen. Das erklärt auch den Aufbau unseres Berichtes. Vor rund hundert Jahren sagte N. G. Tschernyschowski beim Anblick des Aluminiums, dass diesem Metall eine große Zukunft beschieden sei. Der große russische Philosoph war wahrscheinlich im Recht.
Wird Stahl immer das »Hauptmetall« bleiben? Könnte das leichte, silbern schimmernde Aluminium nicht vielleicht tatsächlich am Ende des 20. Jahrhunderts die Schwarzmetalle verdrängen und zum wichtigsten Metall des kommenden Zeitalters werden? Ich glaube, dass das Aluminium dazu alle Möglichkeiten und alle Parameter besitzt.

Mehr als eine Legende

In vielen populären Büchern über Chemie und Metallurgie findet man die Erzählung, dass das Aluminium angeblich bereits im Altertum bekannt gewesen sei. Irgendein Erfinder (sein Name ist unbekannt geblieben) brachte einem der Herrscher jener Zeit ein Gefäß aus einem sehr leichten, doch äußerlich dem Silber ähnelnden Metall. Die Geschichte endete traurig. Der Erfinder wurde hingerichtet, weil der Herrscher fürchtete, dass das neue Metall sein Silber wertlos machen könnte.
Aller Wahrscheinlichkeit nach ist diese Geschichte nicht mehr als ein schönes Märchen. Doch einige Verbindungen des Aluminiums benutzten die Menschen bereits im Altertum. Wir meinen damit nicht nur den Ton, der in der Hauptsache aus Al_2O_3 besteht. In der »Naturgeschichte« von Plinius dem Älteren wird die Tatsache erwähnt, dass Alaune (ihre Formel ist $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$) bereits zu Beginn unserer Zeitrechnung als Beizmittel in der Färberei verwendet wurden. Damals befahl auch ein römischer Heerführer während des Krieges gegen die Perser, die Holztürme mit Alaunlösung zu bestreichen. Dadurch wurde das Holz feuerfest, und die Perser waren nicht imstande, die Befestigungen der Römer in Brand zu stecken.

Aluminothermie

1865 arbeitete der bekannte russische Chemiker N. N. Beketow an einem Verfahren zur Reduktion von Metallen mittels Aluminium, das dann die Bezeichnung Aluminothermie erhielt. Das Verfahren beruht darauf, dass bei Entzündung eines Gemisches aus Oxiden vieler Metalle mit elementarem Aluminium eine Reduktion dieser Metalle erfolgt. Wendet man das jeweilige Metalloxid im Überschuss an, dann ist das erhaltene Metall nahezu frei von Verunreinigungen durch das Element Nummer 13. Dieses Verfahren dient heute in großem Umfang zur Darstellung von Chrom, Vanadium und Mangan. Auffällig ist, dass sich die verschiedenen Metalle bei ihrer Reduktion durch Aluminium unterschiedlich verhalten. Bei den meisten verläuft die Reduktion ruhig, so z. B. beim Eisen. Kupfer- und Bleioxide dagegen reagieren sehr stürmisch mit Aluminium. Es kommt zur Explosion.

Synthetischer Kryolith

Für die Aluminiumproduktion durch Elektrolyse benötigt man Kryolith. Dieses Mineral, das äußerlich eine gewisse Ähnlichkeit mit Eis hat, senkt die Schmelztemperatur der Tonerde, des Rohstoffes für die Aluminiumproduktion. Die chemische Zusammensetzung von Kryolith ist $3\ NaF \cdot AlF_3$. Das einzige große Vorkommen dieses Minerals ist fast erschöpft, so dass heute nahezu die gesamte Aluminiumproduktion der Welt mit synthetischem Kryolith arbeitet. In der UdSSR gab es bereits 1924 erste Versuche zur Darstellung von künstlichem Kryolith. 1933 nahm unweit von Swerdlowsk das erste Kryolithwerk den Betrieb auf. Zur Produktion dieses Minerals gibt es zwei Verfahren, das saure und das alkalische. Das erstgenannte Verfahren wird häufiger benutzt. Als Rohstoff dient, Flussspat CaF_2, der mit Schwefelsäure behandelt wird. Dabei entsteht Fluorwasserstoff und durch Auflösen in Wasser Flusssäure, die man mit Aluminiumoxidhydrat umsetzt. Die erhaltene Fluoroaluminiumsäure wird mit Soda neutralisiert. Als Niederschlag fällt dabei der wenig wasserlösliche Kryolith aus.

Der erste Katalysator

Viele Jahre schon sind die Ziegler-Nalta-Katalysatoren im Gespräch, metallorganische Verbindungen, die die Produktion zahlreicher Polymere, in erster Linie synthetischer Kautschuktypen, revolutioniert haben. Unter Verwendung solcher Katalysatoren erhaltene

Polymere zeichnen sich durch eine besonders ausgeprägte Struktur und bessere physikalisch-chemische Eigenschaften aus. Die ersten Katalysatoren für die stereospezifische Polymerisation waren aluminiumorganische Verbindungen.

Nichts als Aluminiumoxid!

Aluminium ist längst kein »Edelmetall« mehr, doch einige seiner Verbindungen bleiben nach wie vor Edelsteine. Monokristalle aus Aluminiumoxid mit geringen Anteilen farbgebender Oxide, so etwa der leuchtendrote Rubin und der strahlendblaue Saphir, gehören zu den wertvollsten Edelsteinen. Die Farbe stammt beim Saphir von Eisen- und Titan-Ionen, beim Rubin sind Chrom-Ionen dafür verantwortlich. Reines kristallines Aluminiumoxid ist farblos und heißt Korund. Aluminium ist auch im Turmalin, im farblosen Leukosaphir, im gelben Goldtopas und in vielen anderen Edelsteinen enthalten. Künstlicher Korund, Saphir und Rubin werden großtechnisch hergestellt, jedoch weniger, um den Bedarf der Juweliere zu befriedigen, als vielmehr für viele Zweige der modernen Technik. Denken wir nur an die Rubinlaser, an Uhren »mit 15 Steinen«, an Schleifmittel, die überwiegend aus Korund hergestellt werden, sowie an die Saphirfenster in der »Tokamak-Anlage«, einer der ersten Anlagen zum Studium thermonuklearer Prozesse.

Nur ein einziges Isotop

Natürlich vorkommendes Aluminium besteht nur aus dem Isotop mit der Massenzahl 27. Einige künstliche, radioaktive Isotope des Elements Nummer 13 sind bekannt; die meisten von ihnen sind sehr kurzlebig, und nur eins, das ^{26}Al, hat eine Halbwertszeit von etwa einer Million Jahren.

Der geniale Einfall

1825 war Aluminium l500mal so teuer wie Eisen, heute kostet es nur dreimal soviel. Dass Aluminium zu einem Metall der Technik werden konnte, verdanken wir dem Elektrolyseverfahren zur Aluminiumgewinnung aus seinen Erzen. Dieses Verfahren ist 1886 von Charles M. Hall entwickelt worden. Einer von Halls Lehrern schrieb über ihn und seine Entdeckung:
»Ich glaube, dass ich eine Entdeckung gemacht habe. Ich entdeckte einen Menschen. 1880, kurz nach meiner Rückkehr aus Japan, wo ich vier Jahre lang Chemie gelehrt hatte, wurde ich auf einen 16jährigen Burschen aufmerksam. Dieser junge Mann kam öfter zu mir ins Labor, um für einige Cent Glasrohre, Reagenzgläser oder etwas Ähnliches zu kaufen. Ich wusste nichts von diesem Jungen, dachte aber doch oft, dass er möglicherweise ein Wissenschaftler werden könnte, denn er befasste sich in einem Alter mit irgendwelchen Untersuchungen, in dem andere Halbwüchsige ihre Zeit nur bei Spiel und Unterhaltung verbringen. Dieser junge Mann war niemand anderes als Charles M. Hall, der Mann, der mit 21 Jahren das Verfahren zur Gewinnung von Aluminium aus seinen Erzen entdecken sollte.
Charles kam an unser College, und nachdem er einen Teil des verbindlichen Lehrstoffes absolviert hatte, holte ich ihn in mein Labor. Bei einer Unterhaltung mit Studenten sagte ich einmal: Der Erfinder, dem es gelänge, ein billiges Verfahren zur Herstellung von Aluminium zu entwickeln, und der das Aluminium damit zu einem Gebrauchsmetall machen würde, könnte der Menschheit einen großen Dienst erweisen und zu Recht als hervorragender Wissenschaftler gelten.
Ich hörte, wie Charles, zu einem seiner Kommilitonen gewandt, sagte: „Ich werde mich mit diesem Metall befassen.“ Und er ging an die Arbeit. Er probierte eine Vielzahl von Verfahren durch, doch alles erfolglos. Schließlich ging Hall an die Elektrolyse. Ich übergab ihm alte,

nicht mehr benötigte Geräte und Batterien. Diejenigen unter uns, die die elektrischen Batterien zu Gesicht bekamen, lachten beim Anblick dessen, was Hall aus verschiedenen Behältern und Kohlestücken zusammengebaut hatte. Aber wir erzielten genau den Strom, den wir brauchten.

Bald danach schloss Hall das College ab und nahm die ganze Anlage mit. Er richtete sich im Wald, unweit von seinem Haus, ein eigenes Labor ein, setzte seine Versuche fort und erzählte mir häufig von den Ergebnissen.

Es musste ein Lösungsmittel für Aluminiumoxid gefunden werden, das den wichtigsten Aluminiumrohstoff bildet. Sechs Monate später stellte Hall fest, dass sich das Oxid gut in einer Schmelze von Kryolith (Na_3AlF_6) löst.

Eines Morgens kam Hall freudestrahlend ins Labor gestürzt: „Professor, ich hab's!“ In seiner ausgestreckten Hand lagen zwölf kleine Aluminiumkügelchen, das erste durch Elektrolyse erhaltene Aluminium. Das geschah am 23. Februar 1886.«

Silizium

von W. A. Krenew, J. A. Rybtschinski, W. W. Stanzo, A. A. Shdanow und W. B. Losew



Silizium ist nicht nur eines der häufigsten, sondern auch der wichtigsten Elemente. Gemeinsam mit Sauerstoff bildet es die Erdrinde, die 25,3 % Si enthält. Die ersten primitiven Werkzeuge, Äxte, Hacken sowie Speer- und Pfeilspitzen, bestanden aus Feuerstein, einer Siliziumverbindung. Mit Feuerstein lernten die ersten Menschen das Feuerschlagen, und das Feuer wurde zu jenem Werkzeug, mit dem der Mensch zunächst unbewusst begann, chemische Verbindungen umzuformen und damit die Welt zu verändern, die ihn umgab. Silizium in der Form von Glas und Beton hat aus der Höhle des Urmenschen Wohnhäuser, Laboratorien und Betriebe werden lassen. Silizium bildete die Grundlage der ersten von der Erde unabhängigen Energiequellen auf den Raumschiffen. Mit jedem neuen Jahrhundert und in der Gegenwart mit jedem Jahrzehnt oder sogar mit jedem Jahr werden neue Anwendungsgebiete des Siliziums erschlossen. Man kann deshalb in einem einzigen Artikel nicht alles berichten, was interessant und wichtig am Element Nummer 14 ist. Darum werden hier nur einige kurze Betrachtungen über das Silizium und seine wichtigsten Verbindungen gebracht.

Die »Berufe« des elementaren Siliziums

Trotz der weiten Verbreitung von Siliziumverbindungen wurde elementares Silizium erst vor 150 Jahren von dem hervorragenden schwedischen Chemiker Jons Jakob Berzelius durch Reduktion von gasförmigem Siliziumfluorid SiF_4 mit metallischem Kalium als ein lockeres braunes Pulver dargestellt. Heute kennen wir es als amorphes Silizium. Etwas später wurde auch eine andere Modifikation des Elements Nummer 14, das kristalline Silizium, bekannt. Kristallines Silizium ist dem amorphen ebenso unähnlich wie Diamant dem Graphit. Es ist sehr hart und spröde, zeigt metallischen Glanz und hat stahlgraue Farbe.

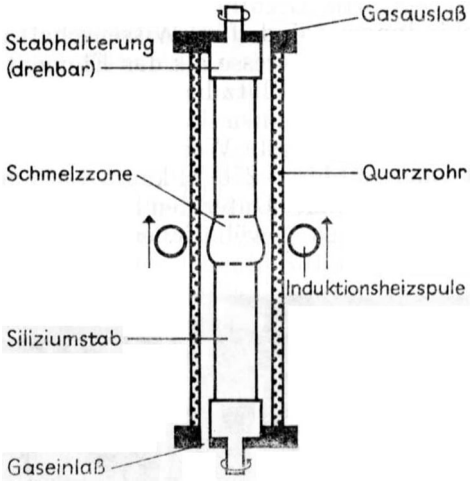


Der hervorragende schwedische Chemiker Jons Jakob Berzelius (1779 – 1848) stellte als erster elementares Silizium dar.

Im 19. Jahrhundert wurden zahlreiche Verfahren zur Herstellung technisch reinen Siliziums mit einem Siliziumgehalt von 94 bis 98 % entwickelt. Eines dieser Verfahren, die Reduktion von Kieselerde (SiO_2) mittels Koks in elektrischen Öfen, wird bis heute angewandt.
Da Silizium bei gewöhnlicher Temperatur ein wenig aktives Element ist und von den meisten Säuren nicht angegriffen wird, stellte man zuerst Laborgeräte aus elementarem Silizium her.
Im Laufe der Zeit fanden sich weitere Anwendungsmöglichkeiten. In erster Linie war es für die Metallurgen nützlich. Silizium hat eine hohe Affinität zu Sauerstoff. Deshalb verwendet man es zur Reduktion von Metallen, d. h. zur Entfernung des darin enthaltenen Sauerstoffs. Als Legierungszusatz erhöht Silizium die Festigkeit, Elastizität und Korrosionsbeständigkeit von Stahl. Siliziumstähle werden zur Produktion von elektrischen Maschinen, Transformatoren sowie Blatt- und Spiralfedern eingesetzt. Den größten Anteil an Silizium, 12 bis 18 %, enthält säurefester Siliziumstahl. Kupfer-Silizium-Legierungen mit 2 bis 5 % Si können in einigen Fällen Zinnbronzen ersetzen. Alumiuium-Silizium-Legierungen, die sogenannten Silumine mit 4,5 bis 14 % Si, sind sehr fest und lassen sich gut gießen.
Aber alle diese Eigenschaften halten keinem Vergleich mit jenen Vorzügen stand, die man beim Silizium entdeckte, als es gelang, hinreichend reines Silizium darzustellen.

Silizium mit neun Neunen

Berzelius nahm zwar an, reines Silizium dargestellt zu haben. In Wahrheit handelte es sich aber um ein Gemisch sehr vieler Elemente. Fiele dieses Pulver den Analytikern von heute in die Hände, dann würden sie darin eine nach ihren Begriffen unglaubliche Menge von Verunreinigungen finden: Eisen, Schwefel, Kalium, Fluor, Magnesium und noch viele andere Elemente.

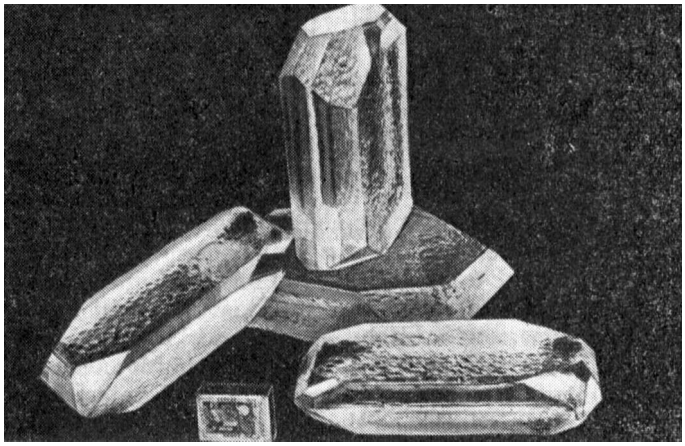


Zonenschmelzverfahren zur Reinigung von Silizium

Kein Wunder, dass das alles die Eigenschaften des erhaltenen Siliziums beeinflusste. Doch man brauchte es nur sehr sorgfältig von allen Verunreinigungen zu befreien, man musste ihm gewissermaßen helfen, »zu sich selbst zu kommen« – und schon erschien das gewöhnlichste Element der Erde »in völlig neuem Gewande« vor den Wissenschaftlern. Silizium erwies sich als Halbleiter, d. h. als ein Stoff, dessen elektrische Leitfähigkeit erheblich geringer als die Leitfähigkeit von Metallen, aber doch größer als jene von Isolatoren ist. Halbleiter, und zwar in erster Linie Siliziumhalbleiter, benutzt man in vielen Zweigen der modernen Technik.
Heute (1973) gelingt es, Silizium mit einer Reinheit von 99,9999999 % herzustellen. Neun Neunen in der Reinheitsangabe bedeuten, dass auf 1 Milliarde Siliziumatome nur ein einziges Atom irgendeines anderen Elements entfällt.

Siliziumpolymere

Siliziumverbindungen sind für Wissenschaft und Technik von nicht geringerem Interesse als das Element Nummer 14 selbst. Einen besonderen Platz beanspruchen dabei siliziumhaltige Polymere. Wir meinen damit nicht nur den Silikonkautschuk, dessen wichtigste Werte sich in einem Temperaturintervall von –60 bis +250 °C kaum verändern, sondern auch andere Polysiloxane. Unter den Siliziumpolymeren finden wir auch einen so gewöhnlichen Stoff wie Flusssand.



Eine Siliziumverbindung, künstlicher Bergkristall

Einer der ersten Wissenschaftler, der auf die Fähigkeit des Siliziums, Polymere zu bilden, aufmerksam wurde, war Dmitri Iwanowitsch Mendelejew. Vor über hundert Jahren sprach er den Gedanken aus, dass Siliziumdioxid eine hochmolekulare Verbindung ist und dass man die Formel von Siliziumdioxid nicht SiO_2, sondern $(SiO_2)_n$ schreiben müsse. Damit erklärte er die Tatsache, dass es nicht flüchtig ist und schwer schmilzt.
Die Polymerchemie entwickelte sich aber über die Synthese und Untersuchung von Polymeren auf Kohlenstoffgrundlage. Erst in den letzten zwei bis drei Jahrzehnten begannen die Wissenschaftler, lebhaftes Interesse für Polymere mit anorganischen Ketten zu zeigen. Röntgenstrukturanalysen, die nun schon in unserer Zeit durchgeführt worden sind, bestätigten Mendelejews Vermutung. Es wurde festgestellt, dass kristallines Siliziumdioxid, also der Quarz, ein dreidimensional vernetztes Polymer darstellt.
Die Kette aus Silizium-Sauerstoff-Tetraedern ist sehr fest und die Bindung zwischen Silizium und Sauerstoff erheblich stabiler als beispielsweise die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen in einer organischen Polymerkette. Silizium-Sauerstoff-Ketten sind auch hinreichend flexibel, doch als Minerale starr, als Netz- und Raumgitterstrukturen verflochten, spröde und unnachgiebig gegenüber jeder mechanischen Bearbeitung. Damit Silizium-Sauerstoff-Ketten flexibel und elastisch bleiben, müssen sie voneinander isoliert und mit anderen Atomen oder Atomgruppen umgeben werden. Heute ist man dazu längst nicht mehr nur in den Laboratorien, sondern auch in den Betrieben imstande.
Das einzige natürliche Siliziumpolymer, das flexible Fasern bildet, ist Asbest, ein Silikatmineral, das in der Technik schon lange zur Wärmeisolation benutzt wird.
In den letzten Jahrzehnten wird Asbest in immer zunehmendem Maße auch für andere Zwecke eingesetzt. Man braucht ihn als Füllstoff für Plaste und Kautschuktypen, um deren Festigkeit und Temperaturbeständigkeit zu erhöhen. In der Chemie, der Erdölindustrie sowie der Zellstoff-, Papier- und Nahrungsmittelindustrie werden in großem Umfang Asbestfilter angewendet. Für Anlagen und Apparate, die bei hohem Druck oder mit Hochvakuum arbeiten, benötigt man Asbestdichtungen. Asbestzementplatten wurden zu einem wichtigen Baumaterial.

Schon seit vielen Jahren übersteigt die Nachfrage nach Naturasbest, besonders bei den besseren Sorten, das Angebot bei weitem. So wurde es notwendig, die Synthese fasriger Silikate aus gewöhnlichen mineralischen Rohstoffen in die Hand zu bekommen.
Außer einigen ausländischen Instituten begannen vor einigen Jahren auch die Mitarbeiter des Leningrader Labors für die Synthese von Mineralpolymeren im Institut für Silikatchemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, unter der Leitung von Professor A. D. Fedossejew an diesem Problem zu arbeiten. Nach mehreren Jahren gelang ihnen die Darstellung von künstlichem Asbest, der dem natürlichen Asbest nicht nachsteht und die besten natürlichen Asbestsorten sogar in vielen wichtigen Parametern übertrifft.
Es gibt zwei Grundtypen von natürlichem Asbest, Chrysotilasbest und Amphibolasbest. Sie unterscheiden sich sowohl im Molekülbau als auch in der Zusammensetzung. Demzufolge sind die Syntheseverfahren für Chrysotil- und Amphibolasbeste naturgemäß verschieden. Die Leningrader Chemiker arbeiteten mit drei Methoden, der Synthese aus der Schmelze, der Synthese aus einer Lösung in der Schmelze und der Hydrothermalsynthese. Das erste Verfahren gehört bereits der Vergangenheit an, weil es zu hohe Temperaturen erfordert. Deshalb wird mit der Synthese aus einer Lösung in der Schmelze Amphibolasbest hergestellt. Worin besteht nun dieses Verfahren? Das Asbestmolekül enthält Silizium, Sauerstoff, Magnesium, Fluor und andere Elemente. Vor Synthesebeginn wählen die Wissenschaftler eine Zusammensetzung aus verschiedenen Salzen und Oxiden, die beim Aufschmelzen das notwendige Verhältnis zwischen den Atomen im künstlichen Asbestmolekül liefern. Um die Schmelztemperatur des Reaktionsgemisches herabzusetzen, löst man es in vergleichsweise leicht schmelzenden Mineralsalzen. Dadurch sinkt die Schmelztemperatur der Ausgangsstoffe von 1300 auf 800 bis 900 °C. Die Synthese wird besser steuerbar, und der Energiebedarf sinkt.
Jedes in eine Verbindung eingehende Element beeinflusst deren Eigenschaften. Im Labor für die Synthese von Mineralpolymeren substituierte man systematisch das gewöhnlich im Asbestmolekül enthaltene Magnesium durch Barium, Eisen, Nickel und Cobalt.
Die Silizium-Sauerstoff-Ketten im künstlichen Asbestmolekül sind ebenso aufgebaut wie beim natürlichen Asbest, doch der Platz, der im natürlichen Amphibolasbest meist von Hydroxylgruppen eingenommen wird, ist im synthetisch gewonnenen Stoff ausschließlich von Fluor-Ionen besetzt. Die vollständige Substitution der Hydroxylgruppen durch Fluor erhöht die Temperaturfestigkeit des Asbests beträchtlich und trägt dazu bei, eine gute Eigenschaftskonstanz bei künstlichem Asbest zu erzielen. Synthetische Amphibolasbeste übertreffen die natürlichen Sorten in der Festigkeit und bleiben in der chemischen Beständigkeit nicht hinter ihnen zurück.
Eine andere Gruppe fasriger Minerale sind die Chrysotilasbeste. Auch sie werden im Institut für Silikatchemie dargestellt, jedoch nach einem anderen, dem Hydrothermalverfahren. Diese Synthese läuft im Autoklav bei einigen hundert Atmosphären in überhitztem Dampf ab. Die Prozesstemperatur ist hier noch niedriger und beträgt nur 500 °C. Synthetische Chrysotilasbeste haben kürzere Fasern als die synthetischen Amphibolasbeste, doch dafür sind sie dünner und elastischer.
Die Asbeste sind bei weitem nicht die einzigen Polymere auf Siliziumbasis. Anorganische Polymere, denen das Element Nummer 14 zugrunde liegt, sind überaus zahlreich. Das »Sortiment« siliziumorganischer Verbindungen, und dabei in erster Linie hochmolekularer siliziumorganischer Verbindungen, wächst von Jahr zu Jahr. Ihnen gilt der folgende Abschnitt.

Siliziumorganische Verbindungen

1935 befasste sich der junge sowjetische Wissenschaftler K. A. Andrianow – heute Leninpreisträger und Akademiemitglied – mit der Suche nach neuen Polymeren für

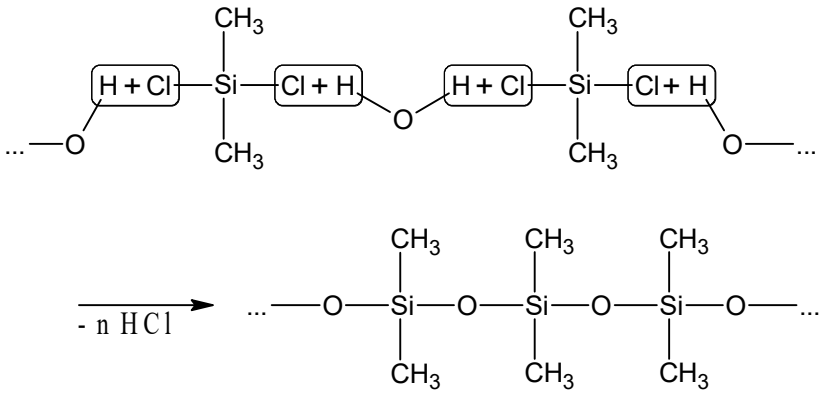
Elektroisolationen. Dabei sprach er den Gedanken aus, dass Ketten aus Silizium-Sauerstoff-Tetraedern eine ausgezeichnete Basis für den Aufbau von Polymermolekülen abgeben könnten, wenn man diese Ketten mit Kohlenwasserstoffradikalen umgibt.
Damals war das ein sehr kühner Einfall. Viele heute wohlbekannte Polymere waren noch unbekannt. Elektroisolationswerkstoffe wurden hauptsächlich auf der Basis pflanzlicher und tierischer Rohstoffe hergestellt. Der junge Wissenschaftler rief dazu auf, zur Konstruktion großer Moleküle nicht Kohlenstoff, sondern das wesentlich weniger nachgiebige Silizium zu verwenden. Schon wenige Jahre später waren die ersten Synthesen und Erprobungen abgeschlossen, und siliziumorganische Verbindungen fanden die Aufmerksamkeit der Chemiker in aller Welt.
Eine von Kohlenstoffradikalen umgebene Silizium-Sauerstoff-Kette bleibt flexibel und elastisch. Sie kann sich zu Knäuel oder Spiralen zusammenwickeln oder wieder aufwickeln, kurz gesagt, sie verhält sich fast ebenso wie eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kette. Die organischen Radikale verhüten die Vereinigung der einzelnen ···–Si–O–Si–O–··· Ketten zu starren Raumstrukturen und bringen sie auf diesem Wege dazu, ihre Individualeigenschaften ungehemmt zu entfalten. Übrigens kommt es gelegentlich vor, dass man zur Verminderung einer gewissen überschüssigen Beweglichkeit der Moleküle Vernetzungspunkte zwischen den Ketten herstellen muss.
Nicht nur die große Festigkeit der Silizium-Sauerstoff-Kette bestimmt den Wert dieser Polymere. Unter dem Einfluss des Luftsauerstoffs werden – besonders bei erhöhter Temperatur – Polymere, deren Gerüste ausschließlich aus Kohlenstoffatomen bestehen, an beliebiger Stelle oxidiert und zerstört, denn sämtliche Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sind gleichwertig. Im Ergebnis vermindert sich das Molekulargewicht des Polymers allmählich, die Molekülbruchstücke verflüchtigen sich, und das Polymer zerfällt.
Die thermisch oxidative Zerstörung siliziumorganischer Polymere verläuft anders. Die schwache Stelle eines derartigen Moleküls liegt in der Bindung zwischen Silizium und dem Kohlenstoffradikal. Der Luftsauerstoff vermag zwar die organischen Radikale loszureißen, doch die Hauptkette des Makromoleküls bleibt unverändert. So kann das Polymer starrer und spröder werden, doch es bleibt ein Polymer und arbeitsfähig in dem Erzeugnis, das daraus hergestellt wurde.

Wie aber werden siliziumorganische Polymere gewonnen?

Technisch reines Silizium mit geringen Kupferzusätzen wird bei 250 bis 500 °C in einem Ofen mit Methylchlorid, Ethylchlorid oder Chlorbenzen behandelt. Das in der Legierung befindliche Kupfer regt die Moleküle der Alkylhalogenide an. Sie verbinden sich leicht mit dem Silizium und bilden Methyl-, Ethyl- oder Phenylchlorsilane:

$$2\ CH_3Cl + Si \xrightarrow{Cu/\Delta} \underset{\text{Dimethyldichlorsilan}}{(CH_3)_2SiCl_2}$$

Gemeinsam mit dem Hauptreaktionsprodukt entstehen zahlreiche Nebenprodukte, die von der Industrie genutzt werden. Zunächst müssen aber alle Produkte voneinander getrennt werden. Dazu wird das Rohprodukt der Reaktion sorgfältig in Rektifikationssäulen getrennt.
Dimethyldichlorsilan ist eine leicht siedende Flüssigkeit mit dem stechenden Geruch von Chlorwasserstoff. In Gegenwart von Wasser wird aus den Molekülen Chlor abgespalten, und es entsteht Polydimethylsiloxan: Siehe folgende Seite.



In der Praxis entsteht durch diese Reaktion allerdings nur eine geringe Menge linearer Polymere. Die Silizium-Sauerstoff-Ketten sind so flexibel, dass sie sich leicht verknäueln und Ringe bilden. Man kann sie nochmals reinigen und die Ringe dann durch Schwefelsäure, Alkalien oder andere starke Reagenzien öffnen und erst danach die Polymerisation durchführen, indem man die kurzen Glieder zu einer langen Kette »zusammenklebt«. Das Ergebnis eines derartigen Prozesses ist ein kautschukartiges Polymer, aus dem sich Silikonkautschuk herstellen lässt.
Natürlich ist dieses Verfahren zur Herstellung von Siloxanpolymeren nicht das einzige. So werden viele siliziumorganische Monomere über die Grignard-Reaktion, d. h. unter Einsatz magnesiumorganischer Verbindungen, produziert. In anderen Fällen behandelt man verschiedenartige Gemische von Alkylchlorsilanen mit Wasser. Die Polykondensations- oder Polymerisationsreaktionen werden unter unterschiedlichen, jedoch streng definierten Bedingungen ausgeführt, um das Molekulargewicht und die Struktur und damit auch die Eigenschaften des entstehenden Polymers steuern zu können.
Es fällt schwer, alle Einsatzgebiete der siliziumorganischen Verbindungen aufzuzählen. Ethylsilikat, der Ethylester der Orthosiliziumsäure, wird in großem Umfang zur Oberflächenbehandlung der Formen für den Modellguss benutzt. Die Dederonnetze der Fischer sind der Wirkung des Wassers nach Behandlung mit Silikonen in geringerem Maße ausgesetzt, und ihre Maschen werden formbeständiger. Elektroisolationswerkstoffe auf Silikonbasis erlauben die Vergrößerung der Lebensdauer und der Betriebssicherheit von Motoren. Künstliche Herzklappen, kältefeste Schmieröle, wasserabweisende Gewebe, warmfeste Emaillen, Spezialkleber, neue Arten von Plasten und Kautschuk – heute gibt es praktisch keinen Industriezweig, in dem Silikone nicht direkt oder indirekt eingesetzt würden.
Als Beispiel dafür wollen wir etwas ausführlicher über siliziumorganische Lacke und Emaillen berichten.

Siliziumorganische Lacke und Emaillen

Siliziumorganische Lacke sind Lösungen siliziumorganischer Polymere in Kohlenwasserstofflösungsmitteln. Die Eigenschaften derartiger Lacke werden durch Zusammensetzung und Struktur der polymeren Siloxanmoleküle bestimmt. Die Gegenwart organischer Radikale verleiht den siliziumorganischen Polymeren unterschiedliche wertvolle Eigenschaften. Das Phenylradikal C_6H_5– erhöht ihre thermische Stabilität, das Methylradikal CH_3– macht sie weich, und die Cyangruppe CN– lässt sie öl- und benzinfest werden.
Der auf die Oberfläche eines Werkstücks aufgebrachte siliziumorganische Lack wird in der Regel bei erhöhter Temperatur getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels verdichten sich die Molekülketten, und das Polymer geht in einen unlöslichen Zustand über, wobei es eine Schutzschicht von ungefähr 50 µm Dicke bildet.
Um die Festigkeit siliziumorganischer Schichten zu erhöhen, versetzt man sie bei der Herstellung noch mit Epoxid- oder Polyesterharzen. So erhält man siliziumorganische

Mischpolymerisate, die eine einwandfreie Isolation der Drähte bewirken. Mischt man siliziumorganische Lacke dagegen mit Metall- oder Metalloxidpulvern, dann entstehen Emaillen, die eine zwei- bis dreifach höhere Temperatur aushalten als die Lacke.
Interessante Eigenschaften haben die von A. F. Moissejew entwickelten siliziumorganischen Lacke KO-08 und KO-87. Anstriche auf der Grundlage dieser Lacke verändern selbst bei Temperaturen von 300 bis 500 °C über längere Zeit ihre äußere Beschaffenheit nicht. Eine Platte aus legiertem Stahl wurde mit einer dünnen Schicht KO-87-Lack versehen, danach getrocknet und auf 300 °C erhitzt. Tausend Stunden hielt der Anstrich bei dieser Temperatur, und an keiner Stelle kam es zur Rissbildung oder Ablösung vom Metall. Trocknet man den Lack bei erhöhter Temperatur und bringt das Teil dann in Öl oder Kerosin von 60 °C, dann ändert sich die äußere Beschaffenheit überhaupt nicht.
Um solche Anstriche wieder zu entfernen, muss eine erhebliche Kraft, über 10 kp/cm^2, aufgewendet werden. Als Ausgangsstoff zur Erzeugung siliziumorganischer warmfester roter, schwarzer, grüner und silberfarbener Anstriche dient der Lack KO-08. Der Anstrich erfolgt durch Zerstäuber. Nach dem Trocknen bilden sich an der Oberfläche von Stahlteilen gleichmäßige glatte und glänzende Schichten von hoher Festigkeit, die auch bei schroffem Temperaturwechsel keine Ablösungserscheinungen zeigen.
Siliziumorganische Anstriche sind auch wegen der außergewöhnlichen Konstanz ihrer dielektrischen Eigenschaften sehr wertvoll. In glühender Hitze und bei klirrendem Frost bleiben sie ausgezeichnete Isolatoren. Während ein Motor mit einer Isolierung aus gewöhnlichen Polymeren nur bei Temperaturen von höchstens 130 °C längere Zeit arbeiten kann, erhöht eine Isolierung auf der Grundlage siliziumorganischer Lacke die obere Temperaturgrenze für den Einsatz der Ausrüstung fast auf das Doppelte. Überdies ermöglicht der Einsatz siliziumorganischer Isolierstoffe eine erhebliche Steigerung der Stromstärke in den Wicklungen von Generatoren und Motoren; gleichzeitig können ihre Größe und Masse fast auf die Hälfte reduziert oder ihre Leistung kann bei gleicher Masse auf das Doppelte gesteigert werden. Damit nimmt der Verbrauch an Kupfer und elektrotechnischem Stahl ab. was angesichts des allgemeinen Kupfermangels von erheblicher Bedeutung ist. Hier einige Beispiele: Die mittlere Betriebsdauer des Motors einer Schrämmaschine mit gewöhnlicher Isolation beträgt 5 Monate, bei einer siliziumorganischen Isolation dagegen 36 Monate. Die Verwendung siliziumorganischer Isolationen in Trockentransformatoren, die in Gruben eingesetzt werden, erlaubt eine jährliche Einsparung von etwa fünfzehn Millionen Rubeln. Die Benutzung dieser Isolation für die elektrischen Anlagen von Schiffen reduziert Größe und Masse der Ausrüstung um ein Drittel, so dass die Ladefähigkeit von Seeschiffen vergrößert wird.

Isotopenbatterien

Drei dunkel glänzende Plättchen sind mit einer elektrischen Lampe verbunden. Die Lampe brennt. Man kann ruhig eine Wette eingehen, dass die Lampe gewiss früher durchbrennen wird, als die Batterie versiegt. Das ist eine Wette, bei der man nicht verliert, denn die Lebensdauer dieser ungewöhnlichen Batterie beträgt mindestens zwanzig Jahre. Aber es ist keine einfache Batterie, sondern eine Isotopenbatterie. Das erste und dünnste Plättchen besteht aus radioaktivem Strontium. Beim Zerfall sendet es Elektronen aus, die in das zweite Plättchen gelangen, das aus superreinem Silizium angefertigt ist. Die im Strontium frei gewordenen Elektronen regen im Halbleiter fast 200mal soviel Elektronen an, wie das Strontium geliefert hat. Doch die Bewegung dieser Elektronen ist ungeordnet, und darum muss das dritte Plättchen die Rolle des Organisators spielen. Auch dieses Plättchen besteht aus Silizium, enthält jedoch einen Antimonzusatz und lässt Elektronen nur in einer Richtung durchtreten. Damit wird ein elektronischer Gleichstrom erzeugt, der zur Speisung der Lampe ausreicht.

Silizium kontra Silizium

Von Zeit zu Zeit teilen die Meteorologen über Funk mit, dass in einem bestimmten Gebiet Sandstürme zu erwarten sind. Flugsand richtet immer noch erheblichen Schaden an. Zur Bekämpfung des Flugsandes verwendet man verschiedene Polymere, darunter auch siliziumorganische. Der Flugsand wird befestigt, indem man eine dünne, poröse, aber sehr feste Polymerhaut auf seine Oberfläche aufbringt. Nach dieser Behandlung vermag der Wind keine Sandwolken mehr aufzuwirbeln. Es vergeht eine bestimmte Zeit, und die befestigte Oberfläche bedeckt sich mit Vegetation. Die Vegetation vollendet, was der Mensch begann, und verhütet die Erosion der Sandböden.

Silizium als Regenschutz

Schon zehn Minuten nach Beginn eines starken Regens ist ein gewöhnlicher Anzug aus Wollstoff total durchgeweicht. Behandelt man aber das Gewebe oder den fertigen Anzug mit bestimmten siliziumorganischen Flüssigkeiten, bleibt dieser auch nach einem Dauerregen von achtzehn Stunden trocken.

Silizium in der Chipherstellung
von M. Ertel

Isotopenreines Silizium hat eine erheblich höhere Wärmeleitfähigkeit als das in der Natur vorkommende Gemisch aus 92,2 % ^{28}Si, 4,7 % ^{29}Si und 3,1 % ^{30}Si. Daraus resultiert ein erheblicher Vorteil bei der Herstellung von Halbleiterchips, speziell von Prozessoren für die Computerindustrie.

Phosphor

von G. G. Diogenow



Eine dunkle Geschichte

Vor über 300 Jahren entdeckte der Hamburger Alchimist Henning Brand ein neues Element, den Phosphor. Ebenso wie die anderen Alchimisten versuchte Brand, das »Elixier des Lebens« oder den »Stein der Weisen« zu finden, der die Alten verjüngt, Kranke gesunden lässt und unedle Metalle in Gold verwandelt. Nicht die Sorge um menschliches Wohl, sondern Eigennutz leiteten Brand. Das zeigen die Tatsachen aus der Geschichte der einzigen wirklichen Entdeckung Brands.

Im Verlauf eines seiner Versuche dampfte er Urin ein, vermischte den Rückstand mit Kohle und Sand und Fuhr fort, die Mischung zu erhitzen. Alsbald entstand in der Retorte ein Stoff, der im Dunkeln leuchtete. Das kalte Feuer, wie Brand es nannte, verwandelte jedoch weder Blei in Gold, noch veränderte es das Aussehen alter Menschen, aber die Tatsache, dass der erhaltene Stoff ohne Erwärmung leuchtete, war ungewöhnlich und neu.

Brand zögerte nicht, diese Eigenschaft des neuen Stoffes auszunutzen. Er zeigte den Phosphor verschiedenen hochgestellten Persönlichkeiten und erhielt von ihnen Geschenke und Geld. Das Geheimnis der Phosphordarstellung zu hüten war nicht leicht, und bald verkaufte es Brand an den Dresdner Chemiker A. Krafft. Die Zahl der Leute, die den Phosphor zur Schau stellten, nahm zu, als das Rezept zu seiner Herstellung auch J. Kunckel und K. Kirchmeyer bekannt wurde. 1680 entdeckte auch der berühmte englische Physiker und Chemiker Robert Boyle unabhängig von seinen Vorgängern das neue Element. Doch Boyle starb bald darauf, und sein Schüler A. Hankewitz verriet die reine Wissenschaft und löste eine neue »Phosphorspekulation« aus. Erst 1743 fand A. Marggraf ein verbessertes Verfahren zur Phosphordarstellung und veröffentlichte seine Ergebnisse, so dass sie allgemein bekannt wurden. Dieses Ereignis machte dem Brandschen Geschäft ein Ende und war zugleich der Anfang der ernsthaften Erforschung des Phosphors und seiner Verbindungen.

Aus den ersten fünfzig Jahren der Geschichte des Phosphors ist außer der Entdeckung durch Boyle nur ein einziges Ereignis in die Wissenschaftsgeschichte eingegangen. 1715 stellte Hensing das Vorhandensein von Phosphor im Gehirngewebe fest. Nach den Versuchen von Marggraf wurde die Geschichte des Elements, das viele Jahre später die Nummer 15 erhalten sollte, zu einer Geschichte vieler großer Entdeckungen.

Chronologie der Entdeckungen

1769 wies J. G. Gähn nach, dass die Knochen viel Phosphor enthalten. Das gleiche bestätigte zwei Jahre später der berühmte schwedische Chemiker K. Scheele, der zugleich ein Verfahren zur Phosphorgewinnung aus Knochenasche vorschlug. Noch einige Jahre später stellten J. L. Proust und M. Klaproth bei der Untersuchung verschiedener natürlicher Verbindungen fest, dass Phosphor in der Erdrinde weit verbreitet ist, und zwar hauptsächlich in der Form von Calciumphosphat.

Große Erfolge bei der Erforschung der Phosphoreigenschaften erreichte zu Beginn der siebziger Jahre des 18. Jahrhunderts der große französische Chemiker Lavoisier. Durch Verbrennung von Phosphor und anderen Stoffen in einem geschlossenen Raum bewies er, dass Phosphor ein selbständiges Element und die Luft kein einheitlicher Stoff ist, sondern aus mindestens zwei Komponenten, Sauerstoff und Stickstoff, besteht. Damit stellte er die ganze

Chemie, die in ihrer phlogistischen Form auf dem Kopf gestanden hatte, erst auf die Füße. So schrieb Friedrich Engels über Lavoisiers Arbeiten im Vorwort zum zweiten Band des »Kapitals«.
1799 zeigte Dondonald, dass Phosphorverbindungen zur normalen Entwicklung von Pflanzen notwendig sind. 1839 erhielt ein anderer Engländer, Lawes, erstmals Superphosphat, ein Phosphordüngemittel, das von den Pflanzen leicht assimiliert wird.
1847 erhitzte der deutsche Chemiker Schrötter weißen Phosphor unter Luftausschluss und erhielt eine neue sogenannte allotrope Modifikation des Elements Nummer 15, den roten Phosphor, und erst im 20. Jahrhundert, 1934, erzeugte der amerikanische Physiker P. Bridgman bei Untersuchung des Einflusses hoher Drücke auf verschiedene Stoffe den graphitähnlichen schwarzen Phosphor. Das waren die entscheidenden Meilensteine in der Geschichte des Elements Nummer 15. Nun wollen wir einmal verfolgen, was mit jeder dieser Entdeckungen geschah.

Phosphor und Leben

Phosphor ist ein Stickstoffanalogon. Obwohl sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Elemente stark voneinander unterscheiden, haben sie auch Gemeinsames, insbesondere die Tatsache, dass Tiere und Pflanzen beide Elemente unbedingt benötigen. Akademiemitglied A. E. Fersman hat den Phosphor das »Element des Lebens und Denkens« genannt, und diese Definition ist keineswegs eine schriftstellerische Übertreibung. Phosphor wurde buchstäblich in sämtlichen Organen grüner Pflanzen nachgewiesen, in den Stängeln, Wurzeln und Blättern, doch vor allem in den Früchten und Samen. Die Pflanzen akkumulieren Phosphor und versorgen die Tiere damit. Im tierischen Organismus ist der Phosphor hauptsächlich im Skelett, in den Muskeln und im Nervengewebe konzentriert.
Der menschliche Körper besteht durchschnittlich aus etwa 1,5 kg des Elements Nummer 15. Von dieser Menge entfallen 1,4 kg auf die Knochen, etwa 130 g auf die Muskeln und 12 g auf die Nerven und das Gehirn. Fast alle wichtigen physiologischen Prozesse, die in unserem Organismus ablaufen, sind mit Umsetzungen phosphorhaltiger Stoffe verknüpft. In den Knochen findet sich der Phosphor hauptsächlich in Form von Calciumphosphat. Der Zahnschmelz ist ebenfalls eine Phosphorverbindung, die nach Zusammensetzung und Kristallstruktur einem der wichtigsten Phosphorminerale, dem Apatit $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl)$, entspricht.
Wie jedes andere lebenswichtige Element ist der Phosphor Teil der natürlichen Kreisläufe. Die Pflanzen beziehen ihn aus dem Boden, und von den Pflanzen aus gelangt er in den Organismus des Menschen und der Tiere. Mit den Exkrementen oder beim Verfaulen organischer Stoffe kommt er in den Boden zurück, wo Phosphorbakterien die organischen Phosphorverbindungen zu anorganischen abbauen.
Allerdings wird dem Boden je Zeiteinheit erheblich mehr Phosphor entzogen als in den Boden zurückgelangt. Die Ernte auf der ganzen Welt entzieht den Feldern jährlich über drei Millionen Tonnen Phosphor. Deshalb muss zur Erzielung konstanter Ernten dieser Phosphor in den Boden zurückgebracht werden. Daraus erklärt sich die Tatsache, dass die Weltproduktion an Phosphoriten 1964 58,5 Mill. t erreicht hat.

Phosphor in der Erdrinde

In der Erdrinde trifft man den Phosphor ausschließlich in Form seiner Verbindungen an. Es handelt sich dabei im wesentlichen um wenig lösliche Salze der Orthophosphorsäure; das Kation ist meistens ein Calcium-Ion.

Auf den Phosphor entfallen 0,08 Ma.-% der Erdrinde. Nach seiner Verbreitung nimmt er den 13. Platz unter den Elementen ein. Phosphor ist mindestens in 190 Mineralen enthalten; die wichtigsten sind:

Fluorapatit $Ca_5(PO_4)_3F$,
Hydroxylapatit $Ca_5(PO_4)_3OH$ und
Phosphorit $Ca_3(PO_4)_2$.

Seltener findet man:

Vivianit $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8\ H_2O$,
Monazit $(Ce, La)PO_4$,
Amblygonit $LiAl(PO_4)F$,
Triphylit $Li(Fe, Mn)PO_4$

und noch seltener

Xenolim YPO_4 und
Torbernit $Cu(UO_2)_2[PO_4]_2 \cdot 12\ H_2O$.

Phosphorminerale werden in Primär- und Sekundärminerale unterteilt. Unter den Primärmineralen sind die Apatite besonders verbreitet, die man häufig in Gesteinen maginatischen Ursprungs antrifft. Diese Minerale entstanden gleich zeitig mit der Erdrinde. Im Unterschied zu den Apatiten liegen die Phosphorite in Sedimentgesteinen, die sich durch das Absterben von Lebewesen als Sekundärminerale bildeten. In Form von Eisen-, Cobalt- und Nickelphosphiden findet man den Phosphor in Meteoriten. Natürlich ist dieses verbreitete Kiemen! auch im Meerwasser enthalten ($6 \cdot 10^{-6}$ %).

Das Element Phosphor

Phosphor ist ein Nichtmetall mittlerer Reaktionsfreudigkeit. Auf der Außenschale des Atoms befinden sich fünf Elektronen, von denen drei nicht gekoppelt sind. Deshalb kann der Phosphor in den Oxidationsstufen –3, +3 und +5 auftreten. Damit Phosphor in der Oxidationsstufe +5 auftritt, muss das Atom in irgendeiner Form angeregt werden, um auch die beiden gekoppelten Elektronen des Elektronenpaares zu entkoppeln.

Man liest oft, dass Phosphor ein Element mit vielen Gesichtern sei. In der Tat verhält sich Phosphor je nach den Bedingungen unterschiedlich und zeigt einmal Oxidations-, das andere Mal Reduktionseigenschaften. In den gleichen Bereich fällt auch die Tatsache, dass Phosphor in mehreren allotropen Modifikationen existiert.

Die vermutlich bekannteste Modifikation des Elements Nummer 15 ist der wachsweiche weiße oder gelbe Phosphor. Diese Modifikation hatte Brand entdeckt, und dank den Eigenschaften dieser Modifikation erhielt das Element seinen Namen. Griechisch heißt »Phosphor« das Leuchtende oder der Lichtträger. Ein Molekül weißen Phosphors besteht aus vier tetraederförmig angeordneten Atomen. Die Dichte beträgt 1,83 g/cm^3 und die Schmelztemperatur 44,1 °C. Weißer Phosphor ist giftig und wird leicht oxidiert. Er ist löslich in Schwefelkohlenstoff, flüssigem Ammoniak, flüssigem SO_2, Benzen und Ether. In Wasser löst er sich nahezu überhaupt nicht. Bei Erhitzung unter Luftabschluss verwandelt sich weißer Phosphor bei Temperaturen über 250 °C in roten Phosphor. Dabei handelt es sich bereits um ein Polymer mit noch relativ ungeordneter feinkristalliner Struktur. Die Reaktionsfähigkeit des roten Phosphors ist erheblich geringer als die des weißen, die Dichte aber erheblich größer. Roter Phosphor leuchtet im Dunkeln nicht, ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und ungiftig.

Weniger bekannt sind andere, noch höhermolekulare Phosphormodifikationen, der violette und der schwarze Phosphor, die sich voneinander durch das Molekulargewicht und den Ordnungsgrad der Makromoleküle unterscheiden. Schwarzer Phosphor wurde erstmals von P. Bridgman bei 200.000 Bar Druck und 200 °C dargestellt und erinnert eher an Graphit als an weißen oder roten Phosphor. Diese Modifikation ist eine Laborrarität und hat im

Unterschied zu weißem und rotem Phosphor vorläufig keine praktische Anwendung gefunden.
Die Hauptverbraucher von Phosphor sind die Streichholzindustrie, die Metallurgie und die chemische Industrie. Früher wurde ein Teil des elementaren Phosphors für militärische Zwecke zur Herstellung von Rauch- und Zündsätzen verwendet.
Gewöhnlich bemühen sich die Metallurgen, Phosphoranteile im Metall zu beseitigen, da der Phosphor die mechanischen Eigenschaften verschlechtert. Gelegentlich allerdings führt man den Phosphor absichtlich ein, weil sich dadurch das Metall beim Erhärten etwas ausdehnt und genau den Umriss der Form annimmt. In der Chemie wird er häufig zur Herstellung von Phosphorchloriden benutzt, die für die Synthese einiger organischer Präparate notwendig sind. Auch in einigen Technologien zur Produktion konzentrierter Phosphordüngemittel gibt es eine Stufe, in der elementarer Phosphor erzeugt wird.

Die Phosphorverbindungen

Die Phosphorsäuren, in erster Linie die Orthophosphorsäure (H_3PO_4), werden hauptsächlich in der chemischen Industrie benutzt. Ihre Salze sind der Ausgangsstoff der Phosphordüngemittel, von denen noch gesondert die Rede sein wird. Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 ist ein ausgezeichnetes Trocknungsmittel, und die Alkalimetallphosphate werden bei der Waschmittelproduktion benötigt. Phosphorhalogenide, überwiegend die Chloride PCl_3 und PCl_5 benutzt man bei der großtechnischen organischen Synthese. Von den Wasserstoffverbindungen des Phosphors ist Phosphin (PH_3) am bekanntesten, ein stark giftiges, farbloses Gas mit knoblauchartigem Geruch. Einen besonderen Platz nehmen die phosphororganischen Verbindungen ein. Sie sind meistens biologisch aktiv und werden z. T. als Arzneimittel, z. T. auch als Schädlingsbekämpfungsmittel eingesetzt.
Die Phosphornitrildichloride sind Verbindungen aus Phosphor, Stickstoff und Chlor. Das Phosphornitrildichlorid-Monomer kann polymerisieren. Mit wachsendem Molekulargewicht ändern sich die Eigenschaften der entsprechenden Stoffe dieser Klasse, insbesondere nimmt ihre Löslichkeit in organischen Flüssigkeiten merklich ab. Sobald das Molekulargewicht des Polymers einige 1000 erreicht, entsteht ein kautschukartiger Stoff, vorläufig der einzige Kautschuk, der keinen Kohlenstoff enthält. Die weitere Zunahme des Molekulargewichts führt zu festen plastartigen Stoffen. Der »kohlenstofffreie Kautschuk« ist sehr wärmebeständig.

Die Phosphordüngemittel

Damit die Pflanzen den Phosphor aufnehmen können, muss er sich in. einer löslichen Verbindung befinden. Um solche Verbindungen zu erhalten, mischt, man Calciumphosphat und Schwefelsäure so, dass auf 1 mol Phosphat 2 mol Säure entfallen. Als Ergebnis entstehen das Calciumsulfat und das lösliche Calciumdihydrogenphosphat:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2.$$

Das Gemisch dieser beiden Salze ist, unter der Bezeichnung Superphosphat bekannt. In diesem Gemisch bildet Calciumsulfat, vom agrochemischen Standpunkt betrachtet, einen Ballaststoff, den man aber nicht, entfernt, weil das zu hohe Kosten verursachen und das Düngemittel stark verteuern würde. Einfaches Superphosphat enthält nur 14 bis 20 % P_2O_5, das als Hauptkriterium für den Wert aller Phosphordüngemittel gilt.
Ein höher konzentriertes Phosphordüngemittel ist Doppelsuperphosphat. Es entsteht durch Reaktion zwischen Calciumphosphat und Phosphorsäure:

$Ca_3(PO_4)_2 + 4\ H_3PO_4 \longrightarrow 3\ Ca(H_2PO_4)_2$.

Im Doppelsuperphosphat befinden sich 40 bis 50 % P_2O_5. Im Grunde genommen wäre es richtig, von Dreifachsuperphosphat zu sprechen, enthält es doch dreimal soviel Phosphor wie einfaches Superphosphat.
Gelegentlich wird als Phosphordüngemittel auch das sogenannte Präzipitat $CaHPO_4 \cdot 2\ H_2O$ mit 30 bis 35 % P_2O_5 verwendet, das durch Reaktion von Phosphorsäure mit Calciumhydroxid oder Calciumcarbonat hergestellt wird:

$Ca(OH)_2 + H_3PO_4 \longrightarrow CaHPO_4 + 2\ H_2O\ (\equiv CaHPO_4 \cdot 2\ H_2O)$,
$2\ CaCO_3 + 2\ H_3PO_4 \longrightarrow 2\ CaHPO_4 + 2\ H_2O + 2\ CO_2$.

Phosphor enthalten auch einige kombinierte Düngemittel, z. B. $(NH_4)_2HPO_4$ die, wie in diesem Fall, zugleich Stickstoff liefern.
Mit den erkundeten Vorräten an Phosphorrohstoffen steht es in der Sowjetunion wie überall nicht besonders gut. Akademiemitglied S. I. Wolfkowitsch erklärte auf dem IX. Mendelejew-Kongress für allgemeine und angewandte Chemie: »Während die Rohstoffbasis der Stickstoffindustrie – also der Luftozean, Wasser und Erdgas - den Maßstab neuer Anlagen nicht begrenzen und die bis zur Stunde erkundeten Vorräte an Kalisalzen auch die Entwicklung der Kalidüngemittelproduktion für mehr als ein Jahrtausend garantieren, reichen die gegenwärtig erkundeten Vorräte an einheimischen Phosphorrohstoffen angesichts der großen Düngemittelproduktionsvorhaben nur für einige Jahrzehnte.«
Das bedeutet aber nicht, dass die Menschheit deshalb vom Hunger bedroht wäre und dass die Ernten von Jahr zu Jahr abnehmen müssten. Es gibt Reserven. Viel zusätzlichen Phosphor kann man bei komplexer Verarbeitung mineralischer Rohstoffe, aus Sedimenten am Meeresboden sowie durch gründlichere geologische Erkundung gewinnen. So haben wir also keinen Grund zum Pessimismus, umso mehr, als die UdSSR nach den erfassten Phosphorvorräten den ersten Platz in der Welt einnimmt. Es gibt außerordentlich reiche Apatitlagerstätten auf der Kola-Halbinsel sowie Phosphorite in Südkasachstan und an einer ganzen Reihe anderer Orte.
Doch die Suche und Erkundung neuer Lagerstätten und die Entwicklung von Verfahren zur Gewinnung von Phosphordüngemitteln aus ärmeren Erzen sind bereits heute notwendig. Wir brauchen das für die Zukunft, denn die Menschheit wird den Phosphor, »das Element des Lebens und Denkens«, stets benötigen.

Die Phosphorisotope

Im Unterschied zu den meisten Elementen besteht natürlicher Phosphor nur aus dem Isotop ^{31}P. Im Verlauf von Kernreaktionen konnten einige kurzlebige radioaktive Isotope des Elements Nummer 15 synthetisiert werden. Eines davon, ^{30}P, war das erste künstlich erhaltene Isotop überhaupt. Dieses Isotop war es, das Frederic und Irene Joliot-Curie 1934 durch Bestrahlung von Aluminium mit Alphateilchen erhielten. ^{30}P hat, eine Halbwertszeit von 2,55 Minuten und zerfällt unter Emission von Positronen (»positiven Elektronen«, e^+). Heute kennt man sechs radioaktive Phosphorisotope. Das langlebigste unter ihnen, ^{33}P, hat eine Halbwertszeit von 25 Tagen. Phosphorisotope werden hauptsächlich als »markierte Atome« in der biologischen Forschung eingesetzt.

Aus den Anfängen der Superphosphatindustrie

Die großtechnische Erzeugung von Superphosphat begann 1842 in England. In Russland entstanden derartige Werke 1868 und 1871. Vor der Revolution gab es in Russland nur Sechs

Superphosphatwerke, deren Gesamtproduktion maximal 50.000 t im Jahr betrug. In den Jahren des ersten Weltkrieges, der Intervention und des Bürgerkrieges fielen vier von diesen sechs Werken aus, und 1918 wurden in der UdSSR nur 2800 t Superphosphat produziert. Doch bereits nach nur zwanzig Jahren nahm die Sowjetunion bei der Produktion von Phosphordüngemitteln den ersten Platz in Europa und den zweiten Platz in der Welt ein. 1967 wurden in der Sowjetunion über dreizehn Millionen Tonnen Phosphordüngemittel und Phosphoritmehl zum unmittelbaren Einsatz in der Landwirtschaft hergestellt.

D. N. Prjanischnikow über die Bedeutung der Phosphate

»Wie sorgfältig man Dung auch aufbewahren und anwenden mag, er ist doch, außerstande, dem Boden das zurückzugeben, was er selbst nicht enthält, d. h. einen beträchtlichen Phosphoranteil, der mit dem verkauften Getreide, den Knochen der Tiere, der Milch usw. der Wirtschaft entzogen wird; so verliert der Boden allmählich, aber unaufhaltsam seinen Phosphor (oder zumindest den assimilierbaren Teil), und ab einem bestimmten Grenzwert wird der Phosphor dann zum sogenannten Minimalfaktor, dessen Fehlen sich am stärksten im Ernteertrag bemerkbar macht, wie Liebig bereits sehr richtig feststellte.« (Aus der Arbeit »Über die Bedeutung der Phosphate für unsere Landwirtschaft und über die Erweiterung der Möglichkeiten zum unmittelbaren Phosphoriteinsatz«, 1924.)

Die Apatite jenseits des Polarkreises

1926 entdeckten A. E. Fersman und seine Mitarbeiter ungeheure Apatitvorräte auf der Kola-Halbinsel. Viele Jahre später schrieb Akademiemitglied A. E. Fersman über diese Lagerstätte: »Der grüne, funkelnde Apatit mit dem grauen Nephelin bildet eine massive Wand von 100 m. 25 km weit durchzieht dieser erstaunliche Gürtel die Tundra von Chibin und umgibt sie wie ein Ring. Die Untersuchungen zeigten, dass das Apatiterz sogar bis unter den Meeresspiegel in die Tiefe reicht und dass hier in Chibin etwa zwei Milliarden Tonnen dieser wertvollsten Bodenschätze akkumuliert sind, die in der Welt nicht ihresgleichen haben.« (»Unterhaltsame Mineralogie«, 1937.) Auf der Basis dieser Lagerstätte wurde das bergbauchemische S.-M.-Kirow-Kombinat »Apatit« errichtet. Kurz vor dem Kriege wurde noch eine weitere sehr große Lagerstätte von phosphorhaltigen Rohstoffen, die Phosphoritlagerstätte von Karatau in Kasachstan, entdeckt. Phosphorite gibt es auch in anderen Gebieten der UdSSR, insbesondere in der Nähe von Moskau. Doch der beste Rohstoff für die Produktion von Phosphordüngemitteln wird nach wie vor vom »Apatitgürtel der Tundra von Chibin« geliefert.

Wie sieht Apatit aus?

Schauen wir noch einmal in die »Unterhaltsame Mineralogie«: »Apatit ist Calciumphosphat, doch in seinem Äußeren ist er so vielfältig und seltsam, dass ihn die alten Mineralogen nicht umsonst als Apatit bezeichneten, was auf griechisch soviel wie Betrüger heißt: Einmal sind es durchsichtige Kriställchen, die bis in die letzten Einzelheiten an Beryll oder sogar an Quarz erinnern, dann wieder sind es dichte Massen, die sich von gewöhnlichen Kalkstein fast nicht unterscheiden lassen, und dann wieder findet man radial-strahlenförmige Kugeln, und ein anderes Mal schließlich ist das Gestein körnig und glänzend wie grobkörniger Marmor.«

Wer war der erste?

Wahrscheinlich ist die allgemein übliche Auffassung, wonach Phosphor erstmals von dem Alchimisten H. Brand im Jahre 1669 entdeckt wurde, unrichtig. Offenbar waren bereits die

arabischen Alchimisten im 12. Jahrhundert imstande, Phosphor darzustellen, wobei sie die gleiche Technologie anwandten wie Brand. Sie dampften Urin ein und erhitzten den trockenen Rückstand mit Kohle und Sand. Wenn es sich wirklich so verhält, dann kennt die Menschheit das Element Nummer 15 nicht erst seit 300, sondern seit fast 800 Jahren.

Die Modifikationen des Phosphors

Es gibt drei grundlegende allotrope Formen des Phosphors, die weiße, die rote und die schwarze. Jede dieser Formen ist polymorph. Insgesamt sind elf Modifikationen bekannt. Roter Phosphor wird durch mehrstündiges Erhitzen von weißem Phosphor bei 400 °C hergestellt. Schwarzer Phosphor in kristalliner Form entsteht durch Erhitzen von weißem Phosphor unter hohem Druck oder durch achttägiges Erhitzen bei 220 bis 370 °C in Gegenwart von Quecksilber als Katalysator und eines Kristallisationskeimes von schwarzem Phosphor.

»Der leuchtende Mönch«

In den Erinnerungen von Akademiemitglied S. I. Wolfkowitsch lesen wir: »Phosphor wurde in einem elektrischen Ofen gewonnen, der in der Moskauer Universität in der Mochowaja-Straße stand. Da diese Versuche damals zum ersten Mal in unserem Land unternommen wurden, unterließ ich jene Vorsichtsmaßnahmen, die beim Umgang mit gasförmigem Phosphor, diesem giftigen, selbstentzündlichen und mit bläulicher Farbe leuchtenden Element, notwendig sind. Im Verlauf mehrstündiger Arbeit am elektrischen Ofen hatte ein Teil des freigesetzten gasförmigen Phosphors meine Kleidung und sogar die Schuhe so sehr durchtränkt, dass, als ich nachts durch die damals unbeleuchteten Straßen von Moskau aus der Universität nach Hause ging, meine Kleidung in bläulichem Licht erstrahlte und unter den Schuhen (bei Reibung am Troltoir) Funken hervorsprühten.
Jedesmal sammelte sich eine Menschenmenge an, die hinter mir herlief und in der es, ungeachtet aller meiner Erklärungen, nicht wenige gab, die in mir eine Erscheinung aus dem Jenseits sahen. Alsbald wurden auf der Mochowaja-Straße und dann auch in ganz Moskau von Mund zu Mund phantastische Erzählungen über den leuchtenden Mönch weitergegeben.«

Wunder ohne Wunder

Die Kirche hat den weißen Phosphor wiederholt zu »Wundern« benutzt. Bekannt wurden zumindest zwei Arten von »Wundern«, an denen dieser Stoff beteiligt ist. Das erste Wunder ist die Kerze, die sich von seihst entzündet. Dazu benutzt man den Docht mit einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff; das Lösungsmittel verdampft relativ rasch, und die auf dem Docht zurückbleibenden Phosphorpartikeln entzünden sich infolge Oxidation durch den Luftsauerstoff von selbst. Das zweite Wunder sind die »göttlichen« Inschriften, die an den Wänden aufleuchten. Hierbei wird die gleiche Lösung verwendet. Wenn sie nur hinreichend stark gesättigt ist, dann leuchten die Inschriften zunächst nur, flammen dann plötzlich auf und verschwinden.

Phosphororganische Verbindungen und Leben

Über die Rolle der phosphororganischen Verbindungen in den wichtigsten biochemischen Reaktionen des Organismus ist schon viel geschrieben worden. In jedem Lehrbuch der Biochemie werden diese Stoffe nicht nur mehrfach erwähnt, sondern auch ausführlich behandelt. Ohne phosphororganische Verbindungen könnte im Gehirngewebe kein Kohlenhydrataustausch stattfinden. Das phosphorhaltige Enzym Phosphorylase begünstigt

nicht nur den Zerfall, sondern auch die Synthese von Polysacchariden im Gehirn. Bei der Oxidation von Kohlenhydraten im Gehirngewebe spielen das Diphosphopyridimiukleolid und anorganisches Phosphat eine wichtige Rolle. Ein anderer überaus wichtiger Prozess, die Muskelkontraktion, wird durch die Energie unterhalten, die bei Reaktion unter Beteiligung von Adenosinphosphaten freigesetzt wird. Bei der Muskelkontraktion zerfällt ein Molekül Adenosintriphosphat (ATP) in Adenosindiphosphat und anorganische Phosphorsäure. Dabei wird viel Energie (8 bis 11 kcal/mol) frei. Für die bedeutende Rolle dieser Stoffe spricht auch die Tatsache, dass im Muskelgewebe stets ein konstanter ATP-Pegel aufrechterhalten wird.

Phosphororganische Verbindungen im Kampf gegen Insekten

Phosphororganische Insektizide sind ein wirksames Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen in der Landwirtschaft. So ist beispielsweise das Präparat M-81, das vor einigen Jahren im Institut für elementorganische Verbindungen der Akademie der Wissenschaften der UdSSR entwickelt wurde, eine wirksame Hilfe im Kampf gegen Baumwollschädlinge. Die Zahl der in den Laboratorien auf der ganzen Well synthetisierten phosphororganischen Verbindungen zählt nach vielen Tausenden.

Schwefel (sulphur)

von W. M. Belostozki, M. D. Golderman und W. W. Stanzo



Schwefel ist einer der weniger Stoffe, den bereits die ersten »Chemiker« vor einigen tausend Jahren gebrauchten. Eine der Ursachen für diese Bekanntheit ist die Verbreitung von gediegenem Schwefel in den Ländern der ältesten Zivilisationen. Lagerstätten des gelben brennbaren Stoffes wurden bereits von den Griechen und Römern abgebaut, besonders auf Sizilien, das bis zum Ende des 19. Jahrhunderts durch seinen Schwefel bekannt war.
Seit uralten Zeiten wurde der Schwefel für religiös-mystische Zwecke verwendet. Man entzündete ihn bei allen möglichen Zeremonien und Ritualen. Sehr schnell fand er aber auch andere Einsatzgebiete. Mit Schwefel wurden Waffen geschwärzt, man verwendete ihn zur Herstellung kosmetischer und therapeutischer Salben, man verbrannte ihn, um Gewebe zu bleichen, aber auch um Insekten zu bekämpfen. Die Schwefelgewinnung nahm nach der Erfindung des Schwarzpulvers erheblich zu. Ist er doch zusammen mit Kohle und Salpeter einer der notwendigen Bestandteile des Schwarzpulvers.
Auch heute verbraucht die Pulverindustrie noch einen Teil des gewonnenen Schwefels, wenn auch einen sehr geringen. Heute ist Schwefel einer der wichtigsten Rohstoffe für viele chemische Produktionsverfahren. Darin liegt die Ursache für das kontinuierliche Wachstum der Weltschwefelproduktion.

Vom Ursprung des Schwefels

Gediegenen Schwefel findet man meist in Form von Einschlüssen in bestimmten Erzen. Wie sind diese Einschlüsse entstanden, gleichzeitig mit den Begleitgesteinen oder später? Von der Beantwortung dieser Frage hängt die Richtung der Erkundungsarbeiten ab. Bisher gibt es aber darauf noch keine eindeutige Antwort. Es existieren einige Theorien, deren Urheber jedoch sehr gegensätzliche Auffassungen vertreten.
Die Theorie der Syngenese, d. h. der gleichzeitigen Entstehung des Schwefels und der umschließenden Gesteine, nimmt an, dass die Bildung von gediegenem Schwefel in Flachwasserbassins erfolgte. Bestimmte Bakterien reduzierten die im Wasser gelösten Sulfate bis zum Schwefelwasserstoff, der beim Aufsteigen in eine Oxidationszone geriet und hier auf chemischem Wege unter Beteiligung anderer Bakterien zu elementarem Schwefel oxidiert wurde. Der Schwefel sedimentierte am Boden, und der schwefelhaltige Schlamm bildete in der Folgezeit das Schwefelerz.
Die Theorie der Epigenese, wonach sich die Schwefeleinschlüsse später ausgebildet haben als das Basisgestein, hat mehrere Varianten. Die am meisten verbreitete Variante nimmt an, dass sich Grundwasser bei der Passage von Gesteinsschichten mit Sulfaten anreichert. Kommen solche Wässer in Kontakt mit Erdöl- oder Erdgaslagerstätten, dann werden die Sulfat-Ionen durch Kohlenwasserstoffe bis zum Schwefelwasserstoff reduziert. Der Schwefelwasserstoff steigt an die Oberfläche, wird oxidiert und scheidet in Hohlräumen und Rissen der Gesteine reinen Schwefel ab.
In den letzten Jahren findet eine andere Variante der Epigenesetheorie immer neue Bestätigungen, die Theorie der Metasomatose (Metasomatose = Ersatz oder Substitution). Nach dieser Theorie erfolgt im Erdinneren eine kontinuierliche Umwandlung von Gips $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ und Anhydrit $CaSO_4$ zu Schwefel und Kalzit $CaCO_3$. Diese Theorie wurde

1935 von den sowjetischen Wissenschaftlern L. M. Miropolski und B. P. Krotow entwickelt. Für sie spricht insbesondere folgende Tatsache:
1961 wurde im Irak die Lagerstätte Mischrak entdeckt. Der Schwefel ist hier in Carbonatgesteine eingeschlossen, die ein Gewölbe bilden; das Gewölbe wird von Stützen getragen, die weit in die Tiefe reichen. Diese Flanken bestehen in der Hauptsache aus Anhydrit und Gips. Das gleiche Bild lässt sich auch in der Lagerstätte Schor-Su in der UdSSR beobachten.
Die geologische Eigentümlichkeit dieser Lagerstätten lässt sich nur unter dem Aspekt der Metasomatosetheorie erklären. Primärgipse und -anhydrite haben sich in sekundäre Carbonatgesteine mit Einschlüssen von gediegenem Schwefel umgewandelt. Wichtig ist nicht nur die Nachbarschaft der Minerale, vielmehr entspricht der mittlere Schwefelgehalt im Erz solcher Lagerstätten genau dem Gehalt chemisch gebundenen Schwefels im Anhydrit. Untersuchungen der isotopen Zusammensetzung des Schwefels und des Kohlenstoffs im Erz dieser Lagerstätten gaben den Anhängern der Metasomatosetheorie zusätzliche Argumente in die Hand.
Trotzdem gibt es ein »Aber«: Der Chemismus des Umsetzungsprozesses von Gips in Schwefel und Kalzit ist vorläufig unklar, und so haben wir keinen Grund, die Metasomatosetheorie als einzig richtig anzusehen. Auf der Erde existieren auch heute Seen (insbesondere der Schwefelsee in der Nähe von Sernowodsk), wo eine syngenetische Ablagerung von Schwefel erfolgt und wo der schwefelhaltige Schlamm weder Gips noch Anhydrit enthält.
Das alles bedeutet, dass die Vielfalt der Theorien und Hypothesen über den Ursprung gediegenen Schwefels nicht nur und nicht so sehr ihre Ursache in der Unvollständigkeit unseres Wissens haben, sondern vielmehr in der Kompliziertheit der im Erdinneren ablaufenden Erscheinungen.

Die Schwefelgewinnung

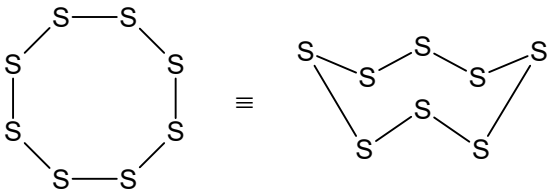
Schwefelerze werden, abhängig von den Lagerstättenverhältnissen, nach verschiedenen Verfahren abgebaut. In jedem Fall muss man dabei der Sicherheit große Aufmerksamkeit widmen. Fast stets sind Schwefellagerstätten von Ansammlungen giftiger Gase (Schwefelverbindungen) begleitet. Außerdem darf man auch die Möglichkeit einer Selbstentzündung nicht außer Acht lassen.
Der Abbau des Erzes im Tagebau geschieht wie folgt: Schreitbagger tragen die Deckschichten ab, unter denen das Erz liegt. Durch Schießarbeiten (Sprengungen) wird die erzführende Schicht zerkleinert, und die so gewonnenen Erzbrocken werden in den Aufbereitungsbetrieb gebracht. Von da aus gelangen sie in den Schwefelschmelzbetrieb, wo man den Schwefel aus dem Konzentrat gewinnt. Die Gewinnungsverfahren sind unterschiedlich. Einige von ihnen werden weiter unten dargestellt. Hier soll erst ein Verfahren beschrieben werden, bei dem Schwefel durch Bohrlöcher aus unterirdischen Lagerstätten gewonnen wird, ein Verfahren, dass es den USA und Mexiko ermöglichte, zu den größten Schwefellieferanten zu werden.
Ende des 19. Jahrhunderts wurden im Süden der USA außerordentlich reiche Schwefellagerstätten entdeckt. Doch der Zugang zu diesen Schichten war sehr schwierig. In die Schächte drang Schwefelwasserstoff ein und verhinderte den Zutritt zum Schwefel. Außerdem gab es dort Fließsand, der das Vordringen zu den schwefelführenden Schichten erschwerte. Den Ausweg fand Hermann Frash, indem er vorschlug, den Schwefel an Ort und Stelle, d. h. unter der Erde, zu schmelzen und durch Bohrlöcher – ähnlich wie bei Erdölbohrungen – an die Oberfläche zu pumpen. Die verhältnismäßig niedrige Schmelztemperatur des Schwefels bestätigte die Realisierbarkeit von Frashs Idee. 1890 begannen die ersten Erprobungen, die dann zum Erfolg führten.

Im Prinzip ist die Frash-Anlage sehr einfach. Sie besteht aus zwei konzentrischen Rohren. In den Zwischenraum zwischen beiden Rohren wird überhitztes Wasser gepumpt und gelangt in die schwefelführende Schicht. Im mittleren, allseits beheizten Rohr steigt der geschmolzene Schwefel nach oben. In ihrer modernen Variante wird die Frash-Anlage durch ein drittes, ganz dünnes Rohr ergänzt. Durch dieses Rohr wird Druckluft in das Bohrloch gepresst, die zur Förderung des geschmolzenen Schwefels an die Oberfläche beiträgt. Einer der wesentlichsten Vorzüge des Frash-Verfahrens besteht darin, dass man hier bereits im ersten Abbaustadium verhältnismäßig reinen Schwefel erhält. Beim Abbau reicher Erze ist dieses Verfahren sehr effektiv.
Früher glaubte man, dass das Verfahren der unterirdischen Erschmelzung von Schwefel nur unter den spezifischen Verhältnissen der »Salzdome« an der pazifischen Küste der USA und Mexikos anwendbar sei. In der VR Polen und in der UdSSR durchgeführte Versuche widerlegten diese Auffassung. In Volkspolen werden nach diesem Verfahren bereits beträchtliche Schwefelmengen produziert, und 1968 haben die ersten Schwefelbohrungen in der UdSSR den Betrieb aufgenommen.
Das in Tagebauen und Schächten (auch Gruben) gewonnene Erz muss jedoch, häufig nach vorangehender Anreicherung, verarbeitet werden, wozu man verschiedene technologische Verfahren benutzt.
Wir kennen einige Verfahren zur Schwefelgewinnung aus schwefelhaltigen Erzen: das Wasserdampfverfahren, das Filtrationsverfahren, thermische Verfahren sowie Zentrifugal- und Extraktionsverfahren.
Die thermischen Schwefelgewinnungsverfahren sind die ältesten. Bereits im 18. Jahrhundert wurde Schwefel im Königreich Neapel in Meilern, den sogenannten Calcaroni, erschmolzen. Noch heute wird der Schwefel in Italien in primitiven Öfen, den Forni, gewonnen. Die zum Ausschmelzen des Schwefels aus dem Erz erforderliche Wärme erhält man durch Verbrennung eines Teils des Schwefels. Der Prozess ist wenig effektiv, und die Verluste sind sehr hoch.
Italien wurde auch zur Heimat der Wasserdampfverfahren zur Schwefelgewinnung. 1859 erhielt Giuseppe Gill ein Patent für seinen Apparat, den man als Vorgänger der Autoklaven von heute bezeichnen kann. Das natürlich wesentlich verbesserte Autoklavenverfahren benutzt man auch heute noch in vielen Ländern.
Beim Autoklavenprozess wird das angereicherte Schwefelerzkonzentrat, das bis zu 80 % Schwefel enthält, in Form einer flüssigen Pulpe mit den übrigen Reagenzien durch Pumpen in den Autoklav gefördert. Anschließend wird der Autoklav unter Druck mit Wasserdampf beaufschlagt. Die Pulpe erwärmt sich auf 130 °C. Der im Konzentrat enthaltene Schwefel schmilzt und trennt sich dadurch vom Gestein. Nach einer gewissen Verweilzeit dekantiert man den herausgeschmolzenen Schwefel. Anschließend lässt man aus dem Autoklav die »Abgänge« ablaufen, eine Suspension von taubem Gestein (Gangart) in Wasser. Die Abgänge enthalten noch relativ viel Schwefel und gelangen erneut in den Aufbereitungsbetrieb. In Russland wurde das Autoklavenverfahren erstmals von dem Ingenieur K. G. Patkanow im Jahre 1896 angewendet. Moderne Autoklaven sind riesige Apparate von der Höhe eines vierstöckigen Hauses. Solche Autoklaven stehen z. B. im Schwefelschmelzbetrieb des bergbauchemischen Kombinats von Rosdol südlich von Lwow.
Bei einigen Technologien, so etwa im großen Schwefelkombinat von Tarnobrzeg (VR Polen), trennt man die Gangart in Spezialfiltern vom geschmolzenen Schwefel. Das Zentrifugentrennverfahren wurde erst kürzlich in der UdSSR entwickelt. Kurz gesagt, es gibt viele Verfahren, um »die Spreu von dem Weizen« zu sondern.
Auch die verschiedenen Länder befriedigen ihren Schwefelbedarf auf unterschiedliche Weise. Mexiko und die USA benutzen in der Hauptsache das Frash-Verfahren. Italien, das nach der Schwefelgewinnung den dritten Platz unter den kapitalistischen Ländern einnimmt, fährt fort, die Schwefelerze der sizilianischen Lagerstätten sowie in der Provinz Marco nach

verschiedenen Verfahren abzubauen und zu verarbeiten. In Japan gibt es beträchtliche Vorräte vulkanischen Schwefels. Frankreich und Kanada, die keinen gediegenen Schwefel besitzen, haben eine Großproduktion zur Schwefelgewinnung aus Gasen aufgebaut. Auch in England und in der BRD finden sich keine eigenen Lagerstätten. Ihren Schwefelsäurebedarf decken diese beiden Länder durch Verarbeitung schwefelhaltiger Rohstoffe (in der Hauptsache Pyrit); außerdem wird elementarer Schwefel importiert.
Die Sowjetunion und die anderen sozialistischen Länder können ihren Bedarf auf Grund eigener Rohstoffvorkommen voll decken. Nach der Entdeckung und dem Aufschluss der reichen Lagerstätten im Vor-Karpaten-Gebiet in der UdSSR und in der VR Polen wurde die Schwefelproduktion beträchtlich gesteigert. In den letzten Jahren wurden große neue Werke in der Ukraine errichtet und die alten Kombinate an der Wolga und in Turkmenien rekonstruiert; auch die Schwefelproduktion aus Erdgas und aus Abgasen wurde erweitert.

Kristalle und Makromoleküle

Dass Schwefel ein chemisches Element und keine Verbindung ist, stellte erstmals der bedeutende französische Chemiker Antoine Laurent Lavoisier im 18. Jahrhundert fest. Seit jener Zeit haben sich die Vorstellungen vom Schwefel als einem Element zwar nicht stark verändert, dafür wurden sie jedoch beträchtlich vertieft und ergänzt. Heute ist bekannt, dass das Element Nummer 16 aus einem Gemisch von vier stabilen Isotopen mit den Massenzahlen 32, 33, 34 und 36 besteht. Es ist ein typisches Nichtmetall.
Die zitronengelben Kristalle von reinem Schwefel sind halbdurchsichtig. Die Kristallform ist nicht immer gleich. Meist findet man rhombischen Schwefel, die stabilste Modifikation; seine Kristalle haben die Form von Oktaedern mit abgeschnittenen Ecken. In diese Modifikation gehen bei Zimmertemperatur alle anderen Modifikationen über. Bei der Kristallisation aus der Schmelze, die Schmelztemperatur des Schwefels ist 119,5 °C, erhält man nadelförmige Kristalle (monokline Form). Diese Modifikation ist instabil, und bei einer Temperatur unter 95,6 °C wird sie zur rhombischen.
Ein anderer noch aus der Schule bekannter Versuch ist die Herstellung von plastischem Schwefel. Gießt man geschmolzenen Schwefel in kaltes Wasser, so entsteht eine elastische, gummiähnliche Masse. Man kann sie auch in Fadenform erhalten. Lässt man jedoch einige Tage vergehen, dann kristallisiert diese Masse um und wird starr und spröde.
Die Moleküle im Schwefelkristall setzen sich aus acht Atomen (S_8) zusammen, und die Unterschiede in den Eigenschaften der verschiedenen Schwefelmodifikationen erklären sich aus dem Polymorphismus, d. h. dem ungleichartigen Kristallaufbau. Im Schwefelmolekül bilden die Atome einen geschlossenen Ring:



Beim Schmelzen werden die Bindungen im Ring zerbrochen, und die zyklischen Moleküle verwandeln sich in lineare Ketten.
Das ungewöhnliche Verhalten des Schwefels beim Schmelzen wird verschieden interpretiert. Eine Interpretation ist folgende: Bei einer Temperatur zwischen 155 und 187 °C erfolgt allem Anschein nach ein beträchtlicher Zuwachs des Molekulargewichts, was durch eine mehrfache Zunahme der Viskosität bestätigt wird. Bei 187 °C erreicht die Viskosität der Schmelze fast 1000 Poise, und wir erhalten einen nahezu festen Stoff. Weiterer Temperaturanstieg bringt eine Viskositätsverminderung mit sich (das Molekulargewicht fällt). Bei 300 °C geht der

Schwefel erneut in den fließfähigen Zustand über, und bei 444,6 °C beginnt er zu sieden. Im Schwefeldampf vermindert sich die Anzahl der Atome im Molekül mit steigender Temperatur allmählich:

$$S_8 \overset{(444{,}6°)}{\rightleftharpoons} S_6 \rightleftharpoons S_4 \overset{(800\ °C)}{\rightleftharpoons} S_2 \overset{(1700°C)}{\rightleftharpoons} S_{(einatomig)}$$

Bei 1700 °C ist der Schwefeldampf einatomig.

Die Schwefelverbindungen

Nach seiner Verbreitung nimmt das Element Nummer 16 den 15. Platz ein. Der Schwefelgehalt in der Erdrinde beträgt 0,05 Ma.-%. Das ist nicht wenig.
Schwefel ist chemisch sehr reaktionsfreudig und verbindet sich mit den meisten Elementen. Darum trifft man den Schwefel in der Natur nicht nur in freiem Zustand, sondern auch in den verschiedenartigsten anorganischen Verbindungen an. Besonders verbreitet sind die Sulfate (in der Hauptsache mit Alkali- und Erdalkalimetallen) sowie die Sulfide (von Eisen, Kupfer, Zink und Blei). Schwefel ist auch in Kohlen, Ölschiefern, Erdöl, Erdgas sowie in pflanzlichen und tierischen Organismen enthalten. Bei der Reaktion von Schwefel mit Metallen wird in der Regel recht viel Wärme frei. Mit Sauerstoff bildet Schwefel einige Oxide, von denen SO_2 und SO_3, d. h. die Anhydride von schwefliger Säure H_2SO_3 und Schwefelsäure H_2SO_4, die wichtigsten sind. Die Wasserstoffverbindung des Schwefels, der Schwefelwasserstoff, ist ein sehr giftiges, übelriechendes Gas, das man überall dort antreffen kann, wo organische Oberreste verfaulen. In der Nähe von Schwefellagerstätten enthält die Erde häufig beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoff. In wässriger Lösung verhält sich dieses Gas wie eine Säure. An der Luft lassen sich Schwefelwasserstofflösungen nicht aufbewahren, weil sie unter Schwefelausscheidung oxidiert werden:

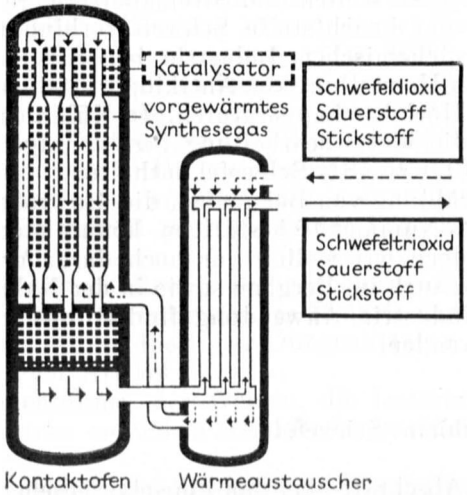
$$2\ H_2S + O_2 \longrightarrow 2\ H_2O + 2\ S.$$

Schwefelwasserstoff ist ein starkes Reduktionsmittel. Diese Eigenschaft wird bei vielen chemischen Prozessen ausgenutzt.

Wofür man Schwefel braucht

Zu den uns umgebenden Dingen gehören sehr viele zu deren Herstellung Schwefel oder seine Verbindungen benutzt werden. Papier und Gummi, Hartgummi und Streichhölzer, Gewebe und Arzneimittel, Kosmetika und Plaste, Sprengstoffe und Farben, Düngemittel und Pestizide, das ist eine bei weitem nicht vollständige Liste aller der Dinge und Stoffe, an deren Produktion das Element Nummer 16 beteiligt ist. Um beispielsweise ein Auto herzustellen, braucht man etwa 14 kg Schwefel. Man darf ohne Übertreibung sagen, dass das industrielle Potential eines Landes recht genau am Schwefelverbrauch bestimmbar ist. Sehr viel Schwefel geht in die Papierindustrie. Um 1 t Zellstoff zu produzieren, muss man über 100 kg Schwefel aufwenden. Eine große Menge elementaren Schwefels verbraucht auch die Gummiindustrie zur Vulkanisierung von Kautschuk.
In der Landwirtschaft wird der Schwefel sowohl in elementarer Form als auch in Gestalt verschiedener Verbindungen eingesetzt. Schwefel ist in Mineraldüngern sowie in Schädlingsbekämpfungsmitteln enthalten. Neben Phosphor, Kalium und anderen Elementen können die Pflanzen auch ohne Schwefel nicht auskommen. Übrigens wird der größte Teil des in den Boden eingebrachten Schwefels nicht von den Pflanzen assimiliert, sondern unterstützt diese nur bei der Aufnahme von Phosphor. Man bringt Schwefel zusammen mit Phosphoritmehl in den Boden. Im Roden lebende Bakterien oxidieren den Schwefel unter

Bildung von Schwefelsäure und schwefliger Säure, die mit den Phosphoriten in Reaktion treten. Dadurch entstehen Phosphorverbindungen, die von den Pflanzen assimiliert werden.



Schwefelsäureherstellung nach dem Kontaktverfahren

Den meisten Schwefel verbraucht aber die chemische Industrie. Etwa die Hälfte des gesamten gewonnenen Schwefels geht in die Schwefelsäureproduktion. Um 1 t H_2SO_4 zu erhalten, muss man rund 300 kg Schwefel verbrennen. Die Rolle der Schwefelsäure in der chemischen Industrie lässt sich durchaus mit der Rolle des Brotes in unserer Ernährung vergleichen.
Schwefel und Schwefelsäure braucht man bei der Produktion von Explosivstoffen und Streichhölzern, reinen Schwefel für Färb- und Leuchtstoffe. Schwefelverbindungen werden in der petrolchemischen Industrie benötigt. Insbesondere dienen sie zur Herstellung von Antiklopfmitteln und Schmierstoffen für Hochdruckapparaturen. In Kühlölen, mit deren Hilfe sich die Metallbearbeitung beschleunigen lässt, sind gelegentlich bis zu 18 % Schwefel enthalten.
Die Aufzählung von Beispielen, die die große Bedeutung des Elements Nummer 16 bestätigen, könnte man noch lange fortsetzen, doch wir wollen nur noch daran erinnern, dass der Schwefel auch im Bergbau sowie in der Nahrungsmittel- und Textilindustrie Anwendung findet, und uns anderen Fragen zuwenden.

Das Problem Schwefel

Wie wir im Abschnitt über den Phosphor gesehen haben, hat das Problem dieses Elements auch heute nichts von seiner Schärfe verloren. Alle wissen darum, und um seine Lösung bemühen sich Chemiker und Geologen. Die Erde mit Phosphor zu sättigen wird auch noch in tausend Jahren ein wichtiges agrochemisches Problem sein. In den letzten Jahren haben die Agrochemiker einen weiteren Grund zur Beunruhigung gefunden, die Ursache dafür ist der Schwefel.
Lange Zeit war man der Meinung, dass die Bedeutung des Elements Nummer 16 für die Landwirtschaft lediglich in der Bekämpfung von Pflanzenschädlingen und -krankheiten liegt. Die Fachleute für Mineraldüngung interessierte der Schwefel, sein Mangel oder sein Überschuss, früher absolut nicht, obwohl bereits bekannt war, dass dieses Element für die Pflanzen und die höheren Organismen lebenswichtig ist. In Eiweißen und Enzymen kommt es vor, und seine Verbindungen wurden in pflanzlichen Geweben und im Zellsaft nachgewiesen. Man stellte auch fest, dass der Bedarf der Pflanzen an diesem Element etwas kleiner ist als ihr Bedarf an Phosphor. Man wusste auch, dass noch im 18. Jahrhundert mit einer der Verbindungen dieses Elements, einem sehr verbreiteten und billigen Stoff, Kleesaaten gedüngt und große Ernten erzielt wurden. Aber nur im Periodensystem steht dieses Element

in der Nähe der drei »Säulen« der Agrochemie, Stickstoff, Phosphor und Kalium, während es in den agrochemischen Nachschlagewerken als zweitrangig gilt. Überdies haben ganze Forscher- und Technologenkollektive jahrelang größte Mühe darauf verwandt, den Gehalt dieses Elements in neuen Düngemitteln so weit wie möglich herabzusetzen. Zwar hatte nie jemand gesagt, dass das Element für die Pflanzen schädlich sei, aber seine Verbindungen stellten einfach Ballaststoffe dar.

Vor einigen Jahren erschien aber in der wissenschaftlichtechnischen Zeitschrift »Chemie in der Landwirtschaft« ein Artikel von P. A. Baranow, Mitglied der W. I. Lenin-Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der UdSSR, mit dem Titel: »Über die Befriedigung des Bedarfs der Pflanzen an Schwefel und schwefelhaltigen Düngemitteln«. Hier einige Thesen aus dem Artikel:

Die Sonnenblume, der Weizen, die Luzerne und einige andere Kulturen entziehen dem Boden mehr Schwefel als Phosphor.

Nur 15 bis 20 % des Gesamtschwefelgehaltes im Boden liegt in einer den Pflanzen zugänglichen Form vor.

Der Anteil des Ammoniumsulfats an der Mineraldüngerproduktion hat sich in den zwölf Jahren von 1953 bis 1965 in Europa fast auf die Hälfte und in den USA fast auf ein Siebentel reduziert.

In den letzten Jahren werden in vielen Ländern zahlreiche Untersuchungen über Schwefeldüngemittel vorgenommen.

Im Zeitraum 1966/67 sind die Schwefelpreise in den USA um 50 % gestiegen.

In der Mineraldüngerindustrie unseres Landes haben sich seit Beginn der fünfziger Jahre die gleichen Tendenzen bemerkbar gemacht wie im Ausland und bereits zu zahlreichen Erscheinungsformen des Schwefelmangels geführt.

Notwendig ist die sofortige Aufnahme der Untersuchung des Schwefelproblems in den verschiedenen Zonen unseres Landes.

Wir sprachen mit dem Verfasser dieses sensationellen Artikels, und P. A. Baranow sagte uns folgendes:

»Bitte stellen Sie die Sache nicht so dar, als seien die Schwefeldüngemittel das Allerneueste in der Agrochemie. Bereits Ende des 19. Jahrhunderts betrachtete S. M. Bogdanow, Professor an der Universität Kiew, den Schwefel als einen für die Pflanzen sehr nützlichen Stoff. Über die selbständige Rolle des Schwefels in agrochemischen Prozessen schrieb bereits 1931 ein anderer unserer Landsleute, Professor A. P. Kalushski. Seiner Meinung nach bewirkt der Schwefel bei seiner Oxidation im Boden gewissermaßen eine Erweckung des schlafenden Phosphats und trägt zum Übergang des Phosphats in eine zur Assimilation durch die Pflanzen geeignete Form bei. Auch im Ausland gab es Wissenschaftler, die verstanden, dass der Schwefel für die Pflanzen ebenso notwendig ist wie der Phosphor, der Stickstoff oder das Kalium. Doch bis in die jüngste Zeit wurde der Bedarf der Pflanzen an schwefelhaltigen Düngemitteln nicht untersucht.

Durch Düngung der Erde mit Kalium, Phosphor oder Stickstoff trug man gleichzeitig auch Schwefel in den Boden ein, und zwar in der einzigen durch Pflanzen assimilierbaren Form, in Gestalt von Sulfaten. Die SO_4-Gruppe ist im Superphosphat, im Ammoniumsulfat und im Kaliumsulfat enthalten. Eine weitere Quelle assimilierbaren Schwefels war die Atmosphäre. In der Kohle ist stets Schwefel enthalten, und so gelangt mit der Kohleverbrennung SO_2 in die Atmosphäre. Mit den Niederschlägen kommt es dann in die Erde und wird im Boden oxidiert.

Nun aber wurde er von drei Seiten zugleich ‚attackiert'. Man begann mit dem Einsatz konzentrierter Düngemittel. Tatsächlich enthält Doppelsuperphosphat einen größeren Phosphoranteil, doch dafür fast überhaupt keinen Schwefel. Die Komplexdüngemittel sind in der Regel sulfatfrei. Die Überführung eines beträchtlichen Teiles der Industrie auf Elektrizität, Erdöl und Erdgas hat die Menge des atmosphärischen Schwefels (aus der Kohle) erheblich verringert. Damit ergab sich eine weitere unerwartete und unerwünschte Folge des

wissenschaftlich-technischen Fortschritts. Die dritte Ursache schließlich – und sie ist die wichtigste – liegt in der Erhöhung des Ernteertrages und als Folge davon in der verstärkten Austragung des Schwefels aus dem Boden.
Das alles hat zum Schwefelhunger bei den Pflanzen geführt, besonders in den Industrieländern oder in den – wenn der Ausdruck erlaubt ist – agrochemisch entwickelten Ländern. Ich will hier ein Beispiel aus einem amerikanischen wissenschaftlichen Artikel anführen. Bei der Düngung einer Baumwollplantage mit komplexen Mineraldüngern betrug der Ertragszuwachs 110 t je Hektar; als man neben den Komplexdüngern auch schwefelhaltige Düngemittel in den Boden einbrachte, war der Ertragszuwachs um 20 t je Hektar höher.
Außerdem ist zu berücksichtigen, dass schwefelhaltige Düngemittel nicht nur die Quantität, sondern auch die Qualität des Ertrages beeinflussen. Ohne Schwefel gibt es kein Eiweiß. Schwefel ist Bestandteil einiger essentieller Aminosäuren. Wir haben in Sibirien die Hypothese eines ausländischen Wissenschaftlers über den günstigen Einfluss dieser Düngemittelform auf die Frostbeständigkeit des Getreides überprüft und bestätigt gefunden. Schwefelhaltige Düngemittel tragen zur Bildung organischer Stoffe bei, die die Thiolgruppe (-SH) enthalten und ihrerseits für die Erhöhung der Frostbeständigkeit verantwortlich sind. So ist die Notwendigkeit von Schwefel als Düngemittel wiederholt nachgewiesen worden. Das bedeutet natürlich nicht, dass nun etwa keinerlei neue Untersuchungen auf diesem Gebiet notwendig wären. In erster Linie muss exakt ermittelt werden, wo, d. h. in welchen Gebieten unseres Landes, Schwefeldüngemittel besonders dringend benötigt werden. Man muss eine Spezialkarte, eine Schwefelmangelkarte, zusammenstellen.
Die Chemisierung der Landwirtschaft geht auch in unserem Land intensiv voran. Die Produktion konzentrierter Mehrfachdüngemittel steigt von Jahr zu Jahr, und das ist sehr gut. Man darf dabei nur nicht vergessen, dass alles in der Natur auf das engste miteinander verknüpft und wechselseitig voneinander abhängig ist. Niemand kann bestreiten, dass es einfach nur dumm wäre, Millionen von Rubel auf die Entfernung des Ballastgipses aus dem Superphosphat aufzuwenden, um dann genau diesen Gips wieder auf die Felder zu bringen. Natürlich kann man die Ammoniumsulfatproduktion reduzieren und diesen Stoff durch wirksamere Stickstoffdüngemittel ersetzen, doch die recht bitteren Erfahrungen des Auslands hierbei außer Acht zu lassen ist zumindest nicht gerade vernünftig.
Verstehen Sie mich nicht so, als riefe ich dazu auf, konzentrierte Düngemittel und Komplexdünger in Zukunft nicht mehr zu verwenden. Sie sind unersetzlich. Doch wer ein noch größeres Produktivitätswachstum der Landwirtschaft plant, darf den Schwefel nicht vergessen, der ein Recht darauf hat, das vierte agrochemische Makroelement zu werden.
Ich glaube, die Agrochemiker werden schon in wenigen Jahren nicht mehr von „den großen Drei“ N, P und K, sondern von „den großen Vier“, also den genannten drei Elementen plus Schwefel reden.«

Aus alten Büchern

»Schwefel wird verwendet zur Reinigung der Behausungen, da viele der Meinung sind, dass der Geruch von verbranntem Schwefel und das Verbrennen des Schwefels selbst vor allerlei Zauberei behüten und alle bösen Geister zu vertreiben vermag.«

Plinius d. Ältere, 1. Jh. u. Z.

»Sind die Gräser welk und arm an Säften und zeigen die Zweige und Blätter der Bäume eine matte, schmutzige, dunkle Farbe an der Stelle leuchtenden Grüns, so ist dies ein Zeichen dafür, dass der Boden Überfluss an Mineralien besitzt, in denen der Schwefel vorherrscht.«
»Ist ein Erz sehr reich an Schwefel, so entzündet man es auf einem breiten Eisenblech mit einer Vielzahl von Öffnungen darin, durch die der Schwefel in wassergefüllte Töpfe tropft.«

»Schwefel ist auch Bestandteil einer schrecklichen Erfindung, des Schießpulvers, mit dessen Hilfe man Stücke von Eisen, Bronze oder Stein weit davonschleudern kann, es ist eine neuartige Kriegswaffe.«

Georgius Agricola, 16. Jh.

Wie der Schwefel im 14. Jahrhundert geprüft wurde

»Willst du Schwefel prüfen, um zu erfahren, ob er gut ist oder nicht, dann nimm ein Stück Schwefel in die Hand und halte es ans Ohr. Wenn der Schwefel dabei so knistert, dass du sein Knistern hörst, dann heißt es, der Schwefel ist gut; schweigt der Schwefel dagegen und knistert nicht, dann ist er nicht gut...«
Dieses eigentümliche Verfahren zur Bestimmung der Güte eines Minerals nach dem Gehör kann für den Schwefel auch heute noch verwendet werden. Es hat sich experimentell bestätigt, dass nur solcher Schwefel »knistert«, der höchstens 1 % Verunreinigungen enthält. Manchmal bleibt es allerdings nicht beim Knistern, sondern das Schwefelstück zerfällt in Teile.

Das erstickende Schwefelgas

Der hervorragende Naturforscher des Altertums Plinius der Ältere kam bekanntlich im Jahre 79 u. Z. bei einem Vulkanausbruch ums Leben. Sein Neffe schrieb in einem Brief an den Historiker Tacitus: »Plötzlich war Donnergrollen zu vernehmen, und aus dem Feuer des Berges wälzten sich schwarze Schwefeldämpfe herab. Alle liefen auseinander. Plinius erhob sich und wollte, gestützt auf zwei Sklaven, ebenfalls fliehen; doch der todbringende Dampf umhüllte ihn von allen Seiten, seine Knie gaben nach, er fiel wieder hin und erstickte.«
»Die schwarzen Schwefeldämpfe«, die Plinius das Leben gekostet halten, bestanden natürlich nicht nur aus gasförmigem Schwefel. Vulkanische Gase enthalten auch Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid. Diese Gase haben nicht nur einen unangenehmen Geruch, sondern sind auch sehr toxisch. Besonders gefährlich ist der Schwefelwasserstoff. In reiner Form tötet er einen Menschen fast augenblicklich. Selbst bei unbedeutendem Schwefelwasserstoffgehalt (in der Größenordnung 0,01 %) der Luft ist die Gefahr groß. Schwefelwasserstoff ist besonders gefährlich, wenn er sich im Organismus akkumuliert. Er verbindet sich mit dem Eisen des Hämoglobins und kann so zu Sauerstoffmangel und zum Tode führen. (Anm.: Die Gefährlichkeit von H_2S erhöht sich noch dadurch, dass toxische Konzentrationen dieses Gases den Geruchssinn ausschalten.)
Schwefeldioxid ist weniger toxisch, doch führte unkontrolliertes Abblasen in die Atmosphäre dazu, dass in der Umgebung von metallurgischen Werken die gesamte Vegetation zugrunde ging. Deshalb wird den Fragen der Sicherheitstechnik in allen Werken, die diese Gase produzieren oder nutzen, besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Schwefeldioxid und Strohhüte

Durch Vereinigung mit Wasser bildet Schwefeldioxid die schwache schweflige Säure H_2SO_3, die nur in Lösung existenzfähig ist. In Gegenwart von Feuchtigkeit entfärbt Schwefeldioxid viele Farbstoffe. Diese Eigenschaft wird zum Bleichen von Wolle, Seide und Stroh benutzt. Allerdings ist die Wirkung in der Regel nicht von großer Dauer, und im Lauf der Zeit nehmen damit gebleichte Strohhüte wieder ihre ursprüngliche schmutziggelbe Farbe an.

Kein Asbest, wenn auch asbestähnlich

Schwefelsäureanhydrid SO_3 ist unter Normalbedingungen eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, die bei +44,8 °C siedet. Sie erstarrt unterhalb von +16,8 °C und sieht dann so ähnlich aus wie gewöhnliches Eis. Doch es gibt auch noch eine andere polymere Modifikation von festem Schwefelsäureanhydrid, dessen Formel müsste in diesem Fall $(SO_3)_n$ geschrieben werden. Äußerlich ist diese Modifikation sehr asbestähnlich, und auch durch Röntgenstrukturanalyse wird die Faserstruktur bestätigt. Einen streng definierten Schmelzpunkt besitzt sie nicht, was auf ihre Inhomogenität hindeutet.

Gips und Alabaster

Gips $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$ ist eines der häufigsten Minerale. Doch die in der medizinischen Praxis verbreiteten Gipsverbände werden nicht aus natürlichem Gips, sondern aus Alabaster gemacht. Alabaster unterscheidet sich vom Gips nur durch den Kristallwassergehalt im Molekül; seine Formel ist $2\ CaSO_4 \cdot H_2O$. Beim »Alabasterkochen« (der Prozess läuft bei 160 bis 170 °C im Verlauf von 1,5 – 2 Stunden ab) verliert der Gips drei Viertel seines Kristallwassers, und das Material erhält die Fähigkeit zum Abbinden. Alabaster zieht das Wasser begierig an, und dabei erfolgt eine rasche ungeordnete Kristallisation. Zeit zu einem längeren Wachstum haben die Kriställchen nicht, doch sie verflechten sich miteinander; die so entstandene Masse vermag die Form, in der die Aushärtung erfolgt, bis in die feinsten Einzelheiten zu reproduzieren. Der Chemismus des dabei ablaufenden Prozesses ist dem »Kochen« entgegengesetzt. Alabaster verwandelt sich in Gips. Darum ist der Abguss ein Gipsabguss und die Maske ebenso wie der Gipsverband bestehen tatsächlich aus Gips, während sie aus Alabaster hergestellt werden.

Sulfit, Sulfate und Thiosulfate

Wenn Sie Fotoamateur sind, dann benötigen Sie Fixiersalz, d. h. das Natriumsalz der Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$. Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$ diente auch in den ersten Gasmasken als Absorptionsmittel für Chlor. Wenn man sich beim Rasieren geschnitten hat, kann die Blutung mit Hilfe eines Alaunkristalls zum Stillstand gebracht werden; die Formel dieses Kristalls ist $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$.
Wenn Sie einen Gegenstand verkupfern oder Schädlinge im Garten beseitigen wollen, dann können Sie nicht ohne die dunkelblauen Kupfervitriolkristalle $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ auskommen.
Haben Ihnen die Ärzte empfohlen, den Magen einmal gründlich zu reinigen, dann benutzen Sie das Bittersalz $MgSO_4$. Dieses Salz ist es auch, das dem Meerwasser den bitteren Geschmack verleiht.
Das Papier, auf dem dieses Buch gedruckt ist, wurde mit Hilfe von Calciumhydrogensulfit $Ca(HSO_3)_2$ hergestellt.
In großem Umfang verwendet werden auch Eisenvitriol $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$, Chromalaun $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 2\ H_2O$ sowie viele andere Salze der Schwefelsäure, der schwefligen Säure und der Thioschwefelsäure.

Zinnober

Ist im Labor einmal Quecksilber verschüttet worden, so dass Vergiftungsgefahr durch Quecksilberdämpfe besteht, dann sammelt man das Quecksilber zunächst einmal auf und dort, wo man nicht an die silbrig glänzenden Kügelchen herankommt, bestreut man sie mit pulverförmigem Schwefel. Quecksilber und Schwefel reagieren sogar bei Normaltemperatur

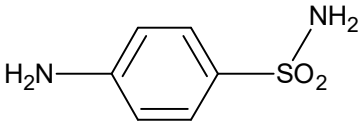
miteinander bei bloßer Berührung. Dabei entsteht ziegelroter Zinnober, das Quecksilbersulfid, ein chemisch sehr beständiger und unschädlicher Stoff.
Die Wiederabtrennung des Quecksilbers aus dem Zinnober ist einfach. Viele andere Metalle, insbesondere Eisen, verdrängen das Quecksilber daraus.

Schwefelbakterien

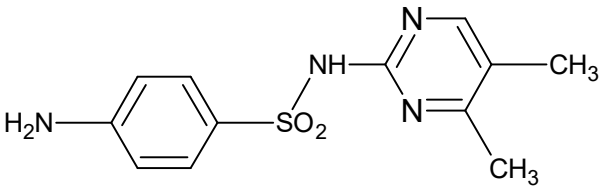
In der Natur findet ein allmählicher Kreislauf des Schwefels statt, der dem Stickstoff- oder Kohlenstoffkreislauf ähnelt. Die Pflanzen verbrauchen Schwefel, denn Schwefelatome sind Bestandteil der Eiweiße. Sie entnehmen den Schwefel aus löslichen Sulfaten und Fäulnisbakterien setzen den im Eiweiß enthaltenen Schwefel zu Schwefelwasserstoff um.
Es gibt aber auch die sogenannten Schwefelbakterien, die keiner organischen Nährstoffe bedürfen. Sie leben vom Schwefelwasserstoff, und in ihren Organismen entstehen durch Reaktion zwischen H_2S, CO_2 und O_2 Kohlehydrate und elementarer Schwefel. Nicht selten sind Schwefelbakterien »bis zum Überlaufen« mit Schwefelkörnchen angefüllt. Sie bestehen in ihrer Gesamtmasse nahezu völlig aus Schwefel und haben gewissermaßen nur einen geringfügigen »Zusatz« von organischem Material.

Schwefel in der Pharmazie

Alle Sulfonamidpräparate wie Sulfidin (Sulfapyridin), Norsulfazol (Sulfathiazol), Sulgiu (Sulfaguanidin), Sulfodimezin, Streptozid (Sulfanilamid) u. a. hemmen die Aktivität einer Vielzahl von Mikroben. Alle diese Arzneimittel sind organische Schwefelverbindungen. Hier zwei Strukturformeln:



weißes Streptozid



Sulfodimezin

Nach der Entdeckung der Antibiotika hat sich die Rolle der Sulfonamidpräparate etwas verringert. Übrigens kann man auch viele Antibiotika als organische Schwefelderivate auffassen. So ist der Schwefel insbesondere auch im Penicillin enthalten.
Feindisperser elementarer Schwefel oder Selensulfid ist Bestandteil von Salben, die bei Pilzinfektionen der Haut verordnet werden.

Chlor

von A. M. Skundin



In den Händen von Wahnsinnigen

Im Westen Flanderns liegt ein winziges Städtchen mit kaum mehr als 10.000 Einwohnern. Trotzdem ist sein Name der ganzen Welt bekannt und wird noch lange als Symbol eines der größten Verbrechen im Gedächtnis der Menschen erhalten bleiben. Es ist das Städtchen Ypern.

Zu Beginn des Jahres 1915 hatten die alliierten französisch-englischen Streitkräfte nordöstlich von Ypern einen Keil in das von der deutschen Armee besetzte Territorium getrieben. Die deutsche Heeresleitung entschloss sich zu einem Gegenschlag, um den Frontverlauf zu begradigen. Am Morgen des 22. Mai, als ein gleichmäßiger Nordost blies, begannen die Deutschen eine ungewöhnliche Angriffsvorbereitung: Sie unternahmen den ersten Gasangriff in der Kriegsgeschichte. Am Frontabschnitt von Ypern wurden gleichzeitig 6000 Stahlflaschen mit Chlor geöffnet. Im Verlauf von nur fünf Minuten bildete sich eine riesige, giftige, gelbgrüne Wolke mit einer Gesamtmasse von 180 t, die sich langsam auf die Schützengräben des Gegners zu bewegte.

Das hatte niemand erwartet. Die Truppen der Franzosen und Engländer waren auf einen Angriff, auf Artilleriebeschuss vorbereitet; die Soldaten hatten sich sicher eingegraben, doch gegen die vernichtende Chlorwolke waren sie völlig wehrlos. Das todbringende Gas drang in alle Ritzen, in alle Unterstände. Die Ergebnisse des ersten chemischen Angriffs und der ersten Verletzung der Haager Konvention aus dem Jahr 1907 über die Nichtanwendung von Giftstoffen waren erschütternd. Von der Chlorwirkung waren ungefähr 15.000 Menschen betroffen; es gab etwa 5000 Tote. Und das alles nur, um eine Frontlinie von 6 km zu begradigen! Zwei Monate später unternahmen die Deutschen einen zweiten Angriff an der Ostfront. Zwei Jahre später steigerte sich die traurige Berühmtheit von Ypern noch. Während einer schweren Schlacht am 12. Juli 1917 wurde zum ersten Mal ein Kampfstoff angewandt, der dann die Bezeichnung Yperit erhielt. Yperit ist ein Chlorderivat, das Dichlordiethylsulfid.

Wir haben an diese Episoden aus der Geschichte, die mit einer kleinen Stadt und einem einzigen chemischen Element verknüpft sind, erinnert, um zu zeigen, wie gefahrvoll das Element Nummer 17 in den Händen kriegswütiger Irrer sein kann. Das ist die dunkelste Seite aus der Geschichte des Chlors.

Allerdings wäre es völlig falsch, im Chlor nur einen Kampfstoff und das Ausgangsmaterial für die Produktion anderer Kampfstoffe zu sehen.

Aus der Geschichte des Chlors

Die Geschichte des elementaren Chlors ist verhältnismäßig kurz und nimmt ihren Anfang im Jahre 1774. Die Geschichte der Chlorverbindungen dagegen ist sehr alt. Denken wir nur daran, dass Natriumchlorid nichts anderes ist als Kochsalz.

Die Fähigkeit des Salzes, Fleisch und Fisch zu konservieren, wurde vermutlich bereits in prähistorischer Zeit erkannt.

Die ältesten archäologischen Funde, die die Verwendung von Salz durch den Menschen bezeugen, datieren ungefähr aus dem 3. bzw. 4. Jahrtausend v. u. Z. Die älteste Beschreibung der Kochsalzgewinnung finden wir in den Werken des griechischen Historikers Herodot (5. Jh. v. u. Z.). Herodot beschreibt die Steinsalzgewinnung in Libyen. In einer Oase im

Zentrum der Libyschen Wüste befand sich ein berühmter Tempel des Gottes Ammon Re. Aus diesem Grund hieß Libyen damals auch »Ammonia«, und die erste Bezeichnung des Steinsalzes lautete »sal ammoniacum«. Später, etwa mit Beginn des 13. Jh. u. Z., ging diese Bezeichnung auf das Ammoniumchlorid über.
In der »Naturgeschichte« von Plinius dem Älteren ist ein Verfahren zur Abtrennung von Gold aus nichtedlen Metallen beschrieben, wobei sie mit Salz und Lehm geglüht werden. Eine der ersten Beschreibungen zur Reinigung von Natriumchlorid finden wir in den Werken des bekannten arabischen Arztes und Alchimisten Dschabir ibn Hajjan (in der europäischen Schreibweise: Geber).
Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Alchimisten auch auf elementares Chlor gestoßen sind, da man im Orient bereits im 9. und in Europa im 13. Jahrhundert das Königswasser – ein Gemisch von Salz- und Salpetersäure – kannte. In dem 1668 erschienenen Buch des Holländers van Helmont »De Flatibus in Ortus Medicinao« wird gesagt, dass man bei gemeinsamer Erhitzung von Ammoniumchlorid und Salpetersäure ein gewisses Gas erhalte. Nach der Beschreibung ähnelt das Gas dem Chlor.
Ausführlich hat erstmals der schwedische Chemiker Scheele das Chlor in seinem Traktat über das Pyrolusit (Braunstein) beschrieben. Beim Erhitzen des Minerals Pyrolusit mit Salzsäure bemerkte Scheele einen Geruch, wie er für Königswasser charakteristisch ist. Er fing das gelbgrüne Gas, das diesen Geruch erzeugte, auf und untersuchte es, insbesondere auf seine Reaktion mit einigen Stoffen. Scheele entdeckte als erster die Wirkung von Chlor auf Gold und Zinnober sowie die Bleichwirkung des Chlors. Allerdings hielt er das neuentdeckte Gas nicht für ein Element, sondern für »dephlogistonierte Salzsäure«.
Scheele und nach ihm auch andere Wissenschaftler jener Zeit nahmen also an, dass das neue Gas ein Oxid der Salzsäure sei.
Etwas später äußerten Berthollet und Lavoisier den Gedanken, dass das neue Gas das Oxid eines neuen Elements »Murium« sei. Fünfunddreißig Jahre versuchten die Chemiker erfolglos, das unbekannte Murium freizusetzen.
Anfangs suchte auch Davy danach, der 1807 Kochsalz mit Hilfe des elektrischen Stroms in das Alkalimetall Natrium und ein gelbgrünes Gas zerlegte. Doch drei Jahre später kam Davy nach vielen fruchtlosen Versuchen, Murium zu erhalten, zu dem Schluss, dass das von Scheele entdeckte Gas ein Element sei und bezeichnete es als »chloric gas« oder »chlorine«. Nach drei weiteren Jahren gab Gay-Lussac dem neuen Element einen kürzeren Namen: Chlor.
Der deutsche Chemiker Schweigger hatte schon 1811 für Chlor eine andere Bezeichnung, »Halogen«, vorgeschlagen, aber sie fand zunächst keinen Eingang in die Literatur und wurde später der zusammenfassende Name für die Gruppe von Elementen, in der neben Fluor, Brom und Jod auch das Chlor steht.

Aus dem »Personalbogen« des Chlors

Auf die Frage, was Chlor eigentlich ist, kann man mindestens ein Dutzend Antworten geben. Erstens ist es ein Halogen, zweitens eines der stärksten Oxidationsmittel, drittens ein außergewöhnlich giftiges Gas, viertens ein hochwichtiges Produkt der chemischen Grundstoffindustrie, fünftens ein Rohstoff für Plaste und Pestizide, für Kautschuk und Kunstfasern, für Farbstoffe und Medikamente, sechstens ein Stoff, mit dessen Hilfe man Titan, Silizium und Glycerin gewinnt, siebentens ein Mittel zur Trinkwasseraufbereitung sowie zum Bleichen von Geweben. Diese Aufzählung kann man nach Belieben fortsetzen.
Unter Normalbedingungen ist elementares Chlor ein verhältnismäßig schweres gelbgrünes Gas mit charakteristischem stechendem Geruch. Das Atomgewicht beträgt 35,453 u, das Molekulargewicht 70,900 g/mol, da die Chlormoleküle zweiatomig sind. 1 Liter gasförmigen Chlors wiegt bei Normalbedingungen (Temperatur 0 °C, Druck 760 Torr) 3,214 g. Bei Abkühlung auf –34,05 °C kondensiert Chlor zu einer gelben Flüssigkeit (Dichte 1,56 g/cm^3)

und erstarrt bei –101,6 °C. Bei erhöhtem Druck kann man Chlor bis zu einer Temperatur von +144 °C in eine Flüssigkeit verwandeln. In Dichlorethan und Tetrachlorkohlenstoff löst sich Chlor gut.
Das Element Nummer 17 ist sehr aktiv und vereinigt sich mit fast allen Elementen des Periodensystems in direkter Reaktion. Aus diesem Grunde auch trifft man es in der Natur nur in Form seiner Verbindungen an. Die verbreitetsten chlorhaltigen Minerale sind:
Halit (Kochsalz) $NaCl$,
Sylvinit $KCl \cdot NaCl$,
Bischofit $MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$,
Karnallit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$ und
Kainit $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\ H_2O$.
Der Chlorgehalt in der Erdrinde beträgt 0,20 Ma.-%. Für die Buntmetallurgie sind einige verhältnismäßig seltene chlorhaltige Minerale, beispielsweise Hornsilber AgCl, sehr wichtig.
Flüssiges Chlor gehört zu den besten Isolatoren. Seine elektrische Leitfähigkeit beträgt nur etwa ein Milliardstel des destillierten Wassers und nur den 10^{-22}sten Teil des Silbers. Die Schallgeschwindigkeit im Chlor erreicht nur etwa 75 % der Schallgeschwindigkeit in Luft.
Wir kennen heute neun Isotope dieses Elements, doch kommen nur zwei, ^{35}Cl und ^{37}Cl, in der Natur vor. Das erste davon ist etwa dreimal so häufig wie das zweite. Die übrigen sieben Isotope wurden künstlich dargestellt. Die kürzeste Lebensdauer besitzt das ^{32}Cl mit einer Halbwertszeit von 0,306 s, während ^{36}Cl mit einer Halbwertszeit von 310.000 Jahren die größte Lebensdauer hat.

Wie Chlor erzeugt wird

Der Hauptrohstoff für die Chlorgewinnung ist das Steinsalz. Salz ist zwar nicht teuer, der Verbrauch aber sehr hoch. Um 1 t Chlor herzustellen, benötigt man etwa 1,7 bis 1,8 t Salz.
Das Steinsalz wird zerkleinert und in warmem Wasser gelöst. Die entstandene Sole wird über Rohrleitungen in die Aufbereitung gepumpt, wo man sie in großen Behältern, die die Höhe eines dreistöckigen Hauses erreichen, von Calcium- und Magnesiumsalzen reinigt und dann absetzen lässt. Die reine konzentrierte Natriumchloridlösung gelangt nun in die Chlorproduktion, den Elektrolysebetrieb.
In wässriger Lösung zerfällt Kochsalz in Na^+- und Cl^--lonen. Das Cl^--Ion unterscheidet sich vom Chloratom nur dadurch, dass es ein überschüssiges Elektron enthält. Um elementares Chlor zu erhalten, muss man dem Chlor-Ion nur dieses eine Elektron entreißen. Das geschieht in der Elektrolysezelle, und zwar an der Anode. Hier werden die Elektronen gewissermaßen »abgesaugt«:

$$2\ Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\ e^-.$$

Die Anoden bestehen aus Graphit, weil Metalle (Platinmetalle ausgenommen) rasch korrodieren und zerstört werden.
Es gibt zwei technologische Varianten zur Chlorproduktion, das Diaphragmaverfahren und das Quecksilberverfahren. Im ersten Fall dient ein Eisenblech als Kathode. Kathoden- und Anodenraum der Elektrolysezelle sind durch ein Asbestdiaphragma voneinander getrennt. An der Eisenkathode findet die Entladung der Wasserstoff-Ionen statt, so dass eine wässrige Lösung von Natriumhydroxid entsteht. Verwendet man als Kathode Quecksilber, dann entladen sich die Natrium-Ionen hier, und es bildet sich Natriumamalgam, das später mit Wasser zersetzt wird. Dabei entstehen Wasserstoff und Natriumhydroxid. In diesem Fall ist kein Diaphragma zur Trennung des Anoden- und Kathodenraumes nötig, und man erhält eine konzentriertere Natronlauge als beim Diaphragmaverfahren.

Bei der Chlorproduktion fallen also auch Natriumhydroxid und Wasserstoff an. Der Wasserstoff wird über Metallrohre, das Chlor dagegen über Glas- oder Keramikrohre abgezogen. Beim Austritt aus den Elektrolysezellen ist das Chlor mit Wasserdampf gesättigt und deshalb besonders reaktionsfreudig. Im weiteren Produktionsvorlauf wird es zunächst in hohen, mit Keramikplatten ausgekleideten Türmen mit kaltem Wasser gekühlt. Diese Türme sind mit Keramik-Füllkörpern (sogenannten Raschig-Ringen) gefüllt. Danach trocknet man das Chlor mit konzentrierter Schwefelsäure. Sie ist das einzige Trocknungsmittel für Chlor und eine der wenigen Flüssigkeiten, mit denen Chlor nicht reagiert. Trockenes Chlor ist bereits nicht mehr so aggressiv und zerstört z. B. Stahlapparaturen nicht. Der Transport des Chlors erfolgt gewöhnlich im flüssigen Zustand, und zwar in Eisenbahnkesselwagen oder in Stahlflaschen unter einem Druck bis zu 10 Bar.
In Russland wurde die erste Chlorproduktion bereits 1880 im Werk von Bondjushsk aufgenommen. Damals wurde das Chlor im Prinzip nach dem gleichen Verfahren gewonnen, nach dem es seinerzeit bereits Scheele erhalten hatte, nämlich durch Reaktion von Salzsäure mit Pyrolusit. Das gesamte damals erzeugte Chlor wurde zur Herstellung von Chlorkalk verbraucht. 1900 nahm im Werk »Donsoda« erstmals in Russland ein Chlorelektrolysebetrieb seine Tätigkeit auf. Die Leistung dieses Betriebes betrug nur 6000 t im Jahr. 1917 produzierten sämtliche Chlorwerke Russlands zusammengenommen nur 12.000 t Chlor. 1965 dagegen wurden in der UdSSR etwa eine Million Tonnen Chlor erzeugt.

Eines von vielen

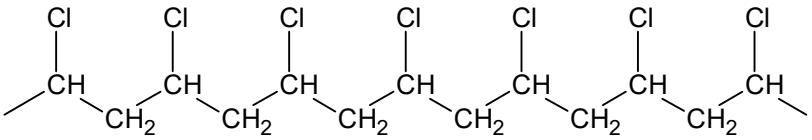
Die Vielfalt der praktischen Anwendung des Chlors kann ohne Übertreibung durch folgenden Satz ausgedrückt werden: Chlor ist zur Produktion von Chlorprodukten, d. h. von Stoffen notwendig, die gebundenes Chlor enthalten. Spricht man jedoch über diese Chlorprodukte, ist es mit einem einzigen Satz längst nicht mehr getan. Sie sind – sowohl nach ihren Eigenschaften als auch bezüglich ihrer Zweckbestimmung – höchst unterschiedlich.
Sämtliche Chlorverbindungen zu behandeln ist hier unmöglich, doch ohne einen Bericht über wenigstens einige Stoffe, für deren Gewinnung Chlor erforderlich ist, wäre unser »Porträt« des Elements Nummer 17 unvollständig und nicht überzeugend.
Nehmen wir als Beispiel etwa die chlororganischen Insektizide, d. h. Stoffe, die Schadinsekten vernichten, doch keine Gefahr für die Pflanzen darstellen. Zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln wird ein beträchtlicher Teil des erzeugten Chlors aufgewendet.
Eines der wichtigsten Insektizide ist das Hexachlorcyclohexan (häufig mit der Abkürzung HCC bzw. Lindan bezeichnet). Dieser Stoff wurde erstmals bereits 1852 von Faraday synthetisiert, fand jedoch erst in den 1930er Jahren praktische Anwendung. Heute erzeugt man Hexachlorcyclohexan durch Benzenchlorierung. Ähnlich wie Wasserstoff reagiert Benzen im Dunkeln nur sehr langsam mit Chlor, wenn keine Katalysatoren zugegen sind. Bei intensiver Belichtung dagegen läuft die Chlorierungsreaktion am Benzen schnell ab:

$$C_6H_6 + 3\ Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6.$$

Wie viele andere Insektizide wird Hexachlorcyclohexan als Staub mit Streckmitteln (Talkum, Kaolin), als Suspension bzw. Emulsion oder schließlich auch als Aerosol ausgebracht. Besonders wirksam ist HCC bei der Saatgutbeize und bei der Bekämpfung von Schädlingen an Obst- und Gemüsekulturen. Der HCC-Verbrauch beträgt nur 1 bis 3 kg/ha, und das wirtschaftliche Ergebnis des HCC-Einsatzes übersteigt die Kosten um das Zehn- bis Fünfzehnfache. Leider ist Hexachlorcyclohexan für den Menschen nicht unschädlich.
(Anm.: Diese vorsintflutliche Methode wird heutzutage nicht mehr praktiziert. HCC bzw. Lindan ist eines der schlimmsten Umweltgifte und mit Dioxin vergleichbar.)

Polyvinylchlorid

Wenn man heute einen Schüler nach den Plasten fragt, die ihm bekannt sind, dann wird er meistens zuerst Polyvinylchlorid oder PVC nennen. Für den Chemiker ist PVC ein Polymer, dessen Molekül aus einer Kohlenstoffkette besteht, die mit Wasserstoff- und Chloratomen »besetzt« ist:



Eine einzige derartige Kette kann aus mehreren 1000 Gliedern zusammengesetzt sein.
Für den Verbraucher ist PVC ein Isolationsstoff für elektrische Leitungen, ein Material für Regenmäntel, Fußbodenbeläge, Schallplatten, Schutzlacke und Verpackungsmittel. Aus PVC werden chemische Apparate, Geräteteile, Spielzeug und Schaumstoffe hergestellt.
Polyvinylchlorid entsteht durch Polymerisation von Vinylchlorid, einem Produkt der Behandlung von Ethin mit Chlorwasserstoff:

$$HC{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2{=}CHCl,$$

oder den thermischen Cracking von Dichlorethan:

$$CH_2Cl{-}CH_2Cl \longrightarrow CH_2{=}CHCl + HCl.$$

Interessant ist auch die Kombination dieser beiden Verfahren, wobei man zur Produktion von Vinylchlorid nach dem Ethinverfahren das HCl benutzt, das beim Cracking des Dichlorethans freigesetzt wird.
Vinylchlorid ist ein farbloses Gas mit angenehmem, leicht betäubendem, etherartigem Geruch, das leicht polymerisiert. Zur Gewinnung des Polymers wird flüssiges Vinylchlorid unter Druck in warmes Wasser gepresst, und hier zu feinsten Tröpfchen dispergiert. Damit diese Tröpfchen nicht wieder zusammenfließen, gibt man in das Wasser etwas Gelatine oder Polyvinylalkohol. Zur Einleitung der Polymerisationsreaktion versetzt man das Reaktionsgemisch mit Benzoylperoxid als Polymerisationsinitiator. Nach einigen Stunden erhärten die Tröpfchen, und es entsteht eine Suspension des Polymers in Wasser. Das pulverförmige Polymer wird entweder mit einem Filter oder in der Zentrifuge abgetrennt. Gewöhnlich findet die Polymerisation in einem Temperaturbereich von 40 bis 60 °C statt, wobei die entstehenden Polymermoleküle umso länger ausfallen, je niedriger die Polymerisationstemperatur ist.
Wir haben hier nur von zwei Stoffen berichtet, zu deren Gewinnung das Element Nummer 17 benötigt wird, nur zwei von vielen hunderten. Man könnte noch sehr viele Beispiele anführen. Sie alle zeigen, dass Chlor nicht nur ein giftiges und gefährliches Gas, sondern ein sehr wichtiges und nützliches Element ist.

Eine einfache Rechnung

Bei der Erzeugung von Chlor durch Elektrolyse einer Kochsalzlösung erhält man gleichzeitig Wasserstoff und Natriumhydroxid:

$$2\ NaCl + 2\ H_2O \longrightarrow 3\ H_2 + Cl_2 + 2\ NaOH.$$

Natürlich ist Wasserstoff ein sehr wichtiges chemisches Produkt, doch gibt es auch billigere und bequemere Verfahren zu seiner Produktion, beispielsweise durch Konvertierung von Erdgas. Natriumhydroxid wird dagegen fast ausschließlich durch Elektrolyse von Kochsalzlösungen gewonnen; auf alle übrigen Verfahren entfallen weniger als 10 %. Da die Produktionen von Chlor und NaOH miteinander gekoppelt sind (aus der Reaktionsgleichung folgt, dass die Gewinnung von einem Mol [71 g] Chlor unvermeidlich mit der Gewinnung eines Mols [80 g] Natriumhydroxid verknüpft ist), kann man, wenn man die Kapazität einer Abteilung, eines Werkes oder eines ganzen Staates, bezogen auf Natriumhydroxid, kennt, leicht ausrechnen, wieviel Chlor dabei produziert wird. Jede Tonne NaOH bringt 890 kg Chlor.

Eine feine Schmiere!

Konzentrierte Schwefelsäure ist praktisch die einzige Flüssigkeit, die nicht mit Chlor reagiert. Aus diesem Grunde werden zum Komprimieren und Umpumpen von Chlor in den Werken Pumpen benutzt, in denen Schwefelsäure gleichzeitig als Arbeitsmittel und als Schmierstoff dient.

Ein Pseudonym Friedrich Wöhlers

Bei der Untersuchung der Reaktion von organischen Stoffen mit Chlor entdeckte der französische Chemiker Jean Dumas im 19. Jahrhundert, dass Chlor imstande ist, den Wasserstoff in den Molekülen organischer Verbindungen zu substituieren. So wird bei der Chlorierung von Essigsäure zunächst ein Wasserstoffatom in der Methylgruppe gegen Chlor ausgetauscht, danach das zweite und schließlich das dritte. Auffallend war dabei die Tatsache, dass sich die chemischen Eigenschaften der Chloressigsäure kaum von denen der eigentlichen Essigsäure unterschieden. Die von Dumas entdeckte Reaktionsklasse ließ sich mit der damals herrschenden elektrochemischen Hypothese und der Radikaltheorie von Berzelius absolut nicht vereinbaren. Berzelius, seine Schüler und Nachfolger bestritten die Richtigkeit der Dumasschen Arbeiten entschieden. In der Zeitschrift »Annalen der Chemie und Pharmazie« erschien ein ironischer Brief des berühmten Chemikers Friedrich Wöhler unter dem Pseudonym S. C. H. Windler (Schwindler). In diesem Brief wurde mitgeteilt, dass es dem Verfasser gelungen sei, in der Zellulose $(C_6H_{10}O_5)n$ sämtliche Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatome gegen Chlor zu substituieren, ohne dass sich die Eigenschaften der Zellulose dabei geändert hätten. Außerdem wurde mitgeteilt, dass man in London jetzt warme Bauchbinden aus Watte herstelle, die aus reinem Chlor bestünden.

Chlor und Wasser

Chlor löst sich merklich in Wasser, bei 20 °C kann ein Raumteil Wasser 2,3 Raumteile Chlor enthalten. Wässrige Lösungen von Chlor (so genanntes Chlorwasser) sind gelb. Im Laufe der Zeit – besonders bei Lagerung im Rollen – entfärben sie sich aber allmählich, weil das gelöste Chlor z. T. unter Bildung von Salzsäure und unterchloriger Säure mit Wasser reagiert:

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HCl + HOCl.$$

Unterchlorige Säure ist instabil und zerfällt allmählich in HCl und Sauerstoff. Bei tiefen Temperaturen bilden Chlor und Wasser ein Kristallhydrat der ungewöhnlichen Zusammensetzung $Cl_2 \cdot 5^3/_4\, H_2O$. Die grünlichgelben Kristalle, die nur bei Temperaturen unterhalb 10 °C beständig sind, kann man durch Einleiten von Chlor in Eiswasser herstellen. Die ungewöhnliche Formel erklärt sich aus der Struktur des Kristallhydrats, die überwiegend

von der Struktur des Eises bestimmt wird. Im Kristallgitter von Eis können sich die H_2O-Moleküle so anordnen, dass zwischen ihnen regelmäßig angeordnete Hohlräume entstehen. Die elementare kubische Zelle enthält 46 Wassermoleküle, zwischen denen sich acht winzige Hohlräume mit den Chlormolekülen befinden. Die genaue Formel des Kristallhydrats von Chlor muss darum folgendermaßen geschrieben werden: $8\ Cl_2 \cdot 46\ H_2O$.

Die Chlorvergiftung

Die Anwesenheit von nur 0,0001 % Chlor in der Luft führt zu einer Reizung der Schleimhäute. Ein ständiger Aufenthalt in einer derartigen Atmosphäre kann Erkrankungen der Bronchien, ausgeprägte Appetitlosigkeit und grünliche Färbung der Haut zur Folge haben. Beträgt der Chlorgehalt in der Luft 0,1 %, tritt eine akute Vergiftung ein, deren erstes Symptom außerordentlich heftige Hustenanfälle sind. Bei Chlorvergiftung ist absolute Ruhigstellung erforderlich; Sauerstoffatmung bzw. das Riechen an Salmiakgeist (NH_3) ist günstig, ebenso das Inhalieren von Alkohol- und Etherdampf.

Nicht nur ein Gift

Die Feststellung, dass Chlor giftig ist, kommt einer Binsenwahrheit gleich. In kleinen Dosen jedoch kann das giftige Chlor gelegentlich auch als Gegengift dienen. Patienten, die an einer Schwefelwasserstoffvergiftung leiden, lässt, man an Chlorkalk riechen. Beide Gifte treten miteinander in Wechselwirkung und neutralisieren sich gegenseitig.

Die Chlorbestimmung

Zur Bestimmung des Chlorgehalts einer Luftprobe lässt man die Luft durch eine Absorptionslösung treten, die aus einer angesäuerten Kaliumjodidlösung besteht. Das Chlor verdrängt das Jod, und die Menge des letzteren kann durch Titration mit einer $Na_2S_2O_3$-Lösung leicht ermittelt werden. Zur Bestimmung von Mikromengen an Chlor in der Luft verwendet man ein kolorimotrisches Verfahren, das auf der ausgeprägten Farbänderung bestimmter Verbindungen (Benzidin, Orthotoluidin oder Methylorange) bei ihrer Oxidation mit Chlor beruht. Eine farblose angesäuerte Benzidinlösung beispielsweise ist gelb, schlägt jedoch bei Neutralisation nach blau um. Die Intensität der Farbänderung ist der Chlormenge proportional.
Als qualitativer Indikator zum Chlornachweis in Luft dienen Filterpapierstreifen, die mit einer Lösung von Kaliumjodid und Stärke getränkt sind und sich in Gegenwart von Chlor blau färben.

Argon

von D. N. Finkelstejn



Aus der Geschichte des Elements Nummer 18

1785 entdeckte der englische Chemiker und Physiker H. Cavendish in der Luft ein neues, chemisch außerordentlich beständiges Gas. Der Anteil dieses Gases betrug etwa $^1/_{120}$ des Luftvolumens. Um welches Gas es sich jedoch handelte, vermochte Cavendish nicht zu klären.

An Cavendishs Arbeiten erinnerte man sich 107 Jahre später, als John William Strutt, der spätere Lord Rayleigh, auf den gleichen Bestandteil der Luft stieß. Er hatte festgestellt, dass der Luftstickstoff schwerer ist als Stickstoff, den man aus Stickstoffverbindungen freisetzt. Ohne eine gesicherte Erklärung für diese Anomalie gefunden zu haben, wandte sich Rayleigh über die Zeitschrift »Nature« an seine Naturforscherkollegen mit dem Vorschlag, gemeinsam über die Ursachen dieser Anomalie nachzudenken und an ihrer Aufklärung zu arbeiten.

Zwei Jahre später fanden Rayleigh und W. Ramsay im Luftstickstoff in der Tat ein unbekanntes Gas als Beimischung, das schwerer als Stickstoff und chemisch sehr reaktionsträge ist.

Als sie mit ihrer Entdeckung an die Öffentlichkeit traten, war der Eindruck überwältigend. Vielen erschien es unwahrscheinlich, dass einige Generationen von Wissenschaftlern, die Tausende von Luftanalysen vorgenommen hatten, diesen Bestandteil der Luft übersehen haben sollten, um so mehr, als es sich um einen recht großen Bestandteil von nahezu 1 % handelte. In dieser Zeit erhielt das Argon auch seinen Namen, der in der Übersetzung aus dem Griechischen soviel wie »das Untätige« bedeutet.

Die Skepsis der Wissenschaftler wurde bei der experimentellen Überprüfung und Ermittlung der physikalischen Konstanten des Argons rasch zerstreut. Aber der über die Angriffe seiner Kollegen entrüstete Rayleigh brach die Erforschung des Argons ab, ließ die Chemie überhaupt sein und konzentrierte sich auf physikalische Probleme. Als Wissenschaftler erreichte er auch in der Physik hervorragende Ergebnisse und wurde dafür 1904 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. In Stockholm traf er wieder mit Ramsay zusammen, der am gleichen Tag den Nobelpreis für die Entdeckung und Erforschung der achten Hauptgruppe des Periodensystems – darunter auch des Argons – in Empfang nahm.

Das Bild eines »untätigen« Gases

Die chemische Trägheit des Argons (ebenso wie die der übrigen Gase aus der achten Hauptgruppe) und seine Einatomigkeit erklären sich in erster Linie aus der vollständigen Sättigung der Elektronenhüllen. Trotzdem ist eine Unterhaltung über die Chemie des Argons heute nicht gegenstandslos.

Wir haben Grund zu der Annahme, dass die außerordentlich instabile Verbindung Hg–Ar, die in einer elektrischen Entladung entsteht, eine echte chemische Verbindung in dem Sinne darstellt, dass in ihr chemische Bindungen auftreten. Es ist nicht ausgeschlossen, dass eines Tages auch chemische Verbindungen zwischen Argon und Fluor einerseits und Argon und Sauerstoff andererseits dargestellt werden, die ebenfalls instabil sein müssten, da die analogen Verbindungen des Kryptons instabil sind. Dabei ist Krypton allerdings ein schwereres Gas und chemischen Reaktionen deshalb geneigter als Argon.

Bereits Ende des 19. Jahrhunderts wurde das Kristallhydrat $Ar \cdot 6\ H_2O$ dargestellt, indem man Argon unter Wasser bei 0 °C komprimierte. In den 1920er und 1930er Jahren konnten R. A. Farkran, B. A. Nikitin und andere Forscher bei erhöhten Drücken und niedrigen Temperaturen kristalline Klathratverbindungen des Argons mit H_2S, SO_2, Halogenwasserstoffen, Phenolen sowie einigen anderen Stoffen herstellen.
Unter den schweren Edelgasen ist Argon das leichteste. Es ist 1,38mal so schwer wie Luft. Bei –185,9 °C wird es flüssig und erstarrt unter Normaldruck bei –189,4 °C. Im Unterschied zu Helium und Neon wird Argon besser an Festkörperoberflächen adsorbiert und ist in Wasser löslich (3,29 cm^3 in 100 g Wasser bei 20 °C). Argon löst sich auch besser in vielen organischen Flüssigkeiten. Dafür ist es in Metallen praktisch unlöslich und vermag auch nicht, durch Metalle hindurch zu diffundieren.
Wie alle Edelgase ist das Argon diamagnetisch. Seine magnetische Suszeptibilität ist negativ, d. h., Argon setzt den magnetischen Kraftlinien einen stärkeren Widerstand entgegen als der leere Raum. Diese Eigenschaft des Argons erklärt sich ebenso wie viele andere seiner Eigenschaften aus der »Geschlossenheit« der Elektronenhüllen der Atome.



John William Strutt, der spätere Lord Rayleigh (1842–1919) ist einer der Entdecker des Argons

Unter dem Einfluss des elektrischen Stroms leuchtet Argon in strahlenden hell- bis dunkelblauen Farbtönen und wird deshalb in großem Umfang in der Lichttechnik eingesetzt.
Beim Einatmen eines Gemisches aus 69 % Ar, 11 % Stickstoff und 20 % Sauerstoff unter einem Druck von 4 Bar treten Narkoseerscheinungen auf, die viel stärker sind als beim Einatmen von Luft unter dem gleichen Druck. Die Narkose verschwindet sofort, wenn die Argonzufuhr aussetzt. Die Ursache dafür liegt darin, dass die Argonatome apolar sind und der erhöhte Druck die Löslichkeit des Argons in den Nervengeweben steigert. Biologen fanden heraus, dass Argon das Pflanzenwachstum begünstigt. Sogar in einer reinen Argonatmosphäre begannen Reis, Mais, Gurken und Roggen zu keimen. Zwiebeln, Möhren und Salat gedeihen gut in einer Atmosphäre, die zu etwa 98 % aus Argon und nur zu 2 % aus Sauerstoff besteht.

Auf der Erde und im Weltall

Auf der Erde gibt es wesentlich mehr Argon als sämtliche übrigen Edelgase zusammengenommen. Sein mittlerer Gehalt in der Erdrinde beträgt 0,04 g je Tonne. Das ist das Vierzehnfache des Heliumgehalts und das Siebenundfünfzigfache des Neongehalts. Auch im Wasser kommt Argon vor; Seewasser enthält bis zu 0,3 cm^3/L, Süßwasser höchstens 0,5 cm^3/L. Interessant ist die Tatsache, dass die Luft in der Schwimmblase von Fischen mehr Argon enthält als die atmosphärische Luft. Das hängt damit zusammen, dass Argon besser wasserlöslich ist als Stickstoff.
Die »Hauptlagerstätte« des irdischen Argons ist die Atmosphäre. Sie enthält 1,286 Ma.-% Argon. Davon bestehen 99,6 Atom-% aus dem schwersten Argonisotop ^{40}Ar. Noch größer ist

der Anteil dieses Isotops am Argon in der Erdrinde. Bei der Mehrzahl der anderen leichten Elemente finden wir jedoch gerade die umgekehrte Situation, die leichten Isotope überwiegen. Die Ursache dieser Anomalie wurde vor einem Vierteljahrhundert entdeckt. Die Erdrinde enthält eine starke ^{40}Ar-Quelle, das radioaktive Kaliumisotop ^{40}K. Auf den ersten Blick könnte man denken, dass der Anteil dieses Isotops im Erdinneren klein ist, da er doch nur 0,0119 % des Gesamtkaliumgehalts ausmacht. Absolut gesehen ist die ^{40}K-Menge jedoch groß, da Kalium eines der verbreitetsten Elemente unseres Planeten ist. Jede Tonne vulkanischer Gesteine enthält 3,1 g ^{40}K.

Der radioaktive Zerfall der ^{40}K-Kerne läuft gleichzeitig auf zwei verschiedenen Wegen ab. Etwa 88 % des ^{40}K erleiden einen β-Zerfall und verwandeln sich in ^{40}Ca. Doch in zwölf Fällen von hundert emittieren die ^{40}K-Kerne keine Elektronen, sondern fangen aus der kernnächsten K-Schale je ein Elektron ein (»K-Einfang«). Das eingefangene Elektron vereinigt sich mit einem Proton und bildet ein neues Neutron im Kern; außerdem wird ein Neutrino emittiert. Die Kernladungszahl des Elements nimmt damit um eins ab, während die Kernmasse praktisch unverändert bleibt. So verwandelt sich das Kalium in Argon.

Die Halbwertszeit von ^{40}K ist recht groß und beträgt 1,3 Milliarden Jahre. Deshalb wird der ^{40}Ar-Bildungsprozess im Erdinneren noch sehr lange anhalten. Aus dem gleichen Grund wird der Argongehalt in der Erdrinde und -atmosphäre, wenn auch außerordentlich langsam, so doch unaufhaltsam wachsen. Das Argon wird aus der Lithosphäre bei vulkanischen Prozessen, durch Verwitterung und Umkristallisation von Gesteinen sowie durch Wasserquellen in die Atmosphäre »ausgeatmet«.

Das Verhältnis der Isotope ^{40}Ar zu ^{40}K sowie ^{40}Ar zu ^{36}Ar in den Gesteinen ist die Grundlage für das Argonverfahren zur Bestimmung des absoluten Alters von Mineralen. Offenbar ist ein Gestein um so älter, je größer die beiden genannten Verhältnisse sind. Das Argonverfahren gilt als das zuverlässigste für die Bestimmung des Alters von Eruptivgesteinen sowie der Mehrzahl von Kali-Mineralen. Für die Entwicklung dieses Verfahrens wurde Professor E. K. Gorling 1963 mit dem Leninpreis ausgezeichnet.

So können wir feststellen, dass alles oder doch fast alles ^{40}Ar auf der Erde aus dem ^{40}K stammt. Darum dominiert das schwere Isotop auch im irdischen Argon.

Mit dieser Tatsache ist übrigens auch eine der Anomalien im Periodensystem zu erklären. Das Argon wurde entgegen dem ursprünglichen Ordnungsprinzip des Periodensystems vor das Kalium gesetzt. Wenn im Argon ebenso wie in den benachbarten Elementen die leichten Isotope vorherrschten, dann wäre die Atommasse des Argons um zwei bis drei Einheiten kleiner.

Nun noch etwas zu den leichten Isotopen. Woher stammen ^{36}Ar und ^{38}Ar? Es ist nicht ausgeschlossen, dass ein gewisser Teil dieser Atome reliktischen Ursprungs ist, d. h., ein Teil des leichten Argons gelangte aus dem Kosmos in die Erdatmosphäre, und zwar, als unser Planet samt seiner Atmosphäre entstand. Doch ein großer Teil der leichten Argonisotope bildete sich im Verlauf von Kernprozessen auf der Erde.

Vermutlich sind noch nicht alle derartigen Prozesse entdeckt. Einige von ihnen sind wahrscheinlich schon lange zum Stillstand gekommen, da die kurzlebigen Ursprungsatome erschöpft sind, doch gibt es auch Kernprozesse, die heute noch stattfinden und in deren Verlauf ^{36}Ar und ^{38}Ar entstehen. Es handelt sich hierbei um den β-Zerfall von ^{38}Cl sowie den Beschuss von ^{33}S und ^{38}C1 mit α-Teilchen:

$$^{36}\mathrm{Cl} \longrightarrow {}^{36}\mathrm{Ar} + {}^{0}\mathrm{e}^{-} + \nu,$$

$$^{33}\mathrm{S} + {}^{4}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{36}\mathrm{Ar} + {}^{1}\mathrm{n},$$

$$^{35}\mathrm{Cl} + {}^{4}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{38}\mathrm{Ar} + {}^{1}\mathrm{n} + {}^{0}\mathrm{e}^{+}$$

Im Weltall ist das Argon noch häufiger als auf unserem Planeten. Besonders viel Argon gibt es in den heißen Sternen sowie in den sogenannten planetarischen Nebeln. Man hat ausgerechnet, dass im Kosmos mehr Argon vorkommt als Chlor, Phosphor, Calcium und Kalium, d. h. als Elemente, die auf der Erde sehr verbreitet sind.
Im kosmischen Argon herrschen die Isotope ^{36}Ar und ^{38}Ar vor, während ^{40}Ar im Weltall sehr selten ist. Auf diesen Umstand deuten masserspektroskopische Analysen des Argons aus Meteoriten hin. In die gleiche Richtung führen Berechnungen bezüglich der Verbreitung von Kalium. Dabei zeigt sich, dass Kalium im Kosmos nur etwa ein Fünfzigtausendstel des Argons ausmacht, während ihr Verhältnis auf der Erde mit 660 : 1 eindeutig zugunsten des Kaliums ausfällt. Wenn das Kalium jedoch im Weltall so selten ist, woher sollte dann das ^{40}Ar kommen?

Wie Argon gewonnen wird

Die Erdatmosphäre enthält $6{,}6 \cdot 10^{13}$ t Argon. Diese Argonquelle ist praktisch unerschöpflich. Das gilt umso mehr, weil praktisch alles Argon früher oder später wieder in die Atmosphäre zurückkehrt, da es im Verlauf seiner Verwendung keinerlei physikalische oder chemische Veränderungen erfährt. Eine Ausnahme bilden die außerordentlich geringfügigen Argonisotopenmengen, die zur Gewinnung neuer Elemente und Isotope bei Kernreaktionen eingesetzt werden.
Man erhält das Argon als Nebenprodukt bei der Luftzerlegung in Sauerstoff und Stickstoff. Gewöhnlich verwendet man Lufttrennanlagen mit doppelter Rektifikation, die aus einer unteren Hochdruckkolonne (Vortrennung) und einer oberen Niederdruckkolonne mit zwischengeschaltetem Kondensator und Verdampfer bestehen. Im Endeffekt wird der Stickstoff oben abgezogen und der Sauerstoff aus dem Raum über dem Kondensator.
Argon ist flüchtiger als Sauerstoff, aber weniger flüchtig als Stickstoff. Aus diesem Grund greift man die Argonfraktion an einem Punkt ab, der etwa bei einem Drittel der Höhe der oberen Kolonne liegt, und führt diese Fraktion dann in eine Spezialkolonne. Die Argonfraktion besteht zu 10 bis 12 % aus Argon und bis zu 0,5 % aus Stickstoff, der Rest ist Sauerstoff. In der an die Hauptapparatur angeschlossenen »Argon«-Kolonne enthält man Argon mit einem Anteil von 3 bis 10 % Sauerstoff und 3 bis 5 % Stickstoff. Nun schließt sich die Reinigung des »Rohargons« von Sauerstoff (auf chemischem Wege oder durch Adsorption) sowie von Stickstoff (durch Rektifikation) an. Großtechnisch produziert man heute Argon mit einer Reinheit bis zu 99,99 %. Argon wird auch aus den Restgasen der Ammoniakproduktion gewonnen, d. h. aus dem Stickstoff, der zurückbleibt, nachdem der größte Teil des Stickstoffs an Wasserstoff gebunden worden ist.
Künstliche Radioisotope von Argon wurden durch Bestrahlung einiger stabiler oder radioaktiver Isotope (^{37}Cl, ^{36}Ar, ^{40}Ar und ^{40}Ca) mit Protonen und Deuteronen sowie durch Neutronenbestrahlung von Produkten des Uranzerfalls in Kernreaktoren erzeugt. Die Isotope ^{37}Ar und ^{41}Ar werden als radioaktive Indikatoren verwendet, das erste in der Medizin und der Pharmakologie, das zweite zur Untersuchung von Gasströmen sowie zur Bestimmung der Wirksamkeit von Lüftungssystemen, aber auch für verschiedene andere wissenschaftliche Untersuchungen.

Das tätige »Untätige«

Als zugänglichstes und relativ billiges Edelgas wurde Argon besonders in den letzten Jahrzehnten zu einem Massenprodukt. Der erste Hauptverbraucher des Elements Nummer 18 war die Glühlampenindustrie. Auch heute noch werden die meisten Glühlampen (viele Milliarden Stück im Jahr) mit einem Argon-(86 %)-Stickstoff-(14 %)-Gemisch gefüllt. Der Übergang von reinem Stickstoff zu diesem Gemisch erhöhte die Lichtausbeute der Lampen.

Da im Argon beträchtliche Dichte und geringe Wärmeleitfähigkeit glücklich kombiniert sind, verdampft das Metall des Glühfadens in derartigen Lampen langsamer, und die Wärmeübertragung vom Glühfaden zum Lampenkolben ist geringer. Argon wird auch in modernen Leuchtstofflampen zur Verbesserung der Zündwilligkeit, zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und für den Schutz der Kathoden gegen Zerstörung eingesetzt.
In den letzten Jahrzehnten geht der größte Teil des erzeugten Argons längst nicht mehr in die Glühlampenindustrie, sondern in die Metallurgie, die Metallbearbeitung sowie in einige verwandte Industriezweige. Unter Argon lässt man Prozesse ablaufen, bei denen jede Berührung des geschmolzenen Metalls mit Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid sowie der Luftfeuchtigkeit ausgeschlossen werden muss. Argon als Schutzatmosphäre verwendet man bei der Heißbearbeitung von Titan, Tantal, Niob, Beryllium, Zirkonium, Hafnium, Wolfram, Uran, Thorium und Alkalimetallen. In einer Argonatmosphäre wird Plutonium verarbeitet, und einige Verbindungen von Chrom, Titan, Vanadium und anderen Elementen werden dargestellt. Heute gibt es bereits ganze metallurgische Betriebe bzw. Abteilungen mit einem Volumen von einigen 1000 Kubikmetern, deren Atmosphäre aus Argon hoher Reinheit besteht. Das Personal dieser Betriebe arbeitet in Schulzanzügen und atmet Luft, die über Schläuche zugeführt wird.
Auch bei der Züchtung von Monokristallen, Halbleitern und Ferroelektrika sowie bei der Produktion von Werkzeugen aus Hartlegierungen dient Argon als Schutzgas. Wird flüssiger Stahl mit Argon durchgeblasen, so werden Gaseinschlüsse entfernt. Das verbessert die Eigenschaften des Metalls. Lichtbogenschweißen unter Argon wird in immer größerem Umfang angewandt. Im Argonstrahl kann man dünnwandige Teile sowie Metalle miteinander verschweißen, die früher als schwer schweißbar galten.
Es ist keine Übertreibung, wenn man sagt, dass der elektrische Lichtbogen in Argonatmosphäre einen Umbruch in der Technik des Metallschneidens mit sich gebracht hat. Der Prozess konnte erheblich beschleunigt werden; jetzt stand eine Möglichkeit zur Verfügung, dicke Platten schwerstschmelzender Metalle zu schneiden. Das längs der Lichtbogensäule im Gemisch mit Wasserstoff eingeblasene Argon schützt die Schnittkanten und die Wolframelektrode (WIG-Schweißen) vor der Entstehung von Oxid- oder Nitridhäuten und dergleichen. Gleichzeitig wird der Lichtbogen dadurch zusammengedrückt und auf eine kleine Fläche konzentriert, so dass die Temperatur in der Schnittzone 4000 bis 6000 °C erreicht. Außerdem bläst der Gasstrahl die Schnittprodukte fort. Beim Schweißen im Argonstrahl braucht man keinerlei Flussmittel oder Schutzschichten an den Elektroden, wodurch auch das Verputzen der Schweißnaht von Schlacke und Flussmittelresten entfällt.
Das sind die wichtigsten Anwendungsgebiete des Argons. Argon wird heute in vielen Zweigen von Wissenschaft und Technik gebraucht, darunter insbesondere in den modernsten Zweigen. Allerdings sollte man daraus nicht schließen, dass das Element Nummer 18 bereits alle seine Möglichkeiten erschöpft hat. Soviel wir wissen, zeichnet sich auch der Eintritt des festen Argons in die Technik ab. Im Physikalischen Institut der Akademie der Wissenschaften der UdSSR wurden Argonkristalle (wie übrigens auch andere Edelgase im festen Zustand) als mögliches Arbeitsmedium für Ultraviolettlaser untersucht.
Das Bestreben, die Eigenschaften und Möglichkeiten hochreiner Stoffe zu nutzen, ist eine der Tendenzen in der modernen Technik. Zur Erzielung höchster Reinheit benötigt man inerte Schutzatmosphären, die natürlich ebenfalls rein sein müssen. Unter allen Edelgasen ist Argon das billigste und zugänglichste. Darum haben seine Produktion und sein Verbrauch in der Vergangenheit ständig zugenommen; sie wachsen gegenwärtig und werden auch in Zukunft wachsen.

Der Beweis für die Einatomigkeit

Am Beispiel des Argons wurde erstmals nachgewiesen, dass Edelgase einatomig sind. Die Energiemenge, die benötigt wird, um 1 Mol eines Gases um 1 K zu erwärmen, hängt von der Atomanzahl im Molekül ab; für ein zweiatomiges Gas sind es 5 cal, für ein einatomiges weniger. Als man diesen Versuch mit dem Argon unternahm, brauchte man nur 3 cal. Das war der Beweis für seine Einatomigkeit.

Die Vorhersage in der Festungshaft

Im Januar 1881 wurde der russische Autodidakt und Wissenschaftler Nikolai Morosow, ein Mann mit enzyklopädischem Wissen, wegen seiner revolutionären Tätigkeit verhaftet und zunächst in der Peler-Pauls-Festung und später in der Schlüsselburger Festung gefangen gehalten, wo er 25 Jahre zubringen musste. Unter den schrecklichen Verhältnissen der Kasematten verfasste er etwa sechzig Bücher und Artikel zu verschiedenen Problemen der Naturforschung. Er baute Mendelejews Ideen weiter aus und entwickelte ein System der »mineralischen Elemente«, in dem es im Unterschied zu Mendelejews System eine letzte Gruppe gab, worin Morosow die vermuteten chemisch inaktiven Elemente mit den Ordnungszahlen 4, 20, 36 (oder 40), 82 usw. unterbrachte. Später, im Jahre 1903, schrieb er: »Aus Analogiegründen war zu vermuten, dass die fehlenden Elemente gasförmig sein mussten. Der Theorie zufolge waren sie notwendigerweise in der Atmosphäre zu suchen. Die Atome dieser Gase ohne chemische Wertigkeit dürften nicht weniger stabil sein als die Atome der übrigen Elemente. Groß war meine Freude, als mich zum ersten Mal die Kunde von der Entdeckung Ramsays und Rayleighs erreichte, der Entdeckung des ersten Vorbotens aus der noch fehlenden Serie, des Argons!«

Auch die Großen machen Fehler

Über einen derartigen Fehler berichtete Ramsay in einer autobiographischen Skizze. Nach der Verflüssigung des Rohargons hatte er an den Wandungen des Gefäßes einen Stoff entdeckt, der beim Verdampfen ein Gas bildete. Das Spektrum dieses Gases war ungewöhnlich, und der Wissenschaftler beeilte sich, von der Entdeckung einer weiteren Luftkomponente zu berichten, die er als Metaargon bezeichnete. Bei der anschließenden Überprüfung stellte sich allerdings heraus, dass ein Gemisch von Argon und CO dieses seltsame Spektrum geliefert hatte. Wie das Kohlenmonoxid in die flüssige Luft geraten war, ist schwer zu sagen. Wichtig ist, dass Ramsay in dieser für einen Wissenschaftler nicht besonders angenehmen Situation auf der Höhe war. Hier seine eigenen Worte aus diesem Anlass: »Es ist ohne Zweifel bedauerlich, wenn man etwas Ungenaues veröffentlicht. Trotzdem habe ich die Kühnheit zu glauben, dass ein zufälliger Fehler verzeihlich ist. Unfehlbar zu sein ist unmöglich, und dort, wo ein Fehler unterläuft, findet sich stets eine große Zahl von Freunden, die ihn rasch korrigieren.«

Kalium

von P. P. Ivanow



In einer Vorlesung teilte Humphry Davy am 20. November 1807 in London mit, dass er bei der Elektrolyse von Kaliumhydroxid »kleine Kügelchen mit ausgeprägtem metallischem Glanz...« erhalten habe, »von denen einige unmittelbar nach ihrer Entstehung unter Explosion verbrannten«. Die Kügelchen bestanden aus Kalium.
Kalium ist ein sehr interessantes Metall, bemerkenswert nicht nur deshalb, weil es sich mit dem Messer schneiden lässt, auf Wasser schwimmt, im Wasser unter Explosion aufflammt und verbrennt, die Flamme violett färbt und eines der reaktionsfreudigsten Elemente darstellt. Dies alles ist natürlich, weil es der Stellung des Alkalimetalls Kalium im Periodensystem der Elemente entspricht. Die Bedeutung des Kaliums liegt in seiner Unersetzlichkeit für alles Lebende.
Die Ordnungszahl von Kalium ist 19, die Massenzahl 39. In der äußeren Elektronenschale finden wir ein Elektron, und die Wertigkeit des Kaliums beträgt +1. Nach Auffassung der Chemiker erklärt sich aus dieser Tatsache die außerordentliche Beweglichkeit des Kaliums in der Natur. Kalium ist in einigen hundert Mineralen enthalten. Es kommt im Boden, in den Pflanzen sowie in Menschen und Tieren vor.

Kalium im Boden

Es ist gewiss kein Zufall, dass wir für den Mutterboden und für unseren Planeten das gleiche Wort »Erde« verwenden. Was aber ist eigentlich der Boden?
Boden ist ein selbständiger und sehr eigentümlicher natürlicher Körper. Er entsteht aus den Oberflächenschichten verschiedener Gesteine unter dem Einfluss der Luft, des Wassers, der Temperaturänderungen und der Lebenstätigkeit verschiedener Organismen. Unterhalb des Bodens liegen die sogenannten Muttergesteine, die aus verschiedenen Mineralen bestehen. Sie werden allmählich zerstört und ergänzen den Boden. Im Boden selbst kommt es neben der rein mechanischen auch zu einer anderen Art von Zerstörung. Sie wird als chemische Verwitterung bezeichnet. Wasser, Kohlendioxid und in geringerem Maße auch andere Stoffe verändern die Minerale allmählich.
Nahezu 18 Ma.-% der Erdrinde entfallen auf ein kaliumhaltiges Mineral, den Orthoklas. Es ist ein Doppelsalz der Kieselsäure mit der Formel $K_2Al_2Si_6O_{16}$ oder $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\ SiO_2$. Durch die sogenannte chemische Verwitterung geschieht mit dem Orthoklas folgendes:

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\ SiO_2 + 2\ H_2O + CO_2 \longrightarrow K_2CO_3 + Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2 \cdot 2\ H_2O + 4\ SiO_2.$$

Der Orthoklas setzt sich zu Kaolin, Sand und Pottasche um. Sand und Ton bilden das Mineralskelett des Bodens, während das Kalium in der aus dem Orthoklas entstandenen Pottasche für die Pflanzen zugänglich wird.
Im Wasser des Bodens dissoziieren die K_2CO_3-Moleküle:

$$K_2CO_3 \longrightarrow 2\ K^+ + CO_3^{2-}.$$

Ein Teil der Kalium-Ionen bleibt im Wasser gelöst, das den Pflanzen als Nährstoffquelle dient. Ein großer Teil der Kalium-Ionen wird jedoch von kolloidalen Bodenpartikeln adsorbiert. So entsteht die paradoxe Situation, dass die Erde zwar viel Kalium enthält, die Pflanzen aber häufig unter Kaliummangel leiden.
Auf Grund der Tatsache, dass die Bodenkolloide einen großen Teil des Kaliums adsorbieren, beträgt sein Gehalt im Meerwasser nur ein Fünfzigstel des Natriumgehalts. Man hat ausgerechnet, dass von 1000 Kaliumatomen, die durch chemische Verwitterung freigesetzt worden, nur zwei in die Meere gelangen, während 998 im Boden verbleiben.

Das Kalium und die Pflanzen

Kalium ist in allen Pflanzen enthalten; fehlt es, gehen die Pflanzen ein. Nahezu alles Kalium liegt in den Pflanzen ionisiert (K^+) vor, ein Teil im Zellsaft, ein anderer Teil adsorbiert in den Strukturelementen der Zelle.
Die Kalium-Ionen sind an vielen biochemischen Prozessen in den Pflanzen beteiligt. So wurde festgestellt, dass sich die Kalium-Ionen in den Pflanzenzellen hauptsächlich im Protoplasma, nicht aber im Zellkern befinden. Deshalb ist Kalium an den Vermehrungsprozessen und an der Übertragung der Erbeigenschaften nicht beteiligt. Trotzdem spielt es eine große und vielseitige Rolle im Leben der Pflanzen.
Kalium findet sich in den Früchten ebenso wie in den Wurzeln, im Stängel ebenso wie in den Blättern. In der Regel ist sein Gehalt in den vegetativen Organen größer als in den Früchten, in jungen Pflanzen größer als in alten. Man hat auch festgestellt, dass sich die Kalium-Ionen mit fortschreitender Alterung der einzelnen Pflanzenorgane an die Stellen mit dem intensivsten Wachstum verlagern. Bei Kaliummangel wachsen die Pflanzen langsamer, ihre Blätter, besonders die alten, färben sich an den Rändern gelb und braun; der Stängel wird dünn und brüchig, und die Samen verlieren ihre Keimfähigkeit.
Wir wissen, dass Kalium-Ionen die Synthese organischer Substanzen in den Pflanzenteilen aktivieren. Besonders stark beeinflussen sie die Kohlenhydratbildung. Bei Kaliummangel assimilieren die Pflanzen das Kohlendioxid schlechter, und so fehlt ihnen für die Synthese neuer Kohlenhydratmoleküle der Kohlenstoff. Gleichzeitig werden die Atmungsprozesse verstärkt und die im Zellsaft enthaltenen Zucker oxidiert. Dadurch verringern sich die Kohlenhydratvorräte bei den Pflanzen. Die Früchte solcher Pflanzen (bei Obst macht sich das besonders bemerkbar) sind weniger süß und haben weniger Stärke.
Aber das ist noch nicht alles. Pflanzen, die ausreichend mit Kalium versorgt wurden, überstehen Dürreperioden und Winterfröste besser, weil Kalium die Fähigkeit der kolloidalen Substanzen in den Pflanzenzellen, unter Quellung Wasser zu binden, beeinflusst. Wo Kalium fehlt, können die Zellen schwerer Wasser aufnehmen und festhalten; das Zellvolumen wird kleiner, die Zellen sterben ab.
Kalium-Ionen beeinflussen auch den Stickstoff-Stoffwechsel. Bei Kaliummangel wird in den Zellen ein Ammoniaküberschuss akkumuliert, was zur Vergiftung der Zelle führen kann.
Wie wir bereits erwähnten, beeinflusst das Kalium auch die Atmung der Pflanzen, und eine verstärkte Atmung wirkt sich nicht nur auf den Kohlenhydratgehalt aus. Je intensiver die Atmung ist, umso aktiver laufen alle Oxidationsprozesse ab, und viele organische Stoffe gehen in organische Säuren über. Ein Säureüberschuss wiederum kann einen Eiweißzerfall auslösen. Die entsprechenden Zerfallsprodukte aber sind ein günstiger Nährboden für Pilze und Bakterien. Das ist der Grund, warum Pflanzen bei Kaliummangel viel häufiger von Krankheiten und Schädlingen befallen werden. Obst und Gemüse sind nur schlecht transport- und lagerfähig, wenn sie Eiweißzerfallsprodukte enthalten. Kurz gesagt: Wer schmackhafte und gut lagerfähige Früchte; erzielen will, muss die Pflanzen reich mit Kalium versorgen. Für Getreide hat Kalium noch aus einem anderen Grund Bedeutung: Kalium vergrößert die Strohfestigkeit und verhütet damit das Entstehen von Lagergetreide.

Kalidüngemittel

Die Pflanzen entziehen dem Boden alljährlich viel Kalium, deshalb braucht kaliumarmer Boden Düngemittel. Ein billiges und ausgezeichnetes Kalidüngemittel, das praktisch kostenlos anfällt, ist Pflanzenasche. Das Kalium liegt hier in Gestalt von Pottasche K_2CO_3 vor. Allerdings ist die Zusammensetzung der Asche verschiedener Pflanzen bei weitem nicht gleich. Den höchsten Kaliumgehalt hat Sonnenblumenasche mit 36,3 % K_2O (der Kaliumgehalt in Kalidüngemitteln wird auf K_2O umgerechnet). Holzasche enthält wesentlich weniger K_2O; der K_2O-Gehalt reicht von 3,2 % bei Fichtenholzasche bis 13,8 % bei Birkenholzasche.
Natürlich kann man den Kaliumhunger der Pflanzen mit Asche allein nicht stillen. Zum wichtigsten Kalidüngemittel wurden natürliche Kalisalze, in erster Linie Sylvinit und Kainit. Sylvinit ist ein sehr verbreitetes Mineral. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel m KCl · n NaCl angegeben. Neben Natrium- und Kaliumchlorid enthält er noch Calcium, Magnesium und andere Elemente. Gewöhnlich liegt der Kaliumoxidanteil im Sylvinit zwischen 14 und 18 %, im Kainit ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\ H_2O$) zwischen 10 und 12 %.
Ein erheblicher Teil der natürlichen Kalisalze wird zu einem technischen Produkt, Kaliumchlorid mit einem K_2O Gehalt von 50 bis 62 %, verarbeitet. Aus dem Sylvinit gewinnt man Kaliumchlorid durch halurgische Verfahren oder durch Flotation. Die erste Möglichkeit beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit von KCl und NaCl in Wasser bei erhöhter Temperatur. Das zweite Verfahren nutzt die unterschiedliche Benetzbarkeit dieser Stoffe.
Das erste Verfahren wird in größerem Umfang verwendet. Bei Normaltemperatur ist die Löslichkeit von Kalium- und Natriumchlorid fast gleich. Mit Temperaturerhöhung ändert sich die Löslichkeit von NaCl fast nicht, die Löslichkeit von KCl nimmt dagegen stark zu. In der Kälte bereitet man zunächst eine gesättigte Lösung beider Salze, erwärmt diese im Anschluss daran und behandelt damit den Sylvinit. Hierbei wird die Lösung zusätzlich mit Kaliumchlorid angereichert, während ein Teil des Kochsalzes aus der Lösung verdrängt, als Niederschlag ausgefällt und durch Filtration abgedrängt wird. Nun lässt man die Lösung abkühlen, wobei das überschüssige Kaliumchlorid auskristallisiert. Die Kristalle werden in Zentrifugen abgetrennt und getrocknet, während die Mutterlauge zur Behandlung von neuem Sylvinit eingesetzt wird. Technisches Kaliumchlorid verwendet man sowohl für sich allein als auch im Gemisch mit natürlichen Kalisalzen.
Auch das teurere, dafür aber nicht hygroskopische und bei der Lagerung nicht zusammenbackende Kaliumsulfat K_2SO_4 wird als Düngemittel verwendet. Dieses Düngemittel kann auf beliebigen Böden angewendet werden. Die Chlor-Ionen dagegen, die mit dem Kaliumchlorid in den Boden eingebracht werden, sind für einige Böden und Pflanzen nicht angebracht. Cl^--Ionenüberschuss setzt den Stärkegehalt der Kartoffelknollen herab und vermindert die Qualität von Leinfasern und Pfirsichen; Weintrauben und Zitrusfrüchte werden davon saurer. Es gibt aber Möglichkeiten, Kaliumchlorid trotzdem zu benutzen.
Im Unterschied zu den Kalium-Ionen werden die Chlorid-Ionen nicht vom Boden festgehalten, sondern vom Grundwasser leicht ausgewaschen und in tiefere Schichten transportiert. Will man dem Boden also das Kalium erhalten, das Chlor dagegen daraus entfernen, so muss man chlorhaltige Kalidüngemittel im Herbst in den Boden einbringen. Ehe die Samen zu keimen beginnen und das Wurzelsyslem Ionen aus dem Boden aufnimmt, werden durch die Regenfälle des Herbstes und das Schmelzwasser im Frühjahr die Chlorid-Ionen in tiefere Schichten gespült.
In der landwirtschaftlichen Praxis ist es üblich, 30 bis 90 kg K_2O je Hektar Saatfläche in den Boden einzubringen. Diese Mengen sind sehr unterschiedlich, weil sich der Bedarf an Kalidüngemitteln nicht nur aus der Bodenzusammensetzung ergibt, sondern auch nach der Kultur auf dem betreffenden Feld richtet. Zuckerrüben, Kartoffeln, Bohnen, Sonnenblumen und Buchweizen benötigen mehr Kalium als Weizen, Roggen oder Hafer. Unter günstigen

Bedingungen rechnen die Agronomen damit, dass 1 kg K_2O im Mittel folgende Steigerung der Ernteerträge liefert: bei Getreide 3 bis 8 kg/ha, bei Kartoffeln 35 kg/ha und bei Zuckerrüben 40 kg/ha.
In der UdSSR befinden sich die reichsten Kalisalzlagerstätten der Welt (im Gebiet von Solikainsk und Berosnjakow). 1965 wurden etwa 5 Mill. t Kalidüngemittel erzeugt. Das ist das 170fache der im Jahre 1913 und das Fünffache der im Jahre 1950 erzeugten Menge.

Das Kalium im Dienste des Menschen

Es wurde nachgewiesen, dass Kaliumsalze im Organismus des Menschen durch keine anderen Verbindungen ersetzt werden können. In der Hauptsache ist das Kalium im Blut und im Zellprotoplasma enthalten. Kaliumreich sind auch die Leber und die Milz. Bei der Regelung der Enzymfunktionen spielt dieses Element eine erhebliche Rolle.
Der Organismus eines Kindes benötigt – gerade so wie es bei einer jungen Pflanze der Fall ist – mehr Kalium als der Organismus eines erwachsenen Menschen. Beim Kind beträgt der Tagesbedarf an Kalium 12 bis 13 mg je Kilogramm Eigenmasse und beim Erwachsenen nur 2 bis 3 mg, d. h. lediglich ein Viertel bis ein Sechstel. Den größten Teil des Kaliums erhält der Mensch aus Nahrungsmitteln pflanzlicher Herkunft. Kaliummangel wirkt sich auf verschiedene Systeme und Organe sowie auf den Stoffwechsel aus.

Ein Rendezvous mit dem Kalium?

Wenn Sie in einem Lager oder auf einem Güterbahnhof Stahlkisten mit den Aufschriften: »Feuergefährlich!« und »Detoniert bei Berührung mit Wasser!« sehen, dann ist es sehr wahrscheinlich, dass es sich dabei um Kalium bandelt.
Beim Transport dieses Metalls wird eine ganze Reihe von Vorsichtsmaßnahmen ergriffen. Deshalb werden Sie auch beim Öffnen einer Stahlkiste keineswegs das Kalium zu Gesicht bekommen, sondern sorgfällig verlötete Stahlbüchsen. In ihnen befinden sich Kalium und ein Edelgas, das einzige für Kalium ungefährliche Medium. Große Kaliumchargen werden in luftdichten Containern unter Edelgas transportiert, dessen Druck 1,5 Bar beträgt.

Wozu braucht man metallisches Kalium?

Metallisches Kalium wird bei der Produktion einiger Synthesekautschukarten als Katalysator benötigt und kommt, außerdem in der Laborpraxis vor. Das Haupteinsatzgebiet dieses Metalls ist in letzter Zeit allerdings die Produktion von Kaliumperoxid K_2O_4 geworden, das zur Sauerstoffregenerierung eingesetzt wird. Eine Legierung von Kalium und Natrium wird als Wärmeträger in Kernreaktoren und bei der Titanproduktion als Reduktionsmittel verwendet.

Aus dem Salz und der Base

Kalium gewinnt man meist durch eine Austauschreaktion zwischen geschmolzenem Kaliumhydroxid und metallischem Natrium:

$$KOH + Na \longrightarrow NaOH + K.$$

Der Prozess läuft in einer Rektifikationskolonne aus Nickel bei einer Temperatur von 380 bis 440 °C ab. Auf ähnliche Weise lässt sich das Element Nummer 19 auch aus Kaliumchlorid darstellen, nur dass die Prozesstemperatur 760 bis 800 °C beträgt. Bei dieser Temperatur verwandeln sich sowohl Natrium als auch Kalium in Dampf, und das Kaliumchlorid schmilzt. Man leitet Natriumdämpfe durch die Salzschmelze und kondensiert die erhaltenen

Kaliumdämpfe. Nach diesem Vorfahren stellt man auch Natrium-Kalium-Legierungen her. Die Zusammensetzung der Legierung hängt in hohem Maße von den Prozessbedingungen ab.

Was ist zu tun, wenn...

...Sie zum ersten Mal mit metallischem Kalium zu tun haben?
Sie müssen stets an die außerordentliche Reaktionsfähigkeit dieses Metalls denken, daran, dass Kalium sich selbst in Gegenwart geringster Wasserspuren von selbst entzündet. Beim Umgang mit Kalium sind Gummihandschuhe und eine Schutzbrille unerlässlich; noch besser ist es, wenn man eine Maske benutzt, die das gesamte Gesicht bedeckt. Bei großen Kaliummengen arbeitet man in Spezialkammern, die mit Stickstoff oder Argon gefüllt sind. Es versteht sich von selbst, dass man dabei Schutzanzüge trägt. Hat sich Kalium trotzdem einmal entzündet, dann löscht man es nicht mit Wasser, sondern mit Soda oder Kochsalz.

Enthält die Lösung Kalium-Ionen?

Kalium-Ionen sind leicht nachzuweisen. Man taucht eine Drahtöse in die Lösung und bringt die Öse dann in eine Brennerflamme. Ist Kalium anwesend, färbt sich die Flamme violett. Allerdings ist die Färbung nicht so auffällig wie die gelbe Farbe, die die Flamme in Gegenwart von Natriumverbindungen erhält.
Schwieriger ist es, die Kaliummenge in einer Lösung zu bestimmen. Es gibt nur wenige Verbindungen dieses Metalls, die in Wasser unlöslich sind. Gewöhnlich fällt man das Kalium als Perchlorat, d. h. als Salz der sehr starken Perchlorsäure ($HClO_4$). Übrigens ist Kaliumperchlorat ein sehr starkes Oxidationsmittel und wird deshalb zur Herstellung einiger Sprengstoffe und Raketentreibstoffe verwendet.

Wozu braucht man Kaliumcyanid?

Kaliumcyanid benötigt man zur Gewinnung von Gold und Silber aus ihren Erzen, zum galvanischen Vergolden und Versilbern von Nichtedelmetallen, zur Darstellung vieler organischer Stoffe sowie zur Nitrierung von Stahl; dadurch wird die Oberfläche sehr fest.
Leider ist dieser so notwendige Stoff außerordentlich giftig und sieht doch ganz harmlos aus: feine weiße Kristalle mit einer leichten Braun- oder Graufärbung.

Was ist Kaliumdichromat?

Es handelt sich um orangefarbene Kristalle der Zusammensetzung $K_2Cr_2O_7$. Kaliumdichromat wird bei der Produktion von Farbstoffen verwendet. Kaliumdichromatlösungen dienen zur Chromgerbung von Leder sowie als Beizmittel beim Färben und Bedrucken von Geweben. Eine Lösung von Kaliumdichromat in Schwefelsäure ist die sogenannte Chromschwefelsäure, die man in allen Laboratorien der Welt zum Reinigen von Glasgeräten benutzt.

Wozu braucht man Kaliumhydroxid?

Die Eigenschaften dieser Base und die Eigenschaften des weitaus billigeren Natriumhydroxids sind praktisch gleich. Den Unterschied zwischen diesen beiden Stoffen haben die Chemiker überhaupt erst im 18. Jahrhundert entdeckt. Er besteht vor allem darin, dass Kaliumhydroxid sich noch besser in Wasser löst als Natriumhydroxid. KOH erhält man durch Elektrolyse von Kaliumchloridlösungen. Damit die Verunreinigung der KOH durch Chloride so gering wie möglich ist, benutzt man Quecksilberkathoden. Benötigt, wird dieser Stoff in erster Linie als Ausgangsprodukt zur Gewinnung der verschiedenen Kaliumsalze.

Außerdem kann man bei der Produktion flüssiger Seifen, einiger Farbstoffe sowie einiger organischer Verbindungen nicht ohne Kaliumhydroxid auskommen. Die wässrige Lösung von Kaliumhydroxid (Kalilauge) wird in Alkaliakkumulatoren als Elektrolyt verwendet.

Was ist Kaliuinpermanganat?

Dieses Kaliumsalz ($KMnO_4$) der Permangansäure wird in der Human- und Veterinärmedizin, bei der organischen Synthese (als Oxidationsmittel) und in der Laborpraxis (als Reagens) in großem Umfang verwendet. Man erhält die dunkelvioletten Kristalle von Kaliumpermanganat durch Zusammenschmelzen von Braunstein MnO_2 und KOH an der Luft.

Heißt es der oder die Salpeter?

Richtiger ist die Salpeter. Das ist der Oberbegriff für alle Nitrate der Alkali- und Erdalkalimetalle. Sagt man Salpeter schlechthin (also nicht Natriumsalpeter, Calciumsalpeter oder auch Ammoniumsalpeter, sondern nur Salpeter), dann meint man das Kaliumnitrat. D. I. Mendelejew beschrieb den Salpeter in den »Grundlagen der Chemie« folgendermaßen:
»Salpeter ist ein farbloses Salz von eigentümlichem kühlendem Geschmack. Er kristallisiert leicht in Form langer, an den Seiten gefurchter, rhombischer, sechsseitiger Prismen, die in Pyramiden der gleichen Grundfläche auslaufen. Die Salpeterkristalle (Dichte: 1,93 g/cm^3) enthalten kein Wasser. Bei mäßigem Glühen (339 °C) schmilzt Salpeter zu einer völlig farblosen Flüssigkeit. Bei Raumtemperatur ist KNO_3 in festem Zustand wenig reaktionsfreudig und verändert sich nicht; bei erhöhter Temperatur dagegen hat es die Wirkung eines außerordentlich starken Oxidationsmittels und vermag an Stoffe, mit denen es vermischt ist, eine beträchtliche Sauerstoffmenge abzugeben. Auf glühende Kohle geworfen, bewirkt Salpeter eine beschleunigte Verbrennung, und ein mechanisches Gemisch von Salpeter und zerkleinerter Kohle entzündet sich bei Berührung mit einem glühenden Körper und brennt dann selbständig weiter. Dabei wird Stickstoff frei, und der im Salpeter enthaltene Sauerstoff wird zur Oxidation der Kohle verbraucht; so entstehen auch das Kohlenstoffkaliumsalz (K_2CO_3) und Kohlendioxid.
In der chemischen Praxis und in der Technik verwendet man Salpeter in vielen Fällen als Oxidationsmittel, das bei hoher Temperatur wirksam wird. Auf der gleichen Grundlage beruht die Salpeterverwendung für gewöhnliches Pulver, das ein mechanisches Gemisch aus feinzerkleinertem Schwefel, Salpeter und Kohle darstellt.«

Wo und wozu werden die übrigen Kaliumsalze verwendet?

Kaliumbromid KBr wird in der Fototechnik eingesetzt, um das Negativ bzw. die Kopie vor Schleierbildung zu bewahren.
Kaliumjodid KJ wird in der Medizin verwendet und hat auch als chemisches Reagens Bedeutung.
Kaliumfluorid KF ist ein Bestandteil metallurgischer Flussmittel und dient zur Einführung von Fluor in organische Verbindungen.
Kaliumcarbonat (Pottasche) K_2CO_3 benutzt man zur Glas- und Seifenherstellung sowie als Düngemittel.
Die Kaliumphosphate, insbesondere $K_4P_2O_7$ und $K_5P_3O_{10}$, sind Bestandteile von Waschmitteln.
Kaliumchlorat $KClO_3$ finden wir in der Streichholzproduktion sowie in der Pyrotechnik.
Kaliumfluorosilikat K_2SiF_6 wird den Zuschlagmitteln zur Gewinnung der Seltenerdmetalle aus ihren Mineralen zugesetzt.

Das sogenannte gelbe Blutlaugensalz (Kaliumhexacyanoferrat-(II), $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\ H_2O$) dient als Beizmittel zum Färben von Geweben und findet außerdem in der Fotografie Verwendung.

Wie das Kalium zu seinem Namen kam

Das Wort ist arabischen Ursprungs. Arabisch bedeutet »al-kali« soviel wie Pflanzenasche. Kalium wurde erstmals aus Kaliumhydroxid hergestellt und dieses Kaliumhydroxid wiederum aus Pottasche, die man aus Pflanzenasche gewann. (Anm.: Daher der englische Name „Potassium“ für Kalium)

Calcium

von B. I. Skirstymonskaja



Von Calcium umgeben

Calcium ist eines der häufigsten Elemente auf der Erde. Aus Calciumsalzen sind Gebirgsmassive und Tonerden entstanden, Calcium ist im See- und Flusswasser sowie in pflanzlichen und tierischen Organismen enthalten. Die Städter sind ständig von Calcium umgeben. Fast alle Baumaterialien - Beton, Glas, Ziegel, Zement und Kalk - bestehen zum großen Teil aus diesem Element.
Selbst wenn wir in einer Höhe von vielen Kilometern mit dem Flugzeug über dem Erdboden dahinfliegen, können wir uns nicht von der ständigen Nachbarschaft mit dem Element Nummer 20 lösen. Reisen im Flugzeug z. B. hundert Passagiere, dann hat das Flugzeug etwa 100 kg Calcium an Bord, weil der Organismus jedes erwachsenen Menschen mindestens 1 kg des Elements Nummer 20 enthält. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Calciummenge während des Fluges sogar beträchtlich höher liegt. Wir wissen, dass Calcium-Magnesium-Legierungen im Flugzeugbau verwendet werden. Kurz gesagt, wir können dem Calcium weder entfliehen, noch könnten wir ohne Calcium auch nur einen Schritt tun.

Elementares Calcium

Calcium kann ohne weiteres an der Luft aufbewahrt werden, und es entzündet sich, auch in Gegenwart von Wasser nicht. An Festigkeit und Härte übertrifft Calcium viele andere Metalle. Calcium kann an einer Drehmaschine bearbeitet, zu Drähten ausgezogen, geschmiedet und gepresst werden. Trotzdem wird elementares Calcium fast überhaupt nicht als Konstruktionswerkstoff verwendet. Dafür ist seine Reaktionsfähigkeit zu groß. Calcium reagiert leicht mit Sauerstoff, Schwefel sowie mit den Halogenen. Selbst mit Stickstoff und Wasserstoff geht es unter bestimmten Bedingungen Verbindungen ein. In einer Atmosphäre, die aus den Kohlenstoffoxiden besteht und die sich in Bezug auf die Mehrzahl der Metalle völlig inert verhält, wird Calcium angegriffen; es verbrennt.
Angesichts seiner chemischen Eigenschaften wird Calcium in der Natur nicht im freien Zustand vorgefunden. Dafür haben Calciumverbindungen sowohl natürlichen als auch künstlichen Ursprungs erstrangige Bedeutung. Deshalb wollen wir die wichtigsten Calciumverbindungen ausführlicher besprechen.

Calciumcarbonat

Calciumcarbonat ($CaCO_3$) gehört zu den verbreitetsten Verbindungen auf der Erde. Minerale auf der Grundlage von $CaCO_3$ bedecken etwa vierzig Millionen Quadratkilometer der Erdoberfläche. Kreide, Marmor, Kalkstein und Muschelkalk – alle bestehen aus $CaCO_3$ mit geringfügigen Beimengungen, und Kalzit ist reines $CaCO_3$.
Das wichtigste unter diesen Mineralen ist der Kalkstein. Kalkstein gibt es praktisch überall. Im europäischen Teil der UdSSR trifft man Kalkstein in den Sedimenten nahezu sämtlicher geologischen Epochen an. Muschelkalk ist ein Kalkstein organischen Ursprungs, den man besonders häufig an der Nordküste des Schwarzen Meeres findet. Die berühmten Katakomben von Odessa sind ehemalige Steinbrüche, in denen Muschelkalk gewonnen wurde. Auch die Westhänge des Urals bestehen zum überwiegenden Teil aus Kalkstein.

In reiner Form ist Kalkstein von weißer oder hellgelber Farbe, doch wird er von Verunreinigungen dunkler gefärbt. Das reinste $CaCO_3$ bildet durchsichtige Kristalle, die unter der Bezeichnung Kalkspat oder Isländischer Spat in der Optik häufig verwendet werden. Gewöhnlicher Kalkstein dagegen wird fast in sämtlichen Zweigen der Volkswirtschaft gebraucht.
Den meisten Kalkstein benötigt die chemische Industrie. Er ist unersetzlich für die Produktion von Zement, Calciumcarbid, Soda, gelöschtem und ungelöschtem Kalk sowie Chlorkalk, Bleichlaugen, Calciumcyanamid, Kalkwasser und vielen anderen nützlichen Stoffen.
Eine beträchtliche Menge von Kalkstein wird in der Metallurgie als Flussmittel verbraucht. Ohne Kalkstein könnte kaum ein Bauwerk entstehen. Einerseits dient er selbst als Baumaterial, andererseits stellt man daraus viele andere Baustoffe her. Mit Kalksteinschotter werden Wege befestigt, und Kalksteinpulver vermindert den Säuregehalt der Böden. In der Zuckerindustrie benutzt man Kalkstein zur Reinigung des Zuckerrübensaftes.
Eine andere Form von Calciumcarbonat ist die Kreide. Kreide wird nicht nur zur Herstellung von Zahnputzpulvern sowie zur Herstellung von Schulkreide gebraucht. Man verwendet sie auch in der Papier- und Gummiindustrie als Füllstoff sowie zum Weißen im Bauwesen.
Die dritte Spielart von Calciumcarbonat schließlich ist der Marmor, den man allerdings seltener findet. Man nimmt heute an, dass der Marmor in weit zurückliegenden geologischen Epochen aus Kalkstein entstand. Bei Verschiebungen innerhalb der Erdrinde wurden manche Kalksteinlagerstätten unter mächtigen Schichten anderer Gesteine begraben. Durch hohen Druck und hohe Temperaturen fand eine Umkristallisation statt, wobei der Kalkstein in ein dichteres kristallines Gestein, den Marmor, überging.
Die natürliche Farbe von Marmor ist weiß, doch meist wird er durch verschiedene Verunreinigungen angefärbt. Reinweißer Marmor ist verhältnismäßig selten und nimmt seinen Weg meist in die Werkstätten der Bildhauer. Aus weniger wertvollen weißen Marmorsorten stellt man z. B. Schalttafeln für die Elektrotechnik her. Im Bauwesen benutzt man Marmor aller Farben und Schattierungen weniger als Konstruktionswerkstoff, sondern vor allem als Verkleidungsmaterial.
Zum Schluss sei noch der Dolomit erwähnt, ein wichtiger feuerfester Werkstoff und zugleich ein Rohstoff für die Zementproduktion. Es handelt sich hierbei um das Calcium-Magnesium-Doppelsalz der Kohlensäure; seine Formel ist $CaCO_3 \cdot MgCO_3$.

Calciumsulfat

Das Calciumsulfat ($CaSO_4$) ist in der Natur ebenfalls weit verbreitet, und zwar als Gips, dem Kristallhydrat des Calciumsulfats $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$. Als Bindemittel wird Gips bereits seit vielen Jahrhunderten, um nicht zu sagen, seit den Zeiten der ägyptischen Pyramiden, verwendet. Der natürlich vorkommende Gips erhärtet allerdings nicht an der Luft. Diese Fähigkeit gewinnt er erst beim Brennen.
Erhitzt man natürlichen Gips auf eine Temperatur von höchstens 180 °C, dann verliert er drei Viertel des gebundenen Wassers. So entsteht ein Kristallhydrat der Zusammensetzung $CaSO_4 \cdot 0{,}5\,H_2O$. Das ist Alabaster oder gebrannter Gips, der im Bauwesen eingesetzt wird. Neben den Eigenschaften eines Bindemittels hat gebrannter Gips noch eine andere nützliche Eigenschaft. Beim Erhärten nimmt sein Volumen etwas zu. So kann man gute Gipsabdrücke herstellen. Beim Aushärten von gebranntem Gips werden die beim Brennen abgegebenen anderthalb Wassermoleküle wieder gebunden, der Gips $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ bildet sich zurück.
Brennt man natürlichen Gips bei einer Temperatur über 500 °C, dann erhält man wasserfreies Calciumsulfat, sogenannten »totgebrannten« Gips. Totgebrannter Gips lässt sich nicht mehr als Bindemittel anwenden. »Wiederbeleben« lässt sich der totgebrannte Gips allerdings. Zu diesem Zweck muss man ihn bei 900 bis 1200 °C brennen. Dabei entsteht sogenannter hydraulischer Gips der Zusammensetzung $x\,CaCO_3 \cdot y\,CaO$, der nach Anrühren mit Wasser

ebenfalls eine aushärtende Masse liefert, die sehr fest und beständig gegen äußere Einwirkungen ist.

Calciumphosphat

Das Calciumsalz der Orthophosphorsäure bildet die Hauptkomponente der Phosphorite und Apatite. Beide ebenfalls recht verbreiteten Minerale sind der Rohstoff für die Produktion von Phosphordüngemitteln sowie einigen anderen chemischen Produkten. Da der nützlichste Teil der Phosphorite und Apatite nicht das Calcium, sondern der Phosphor ist, wollen wir hier nicht ausführlich darüber berichten, sondern den Leser auf das Kapitel über das Element Nummer 15 verweisen. Wir erinnern nur daran, dass die Calciumsalze der Phosphorsäuren, und zwar in erster Linie das (Tri-)Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$, stets im Organismus von Mensch und Tier zugegen sind. $Ca_3(PO_4)_2$ ist der »Hauptkonstruktionswerkstoff« der Knochen.

Calciumchlorid

Dieses Calciumsalz findet man in der Natur wesentlich seltener als das Carbonat, Sulfat oder die Phosphate. Man erhält es als Nebenprodukt der Ammoniaksodaproduktion. Calciumchlorid natürlichen Ursprungs kommt gewöhnlich in Gestalt des Kristallhydrats $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ vor, das beim Erwärmen zunächst vier Wassermoleküle und dann auch die übrigen verliert.
Wasserfreies Calciumchlorid ist stark hygroskopisch, und man verwendet es zum Trocknen von Flüssigkeiten und Gasen.
Calciumchlorid ist gut wasserlöslich. Begießt man einen unbefestigten Weg oder einen Schotterweg mit Calciumchloridlösuug, dann bleibt er wesentlich länger feucht als beim Begießen mit Wasser. Das hängt damit zusammen, dass der Dampfdruck über einer Calciumchloridlösung sehr klein ist; die Lösung absorbiert Feuchtigkeit aus der Luft und wird dadurch lange vor dem Austrocknen bewahrt.
Eine andere Verwendung dieses Salzes hängt mit der niedrigen Einfriertemperatur von Calciumchloridlösungen zusammen. Man benutzt solche Lösungen in Kühlsystemen. Vermischt man das Salz mit Schnee oder feinzerkleinertem Eis, dann kann man Temperaturen erreichen, die erheblich unter dem Gefrierpunkt von reinem Wasser liegen.
Calciumchlorid wird auch in der Medizin oft verwendet. Intravenöse Injektionen von $CaCl_2$-Lösungen vermindern Spasmen des Herz-Kreislauf-Systems, verbessern die Gerinnungsfähigkeit des Blutes und sind nützlich bei der Therapie von Ödemen, Entzündungen und Allergien. Allerdings verschreibt der Arzt Calciumchloridlösungen nicht nur zur intravenösen Injektion, sondern auch zum Einnehmen.

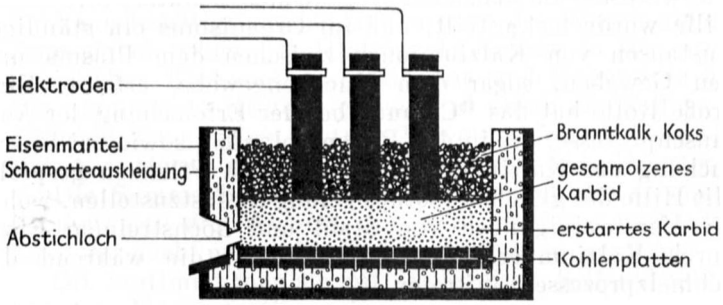
Calciumfluorid

Im Unterschied zu $CaCl_2$ sowie den übrigen Calciumhalogeniden ist dieses Salz in Wasser unlöslich. Calciumfluorid ist Bestandteil des Apatits, bildet hier jedoch nur eine unnütze Verunreinigung. Reines kristallines Calciumfluorid dagegen ist als eines der wichtigsten metallurgischen Flussmittel ein sehr nützlicher Stoff. Flussmittel tragen dazu bei, Metalle von Gangart zu trennen. In dieser Eigenschaft verwendet man das Calciumfluorid bereits seit sehr langer Zeit, und es ist kein Zufall, dass eine der Bezeichnungen dieses Minerals Flussspat ist.
Gelegentlich findet man in der Natur große, absolut durchsichtige Kristalle dieses Salzes mit einer Masse bis zu 20 kg. In der Mineralogie werden solche Kristalle als Fluorite bezeichnet. Sie haben außerordentlichen Wert für die Optik, weil sie ultraviolette und infrarote Strahlung wesentlich besser durchlassen als Glas, Quarz oder Wasser. Die Nachfrage nach

Fluoritkristallen übersteigt den Vorrat der erkundeten Lagerstätten bei weitem, so dass man damit begann, den Fluorit technisch herzustellen.

Auf künstlichem Wege

Die natürlichen Calciumverbindungen befriedigen den Menschen nicht immer und nicht in allen ihren Eigenschaften. Viele von ihnen werden deshalb in andere Stoffe umgewandelt. Einige künstliche Calciumverbindungen sind sogar bekannter geworden als Kalkstein oder Gips. Gelöschten [$Ca(OH)_2$] und ungelöschten Kalk (CaO) verwendeten bereits die Bauleute im Altertum. Zement ist ebenfalls eine künstliche Calciumverbindung. Zunächst brennt man ein Gemisch von Ton oder Sand mit Kalkstein und erhält sogenannten Klinker, der anschließend zu einem feinen, grauen Pulver vermahlen wird.
Bis vor wenigen Jahren wurde Calciumcarbid CaC_2 lange Zeit in der Hauptsache als Ethinlieferant zum autogenen Schweißen und Schneiden von Metallen benutzt. Durch Reaktion von Calciumcarbid und Wasser entsteht Ethin. Lässt man Ethin im Sauerstoffstrahl verbrennen, so kann man eine Temperatur von fast 3000 °C erzielen. Heute allerdings werden Ethin und damit auch das Carbid immer weniger zum Schweißen und immer mehr durch die chemische Industrie verbraucht.
Auf künstlichem Wege erzeugt man auch das Calciumhydrid, eines der stärksten Reduktionsmittel. Das gleiche gilt für Chlorkalk Ca(ClO)Cl und Calciumhypochlorit $Ca(ClO)_2$.
Man könnte die Aufzählung von Beispielen, die die große Bedeutung des Elements Nummer 20 und seiner Verbindungen – seien sie natürlichen oder künstlichen Ursprungs – bestätigen, noch weiter fortsetzen, aber das dürfte kaum notwendig sein.



Die Calciumisotope

Natürliches Calcium besteht aus sechs Isotopen mit den Massenzahlen 40, 42, 43, 44, 46 und 48. Das Hauptisotop ist ^{40}Ca; seine relative Häufigkeit beträgt 96,90 Atom-%. Auf künstlichem Wege wurden Isotope mit den folgenden Massenzahlen erzeugt: 39, 41, 45, 47 und 49; sie alle sind radioaktiv. Eines von ihnen, das ^{45}Ca, kann durch Bestrahlung von metallischem Calcium bzw. seinen Verbindungen durch Neutronen im Uranreaktor hergestellt werden. Die Industrie der UdSSR produziert folgende Präparate, die das Isotop ^{45}Ca enthalten: metallisches Calcium, $CaCO_3$, CaO, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $CaSO_4$ und CaC_2O_4.
Radioaktives Calcium wird in der Biologie und in der Medizin als Markierungsisotop zur Erforschung des Mineralstoffwechsels im lebenden Organismus benutzt. Mit seiner Hilfe wurde festgestellt, dass im Organismus ein ständiger Austausch von Calcium-Ionen zwischen dem Plasma und den Geweben, sogar dem Knochengewebe, erfolgt. Eine große Rolle hat das ^{45}Ca auch bei der Erforschung der Austauschprozesse, die in den Böden ablaufen, sowie bei Untersuchung der Calciumassimilation durch Pflanzen gespielt. Mit Hilfe des gleichen Isotops gelang es, festzustellen, woher die Verunreinigungen von Stahl und höchstreinem Eisen durch Calciumverbindungen stammen, die während des Schmelzprozesses auftreten.

Zum Zähneputzen und zum Polieren von Metallen darf man nicht die gleiche Kreide verwenden
Natürliche Kreide in Pulverform bildet einen Bestandteil von Metallputz- und -poliermitteln. Die Zähne allerdings darf man mit einem Pulver aus natürlicher Kreide nicht putzen, da diese auch Reste von Muschelschalen und Panzern verschiedener Kleinstlebewesen enthält, die eine größere Härte aufweisen und deshalb den Zahnschmelz angreifen. Zahnputzpulver werden daher ausschließlich aus chemisch gefällter Kreide hergestellt.

Hartes Wasser

Für die sogenannte Wasserhärte sind im Wasser gelöste Calcium- und Magnesiumsalze verantwortlich. Hartes Wasser ist für eine ganze Reihe von Einsatzzwecken ungeeignet. In Dampfkesseln und Dampferzeugungsanlagen entsteht Kesselstein; das Färben und Waschen von Stoffen wird erschwert; die Seifensiederei kann hartes Wasser nicht gebrauchen, und auch für die Zubereitung von Emulsionen für Kosmetika und Salben ist es untauglich. Textilbetriebe und Hersteller von kosmetischen Erzeugnissen ließen sich daher früher, als die Enthärtungsverfahren noch unvollkommen waren, meistens in der Nähe von Quellen nieder, aus denen »weiches« Wasser sprudelte.
Wir unterscheiden temporäre und permanente Härte. Die temporäre oder Carbonathärte entsteht durch im Wasser gelöste Hydrogencarbonate ($Ca(HCO_3)_2$ und $Mg(HCO_3)_2$). Sie kann beseitigt werden, indem man das Wasser abkocht, denn dabei gehen die Hydrogencarbonate in die wasserunlöslichen Carbonate von Calcium und Magnesium über. Die permanente Härte dagegen wird durch die Sulfate und Chloride der gleichen Metalle hervorgerufen. Auch sie lässt sich beseitigen, aber das ist wesentlich komplizierter.
Die Summe beider Härteanteile bildet die sogenannte Gesamthärte des Wassers. Sie wird in den verschiedenen Ländern nach unterschiedlichen Verfahren gemessen.
Oft bestimmt man sie mit Hilfe einer Seifenlösung bekannter Konzentration, die man tropfenweise zu einer abgemessenen Wasser menge gibt. Solange das Wasser Ca^{2+}-oder Mg^{2+}-Ionen enthält, stören sie die Schaumbildung. Aus dem Verbrauch an Seifenlösung, der bis zur Erzielung von Schaum notwendig ist, errechnet man den Gehalt an Ca^{2+}- und Mg^{2+}- Ionen.
Die Wasserhärte wurde bereits im alten Rom nach einem analogen Verfahren ermittelt. Als Reagens diente allerdings Rotwein, dessen Farbstoffe mit Calcium- und Magnesium-Ionen ebenfalls einen Niederschlag bilden.

»Branntkalk« und »Löschkalk«

Bereits im 1. Jahrhundert u. Z. führte Dioskorides, ein griechischer Arzt, in seinem Werk »Über Arzneistoffe« für Calciumoxid die Bezeichnung ungelöschter Kalk ein, die sich bis in unsere Zeit erhalten hat. Die Bauleute dagegen bezeichnen ihn als Branntkalk, weil beim Löschen des Branntkalks sehr viel Wärme freigesetzt wird, so dass das Wasser zum Sieden kommt. Der hierbei entstehende Dampf lockert den Kalk, und er zerfällt unter Bildung eines lockeren Pulvers. Daher kommt die im Bauwesen übliche Bezeichnung Löschkalk. Abhängig von der angewendeten Wassermenge, führt das Löschen des Branntkalks zur Gewinnung von Löschkalk, Kalkbrei, Kalkmilch oder Kalkwasser. Alle diese Stoffe benötigt man bei der Bindemittelherstellung.

Beton seit 2000 Jahren

Beton ist wohl der wichtigste Baustoff unserer Tage, er wird aber bereits sehr lange verwendet. Plinius d. Ä. (1. Jh. u. Z.) beschreibt den Bau einer Zisterne aus Beton folgendermaßen: »Zur Errichtung der Zisterne nimmt, man fünf Teile reinen Kiessand, zwei

Teile des besten Löschkalks sowie Silexbrocken (erstarrte Lava), wobei jeder Brocken höchstens ein Pfund schwer sein darf; nach dem Mischen verdichtet man die untere Fläche und die Seitenflächen auf gehörige Weise mit Hilfe eines eisernen Stampfers.«

Warum das Calcium Calcium heißt

Im Lateinischen bezeichnet das Wort »calx« sowohl Kalk als auch verhältnismäßig weiche, leicht zu bearbeitende Steine, in erster Linie Kreide und Marmor. Von diesem Wort stammt die Bezeichnung des Elements Nummer 20.

Was ist Arbolit?

So wird ein Werkstoff bezeichnet, der aus Holzabfällen, Zement, Calciumchlorid und Wasser besteht. Nach dem Mischen der Komponenten und nach ihrer Rüttelverdichtung erhält man einen Baustoff mit wertvollen Eigenschaften. Er ist unbrennbar, beständig gegen Fäulnis, lässt sich sägen und an der Drehmaschine bearbeiten. Die Kosten dieses Werkstoffs sind gering. Arbolitplatten werden bei der Errichtung von Gebäuden mit geringer Geschoßzahl benutzt.

Wie Calcium aufbewahrt wird

Metallisches Calcium kann man in Stücken von 0,5 bis 60 kg lange Zeit lagern. Man verpackt die Stücke in Papiersäcke und legt diese in verzinkte Blechtrommeln ein, deren Nähte verlötet und mit einem Anstrich versehen sind. Die dicht verschlossenen Trommeln werden in Holzleisten gesetzt.
Stücke mit einer geringeren Masse als 0,5 kg lassen sich nicht allzu lange aufbewahren, denn sie verwandeln sich rasch in das Oxid, Hydroxid und Carbonat des Calciums.

Wie Calcium gewonnen wird

Erstmals wurde Calcium von Davy im Jahre 1808 durch Elektrolyse dargestellt. Ebenso wie andere Alkali- und Erdalkalimetalle lässt sich das Element Nummer 20 nicht durch Elektrolyse wässriger Lösungen, sondern nur aus der Schmelze gewinnen. Es handelt sich dabei um einen komplizierten Prozess, der einen hohen Energieaufwand erfordert.
In der Elektrolysezelle schmilzt man Calciumchlorid unter Zusatz anderer Salze, durch die die Schmelztemperatur des $CaCl_2$ herabgesetzt wird. Die Stahlkathode berührt die Oberfläche des Elektrolyten nur; das abgeschiedene Calcium haftet an der Kathode an und erstarrt dort. Mit fortschreitender Calciumabscheidung wird die Kathode allmählich angehoben, so dass man im Endeffekt eine »Calciumstange« von 50 bis 60 cm Länge erhält. Diese wird dann herausgehoben, von der Stahlkathode getrennt, und der Prozess beginnt von neuem. Mit Hilfe dieser »Berührungskathoden« bekommt man stark verunreinigtes Calcium (Verunreinigungen: $CaCl_2$, Fe, Al und Na). Die Reinigung erfolgt durch Umschmelzen unter Argon.
Ersetzt man die Stahlkathode durch eine Kathode aus einem mit Calcium legierungsfähigen Metall, dann erhält man während der Elektrolyse die entsprechende Legierung. Abhängig vom Verwendungszweck kann man nun entweder die Legierung als solche benutzen oder durch Vakuumdestillation reines Calcium darstellen. Auf diesem Wege erzeugt man Legierungen von Calcium mit Zink, Blei und Kupfer.

Nicht nur durch Elektrolyse

Ein anderes Verfahren der Calciumdarstellung, die »aluminothermische« Methode, wurde bereits 1865 durch den bekannten russischen Chemiker N. N. Beketow theoretisch begründet. Calcium wird bei einem Druck von nur 0,01 Torr mittels Aluminium reduziert. Die Prozesstemperatur beträgt 1100 bis 1200 °C. Das Calcium verdampft dabei und kondensiert anschließend.
In den letzten Jahren wurde noch ein weiteres Verfahren zur Gewinnung des Elements Nummer 20 entwickelt. Es beruht auf der thermischen Dissoziation von Calciumcarbid. Erhitzt man Calciumcarbid im Vakuum auf 1750 °C, dann zerfällt es unter Freisetzung von Calciumdampf und festem Graphit.

Zur Verwendung des Calciums

Bis in die letzte Zeit hinein wurde metallisches Calcium beinahe nirgends gebraucht. Vor dem zweiten Weltkrieg betrug der Bedarf in den USA beispielsweise jährlich nur 10 bis 25 t. Die Entwicklung neuer Bereiche der Technik erforderte viele seltene und schwerschmelzende Metalle. Dabei stellte sich heraus, dass Calcium ein sehr bequemes und wirksames Reduktionsmittel zur Herstellung zahlreicher Elemente ist. So begann die Verwendung des Elements Nummer 20 zur Herstellung von Thorium, Vanadium, Zirkonium, Beryllium, Niob, Uran, Tantal und anderen schwerschmelzenden Metallen.
Die Fähigkeit von Calcium, Sauerstoff und Stickstoff zu binden, erlaubte seinen Einsatz zur Edelgasreinigung sowie als Getter in Vakuumbauteilen der Radioindustrie.
In der Metallurgie wird Calcium auch als Reduktionsmittel sowie zur Bindung von Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff bei der Erschmelzung von Kupfer, Nickel, Spezialstählen und Bronzen benutzt.
Als Reduktionsmittel verwendet man nicht nur metallisches Calcium, sondern auch Calciumlegierungen mit Silizium, Lithium, Natrium, Bor und Aluminium. Mit Bismut bildet das Element Nummer 20 schwerschmelzende Verbindungen. Deshalb braucht man es zur Reinigung von Blei und Zinn, wenn diese Bismut enthalten.
Calciumlegierungen dienen auch als Konstruktionswerkstoffe, Magnesium-Calcium-Legierungen im Flugzeug- und Raketenbau, Blei-Calcium-Legierungen in der Lagerfertigung. Eine Calcium-Zink-Legierung (70 % Ca) wird für die Herstellung von Schaumbeton benötigt. Diese Legierung wird als Pulver (0,1 bis 0,5 Ma.-% bezogen auf Beton) der Mischung zugesetzt. Durch Reaktion mit dem Wasser entsteht Wasserstoff, der die Masse porös werden lässt.

Scandium

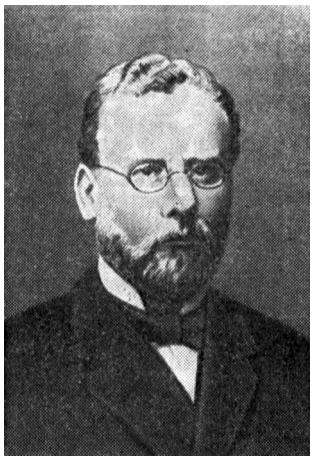
von W. W. Stanzo



Das silbrig glänzende Metall ist fast ebenso leicht wie Aluminium, schmilzt jedoch erst bei einer Temperatur, die nur wenig unter der Schmelztemperatur von Stahl liegt. Zwar gibt es auf der Erde ungefähr sechzigmal soviel Scandium wie Silber, doch ist es vierzigmal so teuer wie Gold. Bis in die letzten Jahre war Scandium in der Technik unbekannt und somit eines der wenigen »arbeitslosen« Elemente. Heute ist es mit seiner Hilfe gelungen, ein wichtiges Problem der Rechentechnik zu lösen.

Das Ekabor Mendelejews

Am 1. März 1869 sandte Dmitri Iwanowitsch Mendelejew die erste Darstellung seines »Versuchs eines Systems der Elemente, das auf dem Atomgewicht und der chemischen Ähnlichkeit beruht« an wissenschaftliche Einrichtungen Russlands und anderer Länder. Es war nur ein einzelnes Blatt, das dem heute in der ganzen Welt bekannten Periodensystem der Elemente nach Mendelejew nur wenig ähnelte. Dieses System erschien erst zwei Jahre später. 1871 standen in den Kästchen, die für das 21., 31. und 32. Element vorgesehen waren, nur Fragezeichen. Daneben waren allerdings ebenso wie in den anderen Kästchen die Atomgewichte der noch nicht entdeckten Elemente verzeichnet.
Das Element Nummer 21 sollte nach Mendelejews Vorschlag zunächst Ekabor heißen; Mendelejew schrieb: »Diese Bezeichnung leitet sich daraus ab, dass das Element auf das Bor folgt, und die Silbe „Eka“ stammt von dem Sanskritwort, das „Eins“ bedeutet.« Die beiden anderen Elemente bekamen die Bezeichnung Ekasilizium und Ekaaluminium. Im gleichen Jahr (also 1871) beschrieb Mendelejew die Eigenschaften aller drei »Ekas« ausführlich in einem Artikel, der in der Zeitschrift der Russischen Chemischen Gesellschaft veröffentlicht wurde:
»Ekabor muss ein Metall sein... Dieses Metall wird nicht flüchtig sein, weil auch alle übrigen Metalle in den geradzahligen Reihen aller Gruppen (ausgenommen I) nicht flüchtig sind; infolgedessen lässt es sich wohl kaum nach dem gewöhnlichen Verfahren der Spektralanalyse entdecken. Wasser wird das Metall, jedenfalls bei gewöhnlicher Temperatur, nicht zersetzen; bei einer gewissen Temperaturerhöhung allerdings wird eine Zersetzung in ähnlicher Weise erfolgen, wie dies auch bei vielen anderen hier angeordneten Metallen geschieht, und zwar unter Bildung eines basischen Oxids. Natürlich wird es säurelöslich sein...«



Der schwedische Chemiker Lars Frederik Nilson (1840-1899) entdeckte 1879 das Scandium

Die Entdeckung des Ekabors erfolgte noch zu Lebzeiten D. I. Mendelejews, 1879. Der schwedische Chemiker Lars Frederik Nilson fand bei Arbeiten zur Reindarstellung des Seltenerdmetalls Ytterbium eine neue »seltene Erde«. Ihre Eigenschaften stimmten in verblüffender Weise mit den Eigenschaften des Ekabors überein, das »mit der Feder entdeckt worden war«. Zu Ehren Skandinaviens – seiner Heimat – nannte Nilson dieses Element Scandium.
Allerdings war der von dem schwedischen Chemiker dargestellte Stoff noch nicht rein genug. Weder Nilson noch seine Zeitgenossen, auch nicht viele Chemiker der folgenden Jahre waren imstande, das seltene und sehr dispers auftretende Element von seinen zahllosen Verunreinigungen zu befreien. Verhältnismäßig reines metallisches Scandium (94 bis 98 %) wurde erst 1937 gewonnen.

Nicht so selten wie verstreut

Fast ein halbes Jahrhundert benötigten die Wissenschaftler zur Reindarstellung des Elements Nummer 21. Wie kam es dazu? Der Scandiumgehalt der Erdrinde beträgt 0,0006 %. Dies bedeutet, dass sein Anteil nur ein Drittel des Bleianteils, dafür jedoch das 120fache des Quecksilberanteils ausmacht. Doch sowohl Quecksilber als auch Blei kommen in Form eigenständiger Erze vor; an bestimmten Mineralen sind sie mit einigen Prozent beteiligt. Das Scandium dagegen ist regelrecht über die Erdoberfläche verstreut.
Das scandiumreichste Mineral, der Thortveitit $Sc_2(Si_2O_7)$, ist eines der seltensten Minerale. Die bedeutendsten Thortveititlagerstätten befinden sich in Südnorwegen und auf Madagaskar. Wie »reich« diese Lagerstätten sind, kann man folgenden Zahlen entnehmen: In vierzig Jahren, von 1911 bis 1951, wurden in den norwegischen Bergwerken insgesamt nur 23 kg Thortveitit abgebaut. Im darauffolgenden Jahrzehnt stieg der Thortveititabbau wegen des höheren Interesses, das viele Zweige von Wissenschaft und Industrie für das Scandium zeigten, außerordentlich an und erreichte insgesamt… 50 kg. Etwas häufiger findet man auch andere scandiumreiche Minerale, Sterettit ($ScPO_4 \cdot 2\,H_2O$, seid 1980: Eggonit), Kolbeckit (ebenfalls $ScPO_4 \cdot 2\,H_2O$) und den Bolzit.
In wenigen hundertstel oder auch nur tausendstel Prozent kommt Scandium auch in Eisen-, Uran-, Zinn- und Wolframerzen, in Kohlen geringer Qualität sowie im Meerwasser und in Algen vor. Ungeachtet dieser starken Dispergierung gibt es doch technologische Verfahren zur Gewinnung von Scandium und seinen Verbindungen aus unterschiedlichen Rohstoffarten. Ein Beispiel dafür ist das Verfahren zur Gewinnung von Scandiumoxid, das von den tschechoslowakischen Wissenschaftlern F. Petru, B. Gajek und V. Proliaska entwickelt wurde.
Die erste Stufe besteht im Glühen der Rückstände aus der Wolframerz-Aufbereitung. Dabei werden die flüchtigen Komponenten ausgetrieben. Der feste Rückstand wird mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, mit Wasser verdünnt, und bei Zugabe von Ammoniak fällt dann Scandiumhydroxid aus der Lösung. Dieser Rückstand wird danach getrocknet und im Gasofen bei 600 bis 700 °C geglüht. Als Ergebnis erhält man das hellrosa gefärbte, pulverförmige Scandiumoxid mit beträchtlichen Anteilen festen Siliziumdioxids sowie verschiedenen anderen Oxiden, in erster Linie Eisenoxid. Diese Verunreinigungen lassen sich entfernen, indem man das Pulver in reiner Salzsäure löst und danach verschiedene Fraktionen abtrennt. Das Siliziumdioxid entfernt man mit Hilfe einer Gelatinelösung, das entstandene Eisenchlorid durch Etherextraktion. Nun folgt noch eine ganze Reihe von Operationen mit verschiedenen Säuren, Ammoniumthiocyanat, Wasser und Ether. Und wieder wird eingedampft, gewaschen und getrocknet.
Das gereinigte Scandiumoxid wird nochmals in Salzsäure gelöst und durch Versetzen mit Oxalsäure das Scandiumoxalat gefällt. Das Oxalat wird bei 1100 °C wieder geglüht und dadurch in das Oxid überführt.

Die Herstellung von metallischem Scandium aus seinem Oxid ist nicht leichter. Nach verschiedenen Angaben ist es am zweckmäßigsten, das Scandiumoxid in sein Fluorid zu überführen. Zu diesem Zweck behandelt man es mit Fluorwasserstoff oder Ammoniumbifluorid. Damit der Übergang des Sc_2O_3 in ScF_3 vollständig ist, wird die Reaktion zweimal vorgenommen. Das Scandiumfluorid reduziert man in Tantaltiegeln mit metallischem Calcium. Der Prozess beginnt bei 850 °C und läuft unter Argon ab. Nun wird die Temperatur allmählich auf 1600 °C erhöht. Das erhaltene metallische Scandium wird durch Umschmelzen im Vakuum von der Schlacke getrennt. Aber auch jetzt ist der Scandiumbarren noch nicht rein genug. Die Hauptverunreinigung bilden jetzt 3 bis 5 % Tantal.
Die letzte Reinigungsstufe ist die Vakuumdestillation. Bei einer Temperatur von 1650 bis 1750 °C und einem Druck von 10^{-5} Torr entsteht schließlich ein Barren, der etwa 95 % Scandium enthält. Die weitere Reinigung, in deren Verlauf das Scandium auf eine Mindestreinheit von 99 % gebracht wird, ist ein noch komplizierterer vielstufiger Prozess.
Ungeachtet all dieser Schwierigkeiten, suchen die Wissenschaftler nach immer neuen Wegen, dieses seltene Metall in höchster Reinheit darzustellen. Sie untersuchen die Eigenschaften seiner Verbindungen und entwickeln neue Verfahren. Große Bedeutung hat seit einigen Jahren die Scandiumgewinnung aus Uranerzen, in denen das Scandium als Nebenprodukt auftritt.
Wie intensiv das Interesse am Scandium geworden ist, kann man aus der Zahl von Büchern, Broschüren und Artikeln über das Scandium und seine Verbindungen schließen. Während sich in den 1940er Jahren die gesamte »Weltliteratur« über das Scandium buchstäblich an den Fingern abzählen ließ, sind heute bereits mehrere tausend Publikationen bekannt, 1961 erschien das Buch »Scandium. Grundzüge der Geochemie, Mineralogie und genetische Lagerstättentypen« von L. F. Borisenko, und 1963 fassten die sowjetischen Wissenschaftler B. I. Kogan und W. A. Naswanowa zum ersten Mal die in der Wissenschaft bekannten Angaben über dieses Element zusammen und veröffentlichten eine umfangreiche Monographie mit dem Titel »Scandium (eine ökonomische Analyse)«. Dass wir heute überhaupt von einer Ökonomie des Scandiums sprechen können, ja dass es notwendig geworden ist, darüber zusprechen, ist das Ergebnis einer Vielzahl von Experimenten, in deren Verlauf die bemerkenswerten Eigenschaften des Scandiums und seiner Verbindungen entdeckt wurden.

Glanz und Elend des Elements Nummer 21

Was macht das Scandium eigentlich so wertvoll?
In erster Linie zeigt es eine seltene Kombination von hoher Warmfestigkeit und geringer Dichte. Die Dichte von Aluminium beträgt 2,7 g/cm^3 und seine Schmelztemperatur 660 °C. 1 cm^3 Scandium wiegt 3,0 g, und die Schmelztemperatur ist 1539 °C. Die Dichte von Stahl schwankt, abhängig von der Sorte, zwischen 7,5 und 7,9 g/cm^3, und die Schmelztemperaturen liegen über einen verhältnismäßig breiten Bereich gestreut: reines Eisen schmilzt z. B. bei 1530 °C, also 9 K tiefer als Scandium.
Der Vergleich dieser beiden wesentlichen Parameter zwischen Scandium und den beiden wohl wichtigsten Metallen der modernen Technik fällt eindeutig zugunsten des Elements Nummer 21 aus. Außerdem ist es sehr fest, chemisch beständig und korrosionsfest.
Dank dieser Eigenschaften hätte Scandium ein wichtiger Konstruktionswerkstoff in der Luftfahrt und im Raketenbau werden können. In den USA unternahm man einen Versuch, metallisches Scandium für diese Zwecke herzustellen, kam jedoch bald zu der Einsicht, dass eine Scandiumrakete zu teuer ist. Selbst die Verwendung nur weniger Einzelteile aus Scandium ließ die Kosten rasch emporschnellen.

Es wurde auch versucht, dem Scandium Eingang in die Metallurgie zu verschaffen, um es als Legierungselement für Gusseisen, Stahl und Titan-Aluminium-Legierungen zu verwenden. In einer Reihe von Fällen gab es ermutigende Resultate. Ein Zusatz von 1 % Scandium zu Aluminium steigert beispielsweise die Festigkeit der Legierung auf das Anderthalbfache. Doch auch nur wenige Prozent metallischen Scandiums ließen die Legierung zu teuer werden.
Auch in der Kerntechnik und in der chemischen Industrie glaubte man, Anwendungsmöglichkeiten für das Scandium gefunden zu haben, doch in jedem Fall reduzierten die vierstelligen Ziffern, in denen der Preis angegeben werden musste, alle Vorzüge des Elements Nummer 21 auf Null. Hieraus folgt natürlich nicht, dass diese Arbeiten nutzlos waren. Im Gegenteil, sie hatten große Bedeutung, da sie dazu beitrugen, aufzuklären, unter welchen Bedingungen der Einsatz von Scandium jetzt und in Zukunft zweckmäßig sein kann.
In den letzten Jahren sank der Preis von Scandium und seinen Verbindungen bzw. Legierungen allmählich. 1959 kostete 1 kg Scandiumoxid in den USA noch 15.000 bis 30.000 Dollar, ein Jahr später bereits weniger als 9000 Dollar. Der Preis für metallisches Scandium betrug in dieser Zeit 70.000 bzw. 45.000 Dollar. Aber auch die zuletzt genannten Zahlen sind immer noch sehr hoch.
Da das Scandiumoxid erheblich billiger ist als das reine Metall, könnte seine Verwendung in einigen Fällen wirtschaftlich gerechtfertigt sein. Das äußerlich so unansehnliche Pulver besitzt keine so offenkundigen Vorzüge wie das Metall selbst, aber...

Das Scandium und die Mathematik

Unternehmen wir einen kurzen Ausflug in ein Gebiet der Rechentechnik.
Eine wichtige Baugruppe in jedem Elektronenrechner ist der Speicher. Seine Aufgabe besteht darin, die im Rechner eingehende Information zu speichern.
Die Art des Speichers bestimmt weitgehend den Typ des Rechners insgesamt. Bei den verschiedenen Rechnern sind auch die Arbeitsspeicher unterschiedlich. In bestimmten Fällen werden Speicherröhren verwendet, ein anderes Mal sind es die sogenannten Ferritkerne. Der letztgenannte Arbeitsspeichertyp ist am meisten verbreitet, und zwar aus folgendem Grund: Ferritspeicher sind besonders zuverlässig. Außerdem können sie die eingeschriebene Information unbegrenzt lange speichern, ohne dass hierfür Energieaufwand notwendig wäre.
Wie die Mehrzahl der Geräte in Elektronenrechnern arbeitet auch der Magnetspeicher nach dem Ja-Nein-Prinzip. Schickt man durch die Wicklung eines Ferritkerns ein positives Signal, dann wird dieser in der einen Richtung magnetisiert, bei einem negativen Signal in der Gegenrichtung. Nach Abschalten des Signals bleibt der Ferritkern magnetisiert, und auch die Magnetisierungsrichtung bleibt erhalten. So kennzeichnet der Zustand des Kerns das eingeschriebene Signal. Wie kann man es nun lesen?
Durch die Wicklung des Ferritkerns wird ein Signal bestimmter Polarität, z. B. positiv, geschickt. Ist die Richtung des durch das Signal erzeugten magnetischen Flusses der Richtung des magnetischen Flusses im Kern entgegengesetzt, dann wird der Kern ummagnetisiert, und in der Ausgangswicklung entsteht eine elektromotorische Kraft. Fallen dagegen die magnetischen Flüsse des Signals und des Kerns in der Richtung zusammen, dann tritt an der Ausgangswicklung kein Signal auf. So lässt sich unterscheiden, welches Signal im betrachteten Kern eingeschrieben ist. Die Arbeitsgeschwindigkeit eines Rechners ist umso größer, je höher die Anzahl von Ummagnetisierungsvorgängen liegt, die die Ferritkerne je Zeiteinheit aushalten können. In Magnetspeichersystemen verwendete Ferrite werden gewöhnlich aus Eisen-, Magnesium- und Manganoxiden gefertigt und besitzen eine remanente Induktion von etwa 2000 bis 3000 Gauß. Sie sind imstande, sich etwa 300.000mal in der Sekunde umzumagnetisieren, d. h., in jeder Sekunde 300.000 Informationseinheiten zu

übertragen. Bei höherer Ummagnetisierungsfrequenz heizen sie sich rasch auf und verlieren dabei ihre sehr bemerkenswerten magnetischen Eigenschaften.
Im Zusammenhang mit der kolossalen Kompliziertheit der Probleme, die mit Elektronenrechnern gelöst werden, reicht diese Geschwindigkeit nicht mehr aus. So entstand der Bedarf an neuen ferromagnetischen Werkstoffen, die es ermöglichen, die Arbeitsgeschwindigkeit der Elektronenrechner zu steigern. Die sowjetischen Physiker D. E. Bondarew und J. W. Basichin setzten sich die Entwicklung von Ferriten mit verminderter remanenter Induktion zum Ziel, deren Fertigung ohne Änderung der bestehenden Technologie möglich sein sollte.
Theoretische Untersuchungen hatten gezeigt, dass die Größe der remanenten magnetischen Induktion der im Material der Ferrite enthaltenen Atome von der Besetzung der 3*d*- und 4*s*-Unterniveaus der Elektronenschalen abhängt. Dadurch konnte geklärt werden, welche Oxide dem Ferrit zuzusetzen sind, um seine remanente Induktion zu vermindern. Am wirksamsten war ein Zusatz von Scandiumoxid.
Nun begann eine Serie von Versuchen. Scandiumoxid wurde dem Material der Ferritkerne in unterschiedlichen Mengen zugesetzt.
Man erprobte verschiedene Kompositionen, doch die Herstellungstechnologie der neuen Ferrite unterschied sich nahezu überhaupt nicht von der herkömmlichen Technologie. Ein Jahr später wurden Ferrite hergestellt, deren Induktion nicht über 800 bis 1000 Gauß hinausging. Das ist nur ein Drittel des entsprechenden Wertes gewöhnlicher Ferrite! Aus diesem Grunde verminderte sich die Aufheizung der Ferritkerne bei hochfrequenter Ummagnetisierung beträchtlich. So konnte ein Magnetspeichersystem entwickelt werden, dessen Arbeitsgeschwindigkeit zwei- bis dreimal höher lag als bisher. Diese Speicher sind weniger störanfällig und arbeiten darum mehrfach zuverlässiger.

Vergleichen Sie bitte selbst:

<u>Mendelejew sagte 1870/71 voraus:</u>
Ekabor
Atomgewicht 44
Ein Molekül des Oxids besteht aus zwei Atomen Ekabor und drei Atomen Sauerstoff.
Dichte des Oxids: 3,5 g/cm^3
Das Oxid ist unlöslich in Laugen.
Die Salze sind farblos.
Ekaborcarbonat ist wasserunlöslich.
Die Doppelsulfatkristalle von Ekabor und Kalium ähneln den Alaunen nicht.
Dürfte kaum mit Hilfe der Spektralanalyse entdeckt worden.

<u>Nilson ermittelte 1870:</u>
Scandium
Atomgewicht 44,1
Ein Molekül des Oxids besteht aus zwei Atomen Scandium und drei Atomen Sauerstoff.
Dichte des Oxids: 3,86 g/cm^3
Das Oxid ist unlöslich in Laugen.
Die Salze sind farblos.
Scandiumcarbonat ist wasserunlöslich.
Die Doppelsulfatkristalle von Scandium und Kalium ähneln den Alaunen nicht.
Wurde nicht mit Hilfe der Spektralanalyse entdeckt.

Bestätiger des Periodensystems

Als »Bestätiger« des Periodensystems bezeichnete Mendelejew die Wissenschaftler, die durch ihre Entdeckungen seine auf der Grundlage des Periodensystems gemachten Prognosen bestätigten. Diesen »Titel« haben in erster Linie drei Wissenschaftler verdient, die die von Mendelejew vorhergesagten Elemente Ekaaluminium, Ekabor und Ekasilizium in Mineralen fanden.
Der erste »Bestätiger« war bekanntlich der französische Chemiker Lecoq de Boisbaudrant, der 1875 in der Zinkblende das Ekaaluminium (Gallium) fand. Nilson war der zweite. Vier Jahre nach der Entdeckung Boisbaudrants hatte er das Glück, im Mineral Euxenit das von Mendelejew vorhergesagte Ekabor nachzuweisen. Weitere sieben Jahre später gewann der deutsche Wissenschaftler Clemens Winkler als erster das Ekasilizium, das wir heute unter dem Namen Germanium kennen.
Der Schwede Lars Frederik Nilson war ein vielseitig gebildeter Wissenschaftler. An der Universität von Upsala studierte er Chemie, Geologie und Biologie. Neben der erstklassigen Bildung und der natürlichen Begabung waren für seine Erfolge in der Wissenschaft noch zwei Umstände wichtig; er arbeitete in jungen Jahren unter der Leitung des hervorragenden schwedischen Chemikers Jons Jacob Berzelius, und in diese Zeit fiel auch die Entdeckung des Periodensystems durch Mendelejew.
Den größten Teil seiner Arbeit widmete Nilson der Erforschung der seltenen Elemente. Sein größter Erfolg neben der Entdeckung des Elements Nummer 21, d. h. des Scandiums, war 1884 die exakte Ermittlung des richtigen Atomgewichts von Beryllium gemeinsam mit dem schwedischen Chemiker S. O. Petterson. Die letzten siebzehn Jahre seines Lebens war Nilson Professor an der Stockholmer Landwirtschaftsakademie.

Das Scandium und die Phosphore

Als Phosphore, die man nicht mit dem Phosphor verwechseln darf, bezeichnet man Stoffe, die im Dunkeln relativ lange nachleuchten. Ein derartiger Stoff ist Zinksulfid ZnS. Wird es mit infrarotem Licht bestrahlt, dann beginnt es zu leuchten und leuchtet noch lange nach, wenn die zur Anregung benutzte Strahlung längst abgeschaltet ist. Man stellte fest, dass ein Scandiumzusatz zu kupferaktiviertem Zinksulfid ein helleres Leuchten bewirkt als gewöhnlich. Scandium verstärkt auch das Leuchten anderer Phosphore, insbesondere des Magnesiumoxids MgO.

Damit die Luft sauberer wird

Bei der Produktion von Plasten, Insektiziden und Lösungsmitteln werden z. T. recht erhebliche Mengen Chlorwasserstoff frei. Chlorwasserstoff ist ein giftiges Gas, dessen Emission in die Atmosphäre unerwünscht ist. Natürlich könnte man es in Wasser absorbieren und auf diese Weise Salzsäure gewinnen, doch die Darstellung der Säure nach diesem Verfahren wäre viel zu kostspielig. Auch die Zersetzung der HCl auf elektrolytischem Wege erfordert einen hohen Aufwand, obwohl ein Verfahren zur katalytischen Spaltung von Chlorwasserstoff bereits vor hundert Jahren vorgeschlagen wurde. Als Katalysator diente Kupferchlorid. Dieser Prozess lief allerdings erst bei 430 bis 475 °C zufriedenstellend ab. Leider wird bei diesen Temperaturen auch der Katalysator flüchtig. Jetzt wurde ein Ausweg gefunden: Der Basiskatalysator – also Kupferchlorid – wurde mit Mikromengen von Yttrium-, Zirkonium-, Thorium-, Uran- und Scandiumchlorid versetzt. Dank der Anwendung dieses Katalysators konnte die Zersetzungstemperatur des Chlorwasserstoffs auf 330 bis 400 °C reduziert werden, einen Temperaturbereich, in dem das Kupferchlorid wesentlich weniger flüchtig ist. Der neue Katalysator hat damit eine wesentlich größere Lebensdauer,

und die Luft in den Chemiebetrieben kann zuverlässig von dem schädlichen Chlorwasserstoff gereinigt werden.

Scandium in der Themsemündung

Das radioaktive Isotop des Scandiums mit der Massenzahl 46 wurde in den Jahren 1954 und 1955 zur Aufklärung der Schlammbewegung in der Themsemündung benutzt. Salz, das ^{46}Sc enthielt, wurde mit gemahlenem Glas vermischt, in einem Container auf den Meeresboden gebracht und dort über dem Meeresgrund verstreut. Die Strahlung wurde mit Hilfe eines Spezialgerätes von einem Boot aus registriert. Man wählte das ^{46}Sc für diesen Zweck aus, weil es einerseits eine hinreichend intensive Strahlung und andererseits die für derartige Untersuchungen ideale Halbwertszeit von 83,9 Tagen besitzt. Was war das Ergebnis der Untersuchung? Ein großer Teil des Schmutzes, den die Themse in das Meer hinausträgt, kehrt schon nach kurzer Zeit in das Flussbett zurück. Um die Flussmündung von den Ablagerungen zu befreien, war die Entwicklung einer neuen Technik notwendig. Untersuchungen zur Bewegung von Schlamm und Geröll am Meeresboden mit Hilfe dieses Scandiumisotops wurden auch in der VR Polen und in Frankreich vorgenommen.

Titan

von S. I. Wenezki & D. J. Rosenzwejg



Das Kosmonautendenkmal in Moskau wurde 1964 errichtet. Fast sieben Jahre (1958 bis 1964) dauerten Projektierung und Errichtung des Obelisken. Seine Schöpfer mussten nicht nur architektonisch-künstlerische, sondern auch technische Probleme lösen, darunter die Wahl der notwendigen Werkstoffe, vor allem für die Verkleidung, die sehr haltbar sein sollte. Nach langen Experimenten entschloss man sich zur Verwendung auf Hochglanz polierter Titanbleche.
In der Tat übertrifft das Titan in vielen Parametern, besonders in der Korrosionsfestigkeit, die Mehrzahl aller übrigen Metalle und Legierungen. Gelegentlich wird es deshalb als »ewiges Metall« bezeichnet.

Oxid oder kein Oxid?

Bis zum Jahr 1795 hieß das Element Nummer 22 Menachine. So hatte es 1791 der englische Chemiker und Mineraloge William Gregor bezeichnet, der das neue Element im Mineral Menakanit (heute Ilmenit) entdeckte. Vier Jahre nach Gregors Entdeckung fand der deutsche Chemiker Martin Heinrich Klaproth ein neues Element in einem anderen Mineral, dem Rutil, das er als Titan bezeichnete. 1797 stellte sich dann heraus, dass es sich bei Gregor und Klaproth um das gleiche Element handelte. Obwohl Gregor der erste war, behielt das neue Element den Namen, den es von Klaproth erhalten halte. Aber weder Gregor noch Klaproth gelang es, elementares Titan darzustellen. Das von ihnen gewonnene weiße, kristalline Pulver war das Titandioxid TiO_2. Die Reduktion dieses Oxids und die Reindarstellung des Metalls blieben den Chemikern lange versagt.
1823 teilt der englische Wissenschaftler W. Wollaston mit, dass gewisse Kristalle, die er in den Schlacken eines metallurgischen Betriebes entdeckt hatte, nichts anderes seien als reines Titan. Wiederum dreiunddreißig Jahre später bewies der bekannte deutsche Chemiker F. Wöhler, dass auch diese Kristalle nur das Kohlenstoffstickstofftitan darstellten. Viele Jahre glaubte man allgemein, dass metallisches Titan erstmals von Berzelius 1825 durch Reduktion von Kaliumtitanfluorid mit metallischem Natrium erzeugt worden sei. Vergleicht man heute allerdings die Eigenschaften von Titan mit den Eigenschaften jenes Produkts, das Berzelius erhalten hatte, darf man feststellen, dass sich der Präsident der Schwedischen Akademie der Wissenschaften irrte, weil sich reines Titan in Flusssäure im Unterschied zu vielen anderen Säuren rasch auflöst, während das metallische Titan von Berzelius sich ihrer Wirkung erfolgreich widersetzte.
Tatsächlich wurde das Titan zum ersten Mal erst wesentlich später, und zwar 1875 von dem russischen Wissenschaftler D. K. Kirillow, dargestellt. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in einer Broschüre »Untersuchungen am Titan« veröffentlicht. Aber die Arbeit des fast unbekannten russischen Wissenschaftlers blieb unbemerkt. Erst zwölf Jahre später erhielten Berzelius' Landsleute L. Nilson und S. O. Petterson durch Reduktion von Titantetrachlorid mit metallischem Natrium in einer Stahlbombe ein verhältnismäßig reines Produkt, das etwa 95 % Titan enthielt.
1895 erreichte der französische Chemiker A. Moissan durch Reduktion von Titandioxid mit Kohlenstoff im Lichtbogenofen und durch zweifache Raffination des erhaltenen Materials

Titan mit nur noch 2 % Verunreinigungen, in der Hauptsache Kohlenstoff. Schließlich verbesserte 1910 der amerikanische Chemiker M. Hunter das Verfahren von Nilson und Petterson und konnte einige Gramm Titan darstellen, dessen Reinheit 99 % betrug. Das ist der Grund, warum die meisten Bücher Hunter die Priorität bei der Darstellung von metallischem Titan zuschreiben und nicht Kirillow, Nilson oder Moissan.
Weder Hunter noch seine Zeitgenossen sagten aber dem Titan eine große Zukunft voraus. Obwohl das Metall nur wenige Zehntelprozent an Verunreinigungen enthielt, ließen diese das Titan jedoch spröde werden, die Festigkeit war gering, und für eine mechanische Bearbeitung war es ungeeignet. So fanden einige Titanverbindungen früher Verwendung als das Metall selbst.

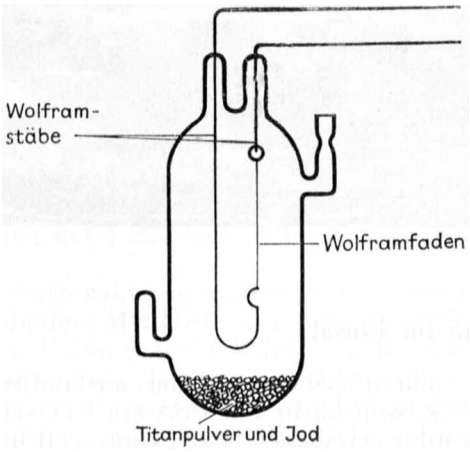
Die »Berufe« des Dioxids

1908 begann in den USA und in Norwegen die Produktion von Weißpigmenten, die weder Blei- noch Zinkverbindungen enthielten, sondern auf Titandioxid basierten. Mit diesen Pigmenten kann eine wesentlich größere Fläche mit einem Anstrich versehen werden als mit der gleichen Menge von Blei- oder Zinkverbindungen. Außerdem reflektieren Titanpigmente besser; sie sind ungiftig und dunkeln unter dem Einfluss von Schwefelwasserstoff nicht nach. So verbraucht heute die Farbenindustrie große Mengen TiO_2. Die Weltproduktion dieser Verbindung liegt bereits weit über einer halben Million Tonnen im Jahr. Lacke auf Titandioxidgrundlage werden in großem Umfang als Schutz- und Schmuckanstriche für Metall und Holz verwendet, und zwar im Schiffbau, im Bauwesen und im Maschinenbau. Die Lebensdauer der so behandelten Bauwerke oder Einzelteile erhöht sich beträchtlich. Mit Titanpigmenten werden Gewebe, Leder und andere Werkstoffe eingefärbt.
Titandioxid ist Bestandteil von Porzellanen, schwerschmelzenden Gläsern und keramischen Werkstoffen mit hoher Dielektrizitätskonstante. Als Füllstoff zur Erhöhung der Festigkeit und der Temperaturbeständigkeit verwendet man es in der Gummiindustrie. Es ist auch in einigen medizinischen Präparaten enthalten, insbesondere in Salben, die bei bestimmten Hautkrankheiten verordnet werden. Doch alle diese Vorzüge von Titanverbindungen verblassen angesichts der einmaligen Eigenschaften des reinen metallischen Titans.

Elementares Titan

1925 erreichten die holländischen Wissenschaftler van Arkel und de Boer nach dem sogenannten Aufwachsverfahren Titan mit einer Reinheit von 99,9 %. Im Unterschied zu dem von Hunter hergestellten Titan war dieses Material plastisch. Man konnte es kaltschmieden, zu Blechen, Bändern und dünnsten Folien auswalzen oder Drähte daraus ziehen. Aber das war noch nicht das Wichtigste. Die Erforschung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von metallischem Titan führte zu geradezu phantastischen Ergebnissen. So zeigte sich beispielsweise, dass Titan, dessen Dichte mit 4,5 g/cm^3 beinahe nur halb so groß ist wie die Dichte von Eisen, in seiner Festigkeit viele Stähle übertrifft. Auch der Vergleich mit Aluminium fällt zugunsten des Titans aus. Die Titandichte beträgt etwa das Anderthalbfache der Dichte des Aluminiums, dafür ist seine Festigkeit sechsfach höher. Diese Festigkeit bewahrt es bis zu einer Temperatur von 500 °C und bei Zusatz bestimmter Legierungselemente bis 650 °C, während die Festigkeit von Aluminium- und Magnesiumlegierungen bereits bei 300 °C rasch abnimmt. Titan ist auch sehr hart. Seine Härte ist zwölfmal so hoch wie die von Aluminium und viermal so hoch wie die von Eisen und Kupfer. Ein weiterer wichtiger Metallparameter ist die sogenannte Fließgrenze. Je höher sie liegt, umso besser widerstehen Bauteile aus dem entsprechenden Metall den bei der Benutzung auftretenden Belastungen und um so länger bleiben sie form- und maßhaltig. Die

Fließgrenze des Titans liegt im Vergleich zu Aluminium achtzehnfach, zu Kupfer vierfach und zu Eisen zweieinhalbfach höher.



Aufwachsverfahren zur Titanherstellung

Im Unterschied zu den meisten Metallen besitzt Titan einen beträchtlichen elektrischen Widerstand. Setzt man die elektrische Leitfähigkeit von Silber gleich 100, dann beträgt sie bei Kupfer 94, bei Aluminium 60, bei Eisen und Platin 15 und bei Titan nur 3,8. Es bedarf wohl kaum einer Erläuterung, dass diese Eigenschaft ebenso wie die Tatsache, dass Titan nicht magnetisch ist, für die Elektrotechnik und Elektronik große Bedeutung hat.
Bemerkenswert ist die Korrosionsfestigkeit von Titan. Eine Titanscheibe zeigte auch nach zehnjähriger Lagerung in Seewasser keinerlei Korrosionsspuren. Nach dem gleichen Zeitraum wäre von einer Eisenplatte nichts mehr zurückgeblieben. So nimmt es nicht wunder, dass die Flugzeugbauer, die Schiffbauer und die Wasserbaufachleute ihren Blick immer stärker auf das Titan richten.
Ende 1968 erhob sich das erste Überschall-Passagierflugzeug TU 144 in die Lüfte. Die Seiten- und Querruder sowie einige andere Bauteile dieses Flugzeugriesen, die sich im Flug auf hohe Temperaturen aufheizen, bestehen aus Titan.

Wie Titan gewonnen wird

Die Produktion und der Verbrauch von Titan werden heute noch durch zu große Kosten gehemmt. Obwohl die Erdrinde 0,61 % Titan enthält, gibt es außerordentliche Schwierigkeiten bei der Gewinnung des Titans aus seinen Erzen. Setzt man den Preis des Titans im Erzkonzentrat gleich 1, dann betragen die Kosten des Fertigerzeugnisses (Titanblech) 500 bis 600. Der Grund sind die hohe Affinität des Titans zu vielen Elementen und die Festigkeit der chemischen Bindungen in den natürlichen Verbindungen des Titans. Daraus resultiert auch die Kompliziertheit der Technologie.
Die elektrolytische Zersetzung von Titandioxid ist ein Prozess, der großtechnisch noch nicht realisiert werden konnte, und die Reduktion mit Kohlenstoff ist nur im Vakuum und bei einer Temperatur von etwa 3000 °C möglich. Darum verläuft die Gewinnung von metallischem Titan vorläufig noch auf Umwegen. Als Beispiel hierfür wollen wir den magnesiothermischen Titangewinnungsprozess schildern, der 1940 von dem amerikanischen Wissenschaftler W. Kroll entwickelt wurde.
Titandioxid wird mit Chlor in Gegenwart von Kohlenstoff in Titantetrachlorid überführt:

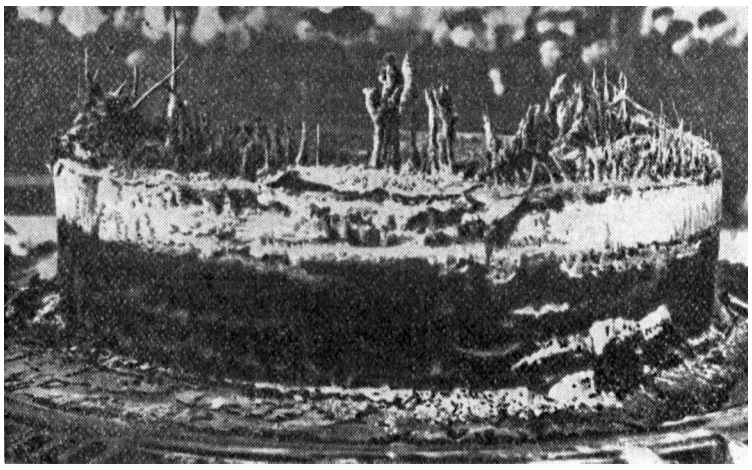
$$TiO_2 + C + 2\ Cl_2 \longrightarrow TiCl_4 + CO_2.$$

Dieser Prozess läuft in elektrischen Schachtöfen bei 800 bis 1250 °C ab. Eine andere Variante besteht in der Chlorierung in einer Alkalimetallsalzschmelze (NaCl und KCl).

Die nächste Operation, die ebenso wichtig wie arbeitsaufwendig ist, besteht in der Reinigung des $TiCl_4$. Hierfür gibt es verschiedene Verfahren und Mittel. Titantetrachlorid ist unter Normalbedingungen eine Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 136 °C liegt.
Die Bindung zwischen Titan und Chlor lässt sich leichter aufbrechen als seine Bindung mit dem Sauerstoff. Man verwendet zu diesem Zweck Magnesium und erhält folgende Reaktionsgleichung:

$$TiCl_4 + 2\ Mg \longrightarrow Ti + 2\ MgCl_2.$$

Diese Reaktion verläuft bei 900 °C in Stahlreaktoren. Dadurch entsteht der sogenannte Titanschwamm, der mit Magnesium und Magnesiumchlorid getränkt ist. Beide werden in einem vakuumdichten Apparat bei 950 °C verdampft, und der Titanschwamm wird anschließend entweder gesintert oder zum kompakten Metall umgeschmolzen.
Das natriumthermische Verfahren zur Gewinnung von metallischem Titan unterscheidet sich im Prinzip nur wenig vom magnesiothermischen Verfahren. Beide Verfahren werden heute in der Industrie am häufigsten angewendet. Zur Gewinnung reineren Titans wird auch heute noch das Aufwachsverfahren benutzt, das van Arkel und de Boor vorgeschlagen haben. Man setzt den Titanschwamm in Titaniodid TiI_4 um, das anschließend im Vakuum sublimiert wird. Auf ihrem Weg treffen die Titaniodiddämpfe auf einen glühenden Titandraht, der eine Temperatur von 1400 °C hat. Hierbei wird das Iodid zersetzt, und am Draht wächst eine Schicht von reinem Titan auf. Dieses Verfahren der Titanproduktion ist wenig produktiv und sehr teuer.
Ungeachtet des großen Arbeitsaufwandes und des hohen Energiebedarfes entwickelt sich die Titanproduktion gegenwärtig zu einem der wichtigsten Zweige der Metallurgie. 1947 wurden in den USA insgesamt nur 2 t dieses Metalls erzeugt, nur fünfzehn Jahre später waren es bereits über 350.000 t. Vor zwanzig Jahren bezeichnete man Titan als ein seltenes Metall, heute ist es einer der wichtigsten Konstruktionswerkstoffe. Dafür gibt es nur einen Grund: die seltene Kombination nützlicher Eigenschaften im Element Nummer 22.



Titanschwamm

Das Titan im Einsatz

Vor einigen Jahren erschien in der ausländischen Presse eine Mitteilung, wonach in den USA ein Überschallflugzeug entwickelt worden sei, dessen Geschwindigkeit über 3200 km in der Stunde beträgt; die Flugweite lag über 6000 km und die maximale Flughöhe bei 23 km. Außerdem wurde in den Mitteilungen erwähnt, dass der Rumpf dieses Flugzeuges aus Titan bestünde. (Anm.: Auf Grund dieser Information wurde der Abfangjäger Mig 25 entwickelt.)
Heute fertigt man nicht nur den Rumpf, sondern auch andere Einzelteile – vom Triebwerk bis zu Schrauben und Muttern – immer häufiger aus Titan. Nach Meinung ausländischer

Fachleute wäre es möglich, die Masse jedes Triebwerkes in Jagdflugzeugen um etwa 100 kg zu reduzieren, wenn man die Stahlschrauben durch Titanschrauben ersetzt. Die Verringerung der Triebwerksmasse bringt eine erhebliche Gewichtsverminderung des Rumpfes mit sich, und dadurch kann insgesamt nahezu 1 t an der Flugzeugmasse eingespart werden. Im Endeffekt stellt sich ein beträchtlicher Gewinn ein. Wir wissen, dass eine Gewichtsverminderung bei einem Flugzeug aus dem Bereich der zivilen Luftfahrt um nur 1 kg zu einer Einsparung bis zu 400 Rubeln im Jahr führt.
Ungeachtet der hohen Kosten des Titans ist es auch in anderen Bereichen häufig ökonomisch vorteilhaft, billigere Werkstoffe durch Titan zu ersetzen. Hier ein charakteristisches Beispiel: Der Mantel eines chemischen Apparates – hergestellt aus rostfreiem Stahl – kostet 150 Rubel. Bei Verwendung einer Titanlegierung erhöht sich dieser Preis auf 600 Rubel. Während jedoch der Stahlreaktor nur sechs Monate in Betrieb bleiben kann, beträgt die Lebensdauer des Titanreaktors zehn Jahre. Ergänzt man nun noch die Montagekosten, die beim Auswechseln der Stahlreaktoren anfallen, und die Kosten, die durch die Stillstandszeiten der Ausrüstung entstellen, dann wird offensichtlich, wie vorteilhaft es sein kann, das teurere Titan statt Stahl zu benutzen.
In großen Mengen wird Titan auch von der Metallurgie verbraucht. Es gibt einige hundert Stahlsorten sowie andere Legierungstypen, die Titan als Legierungselement enthalten. Seine Einführung dient zur Verbesserung der Metallstruktur, zur Erhöhung der Festigkeit und der Korrosionsbeständigkeit.
Einige Kernreaktionen müssen in nahezu absolutem Vakuum ablaufen. Mit Hilfe von Quecksilberdiffusionspumpen kann das Vakuum bis auf einige Milliardstel Atmosphären gebracht werden. Das reicht aber noch nicht aus, doch die Quecksilberdiffusionspumpen sind nicht imstande, mehr zu leisten. Das weitere Abpumpen der Luft erfolgt daher mit besonderen Titanpumpen. Zu einer noch stärkeren Evakuierung wird an der Innenfläche der Kammer, in der die Reaktionen ablaufen, feindisperses Titan zerstäubt.
Man bezeichnet Titan häufig als das Metall der Zukunft. Die Tatsachen, die Wissenschaft und Technik bis heute geliefert haben, überzeugen uns davon, dass das nicht nur leere Worte sind.

Titan ist kein seltenes Metall

Bis in die letzte Zeit hinein ordnete man das Titan bei den seltenen Metallen ein. Tatsächlich sind nur drei Metalle, Aluminium, Eisen und Magnesium, in der Natur stärker verbreitet als Titan. Die Titanmenge in der Erdrinde beträgt das Mehrfache der Vorräte an Kupfer, Zink, Blei, Gold, Silber, Chrom, Wolfram, Quecksilber, Molybdän, Bismut, Antimon, Nickel, Platin und Zinn zusammengenommen.

Titanminerale

Es sind etwa siebzig Titanminerale bekannt, in denen das Titan als Dioxid oder in Form von Salzen der Titansäure enthalten ist. Die größte praktische Bedeutung besitzen Ilmenit, Rutil, Perowskit und Sphen.
Ilmenit ist das Eisenmetatitanat $FeTiO_3$ und enthält 52,65 % TiO_2. Die Bezeichnung dieses Minerals stammt aus dem Ural, wo es in den Bergen von Ilmeny entdeckt wurde. Ausgedehnte Seifen aus Ilmenitsanden gibt es in Indien. Ein weiteres wichtiges Mineral, Rutil, besteht aus Titandioxid. Industrielle Bedeutung haben auch die sogenannten Titanomagnetite, natürliche Gemische von Ilmenit und Eisenmineralen. Reiche Titanerzlagerstätten gibt es in der UdSSR, den USA, Indien, Norwegen, Kanada, Australien sowie in anderen Ländern.

Es ist noch nicht lange her, dass die Geologen im nördlichen Baikalgebiet ein neues titanhaltiges Mineral entdeckten und es zu Ehren des bedeutenden sowjetischen Physikers und Akademiemitgliedes L. D. Landau Landaunit nannten.

In lebenden Organismen

Der menschliche Organismus enthält bis zu 20 mg Titan. Den höchsten Titangehalt haben die Milz, die Nebennieren und die Schilddrüse. In diesen Organen ändert sich der Titangehalt mit zunehmendem Alter nicht, während er in den Lungen im Verlauf eines 65jährigen Lebens auf mehr als das Hundertfache ansteigt.
Unter den Vertretern des Pflanzenreiches ist die Alge Cladophora besonders titanreich. Sie enthält über 0,03 % dieses Elements.

Auf der Sonne

Mit Hilfe der Spektralanalyse wurde Titan sowohl auf der Sonne als auch in einigen Sternatmosphären entdeckt, wo es übrigens häufiger auftritt als die meisten übrigen Elemente. Während das Titan aber auf der Erde hauptsächlich als Dioxid TiO_2 existiert, kommt es im Kosmos allem Anschein nach in Form des Monoxids TiO vor.

Piezoelektrika

Bariumtitanat zeigt ausgeprägte piezoelektrische Eigenschaften, d. h., es ist imstande, die mechanische Energie, die zum Zusammenpressen bzw. Dehnen eines Kristalls aufgewendet wird, in elektrische Energie umzuwandeln und umgekehrt. Piezokristalle aus Bariumtitanat übertreffen nach vielen Parametern selbst so verbreitete Piezoelektrika wie Quarz und Seignettesalz.

Titan statt Gold

Eine japanische Firma hat eine Titanlegierung entwickelt, die für den Austausch des in der Industrie verwendeten Goldes dienen soll. Diese hochkorrosionsfeste Legierung enthält 80 % Titan, 15 % Molybdän und 5 % Zirkonium. Ihre Festigkeit beträgt das Dreifache der Festigkeit von reinem Titan; sie lässt sich gut bearbeiten und schweißen und ist ausgezeichnet gegen Salz- und Schwefelsäure beständig.

Eine ungewöhnliche Eigenschaft

In den USA wurde ein Werkstoff entwickelt, der nach starker Deformation seine ursprüngliche Form wieder annimmt, wenn man ihn erwärmt. Dieses Material ist eine intermetallische Verbindung von Titan und Nickel, die eine hohe Festigkeit, Plastizität und Korrosionsbeständigkeit aufweist. Verformt man Teile aus diesem Werkstoff bei niedriger Temperatur und erwärmt sie später, dann nehmen sie ihre ursprüngliche Form wieder an. So kann man einen Draht aus diesem Material als Antenne ausführen und zu einer kleinen Kugel zusammendrücken. Nach Erwärmung verwandelt sich diese Kugel wieder in eine Antenne.

Das Titan und die Raketen

Titan wird zur Produktion von Flaschen verwendet, in denen Gase unter hohem Druck lange Zeit gelagert werden können. Bei den amerikanischen »Atlas«-Raketen bestehen die kugelförmigen Behälter zur Speicherung von komprimiertem Helium aus Titan. Aus Titanlegierungen fertigt man auch Tanks für Flüssigsauerstoff, die für Raketentriebwerke verwendet werden.

Vanadium

von B. I. Kasakow & E. W. Grusinow



Viermal entdeckt

Anfang des 19. Jahrhunderts fand man in Schweden neue, reiche Eisenerzlagerstätten. Die Hochöfen schossen buchstäblich aus dem Boden. Merkwürdig war allerdings, dass bei sonst gleichen Bedingungen bestimmte Hochöfen ein erstaunlich gut schmiedbares Eisen lieferten, andere dagegen ein spröderes Metall. Nach vielen erfolglosen Versuchen, den Schmelzprozess an den »schlechten« Hochöfen »einzurenken«, riefen die Metallurgen schließlich Chemiker zu Hilfe, und 1830 gelang es Niels Sefström, aus der Schlacke der »guten« Hochöfen ein unbekanntes schwarzes Pulver zu isolieren. Sefström zog daraus den Schluss, dass die erstaunliche Geschmeidigkeit des Metalls auf irgendein unbekanntes Element zurückzuführen ist, das sich in dem schwarzen Pulver befindet. Diesem neuen Element gab Sefström den Namen Vanadium, und zwar zu Ehren von Vanadis, der Göttin der Schönheit bei den alten Skandinaviern.

Die Entdeckung eines neuen Elements war stets eine große Ehre für den Wissenschaftler. Man kann sich also vorstellen, wie betrübt der mexikanische Mineraloge Andres Manuel del Rio war, der bereits 1801 in einem Bleierz ein Element entdeckt und ihm den Namen Erythronium gegeben hatte. Del Rio kamen Zweifel an seinen eigenen Schlüssen, und so sagte er sich von seiner Entdeckung los, in dem Glauben, er habe es mit dem kürzlich entdeckten Chrom zu tun gehabt.

Noch größer war die Enttäuschung des hervorragenden deutschen Chemikers Friedrich Wöhler. In denselben Jahren wie Sefström beschäftigte sich Wöhler mit der Untersuchung von Bleierzen, die A. v. Humboldt aus Mexiko mitgebracht und die auch del Rio untersucht hatte. Auch Wöhler fand darin etwas Ungewöhnliches, doch wurden seine Untersuchungen durch eine Krankheit unterbrochen. Als er die Arbeit wieder aufnahm, war es schon zu spät. Sefström hatte seine Entdeckung bereits veröffentlicht. Die Eigenschaften des neuen Elements stimmten mit den Eigenschaften überein, die in einem der Laborjournale Wöhlers eingetragen waren.

Doch erst 1869, 39 Jahre nach Sefströms Entdeckung, wurde das Element Nummer 23 erstmals in verhältnismäßig reiner Form dargestellt. Der englische Chemiker H. Roscoe erhielt durch Behandlung von Vanadiumchlorid mit Wasserstoff elementares Vanadium mit einer Reinheit von etwa 96 %.





Links:
Der mexikanische Chemiker und Mineraloge Andros Manuel del Rio (1764-1849) erhielt zwar als erster Vanadium, glaubte aber Chrom dargestellt zu haben

Rechts:
Auch der bekannte deutsche Chemiker Friedrich Wöhler (1800-1882) war der Entdeckung des Vanadiums nahe

In reiner Form ist Vanadium ein schmiedbares Metall von hellgrauer Farbe. Seine Dichte beträgt nur 75 % der Dichte von Eisen, es schmilzt bei 1715 °C, und seine Siedetemperatur liegt, bei etwa 3000 °C. Bei Zimmertemperatur und an trockener Luft ist es chemisch verhältnismäßig passiv, doch verbindet es sich bei hohen Temperaturen leicht mit Sauerstoff, Stickstoff und anderen Elementen. In seinen Verbindungen ist Vanadium meist fünfwertig, allerdings kennt man auch zwei-, drei- und vierwertiges Vanadium.



Niels Gabriel Sefström (1787-1845) ist der eigentliche Entdecker des Vanadiums

Vanadium und die chemische Industrie

Zuerst wurde Vanadium bei der Produktion von farbigen Gläsern, Farbstoffen und keramischen Erzeugnissen verwendet. Gegenstände aus Porzellan und Steingut erhielten durch die Zuhilfenahme von Vanadiumverbindungen eine goldschimmernde Glasur, während Gläser durch Vanadiumsalze blau oder grün gefärbt wurden. In der Färberei tauchte das Vanadium kurze Zeit nach einer im Jahre 1842 erfolgten Veröffentlichung des hervorragenden russischen Chemikers N. N. Sinin über die Gewinnung von Anilin aus Nitrobenzen auf. Die Sininreaktion eröffnete neue Möglichkeiten für die Entwicklung der Produktion synthetischer Farbstoffe. Vanadiumverbindungen fanden in diesen Zweig der Chemie Eingang und brachten erheblichen Nutzen. Immerhin genügt nur ein Massenteil V_2O_5, um 200.000 Massenteile eines farblosen Anilinsalzes in den Farbstoff Anilinschwarz zu überführen. Ebenso wirkungsvoll war der Einsatz von Vanadiumverbindungen in der Indigofärberei.
So gelangte das Element Nummer 23 in die Kattundruckerei und in die Produktion farbiger Baumwoll- und Seidengewebe.
Die Industrie benötigte das Vanadium und seine Verbindungen, doch vanadiumreiche Erze gab es nur wenig. Die Ingenieure der französischen Stahlfirma »Creuzot« waren offenbar auf die Tatsache aufmerksam geworden, dass Sefström die ersten Vanadiumverbindungen nicht aus Erzen, sondern aus metallurgischen Schlacken gewonnen hatte, und nahmen 1882 die Produktion von Vanadiumverbindungen auf der gleichen Grundlage auf. Zehn Jahre brachte das »Creuzot«-Werk jährlich 60 t Vanadiumpentoxid (V_2O_5) auf den Weltmarkt. Doch schon bald nahm die Nachfrage nach Vanadiumverbindungen zur Herstellung von Anilinschwarz ab, und die Produktion wurde deshalb erheblich eingeschränkt.
Zu Beginn des ersten Weltkrieges mussten sich die Chemiker erneut dem Element Nummer 23 zuwenden. Die kriegführenden Länder benötigten in diesen Jahren riesige Mengen Schwefelsäure. Ohne Schwefelsäure war es unmöglich, Schießbaumwolle, die Grundlage des rauchlosen Pulvers, herzustellen! Wir wissen, dass Schwefelsäure durch Oxidation von Schwefeldioxid (SO_2) zu Schwefeltrioxid (SO_3) sowie durch anschließendes Auflösen in verdünnter Schwefelsäure gewonnen wird. Leider reagiert SO_2 für sich allein nur sehr langsam mit dem Sauerstoff. Die Oxidation von Schwefeldioxid kann unter gleichzeitiger Reduktion von Stickstoffdioxid stattfinden. Auf dieser Reaktion beruht das sogenannte Nitroseverfahren oder Bleikammerverfahren zur Schwefelsäureherstellung. Wesentlich reiner

und konzentrierter erhält man die Schwefelsäure jedoch, wenn man die Oxidationsreaktion von SO_2 zu SO_3 in Gegenwart bestimmter fester Katalysatoren ablaufen lässt (Kontaktschwefelsäure-Verfahren).
Der erste Katalysator des Kontaktschwefelsäure-Verfahrens war das teure Platin. Natürlich reichte es nicht aus, und man suchte nach Ersatz. Geeignete Ersatzstoffe waren Vanadiumpentoxid (V_2O_5) sowie einige Salze der Vanadiumsäuren, z. B. Ag_3VO_4. Sie beschleunigen die Oxidation von SO_2 zu SO_3 fast ebenso wirksam wie Platin, sind jedoch erheblich billiger und weniger anfällig gegen Kontaktgifte wie Arsen und Selen, die häufig zum Ausfall der Platinkontakte führen.
In der modernen Chemie spielen Katalysatoren auf Vanadiumgrundlage eine große Rolle. Nach wie vor trifft man sie in den meisten Schwefelsäurebetrieben an, und auch so wichtige Prozesse wie das Cracken von Erdöl, die Gewinnung von Essigsäure durch Alkoholoxidation u. v. a. können ohne Vanadiumverbindungen nicht auskommen.

Vanadium im Stahl

Während die chemische Industrie in erster Linie Vanadiumverbindungen benötigt, braucht die Metallurgie das Metall selbst bzw. Vanadiumlegierungen. Vanadium ist eines der wichtigsten Legierungselemente. Die zufälligen Erfahrungen der schwedischen Metallurgen mit den »guten« und »schlechten« Hochöfen wurden nicht zur Grundlage für die Einführung des Vanadiums in die Metallurgie. Das geschah wesentlich später.
1905, in den Anfangsjahren des Automobilbaues, ereignete sich während eines Autorennens in England ein Unglück, bei dem ein französischer Wagen in Trümmer ging. Ein Bruchstück des Motors gelangte in die Hände Henry Fords, der dieses Rennen besucht hatte. Dieses Bruchstück setzte den zukünftigen »Automobilkönig« in Erstaunen. Das Metall vereinigte eine außergewöhnliche Härte mit geringem Gewicht. Schon bald stellte das Fordsche Laboratorium fest, dass dieses Metall nichts anderes war als Stahl mit Vanadiumzusatz. Ohne Rücksicht auf die Kosten kurbelte Ford die Forschung an. Nach einigen Misserfolgen gelang die Erzeugung von Vanadiumstahl in der gewünschten Qualität. Nun ergab sich die Möglichkeit, den Fordwagen in leichterer Ausführung zu konstruieren, die neuen Wagen fester zu gestalten und gleichzeitig ihre Laufeigenschaften zu verbessern. Ford konnte die Automobilpreise dank der erzielten Metalleinsparung senken und die Käufer in Scharen anlocken. Er äußerte aus diesem Anlass: »Ohne Vanadium gäbe es auch mein Automobil nicht.«
Allerdings hatten französische Ingenieure bereits zehn Jahre früher aus diesem Material hochwertige Panzerplatten und die ersten Bordwaffen der Kampfflugzeuge hergestellt.
Die Notwendigkeit eines Schutzes von Infanterie und Geschützbedienungen durch Panzerplatten wurde während des ersten Weltkrieges besonders deutlich, als das Geschütz-, Maschinengewehr- und Gewehrfeuer eine bis dahin unbekannte Intensität erreichte. Ursprünglich hatte man zur Fertigung von Stahlhelmen und Schutzschilden an den Geschützen Stähle mit einem hohen Silizium- und Nickelgehalt verwendet, aber ihre Erprobung auf dem Schießplatz zeigte, dass sie nichts taugten. Ein Stahl dagegen, der nur 0,2 % Vanadium enthielt, war wesentlich fester, zäher und leichter. Chromvanadiumstahl ist noch fester, besitzt eine hohe Schlag- und Abriebfestigkeit, und seine Ermüdungsfestigkeit liegt recht hoch. Deshalb begann man, solche Stähle in großem Umfang in der Militärtechnik anzuwenden. Man produzierte daraus Kurbelwellen für Schiffsmotoren, bestimmte Einzelteile von Torpedos, Flugzeugmotoren und panzerbrechende Geschosse.
Vanadiumhaltige Stähle haben ihre Bedeutung auch heute nicht verloren. Das Element Nummer 23 verleiht dem Stahl Festigkeit, Leichtigkeit, Beständigkeit gegen hohe Temperaturen und Flexibilität. Woraus erklärt sich dieser so weit abgesteckte Bereich nützlicher Eigenschaften?

Wir wissen, dass Stahl durch einen Molybdänzusatz die beste Durchhärtbarkeit erlangt. Die größte Zähigkeit gewinnt Stahl bei Einführung von Nickel, und seine magnetischen Eigenschaften werden durch die Gegenwart von Cobalt verstärkt. Man kann nicht immer exakt sagen, warum das eine oder andere Legierungselement dem Stahl bestimmte Eigenschaften verleiht. Über die Ursachen, die zur Verbesserung der Stahleigenschaften durch Vanadiumzusatz führen, wissen wir jedoch vieles.
Geschmolzener Stahl absorbiert erhebliche Gasmengen, in erster Linie Sauerstoff und Stickstoff. Wenn sich das Metall abkühlt, verbleiben die Gase in Form feinster Bläschen in den Blöcken. Beim Schmieden werden die Bläschen zu dünnen Fäden, sogenannten Haarrissen, gestreckt, und die Festigkeit des Blocks in verschiedenen Richtungen wird ungleichmäßig. Dem Stahl zugesetztes Vanadium reagiert lebhaft mit Sauerstoff und Stickstoff, und die dabei entstehenden Reaktionsprodukte schwimmen in Form flüssiger Schlacke an die Metalloberfläche auf. Diese Schlacke wird während des Schmelzvorganges entfernt. Damit nimmt die Festigkeit der Gussstücke zu. Früher als andere Elemente tritt das im Stahl verbliebene Vanadium mit dem darin gelösten Kohlenstoff in Reaktion und bildet feste, hochtemperaturbeständige Carbide. Vanadiumcarbide sind in Eisen schlecht löslich und verteilen sich ungleichmäßig darin, wodurch sie die Ausbildung großer Kristalle verhindern. So erhält man einen feinkörnigen, harten, aber schmiedbaren Stahl. Die Struktur von Vanadiumstahl bleibt auch bei hohen Temperaturen erhalten. Schneidstähle aus Vanadiumstahl zeigen deshalb bei der Hochgeschwindigkeitsbearbeitung eine geringere Deformation, und beim Gesenkschmieden sind Werkzeuge daraus unersetzlich. Die feinkristalline Struktur bewirkt auch eine hohe Schlagzähigkeit und große Ermüdungsfestigkeit. Von praktischer Bedeutung ist noch eine weitere Eigenschaft, die Abriebfestigkeit. Um ein anschauliches Bild davon zu gewinnen, wollen wir uns folgendes Beispiel vergegenwärtigen: In 1000 Betriebsstunden tritt an den Wandungen von Dieselmotorenzylindern aus Kohlenstoffstahl ein Verschleiß von 0,35 bis 0,40 mm auf, während er bei Zylinderwandungen aus Vanadiumstahl unter sonst gleichen Bedingungen nur 0,1 mm beträgt.



Diese seltene Aufnahme aus der Mitte des 19. Jahrhunderts zeigt von links nach rechts G. Kirchhoff, R. Bunsen und H. Roscoe, die als erste metallisches Vanadium darstellten.

Wawiliom und andere

Nicht nur Stähle, sondern auch die Eigenschaften anderer Metalle werden besser, wenn man das Element Nummer 23 einführt. Bei Aluminium genügt ein Zusatz von 3 % Vanadium, um das Metall sehr hart werden zu lassen. Wawiliom – so heißt diese Legierung – widersteht der zerstörenden Wirkung von feuchter Luft und Salzwasser gut. Aus einer ähnlichen Legierung, jedoch mit 2 % Vanadium, werden Blechblasinstrumente gefertigt. Allgemein bekannt ist auch eine Kupferlegierung mit 8 % Vanadium. Sie wird als Ausgangsrohstoff zur Herstellung

von Kupferlegierungen mit anderen Metallen benutzt. Bronze- und Messingsorten mit einem 0,5 %igen Vanadiumanteil stehen in ihren mechanischen Eigenschaften nicht hinter Stahl zurück und werden deshalb zur Fertigung hochbelasteter Baugruppen und Einzelteile komplizierter Profilgestaltung verwendet. Die chemische Beständigkeit einer Nickellegierung mit 18 bis 20 % Vanadium ist der chemischen Trägheit der Edelmetalle vergleichbar. Das ist der Grund, warum man daraus Laborgeräte herstellt. Durch Vanadiumzusatz wird Gold sehr hart.
Vanadiumlegierungen lösen sich in Metallschmelzen leichter als reines Vanadium und schmelzen bereits bei niedrigerer Temperatur. Diese beiden Besonderheiten werden in der Metallurgie genutzt. Zum Legieren verwendet man gewöhnlich Ferrovanadium, eine Vanadium-Eisen-Legierung. Nur in geschmolzenem Silber löst sich Vanadium nicht.

Die Vanadiumgewinnung

Es gibt in der Erdrinde wesentlich mehr Vanadium als Chrom, Nickel, Blei, Zink und sogar Kupfer. Aber vanadiumreiche Minerale sind selten und in der Erde stark dispergiert, weil sie sich besser in Wasser lösen als die natürlichen Verbindungen anderer Metalle, die in der rechten Hälfte des Periodensystems stehen, und so innerhalb der Gesteine über erhebliche Entfernungen migrieren können. In bestimmten Erzen anderer Metalle findet eine Vanadiumakkumulation statt. Das gilt für Blei-, Kupfer-, Zink- und Uranerze sowie für Kohle, Erdöl und Schiefer.
1902 wurde in Spanien die erste Vanadinitlagerstätte entdeckt. Vanadinit hat die Formel $Pb_5(VO_4)_3Cl$. 1925 fand man Vanadinit auch in Südafrika. Man trifft ihn auch in Chile, Argentinien, Mexiko, Australien und in den USA an. Von einmaliger Bedeutung sind die Vanadiumlagerstätten in Peru. Sie liegen im Gebirge in einer Höhe von 4700 m über dem Meeresspiegel. Der größte Schatz der peruanischen Vorkommen ist das Mineral Patronit, das Vanadiumpentasulfid V_2S_5. Beim Rösten von Patronit erhält man Konzentrate mit einem sehr hohen (20 bis 30 %) Vanadiumpentoxidgehalt.
Als strategischer Rohstoff haben die Vanadiumminerale eine besondere Stellung in der Weltwirtschaft. 1919 wurde in den USA die Monopolgesellschaft »Vanadium Corporation« gegründet. Diese Gesellschaft verfügte über die reichsten Lagerstätten des peruanischen Patronits sowie über andere Vorkommen. Deshalb konnte sie Überpreise für das Vanadium festlegen und einen sagenhaften Profit einstreichen. Bis heute ist die »Vanadium Corporation« der größte Produzent und Lieferant für Vanadium in der kapitalistischen Welt.
Die sozialistischen Länder besitzen eigene Vorräte von diesem wertvollen Metall und können ihre Industrie voll versorgen.

Die Vanadiumvorkommen in der UdSSR

In Russland wurde Vanadium erstmals im Ferganatal am Pass von Tjuja-Mujun gefunden. Tjuja-Mujun heißt in der Übersetzung aus dem Kirgisischen »Kamelhöcker«. Aus diesem Erz gewann die »Fergana-Gesellschaft für die Gewinnung von seltenen Metallen« Verbindungen von Vanadium und Uran in kleinen Mengen und verkaufte sie ins Ausland. Den größten Teil der edlen Komponenten des Erzes (darunter Radium) verstanden sie nicht zu entziehen. Erst nach Errichtung der Sowjetmacht begann man, die Reichtümer von Tjuja-Mujun komplex zu nutzen.
Später fand man Vanadium auch in den Eisenerzen von Kertsch, wo die Produktion von einheimischem Ferrovanadium aufgenommen wurde. Außerordentlich reich an Vanadium sind auch die Titanomagnetite des Ural. Gemeinsam mit dem Erz aus Kertsch befreiten sie die Industrie der UdSSR von der Notwendigkeit, Vanadium aus dem Ausland einzuführen. 1927 entdeckte man Vanadium in Sulejman-Saje in der Nähe der heutigen Stadt Dshambul sowie in

Zentralkasachstan, Kirgisien, im Bezirk von Krasnojarsk und im Gebiet von Orenburg. Der Berg Katschkanar im Ural enthält 8 Mrd. t Eisenerze, deren Erschließung gerade erst beginnt. Dieses Erz ist einesteils ärmer, andernteils aber wertvoller als die Erze der in der ganzen Welt bekannten »eisernen Berge« Wysokaja und Blagodat, weil man aus dem Inneren des Katschkanar nicht nur Eisen, sondern auch Vanadium gewinnt.

Vanadium und Leben

Bereits im 19. Jahrhundert wurde Vanadium erstmals auch in einigen Pflanzen nachgewiesen. Einen der pflanzlichen »Vanadiumsammler« kennt jeder von uns, den giftigen weißen Knollenblätterpilz.
Im Blut einiger Seeigel und Seegurken erreicht der Vanadiumgehalt 10 %. Man vermutet, dass das Vanadium hier die gleiche Rolle spielt wie das Eisen im Hämoglobin. Vorläufig ist das noch eine Vermutung. Andere Wissenschaftler sind der Auffassung, dass die Rolle des Vanadiums in diesem Fall der Rolle des Magnesiums im Chlorophyll vergleichbar sei. Das im Blut der Seegurken enthaltene Vanadium wäre demnach in erster Linie an den Ernährungs- und nicht an den Atmungsprozessen beteiligt.
In Argentinien unternahm man Versuche zur Einführung von Vanadiumverbindungen in das Mastfutter von Rindern und Schweinen. Die Fresslust der Tiere nahm ebenso wie ihr Gewicht zu. Bekannt ist auch, dass der Schimmelpilz Aspergillus niger sich nur in Gegenwart von Vanadiumsalzen normal entwickelt. Alle Tatsachen sprechen dafür, dass das Vanadium in den Lebensprozessen eine gewisse Rolle spielt, nur weiß man noch nicht genau, welche.

Ein wertvoller Begleiter

Viele Eisenerze der UdSSR enthalten 0,1 bis 0,65 % Vanadium, das nach dem Schmelzen dieser Erze im Hochofen fast vollständig im Roheisen enthalten ist. Bei der Verarbeitung des Roheisens in Stahl geht allerdings der größere Teil des Vanadiums in die Schlacke über, die dann ihrerseits zur Herstellung von Ferrovanadium verwendet wird. Ferrovanadium enthält gewöhnlich mindestens 35 % V.

Der Löwenanteil

Etwa 95 % des erzeugten Vanadiums verbraucht die Metallurgie, und nur 5 % entfallen auf alle übrigen Industriezweige.

Um 50 %

Geringste Vanadiumzusätze erhöhen die Elastizität und Festigkeit von Stahl um etwa 50 %. Viele moderne Federstahlsorten enthalten bis zu 0,25 % Vanadium.

Die unerwünschten Verunreinigungen

Die mechanischen Eigenschaften reinen Vanadiums sind noch längst nicht vollständig erforscht, weil es außerordentlich kompliziert ist, Vanadium in hoher Reinheit darzustellen. Wir wissen allerdings, dass die Verunreinigungen starken Einfluss auf die Vanadiumeigenschaften haben. Das 96 %ige Vanadium, das H. Roscoe vor hundert Jahren gewann, ist spröde und hart. Mit zunehmender Reinheit wird Vanadium immer plastischer und schmiedbarer. Das erste schmiedbare Vanadium wurde 1927 erzeugt. Besonders auffällig ist die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften von Vanadium, wenn es durch Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff verunreinigt ist.

Wöhler gab nur sich die Schuld

Der bekannte deutsche Chemiker Justus v. Liebig hatte genau wie Friedrich Wöhler ein neues Element, das Brom, »übersehen«. Der Ruhm des Entdeckers fiel dem bis dahin kaum bekannten französischen Wissenschaftler Antoine Baiard zu. Der verärgerte Liebig konnte sich die hämische Bemerkung nicht verkneifen, dass nicht Baiard das Brom, sondern vielmehr das Brom Baiard entdeckt habe. Wöhler dagegen, der das Vanadium »verpasst« hatte, war objektiver und gab niemanden außer sich selbst die Schuld daran. »Ich war ein richtiggehender Esel«, schrieb er einem Freund, »als ich das neue Element übersah, und Recht hatte Berzelius, als er sich nicht ohne Ironie darüber lustig machte, wie ungeschickt und zaghaft ich an die Tür der Göttin Vanadis geklopft habe.«

Chrom

von A. A. Gusowski



Das Element Nummer 24 ist eines der härtesten, chemisch beständigsten und für die Produktion legierter Stähle wichtigsten Metalle. Die Mehrzahl der Chromverbindungen zeigt leuchtende Farben, die über das gesamte Spektrum reichen. Wegen dieser Besonderheit hat das Element auch den Namen »Chrom« erhalten, der in der Übersetzung aus dem Griechischen soviel wie »Farbe« bedeutet.

Wie man es fand

Ein chromhaltiges Mineral wurde 1766 in der Nähe von Jekaterinenburg von J. G. Lehmann entdeckt und als »sibirisches Rotbleierz« bezeichnet. Heute heißt das Mineral Krokoit. Auch seine Zusammensetzung ist bekannt: $PbCrO_4$. Doch damals rief das sibirische Rotbleierz manchen Streit unter den Wissenschaftlern hervor. Dreißig Jahre lang stritt man sich über seine Zusammensetzung, bis endlich im Jahre 1797 der französische Chemiker Louis-Nikolas Vauquelin das Metall daraus freisetzte.
Vauquelin behandelte den Krokoit mit Pottasche (K_2CO_3). Dabei ging das Bleichromat in Kaliumchromat über. Mit Salzsäure wurde das Kaliumchromat danach in Chromoxid und Wasser umgesetzt. Durch Erhitzen des grünen Chromoxidpulvers im Graphittiegel unter Kohlenstoffzusatz gewann Vauquelin ein neues schwerschmelzendes Metall. Die französische Akademie der Wissenschaften bestätigte die Entdeckung in aller Form. Trotzdem dürfte Vauquelin höchstwahrscheinlich nicht elementares Chrom, sondern Chromcarbid dargestellt haben. Dafür spricht die nadelförmige Gestalt der von Vauquelin erzielten hellgrauen Kristalle.

Wo es gefunden wird

Die Erdrinde enthält verhältnismäßig viel Chrom (0,02 %). Das wichtigste Mineral, aus dem die Industrie Chrom gewinnt, ist ein Chromspinell wechselnder Zusammensetzung der Summenformel $(Mg, Fe)O \cdot (Cr, Al, Fe)_2O_3$. Chromerz wird als Chromit oder Chromeisenstein bezeichnet. Chromerzlagerstätten gibt es an vielen Orten. Die UdSSR verfügt über ungeheure Vorräte an Chromiten. Eines der größten Vorkommen befindet sich in Kasachstan im Bezirk von Akljubinsk; es wurde 1936 entdeckt. Erhebliche Vorräte an Chromerzen liegen auch im Ural.
Die Chromite werden größtenteils zur Erschmelzung von Ferrochrom verwendet. Es handelt sich hierbei um eine der wichtigsten Ferrolegierungen, die für die Großproduktion legierter Stähle absolut notwendig sind.
Das zaristische Russland erzeugte fast keine Ferrolegierungen. Einige Hochöfen im Süden des Landes produzierten Ferrosilizium und Ferromangan, jedoch mit einem geringen Gehalt am Legierungsmetall. Außerdem wurde am Fluss Satka im südlichen Ural 1910 ein winziges Werkchen errichtet, das geradezu erbärmlich anmutende Mengen von Ferromangan und Ferrochrom herstellte.
Das junge Sowjetland musste in den ersten Entwicklungsjahren Ferrolegierungen aus dem Ausland einführen. Bereits in den Jahren 1927/28 begann jedoch die Errichtung sowjetischer

Ferrolegierungswerke. Ende 1930 wurde in Tscheljabinsk der erste große Ofen für Ferrolegierungen errichtet, und 1931 nahm das Tscheljabinsker Werk – der Erstling in der Ferrolegierungsindustrie der UdSSR – seinen Betrieb auf. 1933 liefen noch zwei weitere Werke an, und zwar in Saporoshje und in Sestafoni. Danach konnte der Import von Ferrolegierungen eingestellt werden. In nur wenigen Jahren nahm die Sowjetunion die Produktion einer Vielzahl von Spezialstählen auf (Kugellagerstahl, warmfester Stahl, rostfreier Stahl, Schnellschnittstähle usw.). Alle diese Stähle enthalten Chrom.
Auf dem XVII. Parteitag sagte der Volkskommissar für die Schwerindustrie Sergo Ordshonikidse: »...Wenn wir keine hochwertigen Stähle hätten, dann hätten wir keine Kraftfahrzeug- und Traktorenindustrie. Die Kosten für hochwertige Stähle, die wir gegenwärtig verbrauchen, betragen über 400 Millionen Rubel. Müssten wir diese Menge importieren, das wären 400 Millionen Rubel jährlich...«
Das Werk zur Verarbeitung der Chromerze von Aktjubinsk entstand erst später, in den Jahren des Großen Vaterländischen Krieges. Der erste Ferrochromabstich erfolgte am 20. Januar 1943. Das Ferrochrom aus dem neuen Werk wurde zur Gewinnung des Metalls verwendet, das die Front in Form von Panzern und Kanonen so dringend brauchte.
Jahre vergingen. Heute ist das Ferrolegierungswerk von Aktjubinsk eines der größten Werke, das Ferrochrom aller Sorten produziert. In diesem Werk sind hochqualifizierte sowjetische Metallurgen herangewachsen. Von Jahr zu Jahr steigern das Werk und die Chromitgruben ihre Kapazität und versorgen die sowjetische Schwarzmetallurgie mit qualitativ hochwertigem Ferrochrom.
In den Steppen von Orenburg befindet sich eine in ihrer Art einmalige Lagerstätte natürlich legierter Eisenerze, die reich an Chrom und Nickel sind. Auf der Grundlage dieses Vorkommens wurde das metallurgische Kombinat von Ursko-Chalilow errichtet, in dessen Hochöfen natürlich legiertes, hochwarmfestes Roheisen erschmolzen wird. Zum Teil verwendet man es als Gusseisen, aber der größte Teil geht in die Nickelstahlproduktion; bei der Stahlherstellung verbrennt das im Roheisen enthaltene Chrom.
Große Vorräte an Chromiten besitzen auch Kuba, Jugoslawien und viele Länder Asiens und Afrikas.

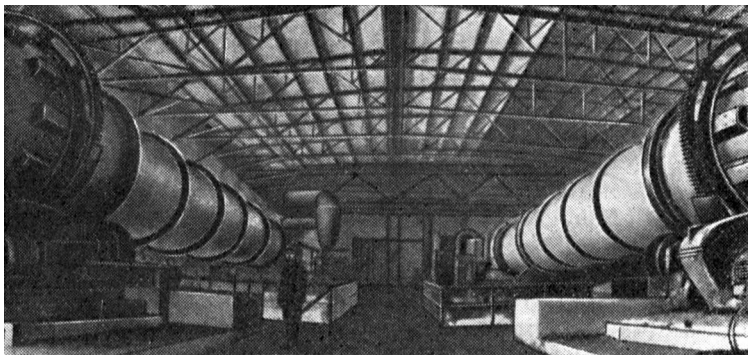
Wie es gewonnen wird

Chromit wird vorwiegend in drei Industriezweigen verwendet, in der Metallurgie, in der Chemie und bei der Produktion feuerfester Werkstoffe, wobei die Metallurgie etwa zwei Drittel des Chromits insgesamt verbraucht.
Chromlegierter Stahl ist sehr fest und korrosionsbeständig in aggressiven und oxidierenden Medien. Da die Herstellung reinen Chroms ein teurer und arbeitsaufwendiger Prozess ist, wird zum Legieren von Stahl hauptsächlich Ferrochrom benutzt, das in Lichtbogenöfen unmittelbar aus dem Chromit gewonnen wird. Als Reduktionsmittel dient Koks. Der Chromoxidgehalt im Chromit muss mindestens 48 % betragen, und das Verhältnis Cr : Fe darf nicht schlechter als 3 : 1 sein. Das im Elektroofen erhaltene Ferrochrom enthält gewöhnlich bis zu 80 % Chrom sowie 4 bis 7 % Kohlenstoff, der Rest entfällt auf Eisen.
Für die Legierung vieler hochwertiger Stähle braucht man allerdings Ferrochrom mit wenig Kohlenstoff. Deshalb wird ein Teil des kohlenstoffreichen Ferrochroms einer Sonderbehandlung unterzogen, um den Kohlenstoffgehalt auf einige zehntel oder einige hundertstel Prozent herabzudrücken.
Aus dem Chromit gewinnt man auch elementares metallisches Chrom. Die Produktion von technisch reinem Chrom (97 bis 99 %) erfolgt aluminothermisch. Das Wesen dieses Verfahrens besteht in der Reduktion der Oxide durch Aluminium; die Reaktion ist stark exotherm.

Aber zunächst einmal muss man reines Chromoxid (Cr_2O_3) herstellen. Zu diesem Zweck mischt man fein zermahlenes Chromit mit Soda und setzt diesem Gemisch Kalkstein oder Eisenoxid zu. Die gesamte Masse wird geröstet, und dabei entsteht Natriumchromat:

$$2\ Cr_2O_3 + 4\ Na_2CO_3 + 3\ O_2 \longrightarrow 4\ Na_2CrO_4 + 4\ CO_2.$$

Anschließend wird das Natriumchromat aus der abgerösteten Masse mit Wasser ausgelaugt; die entstandene Lösung wird filtriert, eingedampft und mit Säure behandelt. Im Ergebnis bildet sich Natriumdichromat ($Na_2Cr_2O_7$). Durch Reduktion mit Schwefel oder Kohlenstoff erhält man unter gleichzeitiger Erwärmung grünes Chromoxid.



Drehöfen zum Brennen von Chromit im Werk für Ferrolegierungen von Aktjubinsk

Metallisches Chrom wird dargestellt, indem man reines Chromoxid mit Aluminiumpulver mischt und dieses Gemisch in einem Tiegel auf 500 bis 600 °C erhitzt; danach wird es mit Bariumperoxid gezündet. Das Aluminium entzieht dem Chromoxid den Sauerstoff. Die Reaktion

$$Cr_2O_3 + 2\ Al \longrightarrow Al_2O_3 + 2\ Cr$$

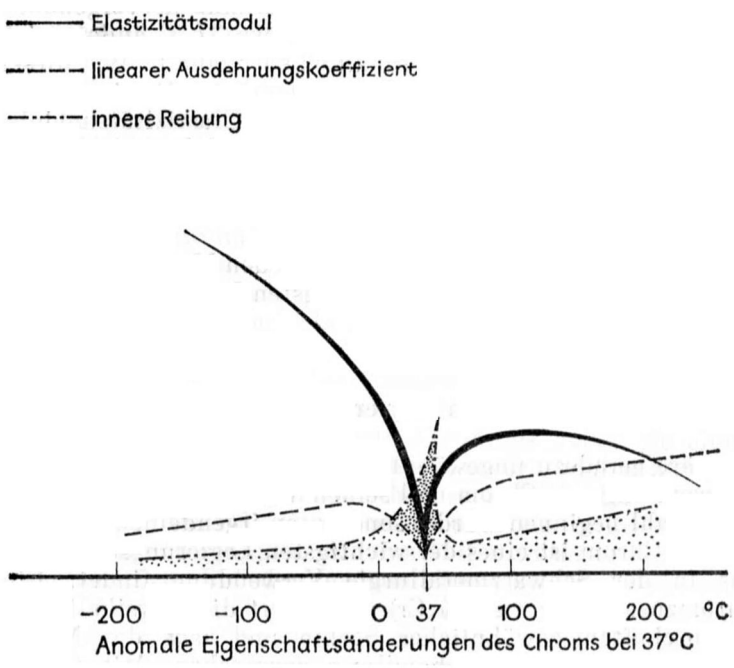
ist die Grundlage des großtechnischen (aluminothermischen) Verfahrens zur Chromdarstellung, obwohl die Technologie in der Betriebspraxis wesentlich komplizierter ist. Aluminothermisch erzeugtes Chrom enthält noch einige zehntel Prozent Aluminium und Eisen sowie einige hundertstel Prozent Silizium, Kohlenstoff und Schwefel.
Auch nach dem siliziumthermischen Verfahren wird technisch reines Chrom dargestellt, und zwar nach folgender Reaktion:

$$2\ Cr_2O_3 + 3\ Si \longrightarrow 3\ SiO_2 + 4\ Cr.$$

Diese Reaktion läuft in Lichtbogenöfen ab. Zur Bindung des entstehenden Siliziumdioxids verwendet man Kalkstein als Zuschlag. Die Reinheit von siliziumthermisch gewonnenem Chrom ist ungefähr die gleiche wie beim aluminothermischen Verfahren, obwohl der Gehalt an Silizium in diesem Chrom etwas höher ist und der Aluminiumgehalt ein wenig geringer. Man versuchte, zur Chromdarstellung auch andere Reduktionsmittel wie Kohlenstoff, Wasserstoff und Magnesium einzusetzen. Diese Verfahren fanden aber keine große Verbreitung.
Hochreines Chrom (etwa 99,8 %) wird auf elektrolytischem Wege gewonnen.
Technisch reines Chrom und Elektrolysechrom werden hauptsächlich bei der Produktion komplizierter Chromlegierungen eingesetzt.

Parameter und Eigenschaften des Chroms

Das Atomgewicht des Chroms beträgt 51,996 u. Im Periodensystem der Elemente finden wir es in der 6. Nebengruppe. Seine nächsten Nachbarn sind Molybdän und Wolfram. Charakteristisch ist die Tatsache, dass die Nachbarn des Chroms ebenso wie das Chrom selbst in großem Umfang zum Legieren von Stählen dienen.
Die Schmelztemperatur des Chroms hängt von seiner Reinheit ab. Viele Wissenschaftler haben versucht, diese Temperatur zu bestimmen und dabei Werte zwischen 1513 und 1920 °C erhalten. Diese große »Streuung« erklärt sich in erster Linie aus der Menge und Zusammensetzung der im Chrom enthaltenen Verunreinigungen. Heute nimmt man an, dass Chrom bei einer Temperatur von etwa 1875 °C schmilzt. Die Siedetemperatur beträgt 2199 °C. Die Dichte des Chroms ist mit 7,19 g/cm^3 geringer als die von Eisen.
In seinen chemischen Eigenschaften ähnelt das Chrom dem Molybdän und dem Wolfram. Das sauerstoffreichste Chromoxid CrO_3 ist das Anhydrid der Chromsäure H_2CrO_4. Das Mineral Krokoit, mit dem unsere Bekanntschaft mit dem Element Nummer 24 begann, ist ein Salz dieser Säure. Neben der Chromsäure gibt es noch die Dichromsäure $H_2Cr_2O_7$; in der Chemie werden ihre Salze, die Dichromate, häufig benutzt. Das verbreitetste Chromoxid Cr_2O_3 ist amphoter. Abhängig von den Bedingungen kann Chrom in den Wertigkeitsstufen zwei bis sechs auftreten. In großem Umfang verwendet werden nur Verbindungen von drei- und sechswertigem Chrom.
Chrom hat alle typischen Eigenschaften eines Metalls: Es leitet die Wärme und den elektrischen Strom gut und zeigt den charakteristischen Metallglanz. Die wichtigste Besonderheit des Chroms ist seine Beständigkeit gegen den Angriff von Säuren und Sauerstoff.
Noch eine Besonderheit des Chroms muss hervorgehoben werden: Bei einer Temperatur von etwa 37 °C ändern sich einige physikalische Eigenschaften sprunghaft. Bei dieser Temperatur finden wir ein klar ausgeprägtes Maximum der inneren Reibung sowie ein Minimum des Elastizitätsmoduls. Nahezu ebenso sprunghaft ändern sich der elektrische Widerstand, der lineare Ausdehnungskoeffizient und die thermische elektromotorische Kraft. Vorläufig können die Wissenschaftler diese Anomalie noch nicht erklären.



Anomale Eigenschaftsänderungen des Chroms bei 37 °C

Wir kennen vier Chromisotope mit den Massenzahlen 50, 52, 53 und 54. Der Anteil des häufigsten Isotops ^{52}Cr beträgt 83,78 Atom-%.

Das Chrom in seinen Legierungen

Es wäre geradezu ungewöhnlich, wenn ein Bericht über die Verwendung von Chrom und seinen Verbindungen nicht mit dem Stahl beginnen würde, sondern an irgendeinem anderen Punkt. Chrom ist eines der wichtigsten Legierungselemente, das in der Schwarzmetallurgie Verwendung findet. Ein Chromzusatz (bis zu 5 % Cr) verbessert die physikalischen Eigenschaften gewöhnlicher Stähle und lässt das Metall besser auf die Warmbehandlung ansprechen. Mit Chrom legiert werden Federstähle, Werkzeugstähle, Gesenkstähle und Kugellagerstähle. In allen diesen Stählen außer den Kugellagerstählen ist das Chrom gemeinsam mit Mangan, Molybdän, Nickel und Vanadium vertreten. Kugellagerstähle enthalten dagegen mit dem Chrom Carbide von außergewohnlicher Härte. Ihre Zusammensetzung ist Cr_3C, Cr_7C_2 und $Cr_{23}C_6$. Sie verleihen dem Kugellagerstahl seine hohe Verschleißfestigkeit.
Erhöht man den Chromgehalt im Stahl auf 10 % und darüber, dann wird der Stahl oxidations- und korrosionsfester, doch zugleich tritt ein Faktor auf, den man als Kohlenstoffbegrenzung bezeichnen könnte. Die Fähigkeit des Kohlenstoffs, große Mengen Chrom zu binden, führt zur Verarmung des Stahls an diesem Element. Deshalb stehen die Metallurgen vor einem Widerspruch: Willst du hohe Korrosionsfestigkeit erreichen, dann senke den Kohlenstoffgehalt und verliere sowohl die Verschleißfestigkeit als auch die Härte.
Rostfreier Stahl enthält meist 18 % Chrom und 8 % Nickel. Der Kohlenstoffgehalt dagegen ist sehr gering und beträgt höchstens 0,1 %. Rostfreier Stahl ist sehr korrosions- und oxidationsfest und behält seine Festigkeit auch bei hohen Temperaturen. Aus solchen Stahlblechen ist das bekannte Denkmal »Arbeiter und Kolchosbäuerin« von W. I. Muchina hergestellt, das sich in Moskau am Nordeingang der Volkswirtschaftsausstellung befindet. Rostfreie Stähle werden in der chemischen und in der erdölverarbeitenden Industrie im großen Umfang eingesetzt.
Hochchromierte Stähle mit einem Gehalt von 25 bis 30 % Cr sind sehr oxidationsbeständig bei hohen Temperaturen. Man verwendet sie zur Teilefertigung für Heizöfen.
Nun einige Worte zu Legierungen auf Chrombasis. Damit sind Legierungen gemeint, die 50 % Chrom enthalten. Sie sind außerordentlich warmfest. Allerdings haben sie einen sehr großen Mangel, der alle ihre Vorzüge dahinschmelzen lässt. Diese Legierungen sind höchst anfällig für Oberflächendefekte. Der kleinste Kratzer oder ein mikroskopisch kleiner Haarriss genügen, und das Teil wird unter Belastung rasch zerstört. Bei den meisten Legierungen lassen sich solche Mängel durch eine thermomechanische Bearbeitung beseitigen, doch Chromlegierungen sind dieser Bearbeitung nicht zugänglich. Überdies sind sie bei Zimmertemperatur viel zu spröde, was ihre Verwendungsmöglichkeiten ebenfalls einschränkt.
Wertvoller sind Legierungen von Chrom und Nickel, die häufig noch mit weiteren Legierungszusätzen versehen werden. Zu den verbreitetsten Legierungen dieser Gruppe gehört das Nichrom, das bis zu 20 % Chrom enthält, der Rest ist Nickel. Solche Legierungen verwendet man zur Fertigung von Heizelementen. Die Nichrome besitzen einen für Metalle recht großen elektrischen Widerstand und heizen sich bei Stromdurchfluss stark auf.
Durch Zusatz von Molybdän und Cobalt zu Chrom-Nickel-Legierungen kann man Werkstoffe erhalten, die eine hohe Warmfestigkeit besitzen und imstande sind, bei 650 bis 900 °C großen Belastungen standzuhalten. Aus solchen Legierungen stellt man beispielsweise die Schaufeln von Gasturbinen her.
Warmfest sind auch Chrom-Cobalt-Legierungen mit 25 bis 30 % Chrom. Die Industrie verwendet Chrom auch als Werkstoff für Korrosionsschutz- und Zierschichten.

Das Chrom in seinen Verbindungen

Das wichtigste Chromerz, der Chromit, wird auch zur Produktion feuerfester Werkstoffe verwendet. Magnesitochromitsteine sind chemisch passiv und hochtemperaturbeständig und halten häufige plötzliche Temperaturänderungen aus. Deshalb verwendet man sie für die Deckenkonstruktion von Martinöfen. Die Standzeit solcher Magnesitochromit-Decken beträgt das Zwei- bis Dreifache entsprechender Konstruktionen aus Dinas.
Die Chemiker stellen aus Chromit in der Hauptsache Kalium- und Natriumdichromat $K_2Cr_2O_7$ bzw. $Na_2Cr_2O_7$ her. Dichromate und Chromalaune $KCr(SO_4)_2$ werden zum Gerben von Leder verwendet. Daher stammt auch die Bezeichnung »Chromleder«. Mit Chromverbindungen gegerbtes Leder glänzt gut, ist fest und angenehm im Gebrauch. Aus Bleichromat ($PbCrO_4$) gewinnt man verschiedene Farbstoffe. Mit einer Natriumdichromatlösung wird die Oberfläche von Stahldraht vor dem Verzinken gereinigt und gebeizt; auch Messing lässt sich damit reinigen. Chromit und andere Chromverbindungen werden in großem Umfang als Farbstoffe für keramische Glasuren und für Gläser eingesetzt.
Schließlich stellt man aus Natriumdichromat Chromsäure her, die als Elektrolyt für die Verchromung von Metallteilen dient.

Was weiter?

Chrom wird ohne Zweifel in Zukunft seine Bedeutung als Legierungselement für Stähle und als Werkstoff für Metallüberzüge behalten. Auch die Chromverbindungen, die in der chemischen Industrie und in der Industrie feuerfester Werkstoffe verwendet werden, dürften ihren Wert nicht verlieren.
Wesentlich komplizierter ist die Situation bei den Chromlegierungen. Die große Sprödigkeit und die außerordentliche Kompliziertheit der mechanischen Bearbeitung dieser Legierungen verbieten ihren allgemeinen Einsatz, obwohl Warm- und Verschleißfestigkeit der Konkurrenz mit beliebigen anderen Werkstoffen standhalten. In den letzten Jahren begann sich eine neue Richtung in der Produktion chromhaltiger Legierungen abzuzeichnen, die Legierung mit Stickstoff. Das in der Metallurgie allgemein schädliche Gas bildet mit Chrom sehr feste Verbindungen, die Nitride. Das Nitrieren von Chromstählen erhöht deren Verschleißfestigkeit und erlaubt zugleich die Verminderung des Nickelgehaltes in den rostfreien Stählen. Vielleicht könnte man nach diesem Verfahren auch die »Nichtbearbeitbarkeit« der Chromlegierungen überwinden? Vielleicht werden aber auch andere vorläufig noch nicht bekannte Methoden zu Hilfe kommen? Wir haben deshalb Grund zu der Annahme, dass diese Legierungen in Zukunft unter den in der Technik benötigten Werkstoffen den ihnen gebührenden Platz einnehmen werden.

Drei oder sechs

Da das Chrom der Oxidation durch Luft sowie der Wirkung von Säuren gut widersteht, bringt man es häufig auf die Oberfläche anderer Werkstoffe auf, um diese vor Korrosion zu schützen. Das entsprechende Verfahren dazu ist bereits seit langem bekannt, die elektrolytische Verchromung. Allerdings traten in den Anfängen ihrer Entwicklung unerwartete Schwierigkeiten auf.
Fast 75 Jahre arbeiteten die Wissenschaftler am Problem der Verchromung und fanden erst in den 1920er Jahren heraus, dass das Verchromungsbad nicht dreiwertiges Chrom, sondern Chromsäure, d. h. sechswertiges Chrom, enthalten muss. Bei der großtechnischen Verchromung setzt man dem Bad Sulfate und Fluoride zu, deren freie Anionen den Prozess der galvanischen Chromabscheidung katalysieren.

Die Wissenschaftler sind vorläufig noch zu keiner einheitlichen Auffassung über den Mechanismus der Abscheidung von sechswertigem Chrom an der Kathode des Verchromungsbades gekommen. Man vermutet, dass das sechswertige Chrom zunächst in das dreiwertige übergeht und erst dann zum Metall reduziert wird. Die meisten Fachleute allerdings sind der Meinung, dass das Chrom an der Kathode sofort aus dem sechswertigen Zustand reduziert wird. Einige Wissenschaftler glauben, dass an diesem Vorgang atomarer Wasserstoff beteiligt ist, während andere die Meinung vertreten, dass das sechswertige Chrom an der Kathode einfach sechs Elektronen aufnimmt.

Schön und hart

Man unterscheidet zwischen Zierverchromung und Hartverchromung. Meist haben wir es mit der Zierverchromung zu tun, so etwa bei Uhren, Türklinken und anderen Gegenständen. Hierbei wird die Chromschicht auf eine Zwischenschicht aus einem anderen Metall, meist Nickel oder Kupfer, aufgebracht. Der Stahl wird durch die Zwischenschicht gegen Korrosion geschützt, und die dünne (0,2 bis 0,5 µm) Chromschicht verleiht dem Teil sein gutes Aussehen.
Bei Hartverchromung sieht der Aufbau anders aus. Das Chrom wird in einer wesentlich dickeren Schicht (bis zu 0,1 mm) auf den Stahl aufgebracht, und zwar ohne Zwischenschichten. Durch Hartverchromung erhöht man die Härte und die Verschleißfestigkeit des Stahls und setzt zugleich den Reibungsfaktor herab.

Verchromen ohne Elektrolyt

Es gibt auch ein anderes Verfahren zur Aufbringung von Chromschichten, das Diffusionsverfahren. Dieser Prozess läuft nicht in Elektrolysebädern ab, sondern in Öfen.
Man bringt das Stahlteil in Chrompulver und erhitzt dann in einer reduzierenden Atmosphäre. Innerhalb von vier Stunden entsteht bei einer Temperatur von 1300 °C auf dem Teil eine mit Chrom angereicherte Schicht von 0,08 mm Dicke. Die Härte und die Korrosionsfestigkeit dieser Schicht sind beträchtlich größer als die Härte des Stahls im Material des Teils. Aber das scheinbar so einfache Verfahren musste wiederholt verbessert werden. An der Stahloberfläche entstanden Chromcarbide, die die Chromdiffusion in den Stahl behinderten. Außerdem beginnt das Chrompulver bei einer Temperatur um 1000 °C zu sintern. Damit das nicht geschieht, versetzt man es mit einem pulverförmigen, neutralen, feuerfesten Material. Versuche, das Chrompulver durch ein Gemisch von Chromoxid und Kohle zu ersetzen, erbrachten keine positiven Ergebnisse.
Interessanter war der Vorschlag, als Chromträger flüchtige Halogensalze des Chroms, z. B. $CrCl_2$, zu verwenden. Das heiße Gas umspült das zu verchromende Teil, und dabei läuft folgende Reaktion ab:

$$CrCl_2 + Fe \longrightarrow FeCl_2 + Cr$$

Durch Verwendung flüchtiger Halogensalze konnte die Verchromungstemperatur gesenkt werden. Das Chromchlorid (oder -iodid) wird gewöhnlich in der Verchromungsanlage selbst erzeugt, indem man die entsprechende gasförmige Halogenwasserstoffsäure durch pulverförmiges Chrom oder Ferrochrom schickt. Das entstehende gasförmige Chlorid umspült dann das zu verchromende Teil. Der Prozess dauert lange – einige Stunden. Dafür ist die auf diesem Wege aufgebrachte Schicht wesentlich fester mit dem Basiswerkstoff verbunden als bei der galvanischen Verchromung.

Geschirrspülen im Labor

In jedem chemischen Labor steht eine große Flasche mit einer dunklen Flüssigkeit. Es ist die sogenannte Chromschwefelsäure, eine Mischung von Kaliumdichromat mit konzentrierter Schwefelsäure. Wofür braucht man sie?
An den Fingern eines Menschen befinden sich stets Fettausscheidungen, die beim Anfassen von Glas Spuren hinterlassen. Solche Fettspuren soll die Chromschwefelsäure entfernen. Sie oxidiert das Fett und entfernt die Reste. Allerdings muss man mit diesem Stoff sehr vorsichtig umgehen. Immerhin enthält das Gemisch zwei Stoffe mit nicht gerade freundlichen Eigenschaften, eine starke Säure und ein starkes Oxidationsmittel. (Anm.: Cr(VI)-Verbindungen sind kanzerogen.)

Mangan

von A. A. Gusowski



Aus einem Mineral, das bereits Plinius kannte

Das Mangan wurde 1774 von dem schwedischen Chemiker Karl Wilhelm Scheele entdeckt. Dieser Wissenschaftler hat während seines verhältnismäßig kurzen Lehens (er starb bereits mit 44 Jahren) sehr viel erreicht. Er fand das Chlor, den Sauerstoff, das Molybdän und das Wolfram; wies nach, dass Graphit eine der Arten von elementarem Kohlenstoff darstellt, und gewann einen Farbstoff, der heute noch als Scheeles Grün bezeichnet wird. Außerdem stellte er Arsin (AsH_3), Glycerin, Harnsäure sowie Blausäure dar. Allerdings hatte Scheele weder Mangan noch Molybdän oder Wolfram in reiner Form erhalten, sondern nur angegeben, dass sich in den von ihm untersuchten Mineralen neue Elemente befinden.

Das Element Nummer 25 wurde im Pyrolusit $MnO_2 \cdot H_2O$, einer Ausbildungsform des Braunsteins, entdeckt. Das Mineral kannte schon Plinius d. Ä. Er hielt den Pyrolusit aber für eine Spielart des Magneteisensteins, obwohl er vom Magneten nicht angezogen wird. Diesen Widerspruch erklärte Plinius auf eine Weise, die uns heute belustigen mag, doch dürfen wir dabei nicht vergessen, dass die Wissenschaftler im ersten Jahrhundert unserer Zeitrechnung sehr viel weniger von den Stoffen wussten als die Schüler von heute. Nach Plinius ist Pyrolusit identisch mit dem „Magnesiapis“ (Magneteisenstein), nur sei er weiblichen Geschlechts und dem Magneten deshalb „gleichgültig“. Die „magnesia nigra“, so wurde der Pyrolusit damals bezeichnet, wurde vor allem bei der Glasherstellung verwendet, da sie die Glasschmelze entfärbt. Der Grund liegt darin, dass das Mangandioxid bei hoher Temperatur einen Teil seines Sauerstoffs abgibt und dabei in ein Oxid der Zusammensetzung Mn_2O_3 übergeht. Der freigesetzte Sauerstoff oxidiert das verhältnismäßig stark färbende Eisen(II)-oxid zu dem erheblich schwächer färbenden Eisen(III)-oxid. Als Glasentfärbungsmittel wird Pyrolusit auch heute noch verwendet.

Kehren wir aber zur Geschichte zurück. In den Handschriften des berühmten Alchemisten Albertus Magnus (13. Jahrhundert) wird das Mineral als „magnesia“ bezeichnet. Im 10. Jahrhundert findet man bereits die Bezeichnung „manganese“, die möglicherweise von den Glasmachern stammt und auf das Wort „manganizein“ (reinigen, säubern) zurückgeht.

Als sich Scheele 1774 mit der Untersuchung von Pyrolusit befasste, sandte er auch seinem Freund Johann Göttlich Gähn Proben des Minerals. Gähn, ein hervorragender Chemiker seiner Zeit und später Professor, formte aus dem Pyrolusit unter Zugabe von Fett kleine Kugeln, die er in einem mit Holzkohle ausgelegten Tiegel stark erhitzte. Dabei entstanden metallische Kügelchen mit nur einem Drittel des Gewichts der aus dem Erz geformten Kugeln. Sie bestanden aus Mangan. Das neue Metall bezeichnete man anfangs als „magnesia“, doch da zu dieser Zeit bereits die „magnosia alba“, also das Magnesiumoxid, bekannt war, taufte man das neue Metall in „magnesium“ um; diese Bezeichnung wurde von der französischen Nomenklaturkommission 1787 angenommen. 1808 entdeckte Humphry Davy das Metall, das wir heute als Magnesium kennen; um Irrtümer zu vermeiden, begann man daraufhin, das bisherige Magnesium als „Manganium“ oder Mangan zu bezeichnen.



Der schwedische Chemiker J. G. Gähn (1745-1818) stellte 1774 als erster metallisches Mangan in reiner Form dar

In reiner Form wird Mangan in der Natur nicht angetroffen. In Erzen kommt es in Form von Oxiden, Oxidhydraten und Carbonaten vor. Das wichtigste Manganmineral ist der bereits erwähnte Braunstein in Gestalt von verhältnismäßig weichem, dunkelgrauem Gestein. Es enthält 63,2 % Mangan. Andere Manganerze sind Psilomelan, Braunit, Hausmannit und Manganit. All diese Erze sind Oxide bzw. Silikate des Elements Nummer 25. Mangan hat darin eine Wertigkeit von 2, 3 und 4. Ein potentielles Vorkommen des Elements Nummer 25 sind die Konkretionen, die am Boden der Ozeane ruhen und Mangan ebenso wie andere Metalle akkumulieren. Davon wird jedoch gesondert die Rede sein.
Manganerze verwendet man in galvanischen Elementen (Mangandioxid ist ein ausgezeichnetes Depolarisationsmittel), in der Glas- und Keramikproduktion, für die Herstellung mineralischer Farbstoffe sowie zur Gewinnung von Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) und einiger anderer Produkte der chemischen Industrie. Der Löwenanteil aller abgebauten Manganerze wird aber in der Metallurgie eingesetzt.
Mangan und Eisen sind nicht nur im Periodensystem Nachbarn, vielmehr ist in Manganerzen stets auch Eisen zugegen. In Eisenerzen jedoch kommt Mangan leider nicht immer (in hinreichender Menge) vor, leider deshalb, weil das Element Nummer 25 eines der wichtigsten Legierungselemente ist.
Manganerzlagerstätten gibt es auf allen Kontinenten. Auf die Sowjetunion entfallen etwa 50 % der Weltproduktion an Manganerzen. Über reiche Manganerzlagerstätten verfügen auch Indien, Ghana, Marokko, Brasilien und Südafrika. Die meisten industriell entwickelten kapitalistischen Länder sind gezwungen, Manganerz aus dem Ausland einzuführen, da ihre eigenen Lagerstätten den Bedarf der Schwarzmetallurgie weder hinsichtlich der Quantität noch der Qualität des Erzes decken. Im Gegensatz dazu ist die Sowjetunion nicht nur in der Lage, ihre eigene Metallurgie mit hochwertigem Manganerz vollständig zu versorgen, vielmehr findet auch ein beträchtlicher Export statt.
Vor dem Großen Vaterländischen Krieg wurde Manganerz in der UdSSR in zwei Gebieten gewonnen, und zwar in Tschiatura (Georgien) und in der Nähe von Nikopol (Ukraine). Als das Gebiet von Nikopol während des Krieges von den Faschisten okkupiert war, wurden in unerhört kurzer Zeit neue Manganerzlagerstälten im Ural und in Kasachstan aufgeschlossen. So erhielt die sowjetische Schwarzmetallurgie Mangan in hinreichender Menge und vermochte hochwertigen Stahl für Panzer und Geschütze zu liefern.

Reines Mangan

Wie schon erwähnt, wurde das erste metallische Mangan durch Reduktion von Braunstein mittels Holzkohle erhalten:

$$MnO_2 + 2\,C \longrightarrow Mn + 2\,CO.$$

Allerdings war es kein reines Mangan. Ähnlich seinen Nachbarn im Periodensystem (Chrom und Eisen) reagiert Mangan mit dem Kohlenstoff und enthält stets einen gewissen Carbidanteil. Unter Benutzung von Kohlenstoff kann reines Mangan also nicht dargestellt werden. Heute gewinnt man metallisches Mangan nach drei verschiedenen Verfahren:
- dem silikothermischen (Reduktion mit Silizium),
- dem aluminothermischen (Reduktion mit Aluminium) und
- dem elektrolytischen Verfahren.

Die größte Verbreitung fand das bereits Ende des 19. Jahrhunderts entwickelte aluminothermische Verfahren. Als Manganrohstoff verwendet man dabei günstiger nicht Braunstein, sondern Mangan(III)-oxid (Mn_3O_4) oder Hausmannit. Braunstein reagiert mit dem Aluminium unter Freisetzung einer großen Wärmemenge, so dass die Reaktion leicht außer Kontrolle geraten kann. Das ist der Grund, warum man den Braunstein vor der Reduktion glüht und erst das dabei erhaltene Mangan(III)-oxid mit Aluminiumpulver vermischt und in einem Spezialbehälter zündet. Nun beginnt die Reaktion:

$$3\ Mn_3O_4 + 8\ Al \longrightarrow 9\ Mn + 4\ A1_2O_3,$$

die hinreichend rasch abläuft und keines zusätzlichen Energieaufwandes bedarf. Man lässt die erhaltene Schmelze abkühlen, entfernt die spröde Schlacke, zerkleinert den Manganbarren und befördert das erhaltene Produkt zur Weiterverarbeitung.

Das aluminothermische Verfahren liefert allerdings ebensowenig wie das silikothermische ein Mangan hoher Reinheit. Aluininothermisch gewonnenes Mangan lässt sich durch Sublimation reinigen, aber dieses Verfahren ist wenig produktiv und sehr teuer. Deshalb suchten die Metallurgen schon seit langem nach neuen Verfahren zur Gewinnung reinen metallischen Mangans und hofften dabei naturgemäß vor allem auf die Möglichkeit einer elektrolytischen Raffination. Im Unterschied zu Kupfer, Nickel und anderen Metallen war das an den Elektroden abgeschiedene Metall jedoch nicht rein, sondern durch Oxidanteil verunreinigt. Außerdem war es porös, nicht besonders fest und für die Weiterverarbeitung wenig geeignet.

Viele bekannte Wissenschaftler suchten nach einem optimalen Verfahren zur Elektrolyse von Manganverbindungen, aber ohne Erfolg. Das Problem wurde 1939 von dem sowjetischen Wissenschaftler R. I. Agladse (heute Mitglied der Akademie der Wissenschaften der Georgischen SSR) gelöst. Nach der von ihm entwickelten Elektrolysetechnologie gewinnt man aus Manganchloriden und -sulfaten ein hinreichend dichtes Metall, das bis 99,98 % Mangan enthält. Dieses Verfahren wurde zur Grundlage der großtechnischen Gewinnung von metallischem Mangan.

Äußerlich sieht das Metall dem Eisen sehr ähnlich, nur dass es härter ist. An der Luft wird es oxidiert, doch schon bald bildet sich wie beim Aluminium an der Gesamtoberfläche des Metalls eine dünne Oxidhaut aus, die die weitere Oxidation verhindert. Mit Säuren reagiert das Mangan lebhaft, mit Stickstoff bildet es Nitride und mit Kohlenstoff Carbide. Es ist alles in allem ein typisches Metall.

Mangan und Eisen

Schwefel ist ohne Zweifel ein nützliches Element - nur für die Metallurgen nicht. Gelangt er in Roheisen und Stahl, dann stellt Schwefel wohl die schädlichste Verunreinigung dar. Schwefel reagiert lebhaft mit dem Eisen, und das Eisensulfid FeS setzt die Schmelztemperatur des Metalls herab. Deshalb entstehen beim Walzen im glühenden Metall völlig unerwartet Bruchstellen und Risse.

In der metallurgischen Produktion gehört die Beseitigung des Schwefels zum Aufgabenbereich der Hochöfner. Den Schwefel zu binden, in eine leichtschmelzende Verbindung zu überführen und damit aus dem Metall zu entfernen lässt sich am leichtesten in

einer reduzierenden Atmosphäre realisieren. Genau diese Atmosphäre wird im Hochofen erzeugt. Doch bei der Einschmelzung im Hochofen gelangt Schwefel auch mit dem Koks in das Metall, der gewöhnlich 0,7 bis 2 % Schwefel enthält. Das in der UdSSR produzierte Roheisen darf höchstens 0,05 % Schwefel enthalten, und die besten Betriebe erreichen 0,035 % oder noch geringere Werte.
Mangan wird dem Hochofeneinsatz zur Entfernung des Schwefels aus dem Roheisen zugesetzt. Die Affinität von Schwefel zu Mangan ist größer als zu Eisen. Mit Schwefel bildet das Element Nummer 25 das stabile leichtschmelzende Sulfid MnS. So geht der an Mangan gebundene Schwefel in die Schlacke über. Dieses Verfahren der Roheisenreinigung von Schwefel ist einfach und zuverlässig.
Die Fähigkeit des Mangans, Schwefel ebenso wie sein Analogon, den Sauerstoff, zu binden, wird bei der Stahlproduktion in großem Umfang genutzt. Bereits im vorigen Jahrhundert hatten die Metallurgen gelernt, aus Eisen-Mangan-Erzen das sogenannte Spiegeleisen zu erschmelzen. Es handelt sich dabei um ein Roheisen, das 5 bis 20 % Mangan sowie 3,5 bis 5,5 % Kohlenstoff enthält und eine bemerkenswerte Eigenschaft besitzt: Durch Zugabe von Spiegeleisen zu flüssigem Stahl werden Sauerstoff und Schwefel aus dem Metall entfernt. Der Erfinder des ersten Konverters, Tl. Bessemor, benutzte Spiegeleisen zur Reduktion und Aufkohlung von Stahl.
1803 wurde im „Phönix“-Werk in Glasgow die Produktion von Ferromangan, einer Mangan-Eisen-Legierung, aufgenommen. Der Mangangehalt beträgt hier 25 bis 35 %. Ferromangan ist ein besseres Reduktionsmittel als Spiegeleisen. Mit Ferromangan reduzierter Stahl wird flexibel und elastisch.
Heute gewinnt man Ferromangan, das 75 bis 80 % Mn enthält. Diese Legierung wird in Hochöfen sowie in elektrischen Lichtbogenöfen erschmolzen und in großem Umfang zur Produktion von Manganstählen eingesetzt, von denen im Folgenden noch die Rede sein wird.

Mangan und Stahl

Gewöhnlich setzt man dem Stahl Mangan gemeinsam mit anderen Elementen wie Chrom, Silizium und Wolfram zu.
Es gibt aber auch eine Stahlsorte, in der außer Eisen, Mangan und Kohlenstoff keine weiteren Bestandteile zu finden sind, dem sogenannten Headfield-Stahl. Er enthält 1 bis 1,5 % Kohlenstoff sowie 11 bis 14 % Mangan. Dieser Stahl ist außerordentlich verschleißfest und hart. Man verwendet ihn zur Herstellung von Brechern, die zur Zerkleinerung der härtesten Gesteine dienen, sowie für bestimmte Bauteile an Baggern und Planierraupen. Dieser Stahl ist so hart, dass er sich nicht mechanisch bearbeiten lässt, so dass die daraus hergestellten Teile nur gegossen werden können.
Ganz allgemein gibt es sehr viele manganhaltige Stähle; ja es gibt überhaupt keinen einzigen Stahl, der nicht auch Mangan in bestimmten Mengen enthielte. Das Mangan gelangt in der Regel bereits mit dem Roheisen in den Stahl.
Übrigens verbessert Mangan nicht allein die Eiseneigenschaften. Manganlegierungen mit Kupfer haben eine hohe Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit. Aus solchen Legierungen stellt man Turbinenschaufeln und aus Manganbronzen Luftschrauben und andere Flugzeugteile her.
Mangan glänzt nicht wie das Gold, es ist nicht so beweglich wie das Quecksilber, und es flammt an der Luft auch nicht auf wie Natrium. Trotzdom ist dieses äußerlich so unscheinbare graue Metall lebenswichtig: Solange die Herrschaft des Eisens in der Technik andauert, wird auch sein treuer Begleiter, das Mangan, unersetzlich sein.

Mangan und Leben

Bereits zu Beginn des vorigen Jahrhunderts war bekannt, dass Mangan auch in lebenden Organismen enthalten ist. Heute wissen wir, dass geringfügige Manganmengen in allen pflanzlichen und tierischen Organismen vorkommen. Nur im Eiklar des Hühnereies fehlt es, und auch die Milch enthält nur sehr wenig davon.
Im Organismus ist seine Verteilung unregelmäßig. 100 g Trockenmasse Weinreben enthalten 191 mg Mangan, die Wurzeln 130 mg und die Weinbeeren nur 70 mg. Im Blut des Menschen und der meisten Tiere beträgt der Mangangehalt ungefähr 0,02 mg/L. Eine Ausnahme bilden die Schafe, deren Blut mit 0,05 mg/L manganreicher ist. Mangan spielt eine wichtige Rolle im Stoffwechsel. Bei den Pflanzen beschleunigt es die Chlorophyllbildung und erhöht deren Fähigkeit zur Vitamin-C-Synthese. Aus diesem Grund erhöht die Einbringung von Mangan in den Boden den Ernteertrag vieler Kulturen merklich; das gilt insbesondere für Winterweizen und Baumwolle.
Manganmangel in der tierischen Nahrung wirkt sich auf Wachstum und Lebenstonus aus. Mäuse, die man ausschließlich mit Milch ernährte, die sehr wenig Mangan enthielt, verloren die Fortpflanzungsfähigkeit. Als man damit begann, dem Futter Manganchlorid zuzusetzen, stellte sich diese Fähigkeit wieder ein.
Das Element Nummer 25 beeinflusst auch die Blutbildungsvorgänge. Außerdem beschleunigt es die Bildung von Antikörpern, die den schädlichen Einfluss von Fremdeiweißen neutralisieren. Ein deutscher Wissenschaftler injizierte Meerschweinchen letale Dosen von Tetanus- und Dysenteriebakterien. Wenn man den Tieren im Anschluss daran nur ein Tetanus- bzw. ein Dysenterieserum injizierte, kam die Hilfe für die Tiere bereits zu spät. Die Injektion von Serum und Manganchlorid dagegen heilte die Meerschweinchen. Durch intravenöse Injektion einer Kaliumpermanganatlösung konnten Menschen gerettet werden, die von der Schwarzen Witwe, der giftigsten mittelasiatischen Spinne, gebissen worden waren.

Mangan und Gold

Nach dem Bürgerkrieg benötigte das junge Sowjetland dringend Devisen. Eines der ersten sowjetischen Exportprodukte war Manganerz aus Tschiatura. 1923 hatte man das Bergwerk wieder hergestellt, und von Stund an lagen an den Kais von Poti ausländische Erzfrachter zu Dutzenden, die das Erz abtransportierten. Anfang der dreißiger Jahre wurde das Ferrolegierungswerk von Sestafoni errichtet, wo man aus dem Erz von Tschiatura Ferromangan herstellte. Dieses Produkt, ebenso wie das hochwertige Erz von Tschiatura selbst, stellt auch heute noch einen sehr wichtigen Posten im sowjetischen Export dar. Vor der Revolution musste Russland Ferromangan importieren.

Das „mineralische Chamäleon“

Löst man Braunstein nach vorherigem Schmelzen mit Salpeter und Ätzkali in Wasser auf, so erhält man eine grüne Lösung, ihre Farbe ändert sich allmählich. Die Lösung wird zunächst blau, dann violett, himbeerfarben, und schließlich setzt sich ein brauner Niederschlag am Boden des Kolbens ab. Man braucht den Kolben jedoch nur kurz durchzuschütteln, und schon wird die Lösung wieder grün. Wegen dieser Farbänderungen hat Scheele das Kaliumpermanganat als „mineralisches Chamäleon“ bezeichnet. Noch 100 Jahre nach Scheeles Entdeckung war diese Bezeichnung im Gebrauch.

Magnetisches Mangan

Mangan ist bekanntlich nichtmagnetisch. 1898 jedoch entdeckte der deutsche Physiker O. Geisler eine interessante Gesetzmäßigkeit. Eine Legierung von nichtmagnetischem Mangan mit nichtmagnetischem Kupfer und Zinn zeigt ferromagnetische Eigenschaften. Die Untersuchungen ergaben, dass eine Legierung der Zusammensetzung Cu_2MnSn die besten magnetischen Eigenschaften aufweist. Weiterhin stellte sich heraus, dass man in dieser Legierung das Zinn durch Aluminium, Arsen, Antimon, Bor oder Bismut ersetzen kann. Der Ferromagnetismus bleibt dabei erhalten.

Einige Worte über Konkretionen

Als Konkretionen bezeichnet man mineralische Gebilde von abgerundeter Form. Man findet sie in Sedimentgesteinen und fördert sie vom Boden der Ozeane. In neuerer Zeit sind die Konkretionen durch Arbeiten von Akademiemitglied G. N. Flerow und seinen Mitarbeitern interessant geworden, die sich mit der Suche überschwerer Elemente (d. h. mit einer Ordnungszahl über 110) in der Natur beschäftigten.
1969 brachte ein Unterseeboot bei einem Tieftauchversuch die größte aller jemals gefundenen Konkretionen ans Tageslicht. Ihre Masse betrug 90 kg, und sie bestand (nur die Hauptkomponenten gerechnet) aus 25 % Mangan, 15 % Eisen und 25 % Kristallwasser. In der Presse erschienen damals Meldungen, wonach die Vorräte an Eisen-Mangan-Konkretionen am Boden des Pazifiks ungefähr 1,5 Milliarden Tonnen betragen. Da sich die Konkretionen aber offenbar durch Koagulation und Sedimentation von Mineralstoffen aus dem Meerwasser bilden, wachsen die genannten Vorräte jährlich im Mittel um 90 Millionen Tonnen.
So ist es nicht ausgeschlossen, dass bereits in den nächsten Jahren mit dem Abbau der Konkretionen am Meeresboden in großtechnischem Maßstab begonnen wird und die Menschheit eine weitere Rohstoffquelle für Mangan gewinnt.

Eisen (ferrum)

von A. A. Gusowski



Das Gastmahl des Salomo

Man erzählt, dass der weise König Salomo nach Errichtung des Tempels von Jerusalem ein Gastmahl gab, zu dem alle Bauleute geladen waren. Eine stenografische Aufzeichnung der bei dieser Feier gehaltenen Reden ist uns zwar nicht Überliefert, doch wird berichtet, dass der König plötzlich fragte:
„Sagt an, wer unter allen Bauleuten ist der größte? Wer ist es, ohne den wir diesen wunderbaren Tempel niemals hätten errichten können?“
Da erhob sich der Maurer und sagte: „Keine Frage, ich bin der größte! Wir, die Maurer haben den Tempel Stein für Stein gefügt. Sehet die Wände, die Gewölbe, die Bögen, schaut welches Fundament! Kein Zweifel, der Tempel ist unser Werk.“
„Nein, ganz so ist das nicht“, entgegnete der Zimmermann, „denn wären nicht unsere Gerüste gewesen, die Maurer hätten den Tempel niemals bauen können. Und unsere Dachsparren? Sie sind aus bester libanesischer Zeder. Und das Parkett aus Palmenholz? Gewiss, das Gerüst des Tempels besteht aus Stein, doch ohne unsere Arbeit stünde hier kein Tempel, sondern nur kahle Wände wären zu sehen.“
„Ihr seid alle beide Prahlhänse!“ schrie der Erdarbeiter. „Sage mir doch einer, wie man einen Tempel bauen kann, ohne vorher die Baugrube auszuheben. Euer Tempel würde ja vom ersten Windstoß weggefegt! Wir, die Erdarbeiter, sind es in Wahrheit, die den wichtigsten Anteil an der Errichtung des Tempels haben.“
Auch die Vertreter anderer Berufe sagten lautstark ihre Meinung, und jeder behauptete, dass gerade er den entscheidenden Anteil gehabt habe.
Doch König Salomo wurde nicht umsonst der Weise genannt. Er rief den Maurer heran und fragte:
„Wer hat Dein Werkzeug gemacht?“
„Natürlich der Schmied“, erwiderte verwundert der Maurer.
„Und Deines?“ fragte der König den Zimmermann.
„Der Schmied“, antwortete jener, ohne zu überlegen.
„Und Deine Hacke und Deine Schaufel?“ wollte Salomo vom Erdarbeiter wissen.
„Der Schmied.“
Da erhob sich der König, trat, an einen abseits stehenden Tisch und führte einen rußbedeckten Mann mit ledernem Schurz in die Mitte des Saales.
„Hier ist der eigentliche Erbauer des Tempels!“ rief er aus, ließ den Schmied an seiner Seite sitzen und reichte ihm einen großen Becher Wein, den dieser mit Wohlbehagen leerte...
Vermutlich hat sich die ganze Geschichte nicht so zugetragen. Aber in dieser Legende kommt zum Ausdruck, welche Bedeutung das Eisen im Leiten der Menschheit seit langen Zeiten hat.

Der Beginn „des eisernen Zeitalters“

In der Erdrinde sind 5,1 % Eisen enthalten. Da es sehr reaktionsfähig ist, treffen wir es fast nirgends in seiner reinen Form an; Eisenminerale bestehen meist aus Oxiden und Sulfiden. Alle „eisernen“ Gegenstände, die uns umgeben, sind in Wirklichkeil aus Stahl oder Gusseisen, d. h. Kohlenstofflegierungen des Eisens.

Die starke Verbreitung und relativ einfache Gewinnung aus den Erzen ließen das Eisen bereits im Altertum zugänglich werden, das eiserne Zeitalter löste die Bronzezeit im 2. Jahrtausend v. u. Z. ab.
Damals und noch viele Jahrhunderte später erzeugte man Eisen nach dem sogenannten Luppenverfahren. Die Luppenöfen wurden unmittelbar auf dem Erdboden angelegt, und zwar gewöhnlich an den Abhängen von Schluchten und Gräben. Sie waren rohrförmig. Die Rohre wurden mit Holzkohle und Eisenerz beschickt, die Kohle entzündet, und der Wind, der auf die Schluchtwand blies, hielt die Kohle in Brand. Durch Reduktion des Eisenerzes entstand dabei die sogenannte weiche Luppe, d. h. ein Eisen mit Schlackeneinschlüssen, das auch als Schweißeisen bezeichnet wurde. Es enthielt wenig Kohlenstoff sowie aus dem Erz stammende Verunreinigungen. Diese Luppe wurde geschmiedet, dabei fielen die Schlackenstücke ab, und unter dem Hammer blieb von Schlackenfäden durchsetztes Eisen zurück, aus dem man dann die verschiedensten Werkzeuge herstellte.
Die Epoche des Schweißeisens währte lange, und doch kannten die Menschen im Altertum und im frühen Mittelalter auch schon anderes Eisen: Bulatsäbel, Klingen aus Toledo und Rüstungen aus Mailand. Vielleicht bestand auch das Rolandsschwert aus diesem Material, das nach der Überlieferung die Panzer ebenso wie die Schwerter der Gegner zerstörte. Damaszenerslahl wurde im Orient bereits zu Aristoteles' Zeiten (4. Jahrhundert v. u. Z.) hergestellt. Allerdings hielt man das Herstellungsverfahren genau wie bei den Bulatklingen geheim.

Vom Blasofen zum Hochofen

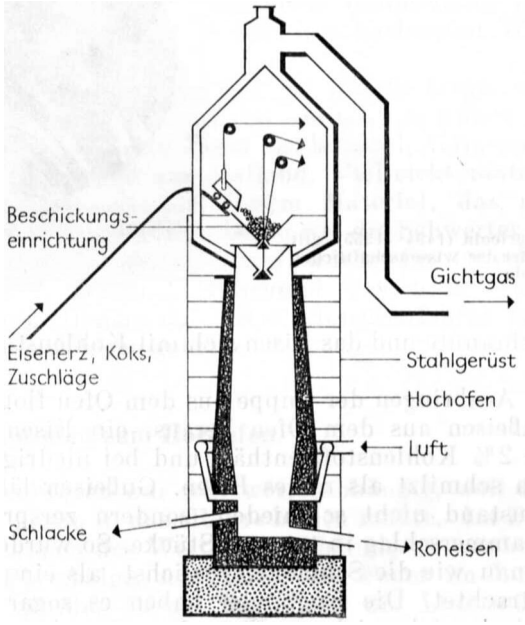
Der Luppenprozess war sehr wetterabhängig, weil der Wind unbedingt genau in das „Rohr" blasen musste. Im Bestreben, von den Launen des Wetters unabhängig zu werden, erfand man die Blasebälge, mit denen das Feuer im Luppenofen angefacht wurde. Damit brauchten die Luppenöfen aber nicht länger an Abhängen aufgebaut zu werden. Es entstand eine neue Art von Öfen, die sogenannten Wolfsgruben, die in der Erde ausgehoben wurden, und die Blasöfen, die auf dem Boden errichtet wurden. Man baute sie aus Steinen und verband diese mit Lehm. Am Blasofenboden befanden sich Öffnungen. In diese Öffnungen wurden die Austrittsrohre der Blasebälge eingesetzt, und dann wurde der Ofen geblasen. Die Kohle verbrannte, und im Herd des Ofens blieb die bekannte Luppe zurück. Zu ihrer Ausbringung brach man einige Steine aus dem unteren Teil des Ofens heraus. Dann wurden diese Steine wieder eingebaut, der Ofen erneut mit Kohle und Erz beschickt, und der ganze Vorgang begann von vorn.



Georgias Agricola (l494 - 1555) gilt als Begründer der wissenschaftlichen Bergbaukunde

Die Größe der Blasöfen und die Leistung der Blasebälge nahmen zu, so dass die Kohle bei immer höheren Temperaturen verbrannte und das Eisen sich mit Kohlenstoff sättigen konnte.

Beim Ausbringen der Luppe aus dem Ofen floss nun stets auch Gusseisen aus dem Ofen heraus, ein Eisen also, das mehr als 2 % Kohlenstoff enthält und bei niedrigeren Temperaturen schmilzt als reines Eisen. Gusseisen lässt sich im festen Zustand nicht schmieden, sondern zerspringt beim ersten Hammerschlag in tausend Stücke. So wurde das Gusseisen, genau wie die Schlacke, zunächst als ein Abfallprodukt betrachtet. Die Engländer haben es sogar als „Saueisen“ (pig iron) bezeichnet. Erst viel später kamen die Metallurgen dahinter, dass man das Gusseisen in Formen gießen und alle möglichen Erzeugnisse, so z. B. Kanonenkugeln, daraus herstellen kann.
Hochöfen zur Gusseisengewinnung waren im 14. und 15. Jahrhundert bereits fest eingebürgert; ihre Höhe erreichte 3 Meter und mehr, und es wurde soviel Gusseisen darin erschmolzen, dass man nun nicht mehr nur die Kanonenkugeln, sondern auch die Kanonen selbst daraus gießen konnte.
Der eigentliche Übergang vom Blasofen zum Hochofen fand jedoch erst in den achtziger Jahren des 18. Jahrhunderts statt, als einem der Demidowschen Verwalter der Gedanke kam, den Wind nicht nur aus einer Düse, sondern aus zwei zu beiden Seiten des Herdes angeordneten Düsen in den Hochofen zu führen. Die Zahl der Düsen oder Windfonnen (wie sie heute heißen) stieg, der Wind wurde immer gleichmäßiger, auch der Herddurchmesser nahm zu, und die Leistung der Öfen kletterte immer höher.



Die Entwicklung des Hochofenwesens wurde von zwei weiteren Entdeckungen stark beeinflusst. Lange Jahre hindurch war Holzkohle der einzige Brennstoff für Hochöfen gewesen. Damals existierte ein ganzer Industriezweig, der sich nur mit der Herstellung von Holzkohle aus Holz befasste. So kam es, dass die Abholzung der Wälder z. B. in England ein Maß erreichte, das einen besonderen Erlass der Königin notwendig werden ließ. Darin wurde verboten, den Wald nur der Schwarzmetallurgie zuliebe völlig zu vernichten. Die englische Metallurgie verfiel daraufhin rasch, und England war gezwungen, Gusseisen aus dem Ausland, hauptsächlich aus Russland, einzuführen. So ging es bis Mitte des 18. Jahrhunderts, als Abraham Derby ein Verfahren zur Herstellung von Koks aus Steinkohle erfand, woran England besonders große Vorräte besitzt. Nun wurde Koks zum wichtigsten Brennstoff der Hochöfen.
Um die Erfindung des Kokses rankt sich die Legende von Dud Dudley, der die Verkokung angeblich bereits im 16. Jahrhundert, also lange vor Derby, erfunden haben soll. Die Holzkohlefabrikanten erschraken jedoch, verschworen sich gegen den Erfinder und erschlugen ihn, weil sie um ihre Gewinne fürchteten.
1829 benutzte G. Nilson in der Hütte von Clyde (Schottland) erstmalig vorgeheizten Wind zum Blasen der Hochöfen. Diese Erfindung steigerte die Leistung der Öfen und senkte den Brennstoffverbrauch ganz entscheidend.
Die bisher letzte entscheidende Verbesserung des Hochofenprozesses fand schließlich in unseren Tagen statt. Man ersetzt heute den Koks zum Teil durch billiges Erdgas.

Die entscheidende Wende

Bei der Stahlproduktion geschieht im Grunde genommen folgendes: Man entfernt die im Roheisen enthaltenen Verunreinigungen, indem man sie mit Luftsauerstoff oxidiert. Ein

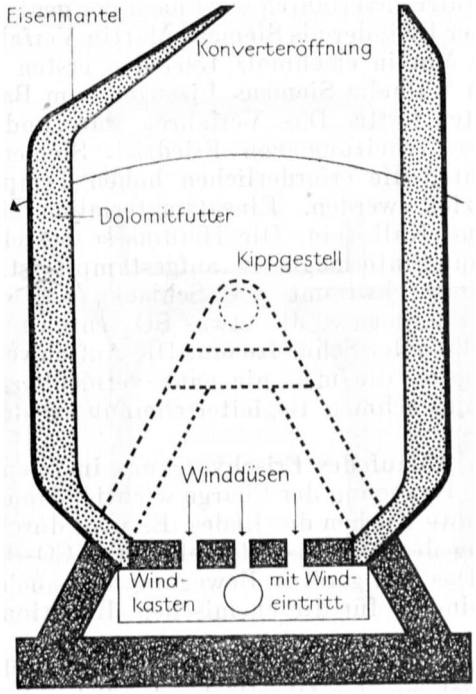
Chemiker könnte sagen: Was die Metallurgen da tun, ist kompletter Unsinn. Erst reduziert man das Eisenoxid und reichert das entstehende Metall dabei mit Kohlenstoff, Silizium und Mangan an (Roheisenproduktion), um diese Bestandteile anschließend wieder herauszubrennen (Stahlproduktion). Tatsächlich ist der Chemiker völlig im Recht; die Metallurgen verwenden ein unsinniges Verfahren, nur haben sie vorläufig kein anderes.
Die entscheidende Wende in der Metallurgie, die zur Produktion von Stahl aus Roheisen führte, trat, im 14. Jahrhundert ein. Damals wurde der Stahl in Luppenöfen hergestellt. Man brachte das Roheisen auf eine Holzkohleschicht, die sich oberhalb der Blasformen für die Windzufuhr befand. Während die Kohle verbrannte, schmolz das Roheisen und floss tropfenweise nach unten, wobei es die sauerstoffreiche Zone an den Blasformen passierte. Hier wurde es zum Teil von Kohlenstoff und fast vollständig von Silizium und Mangan befreit. Nun befand es sich auf dem Boden des Herdes; dieser war von der eisenhaltigen Schlacke aus der vorhergehenden Charge bedeckt. Die Schlacke oxidierte den im Metall verbliebenen Kohlenstoff, die Schmelztemperatur des Metalls stieg infolgedessen an, und es erstarrte allmählich. Der so entstandene noch weiche Barren wurde mit einem Brecheisen angehoben und im Bereich oberhalb der Blasformen nochmals umgeschmolzen, so dass ein weiterer Anteil des im Eisen verbliebenen Kohlenstoffs oxidierte. Hatte sich am Herdboden nach dem Umschmelzen eine Luppe von 50 bis 100 kg gebildet, wurde sie ausgebracht und sofort geschmiedet. Das Ziel des Schmiedens bestand dabei nicht nur in einer Verdichtung des Metalls, sondern auch im Herauspressen der flüssigen Schlackenteile.
Das wohl vollkommenste Aggregat zur Stahlerzeugung der Vergangenheit war der von dem Engländer Henry Cort gegen Ende des 18. Jahrhunderts erfundene Puddelofen. Übrigens erfand er auch das Walzen von Profilmaterial unter Verwendung von Walzen mit eingeschnittenen Kalibern. Ein glühender Metallstreifen, der diese Kaliberwalzen passierte, nahm deren Form an.
Der Puddelofen nach Cort wurde mit Roheisen beschickt; Boden und Wände des Ofens waren mit Eisenerz ausgekleidet (gefüttert). Das Futter musste nach jeder Charge erneuert werden. Die heißen Gase aus der Feuerung schmolzen das Roheisen nieder und der Luftsauerstoff gemeinsam mit dem im Erz enthaltenen Sauerstoff oxidierten dann die unerwünschten Begleitstoffe. Der am Ofen stehende Puddler rührte den Ofeninhalt mit einem eisernen Krampstock um, an dem sich die Kristalle der Eisenluppe niederschlugen.
Nach der Erfindung des Puddelofens kam in diesem Bereich der Schwnrzmetallurgie lange Zeit hindurch nichts Neues auf, wenn man vom Tiegelverfahren für die Herstellung hochwertiger Stähle absieht, das der Engländer Benjamin Hunstman erfand. Das Tiegelverfahren war jedoch recht unproduktiv, während die Entwicklung von Industrie und Verkehr immer größere Stahlmengen forderte.

Konverter und Siemens-Martin-Ofen

Henry Bessemer war Mechaniker ohne jede reguläre Schulbildung. Er erfand, was gerade gebraucht wurde: einen Briefmarkenentwerter, den gezogenen Geschützlauf sowie alle möglichen mechanischen Vorrichtungen. Er besuchte unter anderem auch metallurgische Betriebe und beobachtete die Arbeit der Puddler. Um die schwierige Arbeit der Puddler zu erleichtern, schlug Bessemer vor, Roheisen nicht mit dem Krampstock, sondern mit Luft durchzumischen. Die Versuchseinrichtung baute er in seiner Werkstatt. Es handelte sich um ein birnenförmiges Gefäß, das mit Quarzsand ausgekleidet ist. Die Birne wurde mit Roheisen gefüllt.
Bei diesem Prozess wird Luft durch das flüssige Roheisen gepresst, wobei der Kohlenstoff, Silizium und Mangan verbrennen. Der Wärmeverlust durch die Kaltluft wird ausgeglichen und so die Schmelze aufrechterhalten. Die Temperatur muss sogar noch gesteigert werden, da mit sinkendem Kohlenstoffgehalt die Schmelztemperatur ansteigt. Die größten

Wärmemengen werden vom Silizium und vom Kohlenstoff geliefert. Die Windfrischverfahren gehen auf Henry Bessemer (1. Patent 1855) zurück, dessen erste Versuche allerdings misslangen. Erst Frederik Göransson glückte es, 1868 eine Schmelze im Konverter herzustellen. Ein solcher Konverter ist eine Stahlbirne, die mit einem mineralischen Futter ausgekleidet ist. Er ist kippbar. Beim Einfüllen des flüssigen Roheisens wird er horizontal geschwenkt und unter Einblasen von Luft dann aufgerichtet.
Das Bessemerverfahren wird mit saurer Schlacke geführt. Das Futter dos Konverters besteht aus einem Gemisch gemahlenen Quarzes oder Sandsteins mit Ton. Durch den sauren Charakter des Futters können Phosphor und Schwefel nicht verschlackt werden. Das eingesetzte Roheisen muss deshalb arm an beiden Komponenten sein. Die Anwendung des Verfahrens ist dadurch sehr eingeschränkt, zumal der größte Teil der Erze so phosphorhaltig ist, dass das daraus gewonnene Roheisen sich nicht für den Bessemerprozess eignet.
Es gelang S. G. Thomas 1877, das Verfahren auch auf schwefel- und phosphorreiches Roheisen auszudehnen, indem statt der sauren Auskleidung ein basisches Dolomitfutter genommen wurde. Unter gleichzeitigem Einsatz einer kalkreichen, also basischen Schlacke wird die durch die Verbrennung entstehende Phosphorsäure vornehmlich als Calciumphosphat gebunden.
Wir kennen also zwei Windfrischverfahren, das Hesseiner- und das Thomasverfahren, die sich durch die Art der Futterauskleidung und der Schlackenfüllung unterscheiden.
Die beim Thomasverfahren anfallende Thomasschlacke ist ein wichtiges und begehrtes Nebenprodukt. Sie hat für die Landwirtschaft als wertvoller Phosphordünger große Bedeutung.
Für die Güte eines Stahles ist u. a. der Gehalt an Phosphor und Stickstoff von Bedeutung. Beide bewirken eine Altersversprödung, müssen also so niedrig wie möglich gehalten werden. Durch das Verblasen mit Luft nimmt die Schmelze Stickstoff auf. Es sind deshalb zahlreiche Versuche unternommen worden, den Stickstoff- und Phosphorgehalt im Thomasprozess zu senken. Verkürzt man die Berührungszeit der Luft mit dem Roheisen, so vermindert sich die Stickstoffaufnahme. Man bläst die Luft seitlich durch Düsen in den Konverter. Eine andere Variante ist die, dass der Wind von oben auf die Schmelze geblasen wird. Zudem verwendet man noch statt Luft Sauerstoff, so dass ein dem Siemens-Martin-Stahl ähnliches Produkt erzeugt werden kann. Dieses Verfahren ist als LD- oder Linz-Donawitz-Verfahren seit 1952 bekannt geworden.
Im Gegensatz zum Windfrischverfahren, bei dem die Luft durch das flüssige Roheisen gepresst und durch den Verbrennungsprozess die notwendige Wärme erzeugt wurde, erfolgt beim Herdfrischen die Erwärmung des Bades durch Beheizen mit Flammgas. Gefrischt wird mit Erz- oder Luftsauerstoff. Zwangsläufig verlangsamt sich dadurch der Verbrennungsprozess, und ein genaueres Einhalten der Analysengrenzen ist möglich.
Wie der Name des Verfahrens andeutet, wird in einem flachen Herd der Einsatz, das ist Schrott, Roheisen oder Stahleisen, durch eine kräftige Gas- oder Ölflamme eingeschmolzen.
Das Herdfrischverfahren wird nach der genialen Ofenkonstruktion der Erfinder als Siemens-Martin-Verfahren bezeichnet. Pierre Martin erschmolz 1864 den ersten Stahl, nachdem er von Wilhelm Siemens Lizenzen zum Bau geeigneter Öfen erhalten hatte. Das Verfahren wäre undenkbar ohne die Regenerativheizung von Friedrich Siemens. Erst dadurch konnten die erforderlichen hohen Temperaturen bis 1700 °C erzielt werden. Einsalzmaterialien sind Schrott, Eisenerz und Kalkstein. Die Herdmasse bestellt aus Dolomit, der auf Sintermagnesit aufgestampft ist. Nach dem Einschmelzen schwimmt die Schlacke auf dem Metall. Durch die Flammgase, die etwas SO_2 enthalten, tritt eine Aufschwefelung der Schmelze ein. Die Aufschwefelung durch die Flammgase, die man nie ganz vermeiden kann, zählt zu den unangenehmen Begleiterscheinungen des Herdofenprozesses.
Für den Ablauf des Frischvorgangs im Siemens-Martin-Ofen ist die Bewegung der Charge wichtig. Sie erfolgt durch das sogenannte Kochen des Bades. Es wird durch die bei der

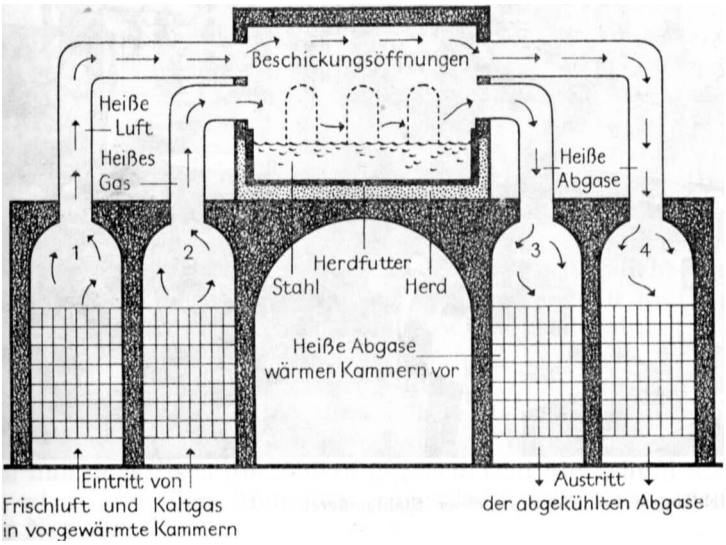
Verbrennung des Kohlenstoffs gebildeten CO-Bläschen vorgetäuscht. Das Bad gerät in Bewegung, und auch die tieferen Schichten sind so für die chemischen Reaktionen zugänglicher.
Das Frischen selbst geschieht daher mittelbar über das FeO, das sich an der Oberfläche der Schmelze durch den Sauerstoffgehalt immer wieder bilden kann bzw. durch Erzzusatz in die Schmelze gebracht wird. Dieses FeO ist in der Schmelze leicht löslich und dient als Sauerstoffüberträger.



Schnitt durch eine Thomasbirne

Die Zusammensetzung der Beschickung braucht beim Herdfrischverfahren in nicht so engen Grenzen wie beim Windfrischverfahren zu liegen. Man macht von dieser Tatsache gern Gebrauch und setzt im Siemens-Martin-Prozess den ansonsten schwer regenerierbaren Schrott ein. Er kann beim Verblasen in Konvertern nicht genommen werden, da er keine wärmeliefernden Bestandteile (P, Si) mehr enthält. Wie beim Windfrischen arbeitet man auch im Herdofen sowohl mit saurer als auch mit basischer Schlackenführung.
Das saure Verfahren ist jedoch nur auf phosphor- und schwefelarmen Schrott beschränkt.
Die Vorzüge des Konverters liegen darin, dass er, im Vergleich zum Siemens-Martin-Ofen, viel weniger Raum beansprucht, erheblich billiger ist und eine wesentlich größere Leistung hat. Vorläufig werden in den Konvertern allerdings nur kohlenstoffarme („weiche“) Stähle erschmolzen. In den letzten Jahren wurde zwar ein Prozess zur Erschmelzung von hochgekohltem Stahl im Konverter entwickelt, mehrfach legierte Stähle dagegen werden nicht in Konvertern gewonnen. Im Siemens-Martin-Ofen lässt sich im Gegensatz hierzu praktisch jeder beliebige Stahl erzeugen.
Die zunehmende Nachfrage nach Stahl zwingt zur ständigen Vergrößerung der Stahlerzeugungsaggregate. So wurden riesige Siemens-Martin-Öfen errichtet, die 900 t flüssigen Metalls aufnehmen; das Fassungsvermögen der Konverter erreicht 300 t. Dadurch wird das Metall natürlich billiger, doch erzeugt man hochwertigen Stahl auch gegenwärtig noch in Aggregaten verhältnismäßig geringer Leistung.
Metallurgen werden oft gefragt, ob die Zukunft in der Schwarzmetallurgie den Siemens-Martin-Öfen oder den Konvertern gehört. Wahrscheinlich keinem von beiden. Sie müssen im Laufe der Zeit von hochproduktiven, kontinuierlich arbeitenden Aggregaten abgelöst werden, die es erlauben, Stahl jeder gewünschten Zusammensetzung zu „synthetisieren“. Dabei muss es sich um mehrere in Reihe geschaltete Geräte handeln, wobei in jedem von ihnen eine

bestimmte Betriebsart gefahren wird. Darin werden die im Roheisen enthaltenen Bestandteile (wie Kohlenstoff, Schwefel, Mangan und Phosphor) allmählich ausgebrannt und gleichzeitig die Legierungszusätze eingeführt. Der Prozess läuft kontinuierlich, d. h., er lässt sich leicht automatisieren. Bei im Vergleich zu den Siemens-Martin-Öfen bzw. Konvertern geringerem Platzbedarf werden solche kontinuierlich arbeitenden Aggregate mehr Stahl, insbesondere mehr hochlegierte Stähle liefern. In der Sowjetunion wurden bereits Versuchsanlagen zur kontinuierlichen Stahlerzeugung entwickelt.



Stahlerzeugung nach dem Siemens-Martin-Verfahren

Wie Plinius der Ältere schrieb

„Die Eisenbergleute liefern den Menschen das hervorragendste und unheilbringendste Werkzeug zugleich. Denn mit diesem Werkzeug pflügen wir den Boden und bearbeiten die fruchtbaren Gärten; wir beschneiden die wilden Reben des Weinstocks und zwingen sie, sich jedes Jahr zu verjüngen. Mit diesem Werkzeug bauen wir Häuser, bearbeiten den Stein und verwenden das Eisen für alle Bedürfnisse dieser Art. Doch mit dem gleichen Eisen werden Schlachten geschlagen und Raubüberfälle ausgeführt. Und nicht nur im Nahkampf wird es verwendet, sondern auch in die Ferne geschleudert, sei es mit Wurfmaschinen oder durch die Kraft starker Arme in der Form gefiederter Pfeile. Es ist nach meiner Meinung eine der schlimmsten Listen, die der menschliche Geist hervorgebracht hat. Denn damit der Tod den Menschen rascher erreiche, hat man ihm Flügel verliehen und dem Eisen die Federn gegeben. Und die Schuld daran wird einst dem Menschen zugeschrieben werden, nicht der Natur.“

Wie ein Edelmetall

In der Odyssee wird berichtet, dass dem Gewinner der von Achilles veranstalteten Spiele dieser Preis zugedacht war: Ein Stück Gold und ein Stück Eisen.
Der altgriechische Schriftsteller Strabon führt in seiner „Geographika“ aus, dass die afrikanischen Völker für 1 Pfund Eisen 10 Pfund Gold gaben.
Aus altskandinavischen Grabstätten geborgene Waffen bezeugen ebenfalls den Wert, den das Eisen in der Vergangenheit besaß. Nur die Schneiden der Schwerter bestanden aus Eisen, alle übrigen Teile dagegen aus Bronze.

Waffen aus Meteoriten

Bereits in alten Zeiten versuchten die Menschen, Meteoriteneisen zu verwenden, obwohl das nicht einfach war.

Der Emir von Buchara befahl einst seinen besten Waffenschmieden, ein Schwert aus einem Brocken „himmlischen Eisens“ herzustellen. Doch wie sehr sie sich auch abmühten, sie brachten es nicht zuwege. Die Schmiede wurden hingerichtet. Sie starben, weil sich das erhitzte Metall nicht schmieden ließ. Gerade das ist aber eine charakteristische Eigenschaft des nickelhaltigen Meteoriteneisens; es kann nur im kalten Zustand geschmiedet werden, denn bei Erhitzung wird es spröde.
Trotzdem besaß der Herrscher des indischen Fürstentums Dshehangir im 17. Jahrhundert zwei Säbel, einen Dolch und eine Lanzenspitze aus Meteoriteneisen. Es gibt auch eine Überlieferung, wonach die Degen Alexanders I. und des südamerikanischen Helden Bolivar aus diesem Material bestanden.

Gediegenes Roheisen

Metallisches Eisen wird nicht nur in Meteoriten angetroffen. Bereits 1780 schrieb Wassili Lewschin in seinem „Wörterbuch des Handels“ über gediegenes Eisen folgendes: „So nennt man ein Eisen, das die Natur im Inneren der Erde gänzlich zum Gebrauch vorhereilet hat; es ist völlig frei von allen Verunreinigungen, und zwar in solchem Maße, dass man ohne es umzuschmelzen alle möglichen Dinge daraus schmieden kann.“ Ein großes Agglomerat gediegenen Eisens wurde am Südufer der grönländischen Insel Disko gefunden. Es lag hier in einem Basalt, der bei seiner Eruption durch Steinkohleflöze hindurchgetreten war, und hatte die Form von Metallflittern, Körnern und gelegentlich auch größeren Brocken.
Im Unterschied zu Meteoriteneisen, das stets relativ viel Nickel enthält, findet man im gediegenen Eisen höchstens 2 % Nickel, gelegentlich bis zu 0,3 % Cobalt, etwa 0,4 % Kupfer und bis zu 0,1 % Platin. Normalerweise ist es sehr kohlenstoffarm. Doch auch die Entstehung von gediegenem Roheisen, nämlich dort, wo glühender Kohlenstoff mit Eisenerz in Berührung kommt, ist möglich. 1905 entdeckte der Geologe A. A. Inostranzew auf der Insel Russki im Fernen Osten kleine flözartige Akkumulationen gediegenen Roheisens, das 30 bis 40 Meter tief unter dem Felsgestein des Meeresufers lagerte. Die Metallproben enthielten etwa 3,2 % Kohlenstoff.

Erschlagen um des Eisens willen

1735 fand der Wogule Stepan Tschumpin am Berge Blagodat einen großen Brocken Magneteisenstein und zeigte ihn dem Werkingenieur I. Jarzew. Jarzewnahm den Fundort in Augenschein und reiste dann eilends mit seinem Bericht nach Jekaterinenburg. Seine Reise freilich ähnelte einer regelrechten Flucht, denn auf seinen Spuren sprengten die bewaffneten Wachen Demidows einher. Der ungekrönte König des Urals dachte nicht im Traume daran, sich den neuen Reichtum entgehen zu lassen. Doch Jarzew gelang es, seinen Verfolgern zu entfliehen. Die Entdecker des Erzvorkommens erhielten eine Belohnung von der Bergkanzlei. Wenig später wurde Stepan Tschumpin jedoch erschlagen; seine Mörder wurden nie gefasst.

Was ist eigentlich Bulat?

Bulat und Damaszenerstahl unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht von gewöhnlichem, unlegiertem Stahl. Es sind Eisen-Kohlenstoff-Legierungen. Doch im Unterschied zu gewöhnlichem Kohlenstoffstahl zeigt Bulat sehr große Härte und Elastizität und vermag Klingen von außergewöhnlicher Schärfe zu liefern.
Viele Jahrhunderte lang ließ das Geheimnis des Bulats den Metallurgen aller Länder keine Ruhe. Was für Verfahren und Rezepte wurden nicht alle vorgeschlagen! Dem Eisen sollten Gold, Silber, Edelsteine oder Elfenbein zugesetzt werden. Man erfand die seltsamsten und gelegentlich auch grausamsten „Technologien“. Einer der ältesten Ratschläge lautete, die

Klinge soll zum Härten nicht in Wasser getaucht, sondern in den Körper eines muskulösen Sklaven gestoßen werden, damit seine Kraft in den Stahl übergehe.
Das Geheimnis des Bulats zu lüften gelang dem hervorragenden russischen Metallurgen P. P. Anossow in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts. Er nahm reinstes Luppeneisen und brachte es im offenen Tiegel auf ein Holzkohlenfeuer. Beim Schmelzen sättigte sich das Eisen mit Kohlenstoff; es wurde mit einer Schlacke aus kristallinem Dolomit - gelegentlich mit einem Zusatz von reinem Hammerschlag - bedeckt. Unter dieser Schlackeschicht erfolgte eine sehr intensive Reinigung des Eisens von Sauerstoff, Schwefel, Phosphor und Silizium. Doch das war erst die halbe Arbeit. Nun musste man den Stahl möglichst ruhig und sehr langsam abkühlen lassen, damit im Verlauf der Kristallisation große Kristalle mit verzweigter Struktur, die sogenannten Dendriten, entstehen konnten. Diese Abkühlung fand unmittelbar in dem mit glühenden Kohlen gefüllten Herd statt. Darauf folgte ein kunstvolles Schmieden, bei dem die entstandene Struktur nicht zerstört werden durfte.
Ein anderer russischer Metallurg, D. K. Tschernow, erklärte in der Folgezeit den Ursprung der einmaligen Bulateigenschaften aus der Struktur des Bulats. Die Dendriten bestehen aus hochschmelzendem, aber relativ weichem Stahl, während der Zwischenraum zwischen den „Verzweigungen“ beim Erstarren des Metalls von kohlenstoffreicherem und infolgedessen auch härterem Stahl ausgefüllt wird. Hieraus rührt die Vereinigung von großer Härte und beträchtlicher Zähigkeit. Beim Schmieden wird dieser Stahl nicht zerstört; seine verästelte Struktur bleibt erhalten, nur mit dem Unterschied, dass die geradlinige Konfiguration zickzackförmig wird. Die Eigenheit der Strukturzeichnung hängt sehr von Kraft und Richtung der auf den Stahl geführten Schläge, d. h. von der Kunstfertigkeit des Schmiedes ab.
Der Damaszenerstahl des Altertums war ursprünglich mit dem Bulat identisch; später allerdings begann man einen Stahl als Damaszenerstahl zu bezeichnen, der durch Schmiedeschweißung aus einer Unzahl von Stahldrähten und -streifen hergestellt wurde. Die Drähtchen bestanden aus Stählen unterschiedlichen Kohlenstoffgehalts, und so ergaben sich im Endeffekt die gleichen Eigenschaften wie beim Bulat. Die Kunst der Herstellung derartiger Stähle erreichte im Mittelalter ihre höchste Blüte. Wir kennen eine japanische Klinge, in deren Struktur man etwa vier Millionen mikroskopisch feiner Stahlfäden entdeckt hat. Natürlich ist die Herstellung von Waffen aus Damaszenerstahl noch arbeitsaufwendiger als bei Bulatsäbeln.
Nach dem Tode von P. P. Anossow ging das Geheimnis des Bulats übrigens noch einmal verloren. Zum dritten Mal wurde es dann in der Mitte des 20. Jahrhunderts entdeckt. Bulatplättchen wurden als ein Souvenir besonderer Art an die Teilnehmer der Unionstagung der Walzwerker 1961 in Slatoust ausgehändigt; die Metallurgen aus Slatoust hatten sie eigens zu diesem Zweck angefertigt.

Tschernows Kristall

Der berühmte russische Metallurg D. K. Tschernow (1839 bis 1921) legte eine Sammlung von Eisenkristallen an. Einige der Kristalle, die er in Stahlblöcken gefunden hatte, waren 5 mm lang; die meisten blieben jedoch unter 3 mm.
Das Prunkstück seiner Sammlung jedoch war der einmalige „D.-K.-Tschernow-Kristall“, der in vielen Lehrbüchern der Metallkunde beschrieben ist. A. G. Bersenew, Oberstleutnant der Marineartillerie, der als Abnehmer in einem Metallurgiebetrieb tätig war, fand diesen Kristall in einem Haufen Stahlschrott auf einem Gattierungsplatz. Der Kristall war in einem 100-t-Stahlblock gewachsen. Bersenew schenkte ihn seinem Lehrer Tschernow.
Tschernow hat den Kristall sehr sorgfältig untersucht. Seine Masse betrug 3,45 kg, die Länge 39 cm und seine chemische Zusammensetzung war 0,78 % Kohlenstoff, 0,255 % Silizium, 1,055 % Mangan und 97,863 % Eisen.

Stahlwein

In alten Zeitschriften kann man alle möglichen „eisernen“ Arzneirezepte finden. Das „Ökonomische Journal“ von 1783 wusste beispielsweise zu vermelden: „Bei manchen Krankheitsfällen ist auch das Eisen ein gutes Arzneimittel und mit Nutzen zu gebrauchen in Form allerfeinster Feilspäne, ohne alle weiteren Zusätze oder auch gezuckert.“ An der gleichen Stelle werden auch andere Arzneimittel aus jener Zeit aufgezählt: gezuckertes Eisen, Eisenschnee, Eisenwasser und Stahlwein („ein saurer Traubenwein, z. B. Rheinwein, wird mit Eisenfeilspänen angesetzt, so dass ein Eisen- oder Stahlwein entsteht; diese Mischung ist eine gute Arznei“).

Magnetische Arzneien

Im Jahre 1835 berichtete das „Journal für Manufaktur und Handel“ über Waren, die aus Wien kommend in Petersburg eingetroffen waren, und erwähnt darunter magnetisierte Metallstäbe als Mittel gegen Zahn- und Kopfschmerzen. Man empfahl, diese Stäbe um den Hals zu tragen. „Dieses Therapieverfahren ist gegenwärtig sehr in der Mode“, so wurde im „Journal“ weiter berichtet, „und nach den Referenzen vertrauenswürdiger Ärzte bei vielen Patienten erfolgreich gewesen.“
Der Magnet wurde im Altertum und im Mittelalter nicht nur als äußerliches, sondern auch als innerliches Therapeutikum verwendet. Galen hielt den Magneten für ein Abführmittel und Ibn Sina heilte Hypochonder damit. Paracelsus bereitete ein „magnetisches Manna“ zu und Agricola überdies magnetisches Salz, magnetisches Öl, ja sogar magnetische Essenzen.

Die Chemie des Eisens

In unserer Darstellung des Elements Nummer 26 war fast ausschließlich von metallischem Eisen die Rede. Das ist nur natürlich, denn gerade in dieser Form ist das Eisen für uns am interessantesten. Will man jedoch dem wichtigsten Metall der modernen Technik gerecht werden, dann darf man auch nicht vergessen, dass

- das Element Nummer 26 eine beträchtliche chemische Aktivität besitzt; es bildet viele Verbindungen, in denen es gewöhnlich in den Wertigkeitsstufen +2 und +3 auftritt;
- Salze der Eisensäure H_2FeO_4 existieren, diese Säure in freier Form jedoch bisher nicht dargestellt werden konnte, ebensowenig wie ihr Anhydrid FeO_8;
- natürlich vorkommendes Eisen aus vier stabilen Isotopen mit den Massenzahlen 54, 56, 57 und 58 besteht;
- Eisen ein lebenswichtiges Element ist;
- im menschlichen Blut 14,5 Ma.-% Hämoglobin enthalten sind; Hämoglobin ist der rote Farbstoff der Erythrocyten; im Mittelpunkt des Hämoglobinmoleküls befindet sich ein Eisenatom.

Cobalt

von B. I Kasakow



Vor einigen hundert Jahren war Sachsen ein für damalige Regriffe bedeutendes Bergbauzentrum, wo Silber, Kupfer und andere Buntmetalle gewonnen wurden. In den Bergwerken fand man gelegentlich auch ein Erz, das nach allen äußeren Merkmalen dem Silbererz ähnelte, bei der Verhüttung ließ sich aber das begehrte Edelmetall aus diesem Erz nicht gewinnen. Es war sogar noch schlimmer. Beim Rösten dieses Erzes wurde ein giftiges Gas frei, das die Gesundheit der Arbeiter schädigte. Die Bergleute erklärten diese Schwierigkeiten mit dem Wirken eines heimtückischen unterirdischen Gnoms, eines Kobolds. Der Kobold war auch der Urheber aller anderen Gefahren, die in den Gruben auf die Bergleute lauerten. Damals wurden in den Kirchen sogar Gebete zur Errettung der Bergleute vom bösen Geist des Kobolds verlesen. Als die Bergleute im Laufe der Zeit gelernt hatten, das »unreine« Erz vom Silbererz zu unterscheiden, bezeichneten sie das erstere als »Kobold«. 1735 gelang es dem schwedischen Chemiker Georg Brandt, aus diesem »unreinen« Erz ein unbekanntes graues Metall, das leicht rosa getönt war, abzutrennen. Den Namen »Kobold« oder »Cobalt« behielt es.

Vom venezianischen Glas zur Verkehrsampel

In Brandts Arbeit über das neue Metall wurde insbesondere gesagt, dass man aus diesem Metall »Zaffer« oder »Saflon« darstellen könne, einen Farbstoff, der dem Glas eine sehr schöne tiefblaue Farbe gibt. Bereits im alten Ägypten war ein blaues Glas bekannt, das nach sorgfältig gehüteten Geheimrezepten hergestellt wurde.
Im Mittelalter konnte kein einziger europäischer Staat hinsichtlich der Glasproduktion mit der Republik Venedig konkurrieren. Um die Geheimnisse der Herstellung farbiger Gläser vor fremder Neugier zuverlässig zu schützen, erließ die Regierung Venedigs im 13. Jahrhundert eine besondere Anordnung, nach der alle Glasfabriken auf die einsame Insel Murnno verlegt wurden. Davon, mit welchen Mitteln die Fabrikationsgeheimnisse dort geschützt wurden, kann man anhand folgender Überlieferung eine gewisse Vorstellung gewinnen. Einem Gesellen namens Giorgio Rellerino gelang die Flucht von der Insel. Einige Zeit später brannte in einem deutschen Städtchen eine Glaswerkstatt nieder. Ihr Besitzer – sein Name war Rellerino – wurde mit einem Dolch in der Brust aufgefunden.
Doch keine noch so grausame Maßnahme konnte verhindern, dass das Geheimnis der Herstellung farbiger Gläser auch in anderen Ländern bekannt wurde. 1520 fand Weidenhammer in Deutschland ein Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffs für blaue Gläser und verkaufte das Rezept zu einem hohen Preis an die venezianische Regierung. Nochmals zwanzig Jahre später begann der böhmische Glasmacher Schürer mit der Herstellung eines blauen Farbstoffs aus einem Erz, das nur er allein kannte. Mit seiner Hilfe wurde die Herstellung dieses Farbstoffs auch in Holland aufgenommen. Zeitgenossen schrieben, dass das Glas mit »Zaffer« gefärbt sei, doch wusste niemand, was dieses Produkt eigentlich darstellte. Erst ein ganzes Jahrhundert später (1679) gab der bekannte Chemiker Johann Kunkel von Löwenstern eine ausführliche Beschreibung der Herstellung des Farbstoffs, doch blieb noch immer unbekannt, aus welchem Erz der Farbstoff gewonnen wurde, wo das Erz zu finden sei und welcher seiner Bestandteile der eigentliche Farbstoff ist.

Erst durch Brandts Untersuchungen wurde geklärt, dass Saflon oder Zaffer beim Rösten von cobaltreichen Erzen entsteht und neben den Cobaltoxiden auch die Oxide vieler anderer Metalle enthält. Durch Schmelzen mit Sand und Pottasche entstand aus dem Zaffer die sogenannte Smalte, der Farbstoff für Glas. In der Smalte war nur wenig Cobalt (2 bis 7 %) enthalten. Die Farbintensität des Cobaltoxids war jedoch außerordentlich groß. Versetzt man Glas im Verhältnis 1:10.000 mit diesem Stoff, so erhält es eine sehr ausgeprägte Färbung.
Die Glasmacher des Mittelalters nutzten die Eigenschaften des Cobalts unbewusst und rein empirisch. Natürlich bedeutet das keinerlei Schmälerung der hervorragenden Kunstfertigkeit dieser Meister.
Neben der Smalte gibt es noch andere Cobaltfarbstoffe. Thenards Blau ist ein blauer Aluminium-Cobalt-Farbstoff. Ein grüner Farbstoff entsteht durch die Kombination der Oxide von Cobalt, Chrom, Aluminium, Magnesium sowie anderer Elemente. Diese Farben sind zwar sehr schön und auch bei hoher Temperatur hinreichend beständig, haben jedoch nicht immer genügend Deckkraft. Ihre Bedeutung ist wesentlich geringer als die der Smalte. Aufmerksamkeit verdient ein anderer Umstand, die Veränderlichkeit der Färbung von Cobaltverbindungen.
»Wundersame« Farbumwandlungen waren bereits im 16. Jahrhundert bekannt. Der Chemiker und Arzt Paracelsus zeigte seinen Bekannten gelegentlich ein Bild, das er selbst gemalt hatte. Auf dem Bild war eine Winterlandschaft zu sehen – schneebedeckte Bäume und Hügel. Wenn sich die Betrachter das Bild angesehen hatten, erwärmte es Paracelsus ein wenig, und vor aller Augen wurde aus der Winterlandschaft eine Sommerlandschaft. Die Bäume bedeckten sich mit Laub, auf den Hügeln begann das Gras zu grünen. Diese Umwandlung wirkte wie ein Wunder.
Für einen Chemiker von heute gibt es hier keine Geheimnisse. Ein derartiger Effekt ließ sich z. B. mittels Cobaltfarben erzielen. Eine Cobaltchloridlösung, versetzt mit der entsprechenden Nickelchloridmenge, ist fast farblos. Beim Erwärmen geben beide Salze jedoch ihr Kristallwasser ab, wobei sich die Farbe ändert.
1737 entdeckte ein französischer Chemiker die bei Erwärmung eintretende Farbänderung der Cobaltsalze und verwendete sie als sympathetische Tinten. Schreibt man mit solcher Tinte auf Papier, dann wird die Schrift erst sichtbar, wenn man das Papier erwärmt.
Die Färbung von Gläsern mit Cobaltverbindungen ist auch heute von nicht geringer Bedeutung, obwohl inzwischen auch billigere Farbstoffe entwickelt wurden.
Für technische Zwecke werden häufig Gläser gebraucht, die nur Strahlung einer ganz bestimmten Farbe absorbieren oder durchlassen. Man benötigt sie in der Fotografie, im Signalwesen, bei der kolorimetrischen Analyse sowie in anderen Fällen. Smalte benutzt heute natürlich niemand mehr; die Beschickung des Glasofens wird einfach mit Cobaltoxid versetzt.
Gläser, die für Signalleuchten verwendet werden, müssen ein helles, gut erkennbares Licht liefern. Selbst bei schlechten Sichtverhältnissen, bei den hohen Geschwindigkeiten im Verkehr von heute und auch angesichts der Mängel des menschlichen Sehvermögens darf ein Signallicht unter keinen Umständen falsch aufgefasst werden. Zu diesem Zweck müssen die Gläser in Lichtsignalanlagen nur Licht einer streng definierten Wellenlänge durchlassen.
Mit Cobaltoxid gefärbte Gläser sind konkurrenzlos in Bezug auf ihre Durchsichtigkeit. Wird ein Cobaltglas in außerordentlich geringer Menge mit Kupferoxid versetzt, dann werden zusätzlich einige Wellenlängen aus dem Rot- und Violettbereich des Spektrums absorbiert. Für photochemische Untersuchungen benötigt man gelegentlich Gläser, die absolut kein Gelb und kein Orange durchlassen. Für diesen Zweck sind Cobalt-Rubin-Gläser geeignet. Auf ein Cobaltglas wird ein erwärmtes zweites Glas gelegt, sogenanntes Kupferrubinglas, das durch kolloidal gelöstes Kupfer rot gefärbt ist. Allgemein bekannt ist die Verwendung von Cobaltoxid zur Erzeugung einer sehr beständigen dunkelblauen Farbe bei Porzellan- und Emailleerzeugnissen.

Cobalt als Legierungselement

Noch 1912 schrieb man über das Cobalt: »Bis zur Gegenwart ist metallisches Cobalt unter dem Aspekt seiner Verwendung ohne jedes Interesse. Wohl gab es Versuche, Cobalt in Eisen einzuführen und so Spezialstähle zu erzeugen, doch haben die letzteren bisher keinerlei Verwendung gefunden.« Tatsächlich misslangen zu Beginn unseres Jahrhunderts die ersten Versuche zur Verwendung von Cobalt in der Metallurgie. Man wusste zwar, dass Chrom, Wolfram und Vanadium dem Stahl große Härte und hohe Verschleißfestigkeit bei erhöhter Temperatur verleihen, doch entstand zunächst der Eindruck, als sei Cobalt für diesen Zweck nicht geeignet. Cobaltstahl ließ sich schlecht härten. Genauer gesagt, die Härtungstiefe war nur sehr gering. Während sich Wolfram, Chrom und Vanadium unter Bildung harter Carbide mit dem im Stahl gelösten Kohlenstoff verbinden, trägt Cobalt, wie sich später herausstellte, zur Ausscheidung des Kohlenstoffs in Form von Graphit bei. So reichert sich der Stahl mit ungebundenem Kohlenstoff an und wird spröde. Später gelang es, diesen Mangel zu beseitigen. Ein geringer Chromzusatz verhütet die Graphitisierung im Cobaltstahl, der sich nun auch gut härten lässt.
Heute ist Cobalt ebenso wie Wolfram in der Metallbearbeitung geradezu unersetzlich. Cobalt ist der wichtigste Bestandteil von Stählen für Schnellschnittwerkzeuge. Das soll an einem Beispiel erläutert werden. Drei Drehmeißel wurden miteinander verglichen. Der Stahl, aus dem sie gefertigt waren, enthielt stets die gleiche Menge an Kohlenstoff, Chrom, Vanadium, Wolfram und Molybdän; der Unterschied lag nur im Cobaltgehalt. Im ersten Stahl, einem Vanadiumstahl, war überhaupt kein Cobalt; der zweite Stahl, ein Cobaltstahl, enthielt 6 % Co und der dritte Stahl schließlich, ein Supercobaltstahl, 18 % Co. Bei allen drei Versuchen wurde ein Stahlzylinder gedreht. Die Schnittiefe betrug jeweils 20 mm, und auch die Schnittgeschwindigkeit war mit 14 m/min in allen drei Fällen die gleiche. Was zeigte der Versuch? Der Vanadiummeißel war nach 7 m stumpf und der Cobaltmeißel nach 10 m. Der Meißel aus Supercobaltstahl dagegen war auch nach 1000 m noch in gutem Zustand. Wie wir sehen, muss ein Stahl zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit und zur Verbesserung der Schnitteigenschaften Cobalt in beträchtlichen Mengen enthalten.
1907 kamen die ersten eisenfreien Hartlegierungen, die sogenannten Stellite, auf. Einer der besten Stellite enthielt über 50 % Cobalt. Auch in den Hartlegierungen, die heute den wichtigsten Werkstoff zur Herstellung von Werkzeugen für die Metallbearbeitung darstellen, steht Cobalt nicht an letzter Stelle. Die Hauptkomponente der Hartlegierung – Wolframcarbid oder Titancarbid – wird im Gemisch mit Cobaltmetallpulver gesintert. Das Cobalt verbindet die Carbidkörner und verleiht der Legierung insgesamt große Zähigkeit. Die Empfindlichkeit der Werkstoffe gegen stoß- und schlagartige Belastungen nimmt außerdem ab.
Hartlegierungen werden aber nicht nur für Schnittwerkzeuge benutzt. Gelegentlich muss die Oberfläche von Teilen, die im Betrieb einem starken Verschleiß ausgesetzt sind, durch Auftragsschweißung mit einer Hartlegierungsschicht vergütet werden. Die Lebensdauer eines Stahlteils lässt sich durch Verwendung einer derartigen Legierung auf Cobaltbasis um den Faktor 4 bis 8 erhöhen.

Die magnetischen Eigenschaften

Die Fähigkeit, nach einmaliger Magnetisierung die magnetischen Eigenschaften beizubehalten, ist nur wenigen Metallen, darunter dem Cobalt, eigen. Stähle und Legierungen, aus denen Magnete gefertigt werden, müssen eine sehr wichtige technische Forderung erfüllen; sie müssen eine hohe Koerzitivfeldstärke haben, oder, anders ausgedrückt, sie müssen gegen die Entmagnetisierung widerstandsfähig sein, außerdem auch gegen Temperatureinflüsse und gegen Vibration, was für Motoren besonders wichtig ist, weiterhin müssen sich Magneten leicht mechanisch bearbeiten lassen.

Unter dem Einfluss von Wärme verliert magnetisiertes Metall seine magnetischen Eigenschaften. Die Temperatur, bei der das geschieht, der sogenannte Curiepunkt, ist verschieden. Beim Eisen sind es 769 °C, beim Nickel nur 358 °C; Cobalt jedoch erreicht 1121 °C. Bereits 1917 wurde in Japan ein Stahl mit besonders guten magnetischen Eigenschaften patentiert. Hauptkomponente des neuen Stahls war Cobalt in sehr großer Menge (bis 60 %). Wolfram, Molybdän und Chrom verleihen magnetischem Stahl große Härte, während Cobalt die Koerzitivfeldstärke um den Faktor 3,5 erhöht. Magnete aus diesem Stahl brauchen nur ein Viertel bis ein Drittel so lang zu sein wie Magnete aus anderen Werkstoffen und fallen damit wesentlich kompakter aus. Dazu kommt eine weitere wichtige Eigenschaft: Während Wolframstahl durch Vibration fast ein Drittel seiner magnetischen Eigenschaft einbüßt, beträgt der entsprechende Verlust bei Cobaltstählen nur 2 bis 3,5 %.
Magnetische Geräte werden in der modernen Technik, besonders im Bereich der Automatisierung, buchstäblich auf Schritt und Tritt eingesetzt. Die besten magnetischen Werkstoffe aber sind Cobaltstähle und -legierungen. Übrigens hat die Fähigkeit des Cobalts, seine Magnetisierung auch unter dem Einfluss von Vibration und hohen Temperaturen nicht zu verlieren, erhebliche Bedeutung für die Raketen- und Weltraumtechnik.
Die Forderungen, die man heute an Dauermagneten stellt, sind außerordentlich vielfältig. Eine der wichtigsten ist minimale Masse bei maximaler »Kraft«. In den letzten Jahrzehnten wurden solche Magneten erfunden. Die Bezeichnungen der entsprechenden Legierungen sind »Magnico« und »Alnico« nach den Anfangsbuchstaben der verwendeten Metalle; die erstgenannte Legierung besteht aus Magnesium, Nickel und Cobalt, die zweite aus Aluminium, Nickel und Cobalt. Diese Magnete sind völlig eisenfrei, d. h., sie enthalten gerade das Metall nicht, dessen Name wir von der Schulbank an als untrennbar von der Erscheinung des Magnetismus empfinden. Die Eigenschaften dieser Legierungen sind in der Tat ungewöhnlich. Ein Magnet mit dem Eigengewicht 100 bis 200 p trägt eine Last von 20 bis 30 kp. Solche Magnete gestatten die Entwicklung miniaturisierter Geräte und Apparate, wie sie in der Elektrotechnik, der Funktechnik und in Automatisierungsanlagen von heute benötigt werden.

Das Cobalt in der belebten Natur

Ehe wir hier darüber berichten wollen, warum sich nicht nur Ingenieure, sondern auch Agronomen und Mediziner für das Cobalt interessieren, einige Worte zu einem etwas außergewöhnlichen Einsatz des Elements Nummer 27. Während des ersten Weltkrieges, als die Militaristen Versuche zum Einsatz von Kampfstoffen unternahmen, tauchte die Notwendigkeit auf, Absorptionsmittel für Kohlenmonoxid zu finden. Eine der Ursachen dafür bestand in den allenthalben auftretenden Kohlenmonoxidvergiftungen von Geschützbedienungen, da beim Schießen Kohlenmonoxid frei wurde.
Schließlich entwickelte man eine Masse aus Mangan-, Kupfer-, Silber- und Cobaltoxiden, die die Bezeichnung Hopkalit erhielt. Die Schutzwirkung gegen Kohlenmonoxid bestand darin, dass dieses in Gegenwart von Hopkalit bereits bei Zimmertemperatur oxidiert und in das ungiftige Kohlendioxid umgesetzt wird. Hopkalit ist ein Katalysator; er fördert die Oxidationsreaktion:

$$2\,CO + O_2 \longrightarrow 2\,CO_2$$

Nun aber zum Cobalt in der belebten Natur.

In bestimmten Gebieten mancher Länder, darunter auch in der Sowjetunion, hat eine Viehkrankheit traurige Berühmtheit erlangt, die zuweilen als Auszehrung bezeichnet wird. Die Tiere verloren den Appetit und magerten ab; ihr Fell hörte auf zu glänzen und die

Schleimhäute nahmen eine blasse Farbe an. Die Zahl der roten Blutkörperchen (Erythrozyten) im Blut und der Hämoglobingehalt sanken sprunghaft. Zwar ließ sich der Erreger dieser Krankheit nicht finden, doch ihre Verbreitung erweckte durchaus den Eindruck einer Epidemie, einer Tierseuche. In Österreich und Schweden bezeichnete man die Krankheit als Sumpf-, Busch- und Strandkrankheit. Brachte man gesunde Tiere in ein Gebiet, wo die Krankheit herrschte, dann erkrankten auch sie nach ein bis zwei Jahren. Andererseits rief Vieh, das aus dem »Epidemiegebiet« herausgebracht wurde, keine Ansteckung bei anderen Tieren hervor und gesundete schon nach kurzer Zeit. So war es in Neuseeland, Australien, England und anderen Ländern. Dieser Umstand gab Veranlassung, die Krankheitsursache im Futter zu suchen. Als diese Ursache nach langen mühsamen Untersuchungen endgültig feststand, erhielt die Krankheit dann auch den Namen, der ihre Ursache exakt angab; es ist die Acobaltose.

Auch die sowjetischen Wissenschaftler mussten sich mit der Acobaltose, d. h. dem Mangel an Cobalt im Organismus, befassen. So kam in der Akademie der Wissenschaften der Litauischen SSR eines Tages ein Brief an, worin berichtet wurde, dass in einem Moorgebiet unweit von Riga das Vieh von Auszehrung befallen sei, während die Kühe eines in der gleichen Gegend lebenden Waldhüters wohlgenährt seien und viel Milch gäben. Die Untersuchung nahm Professor J. M. Bersin vor. Dabei stellte sich heraus, dass die Kühe des Waldhüters früher ebenfalls an der rätselhaften Krankheit gelitten hatten; seit der Waldhüter jedoch den Kühen Futtermelasse unter das Futter mischte, waren die Tiere gesund. Eine Analyse ergab, dass 1 kg Futtermelasse 1,5 mg Cobalt enthält. Das ist wesentlich mehr als in den auf Moorböden gedeihenden Pflanzen. Eine Versuchsserie mit kranken Schafen zerstreute alle Zweifel. Das Fehlen des Spurenelements Cobalt in der Nahrung war die Ursache der schrecklichen Krankheit. Heute werden in Leningrad (Sankt Petersburg) und Riga Tabletten hergestellt, deren Zusatz zum Viehfutter das Auftreten der Auszehrung in jenen Gebieten verhindert, wo der Cobaltgehalt in den Böden zu einer vollwertigen Ernährung der Tiere nicht ausreicht.

Nun wissen wir zwar, dass der menschliche Organismus Eisen braucht. Eisen ist im Hämoglobin des Blutes enthalten, und mit seiner Hilfe vermag der Körper den während der Atmung aufgenommenen Sauerstoff in alle Körperteile zu bringen. Wir wissen auch, dass grüne Pflanzen Magnesium benötigen, da dieses im Chlorophyll enthalten ist. Aber welche Rolle spielt das Cobalt im Organismus?

Es gibt eine Krankheit, die heißt perniziöse Anämie, bei der die Erythrozytenzahl fällt und der Hämoglobingehalt abnimmt. Die Krankheit verläuft letal. Bei der Suche nach einem Gegenmittel stellten die Ärzte fest, dass die Entwicklung dieser Anämieform aufgehalten wird, wenn der Patient rohe Leber zu sich nimmt. Nach langjährigen Untersuchungen gelang es, aus der Leber jenen Stoff zu isolieren, der die Bildung der roten Blutkörperchen fördert. Weitere acht Jahre waren erforderlich, um seine chemische Struktur zu klären. Für diese Arbeit bekam die Engländerin Dorothy C. Hodgkin 1964 den Nobelpreis für Chemie. Der Stoff wurde als Vitamin B12 bezeichnet; er enthält 4 % Cobalt.

So konnte aufgeklärt werden, worin die Rolle der Cobaltsalze für den lebenden Organismus besteht; sie sind an der Vitamin-B12-Synthese beteiligt. Inzwischen ist dieses Vitamin zu einem gängigen Therapeutikum geworden. Wenn im Organismus eines Patienten – aus dem einen oder anderen Grund – Cobaltmangel vorliegt, wird das Mittel intramuskulär verabreicht.

Schließlich gibt es in der Medizin noch ein weiteres Einsatzgebiet für das Cobalt, die Strahlentherapie bösartiger Geschwülste. Heute verwendet man in der ganzen Welt zur Bestrahlung krebsbefallener Gewebe (in den Fällen, wo diese Therapie überhaupt möglich ist) das radioaktive Cobaltisotop ^{60}Co (gesprochen: Cobalt-60), das eine reine, sehr energiereiche Gammastrahlung liefert. Strahlungsquellen aus ^{60}Co sind auch weitaus billiger als das früher verwendete Radium.

Die Cobalt-60-Menge in einer Anlage zur Bestrahlung bösartiger Geschwülste, der sogenannten Cobaltkanone des Typs GUT-400 (therapeutische Gamma-Anlage), ist nach ihrer Aktivität einer Menge von 400 g Radium äquivalent. Das ist ein außerordentlich großer Wert, und kein Laboratorium der Welt besitzt so viel Radium. Doch gerade die sehr energiereiche Strahlung erlaubt den Versuch einer Therapie bei Geschwülsten, die tief im Inneren des Organismus liegen, ohne die darüber liegenden Gewebe zu schädigen.
Radioaktives Cobalt wird nicht nur in der Therapie verwendet. Ähnliche Anlagen wie die »Cobaltkanone« dienen auch in der Industrie zur Füllstandsmessung der Lösungen in Apparaten, die bei hohen Temperaturen und Drücken arbeiten, sowie vielen weiteren Zwecken, z. B. bei der Herstellung und Weiterverarbeitung von Hochpolymeren.

Das Cobalt im Kosmos

Wenn man über ein Metall berichtet, darf man die Rolle nicht vergessen, die es in der Luft- und Raumfahrt spielt. In diesem Bereich werden an Werkstoffe die höchsten Forderungen gestellt. Hier muss man nicht nur so »alltägliche« Parameter wie Festigkeit oder Dichte, sondern auch die außergewöhnlichen Bedingungen berücksichtigen: Verdünnte Atmosphäre und kosmisches Vakuum einerseits sowie starke aerodynamische Aufheizung und die Möglichkeit sprunghafter Temperaturänderungen andererseits.
Man sollte daran denken, dass »überschnelle« Konstruktionen zwangsläufig aus den am schwersten schmelzenden Werkstoffen wie Wolfram, Molybdän und Tantal bestehen. Natürlich spielen diese Metalle eine hervorragende Rolle, doch darf man nie außer acht lassen, dass sie bestimmte Mängel aufweisen, die ihre Anwendungsmöglichkeiten einschränken. So oxidieren sie beispielsweise verhältnismäßig leicht bei hohen Temperaturen. Ihre Bearbeitung ist schwierig. Schließlich sind sie teuer. Man verwendet sie deshalb dann, und nur dann, wenn man mit anderen Werkstoffen nicht zum Ziel kommt; in vielen Fällen allerdings kann man sie durch Nickel- oder Cobaltlegierungen ersetzen.
Größte Verbreitung in der Luft- und Raumfahrttechnik haben Nickellegierungen gefunden. Als man einen bekannten Werkstoffkundler fragte, wie er Hochtemperaturlegierungen entwickelt, sagte er: »Ich ersetze das Eisen in den Stählen einfach durch Nickel.«
Für den gleichen Zweck verwendet man Legierungen auf Cobaltgrundlage. Die größere Verbreitung der Nickellegierungen erklärt sich in der Hauptsache daraus, dass sie besser erforscht sind und weniger kosten. Dagegen sind die Betriebseigenschaften von Legierungen auf Nickelgrundlage und Cobaltgrundlage praktisch identisch. Die »Festigkeitsmechanismen« sind jedoch verschieden. Die hohe Festigkeit von Nickellegierungen mit Anteilen von Titan und Aluminium erklärt sich aus der Entstehung einer Verfestigerphase der Zusammensetzung $Ni_3Al(Ti)$; je mehr Titan und Aluminium die Legierung enthält, um so besser sind ihre mechanischen Eigenschaften. Bei hohen Betriebstemperaturen gehen die Partikeln der Verfestigerphase in Lösung, und die Festigkeit der Legierung sinkt.
Cobaltlegierungen dagegen verdanken ihre Warmfestigkeit der Entstehung schwerschmelzender Carbide. Diese Carbide lösen sich in der festen Lösung nicht auf. Sie zeigen auch eine nur geringe Diffusionsgeschwindigkeit. Allerdings machen sich die Vorzüge derartiger Legierungen im Vergleich zu Nickellegierungen erst bei Temperaturen über 1038 °C bemerkbar. Dieser Hinweis darf uns nicht verwirren. Bekanntlich ist die Effektivität eines Triebwerks umso größer, je höher die darin entwickelte Temperatur liegt. Daher sind Cobaltlegierungen für die effektivsten Hochtemperaturtriebwerke besonders gut geeignet.
Für die Turbinen von Flugzeugtriebwerken verwendet man Cobaltlegierungen, die 20 bis 27 % Chrom enthalten. Damit wird eine hohe »Verzunderungsfestigkeit« des Werkstoffs erreicht, so dass Schutzüberzüge wegfallen können. Chrom ist übrigens das einzige Element, das die Oxidationsfestigkeit des Cobalts und gleichzeitig seine Hochtemperaturfestigkeit steigert.

Man hat im Laborversuch die Eigenschaften von Nickellegierungen und Cobaltlegierungen unter dem Einfluss wechselnder Temperaturbelastungen miteinander verglichen. Die Prüfung ergab, dass Cobaltlegierungen diesbezüglich erheblich besser sind. So ist es kein Wunder, dass die Fachleute für Raumtechnik Legierungen des Elements Nummer 27 immer mehr Aufmerksamkeit schenken. Das ist, wenn der Ausdruck gestattet sein soll, ein Interesse auf lange Sicht. Wir wollen versuchen, wenigstens an einem Beispiel zu erläutern, was das bedeutet.

Flüge des Menschen in den Kosmos werden immer »alltäglicher«. Doch vorläufig sehen wir auf unseren Bildschirmen nur Raketen, die ihre Energie aus der Oxidationsreaktion bestimmter Brennstoffe beziehen. Diese Art der »Energieversorgung« darf natürlich nicht auch für die Zukunft als einzig mögliche Art betrachtet werden. Einmal werden Raketen zum Himmel steigen, deren Schub von anderen Kräften erzeugt wird. In Entwicklung befinden sich elektrothermische Raketen sowie Plasma- und Ionenraketen. Ein wichtiger, wenn nicht überhaupt der wichtigste Bestandteil der Triebwerksanlage jedes dieser Systeme dürfte offenbar der Stromerzeuger sein, ein Stromerzeuger großer Leistung. Wie wir alle wissen, haben Hochleistungsgeneratoren eine ansehnliche Masse und auch sehr beträchtliche Maße. Wie sollte man solche »dicken Brocken« in einer »transportablen Anlage« unterbringen? Oder – unter einem für die Praxis günstigeren Aspekt: Wie kann man einen hinreichend leistungsfähigen und zugleich leichten Generator entwickeln? Dazu braucht man optimale Konstruktionen und optimale Werkstoffe.

Die in Entwicklung befindlichen Entwürfe sehen u. a. einen Kernreaktor vor, dessen Wärme in einer Dampfturbine genutzt wird. Diese Turbine wird nicht durch Wasserdampf, sondern durch Quecksilberdampf (oder Alkalimetalldampf) angetrieben. In einem Röhrenkessel wird die Kernreaktionswärme das Quecksilber verdampfen; der Quecksilberdampf passiert die Turbine, wandert nach getaner Arbeit in einen Kondensator zur Rückverflüssigung und kehrt danach im Kreislauf zum Kessel zurück.

Solche Apparate müssen ohne Stillstandszeiten oder Reparaturen mindestens 10 000 Stunden, d. h. über ein Jahr, laufen. Aus Veröffentlichungen in der Literatur geht hervor, dass die Kessel der amerikanischen Versuchsgeneratoren SNAP-2 und SNAP-8 aus Cobaltlegierungen bestehen. Diese Legierungen wurden verwendet, weil sie warmfest und korrosionsbeständig sind und insbesondere vom Quecksilber nicht amalgamiert werden.

Auch auf der Erde gibt es genug zu tun

Wir haben bei weitem nicht von allen Anwendungsgebieten des Cobalts berichtet. Völlig unerwähnt blieb beispielsweise, dass elektrolytisch aufgebrachte Cobaltüberzüge in vielen Beziehungen besser sind als Nickelüberzüge. Einen Cobaltüberzug der gewünschten Dicke (bei gleichmäßiger Dicke übrigens!) kann man nicht in einer Stunde wie beim Nickel, sondern in nur 4 Minuten aufbringen. Cobaltüberzüge sind außerdem härter. Deshalb kann eine Cobaltschutzschicht dünner als die entsprechende Nickelschicht sein.

Der russische Wissenschaftler Fedotjew hat eine Cobaltlegierung (mit bis zu 75 % Cobalt) untersucht, die Platinelektroden für galvanische Bäder ersetzen sollte. Dabei hat sich herausgestellt, dass diese Legierung unvergleichlich billiger ist als das Edelmetall und sich auch noch in starken Säuren schwerer löst.

Cobalt umgibt uns auch allenthalben im Alltag und im Haushalt. Der Autokönig Henry Ford hat einmal den effektvollen Satz hingeworfen: »Wenn es kein Vanadium gäbe, dann gäbe es auch das Auto nicht.« Mit der gleichen Berechtigung lässt sich sagen: »Wenn es kein Cobalt gäbe, dann gäbe es keine emaillierten Töpfe.« Das verhält sich wirklich so. Das Emaillierungsverfahren für Bleche wurde unter Schmerzen geboren. Die aufgebrachte Emaille hielt schlecht und blätterte beim Erwärmen, beim leisesten Stoß oder auch ohne alle ersichtliche Ursache vom Basismetall ab. Erst als man begann, zwei Emailleschichten auf den

Stahl aufzutragen (Grundierungsemaille und Deckemaille), wobei die Grundierung nur 0,6 % Cobalt enthielt, haftete der Überzug einwandfrei. Die Erklärung besteht darin, dass die Cobaltoxide beim Erhitzen durch das Eisen bis zum Metall reduziert werden. Bei andauernder Erwärmung diffundiert das Cobalt nun in das Eisen und bildet mit diesem eine harte Legierung. Wir haben hier nur die Töpfe erwähnt, aber denken Sie einmal daran, wieviel emaillierte Geräte in der Medizin, der Pharmazie und in der chemischen Industrie verwendet werden. Und überall finden wir Cobalt, allerdings nur 0,6 %. Der Anwendungsbereich des Cobalts, seiner Legierungen und Verbindungen, wächst mit jedem Tag. Cobalt wird z. B. zur Herstellung von Ferriten, zur Produktion gedruckter Schaltungen, in der radiotechnischen Industrie sowie zur Herstellung von Quantengeneratoren und -Verstärkern benötigt. Es ist ein Metall mit einer großen Gegenwart und einer noch größeren Zukunft.

Ein wenig Statistik

Interessant ist ein Überblick darüber, wofür und in welchen Anteilen Cobalt in den industriell entwickelten kapitalistischen Ländern verbraucht wird.
hier einige statistische Angaben für die letzten Jahre (in Prozent):

magnetische Legierungen	**27**
warmfeste Werkstoffe	**21,5**
Lacke und Farben	**13**
Verschleiß- und korrosionsfeste Legierungen für die chemische und metallurgische Industrie	**8,5**
Keramik und Emaille	**7**
Legierungen mit geringem Ausdehnungskoeffizient für Prüf- und Messgeräte, Legierungen mit niedrigem Elastizitätsmodul für Federn usw.	
Stähle mit hoher Fließgrenze (für den Flugzeug- und Raketenbau)	**6,5**
Cobaltpulver zur Herstellung von Hartlegierungen	**4**
Katalysatoren in der chemischen Industrie und Spurenelemente in der Landwirtschaft (Tierzucht)	**3**
Schnellschnittstähle	**2,5**

Nun kommt naturgemäß die nächste Frage: Wieviel Cobalt wird eigentlich auf der ganzen Welt gewonnen? Während 1913 alle Länder zusammengenommen nur 633 t Cobalt erzeugten, war die Produktion 1937 (ohne die Sowjetunion) auf 3000 t und zwanzig Jahre später, also 1957, auf 14.600 t Ingestiegen. 1970 hatte sich diese Zahl verdoppelt. Der Hauptlieferant von Cobalt für den Weltmarkt ist die Republik Zaire. In ihrer Provinz Katanga werden außerordentlich reiche Kupfer-Cobalt-Erze abgebaut, deren Verarbeitung 8000 bis 9000 t Cobalt jährlich bringt. Große Cobaltmengen – zwischen 1300 und 1900 t im Jahr – produzieren Marokko, Malawi und Kanada.
Auch in der Sowjetunion wächst die Cobaltproduktion. Der Ural, Sibirien und die Kola-Halbinsel sind die Hauptabbaugebiete für Cobalt.
So hat ein vergleichsweise »junges« Metall binnen kurzer Zeit große Bedeutung für die moderne Technik gewonnen. Es wurde zu verschiedenen Zeiten unterschiedlich eingeschätzt – sowohl seiner eigenen als auch der Eigenschaften seiner Verbindungen wegen. Längst haben alle den Ursprung der Bezeichnung »Cobalt« vergessen. Heute ist dieses Metall ein wichtiger Bundesgenosse im Kampf um das menschliche Leben, um den Fortschritt der unterschiedlichsten Zweige der Technik, die – so könnte man glauben – absolut nichts miteinander zu tun haben.

Die Zukunft dürfte uns noch manche wertvolle Eigenschaften des Elements Nummer 27 offenbaren.

Zur Frage der Namensgebung

Hinsichtlich der Schädlichkeit jener Wesen, nach denen das Cobalt benannt worden ist, gibt es freilich auch eine Meinung, die der zu Beginn dieses Artikels gegebenen Darstellung vom Element Nummer 27 entgegengesetzt ist. Lesen Sie einmal folgende Zeilen:
Den frommen Gütchen nah verwandt. Als Felschirurgen wohlbekannt: Die hohen Berge schröpfen wir. Aus vollen Adern schöpfen wir; Metalle stürzen wir zu Hauf. Mit Gruß getrost: Glück auf! Glück auf! Das ist von Grund aus wohlgemeint: Wir sind der guten Menschen Freund.
Diese durchaus positive »Dienstbeurteilung« der unterirdischen Gnome stammt von einem gewiss recht bedeutenden Kenner des deutschen Mittelalters, von Johann Wolfgang von Goethe. Nachzulesen ist sie im 2. Teil des »Faust«!

In der Grabkammer des Tutenchamun

Bereits vor langen Zeiten kannten die Menschen das Geheimnis farbiger Gläser und Smalten, darunter auch blauer. Geschirrreste, Mosaiks und Schmuck aus blauem Glas fanden und finden die Archäologen in vielen Zentren alter Zivilisationen. In den meisten Fällen sind diese Gläser, wie die chemische Analyse einwandfrei beweist, mit Kupfer- und nicht mit Cobaltverbindungen gefärbt. In der Grabkammer des ägyptischen Pharao Tutenchamun fand man viele Gegenstände aus blauem Glas. Nur einer davon verdankte seine Farbe dem Cobalt, alle übrigen dem Kupfer. Daran ist natürlich im Grunde nichts Seltsames, denn Kupferminerale werden auf unserem Planeten weitaus häufiger angetroffen als Cobaltvorkommen.

Lehrer und Schüler

Georg Brandt, der Entdecker des Cobalts, hat bereits sehr früh begonnen, sich mit der Chemie zu befassen, indem er seinem Vater beim Experimentieren half. Der Vater war zunächst Apotheker und später Leiter verschiedener metallurgischer Betriebe.
Seine Studentenjahre verbrachte Brandt in der holländischen Stadt Leiden. Hier studierte er Medizin und Chemie unter der Anleitung des berühmten Chemikers, Botanikers und Arztes Hermann Boerhaave.
Boerhaave verwendete bei seinen Untersuchungen als einer der ersten Wissenschaftler die Lupe und das Thermometer. Seine Vorlesungen waren außerordentlich populär; selbst der russische Zar Peter I. hatte sie besucht. Boerhaave hat viel dazu beigetragen, verschiedene Irrtümer der Alchemisten zu widerlegen. Er zeigte darin eine ungewöhnliche Hartnäckigkeit. Um etwa zu beweisen, dass Quecksilber sich entgegen den Behauptungen der Alchemisten bei längerem Erwärmen nicht in einen festen Stoff verwandelt, erhitzte es Boerhaave in einem geschlossenen Gefäß, und zwar fünfzehn Jahre lang.
Nach dreijährigem Studium in Leiden begab sich Brandt nach Reims, wo er das Diplom eines Doktors der Medizin erwarb. Anschließend wandte er sich in den Harz, um Bergbau und Metallurgie zu studieren. Erst im Anschluss daran kehrte er nach Schweden zurück.
Seine wichtigsten Forschungsarbeiten hat Brandt im Laboratorium der Schwedischen Münze durchgeführt. (Übrigens war auch in Russland eines der ersten chemischen Laboratorien der Münze angegliedert.) Brandt untersuchte das Arsen und seine Verbindungen sowie Soda und Kochsalz. Er rief die Produktion von schwedischem Messing auf der Basis von

einheimischem Zink ins Leben. Den größten Ruhm brachte Brandt aber die Entdeckung des Cobalts ein.

Aus dem Tagebuch des Entdeckers

»Ebenso wie 6 Arten von Metallen existieren gibt es – ich habe dies in gesicherten Versuchen überprüft – 6 Arten von Halbmetallen... Ich hatte das Glück, der Entdecker eines neuen Halbmetalls zu sein, das den Namen Cobalt Regulus erhielt und das man früher mit dem Wismut verwechselte ...«

Ein Kommentar zum Tagebuch

Das ganze harmonische System Brandts – sechs Metalle und sechs Halbmetalle – bestand nicht lange. Zehn Jahre nachdem er die oben zitierte Eintragung in sein Tagebuch vorgenommen hatte, entdeckte einer seiner Kollegen im Laboratorium der Münze, Axel Frederik Cronstedt, das nächste neue Element, das Nickel, das die schöne, aber künstliche Harmonie zerstörte.
Die von Brandt erwähnten sechs Metalle sind Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Zinn und Blei. Die sechs »Halbmetalle« dagegen sind Quecksilber, Bismut, Zink, Antimon, Cobalt und Arsen. Unter Halbmetallen verstand der Wissenschaftler Stoffe, die nach äußerem Aussehen und Gewicht den Metallen ähnelten, sich jedoch im Unterschied zu diesen nicht schmieden ließen. Der »Cobalt Regulus« ist reines metallisches Cobalt. Brandt benutzte diesen Begriff, um metallisches Cobalt vom Cobaltmineral zu unterscheiden.

Was ein Wissenschaftler ist

Als Georg Brandt starb, sagte der hervorragende schwedische Naturforscher Carl von Linne: »Der König kann seine Armee verlieren und doch wird kein Jahr vergehen, bis er eine neue, und keinen Deut schlechtere Armee besitzt. Der König kann seine Flotte verlieren, doch werden nicht zwei Jahre ins Land gegangen sein, bis eine andere Flotte ausgerüstet ist. Einen anderen Brandt jedoch kann der König während der ganzen Zeit nicht wiederbekommen, die er auf dem Thron sitzt.«
Um die Bedeutung dieser Worte richtig einschätzen zu können, muss man daran erinnern, dass der Niedergang der schwedischen Militärmacht in die Lebensjahre Brandts fällt. Als die Schlacht bei Poltawa stattfand, war Brandt fünfzehn Jahre alt.

Ein Element oder kein Element ?

Wir dürfen nicht annehmen, die Darstellung von metallischem Cobalt durch Brandt, oder – sagen wir etwa – die Darstellung von metallischem Nickel durch Cronstedt habe sogleich alle davon überzeugt, dass hier wirklich elementare Stoffe entdeckt wurden. Die Chemiker stritten vielmehr noch lange darüber, ob es sich beim Cobalt um ein Element handele. Die einen versuchten zu beweisen, dass das Cobalt aus Kupfer, Eisen und einer »besonderen Erde« bestehe, während andere versicherten, es handele sich beim Cobalt um nichts anderes als um eine Verbindung von Eisen und Arsen.
Ein exaktes Verfahren zur Darstellung von metallischem Cobalt aus seinen Erzen beschrieb 1781 der französische Chemiker Maquet. Danach wagte niemand mehr einen Zweifel an der elementaren Natur des Cobalts.

Auch die Forellen brauchen Cobalt

Nicht jeder weiß, dass z. B. in Teichen gezüchtete Karpfen auch gefüttert werden müssen, da die Zucht sonst schlechthin unrentabel wird. Als Fischfutter benutzt man sehr verschiedene Stoffe, der Effekt ist einmal größer und einmal kleiner. Der Zusatz von Spurenelementen zum Futter, insbesondere der Zusatz von Cobalt, führt jedoch in allen Fällen zu verblüffenden Resultaten.

In zwei Teichen des Fischzuchtbetriebes »Niwa« im Gebiet von Woroncsh verabreichte man den zweijährigen Karpfen Cobaltchlorid, und zwar 0,08 mg in vierundzwanzig Stunden je Kilogramm Lebendgewicht. Am Ende der Mastperiode wogen diese Karpfen im Mittel 530 g, während es bei der Kontrollgruppe, die unter sonst gleichen Bedingungen kein Cobalt erhalten hatte, nur 450 g waren. Noch günstiger wirkte Cobalt bei dreijährigen Karpfen. In der Fischzuchtanlage von Sinjuchin im Bezirk Krasnodar betrug der Massenunterschied zwischen Versuchs- und Kontrollfischen 170 g. Die Futterkosten je Kilogramm Massenzunahme waren fast auf die Hälfte gesunken. Sehr dienlich ist Cobalt auch der Forelle, diesem wahrhaft königlichen Fisch. Beim kombinierten Verabreichen von Cobalt und Vitamin B12 zeigen sich bessere Futterverwertung sowie rascheres Wachstum, und die Krankheiten werden seltener. Außerdem übersteht der Fisch die Überwinterung besser.

Nickel

von A. J. Kipnis



Der Mensch und das Nickel schließen Bekanntschaft

Das erste Nickel, das in die Hände des Menschen gelangte, war himmlischen Ursprungs. Das nichtrostende nickelhaltige Meteoriteneisen wurde nicht nur für Talismane, sondern auch zur Herstellung von Waffen verwendet. Der Name des Elements Nummer 28 freilich stammte eher aus der Hölle als vom Himmel.

Es mag in der Mitte des 17. Jahrhunderts, vielleicht aber auch früher gewesen sein. Der alte Nick, ein zu Scherzen aufgelegter und neugieriger Gnom, der damals in den Bergen Sachsens lebte, trieb mit den Bergleuten gern ein Späßchen und schob ihnen statt vollwertigen Kupfererzes ein ähnliches Mineral unter, aus dem sich jedoch weder Kupfer noch überhaupt irgendein Metall erschmelzen ließ. Nach dem Namen des Gnoms bzw. dem unergiebigen Erz, das Kupfernickel genannt wurde, erhielt auch das Element seine Bezeichnung, das der junge schwedische Metallurg Axel Frederik Cronstedt 1751 entdeckte. »Kupfernickel ist dasjenige Erz, das die größte Menge... des beschriebenen Halbmetalls enthält«, schrieb Cronstedt. »Deshalb habe ich ihm den gleichen Namen bzw. der größeren Einfachheit halber den Namen Nickel gegeben.« Wir erinnern noch einmal daran, dass man als Halbmetalle einfache Stoffe bezeichnete, die sowohl den Metallen als auch den Nichtmetallen ähnelten.

Cronstedts Entdeckung wurde lange Zeit angezweifelt. Seine Zeitgenossen vermuteten, dass Nickel kein selbständiges Metall, sondern eine Legierung bereits bekannter Metalle mit Arsen und Schwefel ist. Cronstedt dagegen beharrte auf der Individualität des Nickels und führte als »Indizien« dafür insbesondere die grüne Farbe seiner Verbindungen sowie die leichte Reaktion dieses »Halbmetalls« mit Schwefel an. Er musste allerdings nicht nur physikalischchemische, sondern auch astrologische »Beweise« seiner Opponenten widerlegen. »Die Zahl der Metalle ist bereits größer als die Zahl der im Umkreis der Sonne befindlichen Planeten«, erklärte Cronstedt. »So braucht man wegen einer Zunahme der Zahl von Metallen keine Befürchtungen zu haben.«

Cronstedt starb 1765, ohne dass seine Entdeckung anerkannt worden wäre. Noch zehn Jahre nach seinem Tode fanden sich in der Französischen Enzyklopädie, der hervorragendsten Sammlung allen Wissens der Epoche, folgende Worte : »Es scheint, als müssten noch weitere Versuche durchgeführt werden, um uns davon zu überzeugen, ob dieser Regulus des Nickels, von dem Monsieur Cronstedt spricht, ein eigenes Halbmetall ist oder ob man es eher für eine Verbindung von Eisen, Arsen, Bismut, Cobalt oder sogar Kupfer mit Schwefel halten sollte.«

Im gleichen Jahr, also 1775, veröffentlichte Cronstedts Landsmann, der Chemiker und Metallurg T. Bergman, seine Untersuchungen, die nun bereits viele Wissenschaftler davon überzeugten, dass Nickel wirklich ein neues Metall ist. Endgültig zur Ruhe kamen die Zweifel jedoch erst zu Beginn des 19. Jahrhunderts, als es mehreren bedeutenden Chemikern gelang, reines Nickel abzutrennen. Unter ihnen war auch J. L. Proust, der Entdecker des Gesetzes von den konstanten Proportionen in chemischen Verbindungen. Kurioserweise hielt Proust den eigenartig süßlichen Geschmack einer Nickelsulfatlösung für ein wichtiges Argument zugunsten der Individualität des Nickels, da sich dieser Geschmack sehr erheblich von dem unangenehmen Geschmack des Kupfersulfats unterschied. So sahen chemische Untersuchungen vor 170 Jahren aus. Ein anderer französischer Chemiker, L.-J. Thenard, klärte dann endgültig die magnetischen Eigenschaften des Nickels auf, deren Eigenart bereits Bergman erwähnt hatte.

Die fünfzigjährigen Anstrengungen der Forscher wurden dann von Jeremias Richter zusammengefasst, den die Geschichte der Chemie als einen der Begründer der Stöchiometrie kennt. Um reines Nickel zu erhalten, nahm Richter nach dem Rösten von Kupfernickel NiAs an der Luft (zur Beseitigung des größten Arsenanteils nach Reduktion mittels Kohlenstoff und Auflösen des Regulus in Säure) zweiunddreißig Umkristallisierungen von Nickelsulfat vor und reduzierte dann aus diesen Kristallen das reine Metall. Das auf diesem »äußerst arbeitsreichen Weg« erhaltene Nickel hat Richter 1804 in seiner Arbeit »Über absolut reines Nikkel, ein Edelmetall, seine Herstellung und seine besonderen Eigenschaften« beschrieben.
In der Geschichte des Elements Nummer 28 hat Richters Arbeit prophetischen Charakter, weil darin fast alle charakteristischen Besonderheiten des Nickels angegeben waren, die es zu einem der wichtigsten Metalle der modernen Technik werden ließen – die hohe Korrosionsfestigkeit, die Warmfestigkeit, die große Plastizität und gute Schmiedbarkeit sowie die magnetischen Eigenschaften. Diese Besonderheiten bestimmten auch den Weg, auf dem das Nickel zum Menschen fand.

Metallisches Nickel

Erste Verwendungsmöglichkeiten für Nickel fanden die Juweliere, weil der gleichmäßig helle Glanz an der Luft nicht getrübt wird. Überdies lässt sich Nickel verhältnismäßig leicht bearbeiten. Darum begann man Nickel zur Herstellung von Schmuck, Haushaltsgegenständen und Münzen benutzen.
Doch auch dieses so unbedeutende Tätigkeitsfeld fand das Element Nummer 28 nicht sogleich, weil jenes Nickel, das die Metallurgen erschmolzen, dem von Richter beschriebenen Edelmetall so ganz und gar nicht ähnelte. Es war spröde und praktisch ungeeignet zur Bearbeitung.
Später stellte sich heraus, dass eine (nach den Begriffen von vor hundert Jahren) verschwindend geringfügige Verunreinigung mit Schwefel – nur 0,03 % – genügt, um die mechanischen Eigenschaften von Nickel gründlich zu verderben. Der Grund liegt darin, dass eine hauchdünne Schicht von sprödem Nickelsulfid die Metallkörner voneinander trennt und damit die Struktur des Metalls stört. Ungefähr den gleichen Einfluss hat auch Sauerstoff auf die Eigenschaften des Metalls.
Die Darstellung schmiedbaren Nickels entschied eine Entdeckung. Ein Zusatz von Magnesium zur Metallschmelze unmittelbar vor dem Vergießen befreit das Nickel von seinen Verunreinigungen. Magnesium bindet den Schwefel und den Sauerstoff sehr rasch und reinigt das Nickel. Diese Entdeckung erfolgte bereits in den siebziger Jahren des 19. Jahrhunderts, und von da an begann die Nachfrage nach Nickel zu steigen.



Der Schwede A. F. Cronstedt (1722 bis 1763) entdeckte 1731 das »Kupfernickel«

Bald stellte sich heraus, dass das Element Nummer 28 nicht nur ein Ziermetall ist, obwohl das Vernickeln nun bereits seit etwa hundert Jahren als Mittel zum Schutz anderer Metalle vor Korrosion sowie zur Verzierung verwendet wurde. Nickel erwies sich als einer der aussichtsreichsten Werkstoffe zur Fertigung chemischer Apparaturen, die der zerstörenden Wirkung konzentrierter Salzlösungen, heißer Laugen, Salzschmelzen, dem Einfluss von Fluor, Chlor, Brom sowie anderer aggressiver Medien ausgesetzt sind. Seine chemische Passivität bewahrt dieses Metall auch beim Erwärmen; seine Warmfestigkeit hat dem Nickel den Weg in die Raketentechnik geöffnet.
Auch die Konstrukteure von Elektrovakuumgeräten fanden im Nickel eine geradezu einmalige Eigenschaftskombination vor. Es ist kein Zufall, dass über drei Viertel des Metalls, das in der Elektrovakuumtechnik verwendet wird, auf reines Nickel entfallen. Aus Nickel fertigt man Drahthalterungen, Anschlüsse, Gitter, Anoden, Schirme, Kathodenkörper für Oxidkathoden sowie eine Reihe anderer Bauteile.
Neben der Korrosions- und Warmfestigkeit des Nickels, seiner Plastizität und seiner Festigkeit wird in diesem Bereich auch sein niedriger Dampfdruck geschätzt. Bei einer Betriebstemperatur von etwa 750 °C sättigt sich das Volumen der Elektronenröhre mit einer verschwindend geringen Nickelmenge in der Größenordnung von 10^{-12} g, die das Hochvakuum nicht beeinträchtigt.
In vieler Beziehung bemerkenswert sind die ferromagnetischen Eigenschaften des Nickels.
1842 beschrieb J. P. Joule die Längenzunahme von Stahlstäben beim Magnetisieren. Fünfunddreißig Jahre später kamen die Physiker dann auch auf die chemischen Brüder des Eisens, Cobalt und Nickel. Hier zeigte sich nun, dass Cobaltstäbe im Magnetfeld ebenfalls an Länge zunehmen, während dieser bemerkenswerte Effekt beim Nickel nicht beobachtet wird. 1882 stellte sich heraus, dass sich ein Nickelstab im Magnetfeld nicht verlängert, sondern vielmehr verkürzt. Diese Erscheinung erhielt die Bezeichnung Magnetostriktion. Der Grund dafür ist die Tatsache, dass sich die ungeordneten Mikromagnete im Metall (Domänen) bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes in einer Richtung ausrichten und dadurch das Kristallgitter deformieren. Der Effekt ist reversibel. Das Anlegen einer mechanischen Spannung an das Metall ändert dessen magnetische Parameter. Deshalb werden mechanische Schwingungen in ferromagnetischen Werkstoffen wesentlich rascher gedämpft als in nichtferromagnetischen. Die Schwingungsenergie wird zur Änderung des Magnetisierungszustandes verbraucht. Das Verständnis der Natur dieser »magnetomechanischen Dämpfung« erlaubte die Entwicklung von Legierungen für Turbinenschaufeln und vieler anderer schwingungsbelasteter Teile, die nicht ermüdeten.
Noch wichtiger ist aber ein anderes Anwendungsgebiet magnetomechanischer Erscheinungen. In einem magnetischen Wechselfeld hinreichend hoher Frequenz wird ein Nickelstab zur Ultraschallquelle. Durch Resonanzaufschauklung erreicht man mit Hilfe eines derartigen Stabes eine für die Ultraschalltechnik kolossale Schwingungsamplitude von 0,01 % der Stablänge.
Magnetostriktoren aus Nickel wurden übrigens auch zum Vernickeln im Ultraschallfeld verwendet. Unter dem Einfluss des Ultraschalls entstehen außerordentlich dichte und gut glänzende Überzüge, wobei die Auftragsgeschwindigkeit wesentlich größer sein kann als ohne Beschallung. So »hilft sich das Nickel selbst«.

Die Legierungen

Wenden wir uns nun den Nickellegierungen zu. Korrekter wäre es freilich zu sagen, kehren wir zu den Nickellegierungen zurück, denn die Geschichte der Nickelverwendung begann mit den Legierungen. Eine dieser Legierungsgruppen, die Eisen-Nickel-Legierungen, erhielt der Mensch bereits in fertiger Form; eine andere Gruppe, die Kupfer-Nickel-Legierungen, lernte er aus natürlichen Erzen zu erschmelzen, ohne zu wissen, welche Metalle darin enthalten sind.

Heute setzt die Industrie einige tausend Legierungen ein, aber immer noch bilden die beiden Kombinationen Eisen-Nickel und Kupfer-Nickel, die uns die Natur selbst zur Verfügung stellte, die Grundlage für die überwiegende Mehrheit aller nickelhaltigen Legierungen. Wichtig sind aber wahrscheinlich nicht nur Anzahl und Vielfalt dieser Legierungen, sondern vor allem die Tatsache ist bedeutungsvoll, dass es der Mensch verstanden hat, jene Eigenschaften des Nickels, die wir brauchen, in diesen Legierungen zu verstärken und weiterzuentwickeln.
Bekannt ist z. B., dass sich feste Lösungen durch größere Festigkeit und Härte auszeichnen als ihre Komponenten, dafür aber deren Plastizität bewahren. Darum entwickelt man metallische Werkstoffe, die durch Schmieden, Walzen, Ziehen, Pressen usw. bearbeitet werden sollen, auf der Grundlage von Systemen, deren Komponenten miteinander feste Lösungen bilden. Diese Voraussetzung trifft für Kupfer-Nickel-Legierungen zu. Beide Metalle sind sowohl im festen Zustand als auch beim Erstarren der Schmelze in beliebigen Verhältnissen miteinander mischbar. Daher rühren die ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften von Kupfer-Nickel-Legierungen, die bereits die alten Metallurgen kannten.
Der Stammvater dieser zahlreichen Legierungsfamilie ist das Packfong, das in China möglicherweise noch vor Beginn unserer Zeitrechnung erschmolzen wurde und bis zur Gegenwart verwendet wird. Es besteht aus Kupfer, Nickel (20 %) und Zink, wobei Zink hier in der Hauptsache die gleiche Rolle spielt wie das Magnesium bei der Herstellung schmiedefähigen Nickels. In Europa begann die Herstellung dieser Legierung – zunächst in kleinen Mengen – bereits in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts. Die Legierungen wurden mit Argentan, Alpaka, Neusilber und einer Vielzahl anderer Namen bezeichnet, wobei fast alle diese Namen das schöne silberähnliche Aussehen der Legierung unterstreichen. Nickel hat eine interessante »Bleichfähigkeit«; bereits 20 % Nickel lassen die rote Farbe des Kupfers völlig verschwinden.
Das »Neusilber« konkurrierte erfolgreich mit dem »alten« Silber und wurde bei den Juwelieren sehr beliebt. Man verwendete es auch zum Prägen von Münzen. 1850 emittierte die Schweiz die ersten Neusilbermünzen, und bald folgten ihrem Beispiel nahezu alle Länder. In vielen Ländern wurden kleinere Münzen in der Umgangssprache als »Nickel« bezeichnet. Dieser Anwendungsbereich von Kupfer-Nickel-Legierungen hat ein ungeheures Ausmaß erreicht. Alle »Nickel«- Münzen, die in der ganzen Welt in etwas über hundert Jahren geprägt worden sind, übereinander gelegt, würden den Mond erreichen.
Heutzutage werden Neusilber und das dem Neusilber verwandte Melchior (Melchior enthält kein Zink, dafür aber etwa 1 % Mangan) nicht ausschließlich und nicht einmal Überwiegend als Austauschstoff zur Herstellung von Tafelsilber verwendet, sondern vielmehr für ingenieurtechnische Zwecke. Melchior ist unter allen bekannten Legierungen am beständigsten gegen Schlag- oder Strahlkorrosion. Es ist ein ausgezeichneter Werkstoff für Hähne, Ventile und besonders für Kondensatorrohre.
Eine jüngere Legierung des Nickels mit dem Kupfer dagegen ist ein Kind des Zufalls, des glücklichen Einfalls zur rechten Stunde. Anfang des 20. Jahrhunderts traten bei der Verarbeitung reicher kanadischer Erze, die doppelt soviel Nickel wie Kupfer enthielten, Schwierigkeiten auf. Die Trennung beider Metalle war für die Metallurgen eine harte Nuss. Oberst Ambros Monel, der damalige Präsident der Nickelcompany, hatte den kühnen Gedanken, das Kupfer und das Nickel gar nicht erst voneinander zu trennen, sondern beide gemeinsam als »natürliche Legierung« zu erschmelzen. Die Ingenieure realisierten diesen Einfall, und es entstand das berühmte Monelmetall, eine der wichtigsten Legierungen des Chemieanlagenbaus. Heute gibt es viele verschiedene Sorten von Monelmetall, die sich nach Natur und Menge der Legierungszusätze unterscheiden, doch die Basis ist in allen Fällen unverändert geblieben: 60 bis 70 % Nickel und 28 bis 30 % Kupfer. Die hohe chemische Beständigkeit, die glänzenden mechanischen Eigenschaften und der verhältnismäßig geringe Preis, auch heute noch wird diese Legierung ohne vorherige Trennung von Kupfer und Nickel

erschmolzen, haben dem Monelmetall große Berühmtheit eingebracht. Es ist beliebt bei Chemikern, Schiffbauern, Textiltechnologen, Erdölfachleuten, ja sogar bei den Parfümeuren.
Während das Monelmetall eine »natürliche Legierung« aus sulfidischen Kupfer-Nickel-Erzen ist, stellt Ferronickel das natürliche Produkt der Verhüttung oxidischer Nickelerze dar. Ein Unterschied besteht nur darin, dass man abhängig von den Verhüttungsbedingungen das Verhältnis von Nickel zu Eisen im Endprodukt innerhalb eines großen Bereichs variieren kann. Der größte Teil des Eisens wird in die Schlacke überführt. Ferronickel unterschiedlicher Zusammensetzung benutzt man dann als Halbfertigerzeugnis bei der Produktion einer ganzen Reihe von Stahlarten sowie anderer Eisen-Nickel-Legierungen.
Die Zahl solcher Legierungen ist außerordentlich groß. Wer hätte nicht schon von Nickelstählen (als Baustähle verwendet) oder von rostfreien Chromnickelstählen gehört. Fast die Hälfte allen Nickels, das auf der Welt erzeugt wird, wandert in diese Stähle. Inconel ist ein »aristokratischer Verwandter« der rostfreien Stähle, in dem fast kein Eisen mehr übrig geblieben ist. Die Legierungen dieser Gruppe bestehen aus Nickel und Chrom und enthalten Zusätze von Titan und anderen Elementen. Inconel ist zu einem der wichtigsten Werkstoffe der Raketentechnik geworden. Nichrom oder Kanthai (15 % Cr, 60 % Ni) ist die wichtigste Widerstandslegierung und bildet damit die Grundlage für die meisten elektrischen Heizgeräte, angefangen von den Kochplatten für den Haushalt bis zu Industrieöfen höchster Leistung. Weniger bekannt sind Elinvar (35 % Ni, 8 % Cr), das bei unterschiedlichen Temperaturen eine konstante Elastizität behält, und Platinit (49% Ni, 51 % Fe). Die letztgenannte Legierung enthält zwar kein Platin, vermag es aber in vielen Fällen zu ersetzen. Ebenso wie Platin kann man sie in Glas einschmelzen, ohne dass die Verbindungsstelle beim Abkühlen springt, weil die Temperaturausdehnungskoeffizienten von Glas und Platinit übereinstimmen. Beim Invar (36 % Ni, 64 % Fe) liegt der Wärmedehnungskoeffizient nahe bei 0.
Eine besondere Klasse bilden die magnetischen Legierungen. An der Spitze steht davon wohl das Permalloy $FeNi_3$, eine Legierung mit einer geradezu phänomenalen magnetischen Permeabilität, die die Schwachstromtechnik revolutioniert hat. Ein Kern aus Permalloy steckt in jedem Telefon, und dünne Permalloyfilme sind das Hauptelement der Speichervorrichtungen von EDVA.

Das Nickel mit den Augen des Chemikers betrachtet

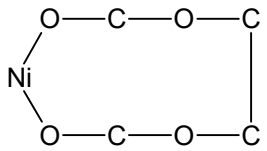
Bereits Cronstedt hatte die schwere Oxidierbarkeit und leichte Reduzierbarkeit des Nickels beschrieben. Er unterstrich auch die große Affinität des Nickels zum Schwefel, die chemische Eigenschaft, auf deren Grundlage die sulfidischen Nickelerze entstanden sind.
In den Arbeiten der folgenden Wissenschaftlergeneration trat das chemische Antlitz des Nickels immer deutlicher hervor. Die Zeitschriften der Welt veröffentlichen in jedem Monat über hundert Artikel zur Chemie des Nickels. Dabei lassen sich drei Hauptthemen erkennen, Legierungen, Komplexverbindungen und Katalyse.
Nickel lässt sich nicht nur mit Kupfer und Eisen, sondern mit nahezu allen Metallen des Periodensystems legieren. Eine kennzeichnende Besonderheit der Chemie des Nickels liegt in seiner Neigung, Verbindungen wechselnder Zusammensetzung zu bilden, z. B. in den Systemen Ni–H, Ni–C, Ni–O oder Ni–S. Mit Sauerstoff beispielsweise entstehen Oxide der Formel NiO_x, worin sich x offenbar ganz kontinuierlich von einem Wert kleiner als 1 (0,97 bis 0,98) bis etwa 1,7 ändern kann. Diese Oxide lassen sich als komplizierte feste Lösungen von Ni–NiO, $NiO–Ni_2O_3$ und $NiO–NiO_2$ auffassen. Ähnliche feste Lösungen, die jedoch infolge der Gegenwart von Wasser noch komplizierter ausfallen, bilden die Grundlage der positiven Elektroden in Nickelakkumulatoren. Das Verständnis der Natur und der Umwandlungen solcher Systeme ist sehr bedeutsam für die Erforschung und den Einsatz von Nickeloxiden als Katalysatoren.

Interessant ist das Verhalten der Nickeloxide in Gläsern und Glasuren. Abhängig davon, welche Zahl von Sauerstoffatomen das Nickelatom (Ion) umgibt, wechselt die Farbe des Glases von Purpur bis Gelb. Man kann beispielsweise auch erreichen, dass das Glas nur für ultraviolettes Licht durchlässig ist.
Unter allen Verbindungen des Elements Nummer 28 sind seine Komplex- oder Koordinationsverbindungen die interessantesten. Man hat bis heute wahrscheinlich sogar mehr Komplexverbindungen des Nickels dargestellt als Nickellegierungen, und ihre Erforschung wird mit der gleichen Intensität betrieben.
Die »Mode« der komplexen Nickelverbindungen – mit denen man sich heute weitaus mehr befasst als mit ähnlichen Verbindungen anderer Metalle – ist kein Zufall. Die Palette der darin enthaltenen Bindungstypen und geometrischen Strukturen eröffnet den Theoretikern ein weitreichendes Tätigkeitsfeld und ist zugleich der Grund für die Möglichkeit vielfältiger und gelegentlich unerwarteter praktischer Anwendungen der Nickelkomplexe. Nickelammoniakate werden beispielsweise beim galvanischen Vernickeln sowie bei der kathodischen Abscheidung von Nickellegierungen mit anderen Metallen verwendet.
Flüchtige metallorganische Verbindungen, in denen das Nickel an CO-, C_6H_5-, CN- und andere Gruppen gebunden ist (ausgenommen das Nickelcarbonyl, wovon gesondert die Rede sein wird), stellen vorläufig noch Ausnahmen dar. Aber ihre Anzahl nimmt zu. Die Darstellungsverfahren werden vielfältiger, und so lässt sich gerade auf diesem Gebiet manches Interessante erwarten. Die katalytischen Fähigkeiten des Nickels sind bereits 1823 entdeckt worden, doch fast ein Jahrhundert musste ins Land gehen, ehe die Chemie von episodischen Beobachtungen zur systematischen Erforschung der Reaktionen an Nickelkatalysatoren überging. Heute ist Nickel einer der Hauptpfeiler der katalytischen Chemie. Es wurden viele hundert Arbeiten und Patente bezüglich der Erforschung und Entwicklung verschiedener Formen von Nickelkatalysatoren veröffentlicht. 10 % des in der Welt erzeugten Nickels werden zur Herstellung von Katalysatoren gebraucht.
Das Haupteinsatzgebiet metallischen Nickels in der Katalyse sind vielfältige Hydrierungsreaktionen. Dabei handelt es sich um eine der wichtigsten Reaktionsklassen in der organischen Chemie und Technologie. Die sogenannte Fetthärtung, d. h. die Darstellung fester Fette durch Hydrierung flüssiger Öle an Nickelkatalysatoren, ist sogar zu einem eigenen Industriezweig geworden.
In den allerletzten Jahren ist Nickel als Katalysator auch in den Bereich elektrochemischer Prozesse vorgedrungen; die bedeutendsten Perspektiven dürfte hier die kalalytische Oxidation von Wasserstoff in Brennstoffelementen haben.
Fassen wir zusammen: Erstens sind Nickel und seine Legierungen wichtige Konstruktionswerkstoffe. Zweitens haben Nickel und seine Verbindungen größte Bedeutung für die moderne Chemie und chemische Technologie. Drittens wird Nickel neuerdings in der Energetik benötigt. So haben wir allen Grund, das Nickel als dreifach zeitgemäßes Element zu bezeichnen.

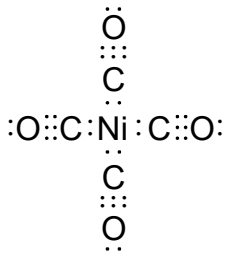
Nickelcarbonyl

In den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts liefen im Laboratorium Ludwig Monds, eines bedeutenden Chemieingenieurs und Industriellen, eines der Begründer der chemischen Industrie Englands, Arbeiten zur Gasreinigung von Kohlenmonoxidanteilen. Zu diesem Zweck leitete man Kohlenmonoxid über glühendes Nickel. Rein zufällig bemerkte man dabei, dass gegen Versuchsende, wenn das Nickel bereits fast vollständig abgekühlt war, das austretende Kohlenmonoxid nicht mehr mit farbloser, sondern mit weißer Flamme verbrannte. Die zunächst nur unverständliche Tatsache wurde interessant, als sich herausstellte, dass die weiße Flamme an kaltem Porzellan einen metallischen Anflug erzeugte. Dass ein Metall wie Nickel mit Kohlenmonoxid eine flüchtige Verbindung ergeben sollte, schien

unwahrscheinlich. Man wiederholte den Versuch immer wieder. Nach Absorption des überschüssigen Kohlenmonoxids in einer ammoniakalischen Kupferchloridlösung gelang es den Forschern (Mond, Langer und Quincke) mit Hilfe eines Schnee-Kochsalz-Gemisches die ersten Tropfen einer schweren farblosen Flüssigkeit zu kondensieren. Erst jetzt glaubten sie endgültig daran, dass Nickel eine Verbindung mit Kohlenmonoxid bildet.
Der neue Stoff – eine der interessantesten Verbindungen des Elements Nummer 28 – erhielt die Bezeichnung Nickelcarbonyl. Nickelcarbonyl regte die Vorstellungskraft der Chemiker in aller Welt außerordentlich stark an. Die Verbindung eines Schwermetalls mit einem Gas war flüssig, leicht beweglich und flüchtig wie Ether. Die Formel NiC_4O_4 passte in keinerlei Wertigkeitsvorstellungen. Zunächst nahm man für das Nickelcarbonyl folgende Formel an:



Diese Formel erschien vielen Chemikern unglaubwürdig. Mendelejew schrieb: »Mir scheint es heute verfrüht, die Struktur eines so ungewöhnlichen Stoffes wie $Ni(CO)_4$ beurteilen zu wollen.« Erst als sich die physikalischen Untersuchungsverfahren zur Ermittlung der Molekülstruktur (Röntgenstrukturanalyse, Spektroskopie u. a.) entsprechend weiterentwickelt hatten, stellte sich heraus, dass das Nickelcarbonylmolekül in Wirklichkeit ein Tetraeder ist, in dessen Mittelpunkt sich ein Nickelatom befindet:



Die Natur der chemischen Bindungen im Nickelcarbonyl ist bis heute für die Theoretiker ebenso wie für die Experimentatoren ein hochinteressantes Objekt geblieben.
Eigentümlich sind auch die chemischen Eigenschaften des Nickelcarbonyls. Es geht keine Verbindungsreaktionen ein. Dies hatte zu dem Schluss geführt, dass das Molekül im chemischen Sinne gesättigt ist. Das Nickelatom im Nickelcarbonyl ist nullwertig und besitzt eine aus achtzehn Elektronen bestehende Elektronenschale wie ein Edelgas. Die chemische Sättigung des Nickelcarbonyls ist allerdings nicht gleichbedeutend mit chemischer Passivität, vielmehr haben wir es hier mit einem sehr reaktionsfreudigen Stoff zu tun. Die CO-Gruppen im Nickelcarbonyl werden leicht durch andere Moleküle und Radikale substituiert, z. B. durch PH_3, PF_3 und CN. Heute sind bereits etwa 300 derartige Nickelcarbonylderivate synthetisiert worden. Auf Substitutionsreaktionen beruht auch die katalytische Wirkung von Nickelcarbonyl in vielen organisch-chemischen Reaktionen.
Nickelcarbonyl reagiert leicht mit Sauerstoff unter Bildung von Nickeloxiden und freiem Kohlenmonoxid; eine analoge Reaktion läuft auch mit elementarem Schwefel ab. Ein Gemisch aus Nickelcarbonyldampf und Luft neigt zu spontanen Verpuffungen und gelegentlich auch zu Explosionen. Wenn man sich dazu noch die starke Toxizität des Nickelcarbonyls vor Augen hält, kann man sich des Mitgefühls für die Forscher nicht erwehren, die zum ersten Mal mit diesem Stoff in Berührung kamen.
Lange ehe sich die Natur des erstaunlichen Moleküls aufklären ließ und man seine chemischen Reaktionen erforscht hatte, erkannte Mond den praktischen Wert des in seinem

Laboratorium entdeckten Stoffes. Wenn die Synthesereaktion von Nickelcarbonyl reversibel war, dann konnte man durch Behandlung nickelhaltigen Materials mit Kohlenmonoxid das Nickel in Gestalt seines Carbonyls »verdampfen« und durch Erwärmung des erhaltenen Nickelcarbonyls das reine Metall gewinnen. Einige Jahre später schufen Mond und Langer den ersten metallurgischen Betrieb völlig neuer Art, in dem die glutheißen metallurgischen Öfen zum ersten Mal durch chemische Reaktoren ersetzt waren.
Im Mond-Werk in Südwales, das auch heute noch in Betrieb ist und eines der größten Nickelwerke in der ganzen Welt darstellt, erfolgt die Nickelcarbonylsynthese bei Atmosphärendruck, während das dampfförmige Carbonyl an heißen Nickelkugeln zersetzt wird; diese Kugeln werden, um ein Zusammenbacken zu verhüten, in ständiger Bewegung gehalten. Das aus dem Carbonyl freigesetzte Nickel scheidet sich an diesen Kugeln ab. Die Kugeln »wachsen« dabei. Später wurde eine andere, intensivere Variante des Carbonylprozesses gefunden. Die Nickelcarbonylsynthese läuft jetzt bei hohem Kohlenmonoxiddruck (bis 250 at) ab, die Zersetzung dagegen in heißen, senkrecht angeordneten Rohren. Von oben gelangt dampfförmiges Nickelcarbonyl in die Rohre (es kann aber auch flüssiges Nickelcarbonyl eingespritzt werden), und unten sammelt man den »frisch gefallenen Nickelschnee« auf, ein Pulver aus zusammengewachsenen feinsten Nickelkristallen, die beim Zerfall der $Ni(CO)_4$-Moleküle entstanden sind.
»Carbonylnickel«, besonders in Pulverform, ist von außergewöhnlicher Reinheit. Es ist unersetzlich bei der Produktion metallkeramischer Erzeugnisse. Die thermische Zersetzung von Nickelcarbonyl dient nicht nur zur Erzeugung von metallischem Nickel als solchem, sondern auch zur Herstellung von Nickelüberzügen. Man lässt beispielsweise geschmolzenes Glas durch eine Düse in eine mit dampfförmigem Nickelcarbonyl gefüllte Kammer treten, worin sich der so entstehende Faden mit einem glänzenden Nickelfilm überzieht. Vernickelte Glasfäden stellen einen aussichtsreichen Werkstoff für den Spezialgerätebau und die Radiotechnik dar. Die wirklich ungewöhnliche Eleganz des Carbonylverfahrens zur Nickeldarstellung hat Lord Kelvin wohl am besten zum Ausdruck gebracht, als er sagte: »Mond hat den Schwermetallen Flügel verliehen.«

Aus der Tiefe

Die am besten gesicherte Hypothese über den Aufbau unserer Erde besagt, dass ihr Kern ebenso wie die Eisenmeteoriten aus einer Nickel-Eisen-Legierung mit 90,85 % Fe, 8,5 % Ni und 0,6 % Co besteht. Dieser Kern enthält eine unvorstellbare Nickelmenge, nämlich $17 \cdot 10^{19}$ t, d. h. fast den gesamten Nickelvorrat unseres Planeten. Die Gesamtmenge wird auf $17{,}4 \cdot 10^{19}$ t geschätzt.
In die dünne Erdrinde sind nur wenige Nickelatome gelangt, im Durchschnitt nur eines von 100 000. Ein Teil dieser Atome hat gemeinsam mit Kupfer und Schwefel sulfidische Minerale gebildet. Einige Milliarden Jahre später hat der Mensch diese Vorkommen entdeckt und sie sulfidische Kupfer-Nickel-Erze genannt. Andere Nickelatome sind gemeinsam mit Eisen, Magnesium und Chrom bis an die Erdoberfläche gelangt. Hier erfolgte eine Oxidation der Nickelbegleiter, die dann zum Teil als Oxidhydrate abwanderten. Die unansehnlichen erdigen, verhältnismäßig nickelreichen Überreste bezeichnet man heute als oxidierte Nickelerze.

Nickel und Leben

Pflanzen enthalten durchschnittlich $5 \cdot 10^{-8}$ Ma.-% Nickel, Seetiere $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ und Landtiere $1 \cdot 10^{-6}$ Ma.-%, der menschliche Organismus 1 bis $2 \cdot 10^{-8}$ Ma.-% Über das Verhalten des Nickels in den Organismen konnte inzwischen bereits einiges in Erfahrung gebracht werden. So wurde festgestellt, dass sich der Nickelgehalt im Blut des Menschen abhängig vom Alter verändert, dass Albinos einen erhöhten Nickelgehalt im Organismus haben und dass

schließlich bestimmte Pflanzen und Mikroorganismen Nickel akkumulieren und das l000fache oder sogar 100.000fache der in der Umgebung festzustellenden Nickelkonzentration aufweisen. Diese und ähnliche Tatsachen geben jedoch vorläufig noch keine Antwort auf die wichtigste Frage: Ist das Nickel als unersetzliches Spurenelement mit spezifischer Wirkung anzusehen? Seine physiologische Rolle ist vorläufig unbekannt.

Aus der Geschichte der Nickelstähle

1799 entdeckte J. L. Proust die Anwesenheit von Nickel im »Meteoriteneisen« und sprach die Vermutung aus, dass die seit langem bekannte Rostbeständigkeit des »Himmelsmetalls« darin ihre Ursache hat. Diese Vermutung weckte die Aufmerksamkeit des jungen Faraday. 1820 gelang es Faraday gemeinsam mit Steward, einem Messerschmied, tatsächlich, »synthetisches Meteoriteneisen« mit erhöhter Korrosionsfestigkeit zu erschmelzen. Das war die erste Eisen-Nickel-Legierung von Menschenhand. Leider taugte sie überhaupt nichts, ihre Schmiedefähigkeit war erheblich schlechter als beim Eisen. Erst Ende des vorigen Jahrhunderts, als die Metallurgen gelernt hatten, schmiedefähiges Nickel zu erzeugen, gelang ihnen auch die Herstellung von echtem Nickelstahl. 3 % Nickel verdoppelten die Elastizitätsgrenze des Stahls nahezu, erhöhten seine mechanische Festigkeit um ein Drittel und verbesserten überdies die Korrosionsbeständigkeit.

Zwei Seiten einer Medaille

Unter dem Einfluss eines Nickel Überschusses nehmen bestimmte Pflanzen ungewöhnliche Formen an. Die Suche derartiger Formen ist nützlich für die Erkundung von Nickellagerstätten. Ein Nickelüberschuss im Boden ist aber auch die Ursache einer Augenkrankheit beim Vieh im Südural sowie der »Boang«-Krankheit von Kokospalmen auf den Hawaii-Inseln. Von »Boang« befallene Palmen geben taube Nüsse.

Nickel und die »kleine Energetik«

So klein ist die »kleine Energetik« im Grunde genommen gar nicht. Wollte man die Leistung aller chemischen Stromquellen addieren, die in Flugzeugen und Transistorempfängern, in Kraftfahrzeugen und elektrischen Rasierapparaten, in Traktoren und Taschenlampen sowie in Elektrokarren und künstlichen Erdtrabanten installiert sind, dann dürfte die erhaltene Summe wahrscheinlich mit den vierteiligen Ziffern vergleichbar sein, in denen man die Kapazität der größten Wärme- und Wasserkraftwerke angibt. Innerhalb der »kleinen Energetik« spielt Nickel die führende Rolle.
Die verbreitetsten negativen Elektroden chemischer Stromquellen bestehen aus Zink, Cadmium und Eisen; bei den positiven Elektroden sind es Silberoxid, Bleioxid, Manganoxid und Nickeloxid. Nickelverbindungen werden zur Produktion von Akkumulatoren mit Kalilauge als Elektrolyten verwendet. Übrigens wurde der Eisen-Nickel-Akkumulator im Jahre 1900 von Thomas Alva Edison erfunden.
Elektroden auf Nickeloxidbasis besitzen eine hinreichend große positive Ladungsmenge, sind beständig gegen den Elektrolyten, lassen sich gut bearbeiten, sind vergleichsweise billig, haben eine lange Lebensdauer und erfordern keine besondere Wartung. Dieser Komplex von Eigenschaften ließ die Nickelelektroden die mit Abstand größte Verbreitung erreichen. Bestimmte Akkumulatoren, insbesondere der Silber-Zink-Akkumulator (worin Silberoxid als positive Elektrode dient), haben zwar bessere Parameter als Nickel-Eisen- oder Nickel-Cadmium-Akkumulatoren. Nickel ist aber wesentlich billiger als Silber, und außerdem haben die erwähnten teuren Batterien eine erheblich geringere Lebensdauer.

Die Nickeloxidelektroden für alkalische Akkumulatoren werden aus einer Paste hergestellt, die Nickeloxidhydrat und Graphitpulver enthält. Die Funktion des leitfähigen Zusatzes wird gelegentlich statt von Graphit von dünnen Nickelplättchen übernommen, die gleichmäßig im Nickeloxidhydrat verteilt sind. Mit dieser sogenannten aktiven Masse werden leitfähige Platten unterschiedlicher Form (Gitter, Waben) pastiert.
In den letzten Jahren hat ein anderes Verfahren zur Herstellung von Nickelelektroden Verbreitung gefunden. Die Platten werden aus einem sehr feinen Nickeloxidpulver mit allen erforderlichen Zusätzen gepresst. Die zweite Produktionsstufe besteht im Sintern dieser Masse in einer Wasserstoffatmosphäre. So erhält man poröse Elektroden mit sehr großer Oberfläche; je größer die Oberfläche ist, umso größer ist aber auch die maximale Stromstärke. Akkumulatoren mit diesen Elektroden haben eine größere Kapazität, sind zuverlässiger, leichter, aber auch teurer. Darum verwendet man sie in besonders wichtigen Objekten, radioelektronischen Schaltungen, Stromquellen von kosmischen Apparaten usw.
Aus feinstem Pulver hergestellte Nickelelektroden werden auch in den Brennstoffelementen benutzt. Hier gewinnen die katalytischen Eigenschaften von Nickel und seinen Verbindungen besondere Bedeutung. Nickel ist ein ausgezeichneter Katalysator für die in diesen Stromquellen ablaufenden komplizierten Prozesse. Übrigens können Nickel und seine Verbindungen bei Brennstoffelementen sowohl für die Herstellung der positiven als auch der negativen Elektroden verwendet werden. Der Unterschied liegt nur in den Zusätzen.

Ein weiterer Nickelrohstoff

Die Asche von Steinkohle aus Südwales in England enthält je Tonne bis zu 78 kg Nickel, tatsächlich ein Nickelerz, das bereits abgebaut, zerkleinert und in das Industriezentrum transportiert ist.
Der erhöhte Nickelgehalt in einigen Steinkohlen, Erdölen und Schiefern deutet auf die Möglichkeit einer Nickelkonzentration in fossilen organischen Stoffen hin. Die Ursachen dieser Erscheinung sind vorläufig nicht klar.

Geschirr für Könige

Vernickeltes Geschirr ist längst eine alltägliche Sache geworden. Doch noch vor hundert Jahren war Nickel ein seltenes Metall und vernickelte Haushaltsgegenstände konnten sich nur sehr reiche Leute leisten. Vernickeltes Geschirr wurde am Hofe des Kaisers von Österreich verwendet. Erst in den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts hörte Nickel auf, ein Luxusgegenstand zu sein. Da stellte sich dem Nickelgeschirr ein neues Hindernis in den Weg. Ausgerechnet zu diesem Zeitpunkt wurde der Kaiser Franz Josef von einer unbekannten Krankheit befallen, und seine Ärzte schrieben die Ursache des königlichen Leidens dem Nickel zu. Sofort wurde ein Gesetz erlassen, das die Verwendung von Nickel zur Herstellung von Geschirr verbot.
Erst zwanzig Jahre später wurde dieses Verbot nach entsprechenden sorgfältigen Untersuchungen aufgehoben. Auch heute ersetzt Nickel oft das Tafelsilber, gewöhnlich in Gestalt einer vernickelten Kupfer-Nickel-Legierung.

Nach dem Stahlbetonprinzip

Was Stahlbeton ist, weiß jeder. Nun stellen Sie sich einmal vor, man verwendet statt Zement und Kies Nickel, während als Bewehrung im Nickel verteilte schwerschmelzende Partikeln, z. B. aus Magnesiumoxid, Aluminiumoxid oder Thoriumoxid bzw. aus den Carbiden von Wolfram, Titan und Chrom, dienen. Solche Hybridwerkstoffe kombinieren die chemische Beständigkeit des Nickels mit sehr hoher Warmfestigkeit. Die Herstellungsverfahren sind

verschieden. Ein Beispiel dafür besteht darin, dass feines Nickelpulver mit der pulverförmigen »Bewehrung« vermischt und das Gemisch gesintert wird. Man kann aber auch anders verfahren. Eine Nickel-Aluminium-Schmelze wird mit Sauerstoff durchgeblasen; das Aluminium geht dabei in $A1_2O_3$ über, während das oxidationsbeständigere Nickel im metallischen Zustand erhalten bleibt. »Linksherum« sieht dieses Verfahren folgendermaßen aus: Ein geschmolzenes Nickel- und Magnesiumoxidgemisch wird mit Wasserstoff durchgeblasen; dabei wird nur das Nickel reduziert. Schließlich entdeckte man auch ein gänzlich anderes Prinzip: Die »Bewehrungspartikeln« werden vernickelt. Dabei kann das Vernickeln in der Gasphase erfolgen, indem man Nickelcarbonyl an den erhitzten Partikeln zersetzt. Das so erhaltene pulverförmige Metall wird in die gewünschte Form gepresst und dann gesintert. Dabei entfällt die arbeitsaufwendige mechanische Bearbeitung.

Nickelisotope

Zwei Drittel allen in der Erdrinde enthaltenen Nickels entfallen auf das Isotop ^{58}Ni. In der Natur hat man bisher fünf Nickelisotope gefunden, die alle stabil sind. Weitere acht Nickelisotope mit den Massenzahlen 54, 55, 56, 57, 59, 63, 65 und 66 wurden im Laufe der Zeit auf künstlichem Wege hergestellt. Das stabilste Isotop, ^{59}Ni, besitzt eine Halbwertszeit von 75.000 Jahren, während die Halbwertszeit der kurzlebigsten Isotope dieses Elements – ^{54}Ni und ^{66}Ni – weniger als fünf Minuten beträgt.

Nickel im Lippenstift

Jeder Chemiestudent weiß, dass ein roter Niederschlag bei Zusatz von Dimethylglyoxim zu einer ammoniakalischen Lösung der untersuchten Substanz die beste Reaktion für die qualitative und quantitative Bestimmung von Nickel ist. Aber nicht nur die Analytiker benutzen das Nickeldimethylglyoxim (-diacetyldioxim). Die schöne tiefrote Färbung dieser Komplexverbindung fand auch Interesse bei den Kosmetikherstellern:
Nickeldimethylglyoxim wird Lippenstiften zugesetzt. Einige analoge Nickelverbindungen sind die Grundlage sehr lichtbeständiger Farbstoffe.

Drei Zitate

»Dieser metallische Stoff hat keinerlei wie auch immer geartete Anwendung gefunden, und die Hauptaufmerksamkeit der Chemiker, die ihn untersuchten, war auf seine Darstellung in reinem Zustand gerichtet, was indessen bis heute nicht erreicht wurde.«
W. Nicolson,
Grundlagen der Chemie. London, 1796.

»Sind erst einmal reiche Nickelvorkommen entdeckt, dann steht diesem Metall eine umfangreiche praktische Verwendung sowohl in reiner Form als auch in Form seiner Legierungen bevor.«
D. I. Mendelejew,
Grundlagen der Chemie. St. Petersburg, 1869.

»Unter den wichtigsten Metallen der modernen Technik gebührt dem Nickel einer der ersten Plätze.«
I. I. Kornilow,
Nickel und seine Legierungen. Moskau, 1958.

Kupfer (cuprum)

von W. W. Stanzo



Das Element Nummer 29 ist eines der wichtigsten, ältesten und populärsten Metalle, populär nicht nur bei Ingenieuren, Konstrukteuren, Fachleuten der Elektrotechnik und Maschinenbauern, sondern auch bei Historikern, Bildhauern und Schriftstellern.

Festigkeit

In jedem technischen Nachschlagewerk können wir die Festigkeitswerte von gegossenem Kupfer nachlesen: Bruchfestigkeit 17 kp/mm^2 (bei Normaltemperatur), Fließgrenze 2,2 kp/mm^2 (bei 500 °C, also unter harten, aber durchaus realen Betriebsverhältnissen für viele Erzeugnisse aus Kupfer). Sind das eigentlich hohe oder niedrige Werte? Die Fließgrenze, also jene Spannung, bei der ein Werkstoff sich ohne Erhöhung der Beanspruchung weiter deformiert, von gewöhnlichem Stahl erreicht unter den gleichen Bedingungen 100 kp/mm^2. Auch die Schlagfestigkeit von Kupfer ist geringer als bei vielen anderen Metallen und Legierungen. Besonders hart ist Kupfer ebenfalls nicht. Es ist zwar härter als Gold und Silber, besitzt aber nur etwa 66 % der Härte von Eisen.
So könnte man sich eigentlich fragen, wieso es Zeiten gab, als man aus Kupfer Schilde und Kanonen herstellte. Allerdings dürfen wir dabei nicht vergessen, dass das vor einigen Jahrhunderten geschah.
"Die Waffenschmiede des Altertums, ja selbst des Mittelalters gaben sich mit den Festigkeitswerten des Kupfers durchaus Zufrieden. Erstens war die Beanspruchung des Schildes, wenn er von einer Lanze oder einer Streitaxt getroffen wurde, weitaus geringer als etwa beim Auftreffen einer Gewehrkugel, und zweitens hatten die Metallurgen des Altertums einfach keinen anderen Werkstoff zur Verfügung, der fester als Kupfer und so zugänglich wie dieses gewesen wäre. So ist es kein Zufall, dass Hephaistos, der griechische Gott des Feuers und der Schmiedekunst, für den unbesiegbaren Achilles einen Kupferschild schmiedete.
Als Konstruktionswerkstoff wird Kupfer auch heute in großem Umfang verwendet, obwohl es nicht mehr seine mechanischen, sondern vielmehr seine thermischen und elektrischen Werte sind, denen die entscheidende Bedeutung zukommt. In seiner Fähigkeit, Wärme und Elektrizität zu leiten, tritt Kupfer nur hinter dem Edelmetall Silber zurück. Der elektrische Widerstand des Aluminiums ist fast doppelt so groß wie der von Kupfer, und bei Eisen beträgt der entsprechende Wert fast das Sechsfache.
Aus Kupfer werden allerdings nicht nur Drähte und stromführende Bauteile hergestellt, vielmehr findet es in großem Umfang auch im chemischen Apparatebau zur Herstellung von Vakuumapparaturen, Destillationsblasen, Kühlern und Rohrschlangen Verwendung. Nach wie vor fertigt man Arbeitswerkzeuge aus Kupfer und seinen Legierungen. In jeder Abteilung, in der mit explosiven und leicht entzündlichen Stoffen gearbeitet wird, findet man Hämmer, Stechbeitel oder Schraubenzieher aus Kupferlegierungen. Natürlich sind Werkzeuge aus Stahl fester, billiger und haben eine größere Lebensdauer; aber Stahl erzeugt Funken. Darum gibt man Kupferwerkzeugen den Vorzug, obwohl die Anschaffungskosten höher liegen, denn die Brand- und Explosionsgefahr wird dadurch verringert.
Die Hülsen von Patronen und Artilleriegeschossen bestehen gewöhnlich aus Messing, einer Legierung von Kupfer und Zink. Weitere Legierungszusätze für Messing können Aluminium,

Eisen, Blei, Mangan und andere Elemente sein. Warum haben die Konstrukteure hier dem Messing) vor allen Eisenlegierungen und auch vor dem leichteren Aluminium den Vorzug gegeben? Messing lässt sich gut durch Pressen bearbeiten und ist sehr zäh. Daraus resultiert eine gute Widerstandsfähigkeit gegen die stoßartig auftretenden Belastungen, die von den Pulvergasen erzeugt werden. Hülsenmessing enthält 68 % Kupfer.
Die meisten Messinghülsen von Artilleriegeschossen werden mehrfach verwendet. Ich weiß nicht, wie es heute ist, doch in den Kriegsjahren gab es in jeder Artilleriedivision einen Verantwortlichen (gewöhnlich ein Offizier) für das rechtzeitige Erfassen der leeren Hülsen und ihren Versand zur Wiederverwendung.
Eine hohe Beständigkeit gegen die zerstörende Wirkung von Salzwasser ist charakteristisch für sogenannte seewasserfeste Messinglegierungen. Diese Messingsorten enthalten einen Zinnzusatz. Bei der berühmten korrosionsfesten Legierung Tombak handelt es sich auch um ein Messing, nur ist der Kupferanteil darin höher als in jeder anderen Legierung dieser Gruppe, er beträgt 88 bis 97 %.
Noch eine wichtige Messingeigenschaft möchten wir hervorheben. Messing ist in der Regel billiger als Bronze, eine andere wichtige Legierungsgruppe auf Kupferbasis. Ursprünglich wurden nur Kupfer-Zinn-Legierungen als Bronzen bezeichnet. Zinn ist jedoch ein teures Metall, und überdies erreicht man mit der Kombination von Cu und Sn nicht alle Eigenschaften, die man bei Kupferlegierungen haben möchte. Heute gibt es Bronzen, die überhaupt kein Zinn enthalten, z. B. Aluminium-, Silizium- und Manganbronzen.

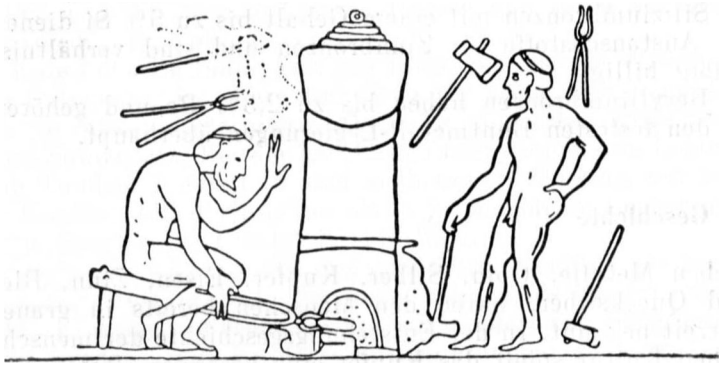
Legierungen

Ohne Lagerschalen, Buchsen, Dichtungen und Ventile aus Bronze ist kein einziger chemischer Apparat denkbar. Der Einsatz von Bronzen in allen Bereichen des Maschinenbaus nimmt von Jahr zu Jahr zu. Aus Bronze werden auch Werkzeuge hergestellt, die in explosionsgefährdeten Abteilungen zum Einsatz kommen.
Die heute üblichen Bronzen sind sehr vielfältig nach Zusammensetzung und Eigenschaften. Gewöhnliche Zinnbronzen enthalten bis zu 33 % Sn, die sogenannte Bildhauerbronze, die seit Jahrtausenden zum Gießen von Bildwerken verwendet wird, etwa 5 % Zinn, bis zu 10 % Zink und ungefähr 3 % Blei. In »KfZ-Bronzen« und »Lagerbronzen« befindet sich mehr Zinn, 10 bis 12 %. Nun noch einige Worte zu den »zinnlosen« Bronzen.
Aluminiumbronzen mit 5 bis 11 % AI lassen das weiche Kupfer zu einem Werkstoff für die Herstellung von Federn werden, und eine Bronze mit 10 % AI, 4 % Ni und 4 % Fe wird für stark beanspruchte Bauteile in Flugzeugtriebwerken und Turbinen verwendet.
Bleibronzen enthalten 27 bis 33 % Pb. Lager aus solchen Bronzen sind bei Höchstgeschwindigkeiten einsetzbar.
Siliziumbronzen mit einem Gehalt bis zu 5 % Si dienen als Austauschstoffe für Zinnbronzen und sind verhältnismäßig billig.
Berylliumbronzen haben bis zu 2,3 % Be und gehören zu den festesten Buntmetall-Legierungen überhaupt.

Geschichte

Sieben Metalle, Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Zinn, Blei und Quecksilber, waren den Menschen bereits in grauer Vorzeit bekannt. In der Entstehungsgeschichte der menschlichen Kultur spielt das Kupfer eine besondere Rolle. Die Steinzeit wurde von der Kupferzeit und die Kupferzeit von der Bronzezeit abgelöst. Dieser Prozess verlief jedoch nicht überall gleichzeitig. Die Urbevölkerung Amerikas vollzog erst im 16. Jahrhundert u. Z., also vor nur 400 Jahren, den Übergang von der Steinzeit zur Kupferzeit. Im alten Ägypten dagegen begann die Kupferzeit bereits im 4. Jahrtausend v. u. Z. Die 2300 Steinblöcke, aus denen vor

ungefähr 5000 Jahren die 147 m hohe Cheopspyramide errichtet wurde, sind mit Kupferwerkzeugen gebrochen und behauen worden.
Wie Gold und Silber kommt auch Kupfer gelegentlich gediegen vor. Aus gediegen vorkommendem Kupfer sind vermutlich vor etwa 10.000 Jahren die ersten metallischen Arbeitswerkzeuge gefertigt worden. Zur Verbreitung des Kupfers haben offenbar seine Fähigkeit, sich kaltschmieden zu lassen, sowie seine relativ einfache Erschmelzung aus reichen Erzen beigetragen. In Ägypten wurde Kupfererz schon im 4. Jahrtausend v. u. Z. verhüttet.



Schmelzofen nach einer Zeichnung auf einer griechischen Vase aus dem 6. Jahrhundert v. u. Z.

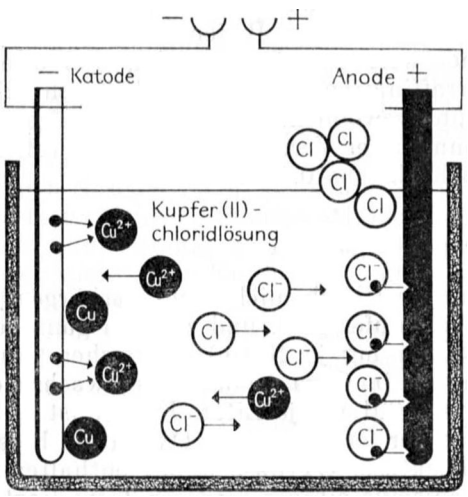
Das Kupferzeitalter dauerte etwa 1000 Jahre, also nur halb so lange wie das Bronzezeitalter. Charakteristisch ist der Umstand, dass die Kupferkultur in Griechenland später entstand als in Ägypten, während das Bronzezeitalter früher eintrat. Das Erz, aus dem die Ägypter ihr Kupfer erschmolzen, enthielt kein Zinn. In dieser Beziehung hatten die Griechen mehr Glück. Sie gewannen den »Zinnstein« gelegentlich am gleichen Ort wie das Kupfererz. Die Entdeckung der Bronze geschah offenbar zufällig, aber die Bronze konnte wegen ihrer größeren Härte und Dichte sowie wegen ihrer verhältnismäßig leichten Schmelzbarkeit (ein Zusatz von 15 %, setzt die Schmelztemperatur des Kupfers von 1083 auf 960 °C herab) das Kupfer rasch aus vielen Produktionszweigen verdrängen.
Von den Griechen haben die Homer die Kunst des Schmelzens und Verarbeitens von Kupfer und Bronze übernommen. Sie erhielten ihr Kupfer aus den unterworfenen Ländern, in erster Linie aus Gallien und Spanien. Der bereits von den Griechen begonnene Kupfererzabbau auf Zypern und Kreta wurde von den Römern fortgesetzt. Übrigens geht die lateinische Bezeichnung für Kupfer, »cuprum«, auf den Namen der Insel Zypern zurück. Den Zinnstein importierten die Römer von den Kassiterideninseln (»Zinninseln«), so bezeichnete man damals die Britischen Inseln. Das wichtigste Zinnmineral heißt auch heute noch Kassiterit. Vom 2. bis zum 1. Jahrhundert v. u. Z. wurden die Waffen der Römer in der Hauptsache aus Eisen hergestellt, doch bei Haushaltsgegenständen dominierten nach wie vor Bronze und Kupfer.
Bronze und Kupfer haben nicht nur für die Entstehung der materiellen Kultur der meisten Völker eine hervorragende Rolle gespielt, sondern auch in der bildenden Kunst. Noch in unseren Tagen werden aus Bronze Büsten und Reliefs gegossen bzw. Gravuren auf Kupfer hergestellt.

Metallurgie

Wir dürfen die Metallurgen der Vergangenheit beneiden; Kupfer gab es damals im Überfluss. Noch im 19. Jahrhundert waren nur Kupfererze rentabel, deren Gehalt (5 bis 9 % erreichte. Heute hingegen gilt ein Erz mit 5 % Kupfer als sehr reich, und die meisten in der Gegenwart verarbeiteten Erze enthalten nur 2 bis 3 % Kupfer. Eine ganze Reihe von Ländern dagegen vorwertet Erze, die nur ein halbes Prozent Kupfer besitzen. Diese Entwicklung hat

naturgemäß auch die Produktionstechnologie komplizierter werden lassen. Die Kupfergewinnung ist ein mehrstufiger Prozess.
Zuerst wird das Erz zerkleinert und dann flotiert. In den Flotationsmaschinen wird das zerkleinerte Erz mit Wasser vermischt, das vorher mit geeigneten Flotationsmitteln versetzt worden ist. Nun wird Luft eingeleitet, und es entsteht eine schäumende Pulpe. Metallhaltige Mineralkörner, die vom Wasser nur schlecht benetzt werden, haften an den Luftbläschen an und schwimmen zur Oberfläche auf, während sich das taube Gestein am Boden absetzt. Durch geschickte Auswahl der Flotationsmittel kann man noch während der Flotation eine teilweise Trennung des eigentlichen Kupfererzes von andoren Metallverbindungen erreichen. So vermindert etwa ein Zusatz von Cyaniden und Zinksulfat die Flotationsfähigkeit (vom englischen float, (I. h. »schwimmen«) von Zinksulfid, einem häufigen Kupferbegleiter in sulfidischen Erzen. Ein Kalkzusatz erlaubt es, den eisenhaltigen Pyrit teilweise abzutrennen. Eisensulfide sind in den meisten Kupfererzen zugegen. Der erste Aufbereitungsbetrieb der UdSSR zur Flotation von Kupfererz wurde 1929 in Kasachstan errichtet.
Durch die Flotationsaufbereitung wird ein Konzentrat erhalten, das nun in die Kupferschmelzöfen gelangt. Am verbreitetsten sind heute Reflexionsöfen. Dabei handelt es sich um große, horizontal angeordnete Aggregate, die eine große Fläche beanspruchen. Das Erz mit den Zuschlägen wird in den Ofen gefördert, und zwar auf Schrägen, die längs der Seitenwände verlaufen. Der gasförmige, flüssige oder staubförmige Brennstoff wird nicht in die Beschickung geführt, sondern in den darüber befindlichen Raum, und die bei der Verbrennung erzeugte Wärme wird von den Ofenwänden gewissermaßen reflektiert; die Temperatur im Reflexionsofen erreicht etwa 1200 °C.
Beim Schmelzen entsteht noch kein reines Kupfer, sondern der sogenannte Kupferstein, der sich im Wesentlichen aus drei Elementen, Kupfer, Eisen und Schwefel, zusammensetzt. Natürlich bildet sich auch Schlacke. Der geschmolzene Kupferstein und die Schlacke vermischen sich jedoch nicht miteinander, vielmehr schwimmt die leichtere Schlacke an der Oberfläche des Kupfersteins.
Zur Verminderung des Eisengehalls im Kupferstein versetzt man die Rohstoffe mit Quarz als Flussmittel. Das oxidierte Eisen bildet mit dem Quarz Eisensilikate und geht dadurch teilweise in die Schlacke über. Um den Kupfergehalt im Kupferstein zu erhöhen, wird das nach der Flotation erhaltene Konzentrat vor dem hier geschilderten Prozess geröstet.
Allen Bemühungen zum Trotz liegt der Kupfergehalt im Kupferstein selten über 30 %. Darum besteht die nächste Produktionsstufe in der Umsetzung des Kupfersteins zu Schwarzkupfer. Dieser Prozess erfolgt in Konvertern von der Art der Bessemerkonverter, die allerdings nicht birnenförmig sind, sondern wie ein auf der Seite liegendes Fass aussehen. Da die Menge der Verunreinigungen, die im Konverter ausgebrannt werden müssen, sehr groß ist, dauert der Prozess entsprechend lange. Die entstehende Schlacke muss wiederholt abgegossen werden.
Der Konverter braucht nicht geheizt zu werden. Der Kupferstein wird flüssig in den Konverter eingefüllt, und die Oxidationsreaktionen von Eisen und Schwefel setzen große Wärmemengen frei. Darum wird der Konverter nur mit Luft und über einen Trichter mit gemahlenem Quarz, beschickt.
Zuerst wird das Eisen ausgebrannt. Als weniger edles Metall oxidiert es durch den Luftsauerstoff vor dem Kupfer. Seine Oxide reagieren mit dem Quarz und bilden die Eisensilikatschlacke.
Nun erst beginnt die Oxidation des am Kupfer gebundenen Schwefels. Die Konvertertemperatur bleibt die ganze Zeit über ungefähr auf gleicher Höhe bei 1200 °C. Das Durchblasen des Konverters mit Luft wird eingestellt, sobald er nur noch das sogenannte Schwarzkupfer mit 98 bis 99 % Cu enthält; der Rest besteht in der Hauptsache aus Eisen, Schwefel, Nickel, Arsen, Antimon, Silber und Gold.

Arsen, Antimon, Schwefel und Eisen sind schädliche Verunreinigungen. Sie beeinflussen die wichtigste Eigenschaft des Kupfers, seine elektrische Leitfähigkeit, negativ. Also müssen sie entfernt werden. Gold, Silber und Nickel sind hingegen zu wertvoll, als dass man sie im Kupfer lassen könnte. Darum wird das Schwarzkupfer raffiniert. Die Raffination erfolgt in Flammöfen sowie auf elektrolytischem Wege. In Russland wurde das erste Elektrolytkupfer Ende der 1880er Jahre gewonnen.



In das Elektrolytbad bringt man ein dünnes Blech aus reinem Kupfer als Kathode. Als Anode dient eine dicke gegossene Schwarzkupferplatte. Die Anode löst sich im Elektrolyten auf, und die Kupferionen werden an der Kathode wieder entladen. Der Elektrolyt enthält Schwefelsäure, die Verunreinigungen wie Nickel, Eisen und Zink auflöst. Da diese Elemente jedoch in der Spannungsreihe wesentlich weiter links stehen als das Kupfer, werden sie nicht an der Kathode abgeschieden, sondern verbleiben in der Lösung, Gold, Silber und Tellur gehen nicht in Lösung, sondern setzen sich im Verlauf der Zerstörung der Anode als sogenannter Anodenschlamm am Hoden der Elektrolytwanne ab.
Erwähnenswert ist die Tatsache, dass alle Kosten für die Kupferraffination in der Regel durch die aus dem Schwarzkupfer gewonnenen Edelmetalle aufgewogen werden.
Die Summe aller Verunreinigungen im raffinierten Kupfer bei rügt höchstens 0,1 %.

Im lebenden Organismus

Für die Haare will ich mich nicht verbürgen, doch dass es in der Leber Kupfer gibt, und zwar in ganz beträchtlichen Mengen (0,0004 mg je 100 g), ist sicher. Auch das Blut enthält Kupfer; im Organismus eines erwachsenen Menschen sind es etwa 0,001 mg je Liter. Kupfer ist an der Blutbildung und an der fermentativen (= enzymatischen) Oxidation beteiligt. Einige Fermente (= Enzyme) (Lactase, Oxidase u. a.) enthalten Kupfer.
Im Organismus einiger niederer Tiere liegt der relative Kupfergehalt noch höher. Hämocyanin, der Blutfarbstoff von Mollusken und Krebsartigen, hat 0,15 bis 0,26 % Cu.
Auch die Pflanzen brauchen Kupfer. Es ist eines der wichtigsten Spurenelemente, das an der Photosynthese teilnimmt und die Stickstoffassimilation beeinflusst. Kupfermangel im Boden bewirkt eine Verminderung des Pflanzenertrages oder lässt die Pflanzen unfruchtbar werden. Kupferhaltige Düngemittel begünstigen die Synthese von Eiweißen, Fetten und Vitaminen; überdies steigern sie die Frosthärte vieler landwirtschaftlicher Kulturen.
Kupfer wird gewöhnlich in Form seines verbreiterten Salzes, Kupfersulfat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, in den Boden eingebracht. Man gewinnt diesen blauen kristallinen Stoff durch Behandlung von Kupferabfällen mit, heißer Schwefelsäure bei freiem Sauerstoffzutritt.
In der Landwirtschaft wird Kupfersulfat auch zu anderen Zwecken gebraucht. Sämereien werden vor der Aussaat mit Kupfersulfatlösungen gebeizt. Kupfersulfat ist nämlich wie auch viele andere Kupfersalze, giftig, besonders für niedere Organismen. Die Kupfersulfatlösung vernichtet die an den Samen haftenden Schimmelpilzsporen.

Das Kupfer in der Erdrinde

Der Kupfergehalt in der Erdrinde ist verhältnismäßig gering und beträgt 0,007 %. Das ist nur ein Tausendstel der Häufigkeit des Aluminiums und nur ein Sechshundertstel derjenigen von Eisen. Doch Kupfer ist in rund 200 Mineralen enthalten. Viele von ihnen zeichnen sich durch

leuchtende schöne Farben aus. Bornit (Buntkupferkies) Cu_5FeS_4 ist blau, Chalkapyrit (Kupferkies) CuFeSa zeigt goldenen Glanz und die dunkelgrünen riesigen Vasen aus Malachit $Cut(OH)_2CO_2$ sowie die Ausstattung des berühmten »Malachitsaales« kennt jeder, der auch nur einmal die Ermitage in Leningrad besucht hat. Die wichtigsten Kupfererze sind die sulfidischen Erze sowie die Kupferkiese.
Von den anderen Kupferverbindungen ist Malachit $Cu_2(OH)_2CO_3$ der als Schmuckstein verwendet wird, besonders populär. Aber Malachit wird auch als Rohstoff für die Gewinnung des Kupfers, des Hauptmetalls der Elektrotechnik, verwendet.

Afrikas Reichtümer

Auf den Territorien der jungen afrikanischen Staaten sind ungeheure Kupferkieslagerstätten konzentriert; es handelt sich dabei um Sandsteine mit erheblichen Einschlüssen von Kupferverbindungen. Die erkundeten Kupfervorräte dieser Länder sind erheblich größer als die Vorräte Chiles, das seil langen Zeiten ein kupferexportierendes Land ist.

Russisches Kupfer

Die ersten Kupferhütten wurden in Russland offenbar bereits im 13. Jahrhundert errichtet. Aus Dokumenten wissen wir, dass 1213 unweit von Archangelsk das Kupfererzvorkommen von Zilmensk entdeckt wurde. 1270 gab es in Moskau bereits eine »Kanonenhütte«, in der Bronzekanonen unterschiedlicher Kaliber angefertigt wurden.
Im 16. bis 17. Jahrhundert herrschte in Russland ein großer Mangel an Metallen, besonders an Kupfer. Auf der Suche nach Kupfer reisten russische Meister nach dem Norden, in das Gebiet jenseits der Wolga sowie in den Ural. 1652 berichtete der Statthalter von Kasan an den Zaren: »Kupfererze... wurden allhier reichlich gefunden und Kupferhütten... werden in Eile erbaut.« Der Bericht stimmte tatsächlich. Wir wissen, dass in zwölf Jahren, beginnend 1652, »aus Kasan nach Moskau dahergesandt wurden reinen Kupfers 4641 Pud 6 Griwenok« (ca. 74,3 t).
Doch am Metall fehlte es trotz allem nach wie vor. So ist es kein Zufall, wenn Lomonossow schrieb, dass die Metalle »...vor den Bemühungen Peters nahezu sämtlich erhalten wurden von den Nachbarvölkern, so dass auch Kriegswaffen zuweilen gezwungenermaßen bei den Feinden selbst für teures Geld über fremde Hände gekauft werden mussten«.
Peter I. hat für die Entwicklung der russischen Metallurgie viel getan. Am Ende seiner Herrschaft (1724) gab es allein im Ural elf Schmelzöfen und vier »Umschmelzöfen«, die Kupfer produzierten. Auch im Altai begann die Buntmetallgewinnung.
1700 bestanden in Russland bereits über 50 Kupferhütten. Die jährliche Kupferausbeute erreichte 180.000 Pud oder etwa 2880 t. Bis Mitte des 19. Jahrhunderts erfolgte eine weitere Vordopplung. Die Kupferproduktion war damals in der Hauptsache im Ural, im Kaukasus und in Kasachstan konzentriert.

Kupfergeld

Peter I. hat wiederholt den Gedanken ausgesprochen, dass es notwendig sei, das silberne Wechselgeld durch Kupfermünzen zu ersetzen. Allerdings konnte dieser Übergang zu seinen Lebzeiten nicht vollzogen werden. Erst 1763 wurde im Altai eine neue Münze, die Münze von Kolywan, eröffnet. Hier wurden die ersten russischen Kupfermünzen für 1, 5 und 10 Kopeken geprägt. Die Umschrift dieser Münzen lautete: »Sibirskaja kopeta« (Sibirische Münze). Von 1763 bis 1781 wurden für fast 4 Millionen Rubel solche Münzen in der Münze von Kolywan geprägt. Heute werden die Kupfermünzen in der Sowjetunion aus einer Aluminiumbronze, d. h. einer Kupferlegierung mit 4,5 bis 5,5 % Aluminiumzusatz hergestellt.

1919 entdeckte der Geologe N. N. Urwanzew in Norilsk die Überreste eines Kupferschmelzofens. Wie sich herausstellte, war dieser Ofen bereits 1872 von dem Kaufmann Sotnikow angelegt worden. Dass es am Taimyr Kupfererz gab, wusste man in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts bereits, doch die Baustoffe, insbesondere Ziegelsteine, waren dort sehr teuer.
Der geschäftstüchtige Kaufmann erreichte beim Gouverneur eine Erlaubnis, in Dudinka eine Holzkirche zu erbauen. In Dudinka wusste man natürlich nichts davon, dass es in Dudinka bereits eine Kirche gab, allerdings nicht aus holz, sondern aus Stein. Sotnikow erhielt das benötigte Holz und errichtete daraus tatsächlich eine Kirche. Die alte Kirche indessen ließ er abtragen und baute aus den »geweihten« Ziegelsleinen einen Kupferschmelzofen. In diesem Ofen wurden einige hundert Pud Kupfer erschmolzen (1 Pud ≈ 16 kg). So entstand am 69. Breitengrad der erste metallurgische Betrieb, den man als »Urgroßvater« des heute in der ganzen Welt bekannten Bergbau- und Hüttenkombinats von Norilsk ansehen kann.

Das erste Elektrolytkupfer

Der erste Betrieb zur elektrolytischen Raffination von Kupfer in Russland wurde im Werk von Kalakent (Asorbaidshan) gebaut.
»Man unternimmt recht erfolgreiche Versuche zur Gewinnung reinen Kupfers durch Elektrolyse direkt aus Kupferstein; alle Zahlenwerte sowie auch Einzelheiten der Produktion hält die Werkleitung geheim. Im Werk von Kalakent, wo es genügend Wasserkraft gibt, werden gegenwärtig grandiose Vorbereitungen für die Elektrolyse getroffen, wobei die Dynamo-Elektromaschine des Herrn Werner Siemens mit Hilfe einer Turbine in Bewegung versetzt wird.«
So berichtete die älteste wissenschaftliche Bergbauzeitschrift Russlands, das »Gorny shurnal«, 1887 über dieses Ereignis.

Kupfer dichtpolen

Der elektrolytischen Raffination des Kupfers geht gewöhnlich eine Raffination im Flammofen voraus. Der verhältnismäßig kleine Flammofen wird mit Erdöl, Gas oder Kohlenstaub geheizt. In diesen Ofen wird Luft eingeblasen, die einen geringen Teil des Metalls bis zum Kupfer(l)-oxid Cu_2O oxidiert. Viele Verunreinigungen, die eine größere Affinität zum Sauerstoff besitzen als das Kupfer (also Eisen, Cobalt, Schwefel und Arsen), entziehen dem Kupfer(l)-oxid nach dem Schmelzen den Sauerstoff und schwimmen dann als Schlacke an der Oberfläche.
An die Stelle der alten Verunreinigungen freilich ist jetzt eine neue getreten, ein Teil des Kupfer(l)-oxids, der sich nicht umgesetzt hat. Um auch diesen Teil zu entfernen, wird das Kupfer dichtgepolt. Zu diesem Zweck taucht man in das flüssige Metallbad grüne Holzstangen ein. Das Bad beginnt zu brodeln. Außer dem Wasserdampf werden aus dem Holz auch Produkte freigesetzt, die durch trockene Destillation des Holzes entstehen. Einige von ihnen (Wasserstoff, Kohlenmonoxid) reagieren mit dem Kupfer(I)-oxid und reduzieren es. Gleichzeitig wird das im Metall gelöste Schwefeldioxid aus der Schmelze entfernt. In vielen Betrieben verwendet man statt Holz auch Masut oder Erdgas zum Dichtpolen.

Rot und Schwarz

Kupfer reagiert sehr leicht mit Sauerstoff und bildet zwei Oxide, das rote Kupfer(l)-oxid Cu_2O und das schwarze Kupfer(II)-oxid CuO. Ebenso leicht lässt sich das Kupfer allerdings auch reduzieren. Diese Tatsache zeigt sich anschaulich darin, dass eine Kupferplatte ihre Farbe verändert, wenn man sie aus der Reduktionszone einer Flamme in deren Oxidationszone

bringt und danach in die Reduktionszone zurückführt. Auf dieser Eigenschaft beruht die Verwendung von Kupfer als Katalysator bei der Produktion bestimmter organischer Verbindungen. Kupfer dient hier als Sauerstoff-Überträger.

Ohne Wasser, merkt euch das...

Kupfersulfat liegt gewöhnlich als Kristallhydrat vor, d. h., an das Kupfersulfatmolekül sind einige Wassermoleküle gebunden. Im Kupfervitriol beispielsweise entfallen fünf Moleküle H_20 auf ein Molekül $CuSO_4$. Vier davon werden beim Erhitzen recht leicht abgespalten, doch das fünfte sitzt fest; um auch das 5. Wassermolekül loszureißen, benötigt man hohe Temperaturen. Im Gegensatz zu den Kristallhydraten ist wasserfreies Kupfersulfat nicht blau, sondern weiß. Die Substanz ist eifrig bestrebt, erneut Wasser anzulagern, und verändert dabei naturgemäß ihre Farbe. Man verwendet sie als Reagens zum Nachweis von Wasser in organischen Flüssigkeiten. Enthält Benzin auch nur sehr wenig gelöstes Wasser, dann wird zugesetztes wasserfreies Kupfersulfat augenblicklich blau.

Das Monelmetall

Nickel ist nicht nur im Periodensystem der Elemente ein Nachbar des Kupfers, sondern auch dessen ständiger Begleiter in verschiedenen Erzen. Durch Verhüttung dieser Erze gewinnt man das sogenannte Monelmetall, eine Legierung, in der auf etwa zwei Teile Nickel ein Teil Kupfer sowie geringfügige Zusätze von Eisen, Mangan und Aluminium entfallen. Das Monelmetall besitzt hervorragende Korrosionsbeständigkeit (größer, als bei den meisten Kupferlegierungen) und zeichnet sich durch Festigkeits- und Temperaturbeständigkeit aus. Dank dieser Eigenschaften verwendet man es in großem Umfang in der Elektrotechnik, im Schiffbau und in der chemischen Industrie.

Kupferladenkristalle

Bekanntlich ist die tatsächliche Festigkeit aller Metalle viel kleiner als die theoretische. Das erklärt sich daraus, dass die Kristallstruktur der Metalle Störstellen hat. Kupfer bildet keine Ausnahme. Ohne die Störstelle würde die Festigkeit des Kupfers Hunderte Kilopond pro Quadratmillimeter betragen. Das ist nicht etwa nur blanke Theorie. Praktisch hat man Kupferfadenkristalle schon ohne Störstellen dargestellt. Ihre Zugfestigkeit beträgt etwa 300 kp/mm^2. Allerdings ist der Durchmesser dieser Kristalle bedeutend kleiner als 1 mm, er beträgt nur l,25 µm.
Die Kupferfadenkristalle werden folgendermaßen dargestellt. Ein Gefäß mit chemisch reinem Kupfermonochlorid CuCl wird in einen Spezialofen gestellt und sorgfältig gereinigter Wasserstoff eingeblasen. In dem Ofen herrscht eine streng konstante Temperatur von etwa 600 °C. Dabei läuft die Reaktion

$$2\ CuCl + H_2 \longrightarrow 2\ Cu + 2\ HCI$$

ab. Der entstehende Chlorwasserstoff wird in ein anderes Gefäß geleitet, wo er mit Wasser absorbiert wird. Das richtungsorientierte Wachstum des Kristalls wird durch ein elektrisches Feld gefördert.
Mit der Vergrößerung der Fadenkristalle nimmt ihre spezifische Festigkeit bedeutend ab. Vor einigen Jahren ist es den sowjetischen Wissenschaftlern I. A. Oding und I. M. Kopjewa gelungen, Fadenkrislalle mit einem Durchmesser von etwa 100 µm aus einer Eisen-Kupfer-Legierung bei der Reduktion des Gemisches $FeCI_2$ und CuCl darzustellen.

Zink

von B. I. Kasakow



Unseren Bericht über das Element Nummer 30, das Zink, wollen wir nicht wie sonst mit seiner Entdeckungsgeschichte, sondern mit dem wichtigsten Anwendungsgebiet des Zinks beginnen. Das ist umso mehr gerechtfertigt, als uns aus der Geschichte des Zinks kaum genaue Daten bekannt sind. Dabei ist es jedoch seiner Bedeutung nach ohne Zweifel eines der wichtigsten Buntmetalle.

Zink und Stahl

Unsere Zeit wird – man liest es allenthalben – immer wieder als das »Zeitalter der Polymere«, »Zeitalter der Halbleiter«, als »atomares Zeitalter« usw. bezeichnet. Doch im Grunde genommen leben wir immer noch im »eisernen« Zeitalter. Nach wie vor ist das Eisen die Basis der Industrie. Auch heute wird die Leistungsfähigkeit eines Staates, seine Wirtschaftskraft, anhand seiner Roheisen- und Stahlproduktion beurteilt. Roheisen und Stahl jedoch unterliegen der Korrosion, und ungeachtet aller noch so bedeutenden Erfolge, die die Menschheit im Kampf mit dem »rostigen Feind« erreicht hat, vernichtet die Korrosion alljährlich einige Dutzend Millionen Tonnen Metall.

Das Aufbringen dünner Schichten korrosionsfester Metalle auf die Oberfläche von Stahl und Roheisen ist das wichtigste Korrosionsschutzverfahren. Zinküberzüge jedoch stehen unter allen Metallüberzügen sowohl nach der Bedeutung als auch nach den Maßstäben unbestritten an erster Stelle. 40 % der Weltproduktion an Zink werden für den Korrosionsschutz von Stahl verwendet.

Verzinkte Eimer, verzinkte Dachrinnen oder Blechdächer aus verzinktem Bisenblech erscheinen so selbst verständlich und alltäglich, dass wir uns in der Regel überhaupt keine Gedanken darüber machen, warum sie eigentlich verzinkt und nicht verchromt oder vernickelt sind. Taucht diese Frage wirklich einmal auf, dann folgt mit »eiserner Logik« sofort die Antwort: Weil Zink billiger als Chrom oder Nickel ist. In Wahrheit ist das aber nicht der einzige Grund. Zinküberzüge sind häufig zuverlässiger als alle übrigen Arten von Schutzschichten, weil Zink das Eisen nicht nur mechanisch gegen äußere Einwirkungen abschirmt, sondern zugleich einen chemischen Schutz darstellt.

Cobalt, Nickel, Cadmium, Zinn und andere Metalle, die für den Korrosionsschutz von Eisen eingesetzt werden, stehen in der Spannungsreihe der Metalle rechts vom Eisen, d. h., sie sind selbst chemisch beständiger als Eisen. Zink dagegen und Chrom zeichnen sich im Vergleich zu Eisen durch eine größere Reaktionsfreudigkeit aus. In der Spannungsreihe steht das Chrom links vom Eisen und ist nur noch durch das Gallium von diesem getrennt. Zink dagegen steht links vom Chrom.

Die atmosphärische Korrosion ist elektrochemischer Natur. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, sei hier nur soviel gesagt, dass der Schutzmechanismus beim Zink darin besteht, dass das Zink ein reaktionsfreudigeres Metall als Eisen ist und daher früher als dieses mit den aggressiven Komponenten der Atmosphäre reagiert.

In Gegenwart von Feuchtigkeit bilden sich zwischen Eisen und Zink galvanische Lokalelemente aus, in denen das Zink die Anode darstellt. So wird bei dem hier ablaufenden elektrochemischen Prozess das Zink zuerst zerstört, während das Basismetall unberührt bleibt.

Selbst wo der Oberzug beschädigt ist – z. B. durch einen Kratzer –, erhalten sich diese Besonderheit des Schutzmechanismus von Zink und seine Sicherheit unverändert. Auch in dieser Situation besteht das Lokalelement weiter, das Zink wird »geopfert«. Hinzu kommt, dass Eisen und Zink beim Aufbringen der Schutzschicht gewöhnlich ineinander diffundieren. So wird ein Kratzer meist nicht das Eisen selbst freilegen, sondern die intermetallische Verbindung zwischen Eisen und Zink, die gegen Feuchtigkeitseinwirkung verhältnismäßig beständig ist.
Bedeutung hat auch die Zusammensetzung des Produkts, das bei der »Selbstaufopferung« des Elements Nummer 30 entsteht. Das reaktionsfreudige Zink reagiert sowohl mit der Luftfeuchtigkeit als auch mit dem in der Luft enthaltenen Kohlendioxid. So entsteht eine Schutzschicht der Zusammensetzung $2\ ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$, die chemisch hinreichend beständig ist, um sowohl das Eisen als auch das Zink selbst vor weiteren Reaktionen zu schützen. Erfolgt die Zinkkorrosion dagegen dort, wo kein Kohlendioxid zugegen ist, z. B. im enthärteten Wasser eines Dampfkessels, dann kann sich eine Schicht der gewünschten Zusammensetzung nicht ausbilden, und die Zinkschicht wird wesentlich rascher zerstört.
Wie wird Zink auf Eisen aufgebracht? Es gibt mehrere Verfahren. Da Zink mit Eisen Legierungen bildet und dieses selbst bei niedrigen Temperaturen rasch auflöst, kann man zerstäubtes Zink mit Hilfe einer geeigneten Spritzpistole direkt auf eine entsprechend vorbehandelte Stahlfläche auftragen. Man kann Stahl auch verzinken, indem man ihn einfach in geschmolzenes Zink eintaucht (das ist das älteste Verfahren). Übrigens schmilzt Zink bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (419,5 °C). Selbstverständlich gibt es auch elektrolytische Verzinkungsverfahren. Schließlich existiert noch das Sherardisierungsverfahren nach dem Namen des Erfinders, Sherard Cowper Goles, das zum Verzinken kleiner, aber kompliziert geformter Teile verwendet wird, wo besondere Forderungen an die Maßhaltigkeit gestellt werden.
In einer gasdicht verschlossenen Trommel werden die mit Zinkstaub eingepuderten Teile einige Stunden lang bei etwa 400 °C gehalten. Unter diesen Bedingungen diffundieren die Zinkatome verhältnismäßig rasch in den Basiswerkstoff ein. Es entsteht eine Eisen-Zink-Legierung, die nicht einfach an der Oberfläche des Teiles anliegt, sondern in das Teil hineinreicht.

Legierungen und ein wenig Geschichte

Wir haben bereits erwähnt, dass die Geschichte des Elements mit der Ordnungszahl 30 recht unklar ist. Sicher ist nur eins: Die Legierung von Kupfer und Zink, also das Messing, war sehr viel früher bekannt als metallisches Zink. Die ältesten Messinggegenstände, die ungefähr 1500 Jahre v. u. Z. hergestellt worden sind, hat man bei Ausgrabungen in Palästina gefunden.
Die Herstellung von Messing durch Reduktion eines besonderen Steines mittels Kohle in Gegenwart von Kupfer wird bereits von Homer, Aristoteles und Plinius d. Ä. beschrieben. Aristoteles berichtete über ein in Indien gewonnenes Kupfer, das sich »vom Gold nur durch den Geschmack unterscheidet«.
In der Tat existiert unter der Vielzahl von Legierungen, die alle die Bezeichnung Messing tragen, eine, das Tombak, das sich in der Farbe fast überhaupt nicht vom Gold unterscheidet. Übrigens enthält Tombak weniger Zink als die meisten Messingarten. Es sind höchstens 4 %.
Man darf annehmen, dass das Zink auch im Altertum dem Kupfer nicht allein darum zugesetzt wurde, um dessen Farbe aufzuhellen. Durch Änderung des Verhältnisses von Zink und Kupfer lässt sich eine Vielzahl von Legierungen mit unterschiedlichen Eigenschaften gewinnen. Es ist kein Zufall, dass sämtliche Messinglegierungen in zwei große Gruppen, das Alphamessing und das Betamessing, untergliedert werden. In der erstgenannten Gruppe beträgt der Zinkgehalt höchstens 33 %. Warum ausgerechnet 33 %?

Mit steigendem Zinkgehalt nimmt die Plastizität des Messings zu, jedoch nur bis zu einem bestimmten Grenzwert. Messing mit 33 % Zink und mehr bricht bei Verformung im kalten Zustand, d. h., 33 % bilden den Grenzwert der Plastizitätszunahme, jenseits dessen Messing spröde wird.
Es hätte gewiss auch geschehen können, dass man eine andere »Schwelle« als Klassifikationsgrundlage für Messinglegierungen wählte, denn alle Klassifikationen sind relativ. Andererseits steigt auch die Festigkeit von Messing mit Zunahme des Zinkgehalts, aber auch hier nur bis zu einem gewissen Grenzwert. Er beträgt 47 bis 50 % Zn. Die Festigkeit von Messing mit 45 % Zn-Gehalt ist mehrfach größer als die einer Legierung, die aus gleichen Anteilen Zink und Kupfer besteht.
Dass der Eigenschaftsbereich der Messinge so groß ist, erklärt sich in erster Linie aus der guten Verträglichkeit von Kupfer und Zink. Sie bilden eine ganze Reihe fester Legierungen mit unterschiedlicher Kristallstruktur. Ebenso wie Patronenhülsen, Kühler, alle möglichen Armaturen und eine Vielzahl anderer nützlicher Dinge, die sich hier gar nicht aufzählen lassen.
Ein Umstand ist dabei besonders wichtig. Die Zugabe von Zink in vernünftigen Grenzen führt stets zu einer Verbesserung vieler Eigenschaften des Kupfers, der Festigkeit, der Plastizität und der Korrosionsbeständigkeit. Die Legierung wird dabei immer billiger, denn der Preis des Zinks liegt wesentlich unter dem Kupferpreis. Wir haben hier den seltenen Fall vor uns, dass eine Legierung durch den Legierungszusatz billiger wird.
Zink ist auch in einer anderen alten Legierung auf Kupferbasis enthalten. Gemeint ist die Bronze. Früher gab es hier eine klare Unterscheidung: Kupfer plus Zinn ist Bronze, Kupfer plus Zink ist Messing. Heute sind die »Grenzen verwischt«. Eine Legierung, die viermal soviel Zink wie Zinn enthält, wird trotzdem noch zu Bronzen gerechnet. Bronze zur Herstellung von Büsten und Statuen enthält z. B. 4 bis 7 % Zinn und 5 bis 8 % Zink. Wir hätten also zu einem Prozent Grund, diese Legierung als Messing zu bezeichnen. Trotzdem heißt sie Bronze.
Bisher haben wir nur über die Schutzfunktion des Zinks sowie über Zink als Legierungszusatz berichtet. Es gibt aber auch Legierungen, deren Basis das Element Nummer 30 bildet. Gute gießtechnische Eigenschaften und niedrige Schmelztemperaturen erlauben es, aus derartigen Legierungen komplizierte dünnwandige Teile zu gießen. Selbst die Gewinde von Schrauben und Muttern können unmittelbar durch Gießen hergestellt werden, wenn man entsprechende Zinklegierungen verwendet.
Das wachsende Blei- und Zinndefizit hat die Metallurgen gezwungen, Rezepturen für neue Schrift- und Lagermetalllegierungen zu suchen. Naturgemäß musste das verfügbare, verhältnismäßig weiche und relativ leicht schmelzende Zink in erster Linie ihre Aufmerksamkeit erregen. Fast dreißig Jahre angestrengter Forschung vergingen, ehe die ersten Lagermetalle auf Zinkbasis auftauchten. Bei geringen Belastungen stehen sie merklich hinter den Babbitmetallen und den Bronzen zurück, doch bei den Lagern für Schwerlastkraftfahrzeuge und Eisenbahnwaggons, für Kohlebrecher und Erdbagger verdrängen sie langsam die herkömmlichen Legierungen. Der Grund liegt übrigens nicht etwa nur im niedrigen Preis von Zinklegierungen. Diese Werkstoffe halten vielmehr hohen Belastungen bei großen Geschwindigkeiten und unter Bedingungen stand, bei denen Babbitlager bereits zu fressen beginnen.
Auch in der Polygraphie sind Zinklegierungen heimisch geworden. So verwendet man neben den als Lettern- oder Schriftmetall verwendeten Blei-Zinn-Antimon-Legierungen heute für den Letternguss auch die »Legierung Nr. 3«, die bis zu 3 % Aluminium, 1,2 bis 1,6 % Magnesium und den Rest Zink enthält. Auf die Bedeutung des Zinks in der Polygraphie werden wir bei unserem Bericht über das metallische Zink nochmals zu sprechen kommen.

Metallisches Zink und wieder ein wenig Geschichte

Wann zum ersten Mal metallisches Zink erschmolzen worden ist, steht nicht genau fest. Wir wissen nur, dass das in Indien bereits im 5. Jahrhundert v. u. Z. geschah. Die Gewinnung von metallischem Zink wird auch durch den römischen Historiker Strabon (60 bis 20 v. u. Z.) beschrieben. Später ging die Kunst der Zinkverhüttung in Europa jedoch verloren. Gewiss wurde Zink aus den Ländern des Orients importiert, jedoch nur in sehr kleinen Mengen, und mit Mitte des 18. Jahrhunderts blieb es eine Rarität.
1743 nahm in Bristol die erste Zinkhütte Europas ihren Betrieb auf. Dabei hatte Marco Polo bereits Ende des 13. Jahrhunderts ausführlich beschrieben, wie man dieses Metall gewinnt. Die hervorragenden Wissenschaftler des 16. Jahrhunderts Paracelsus und Agricola haben in ihren Arbeiten der Zinkverhüttung beträchtlichen Raum gewidmet. Ebenfalls im 16. Jahrhundert wurden auch die ersten Versuche unternommen, Zink »großtechnisch« zu erschmelzen. Die Produktion »lief« jedoch nicht; die technologischen Schwierigkeiten waren nicht zu überwinden. Man versuchte, Zink ebenso darzustellen wie die anderen Metalle. Das Erz wurde geröstet, das Zink in sein Oxid umgesetzt und dieses Oxid anschließend mit Kohle reduziert.
Natürlich ließ sich das Zink durch Reaktion mit der Kohle reduzieren, nur herausschmelzen ließ es sich nicht. Das hatte einen denkbar einfachen Grund. Das Metall verdampfte nämlich bereits im Schmelzofen, da seine Siedetemperatur nur 906 °C beträgt. Im Ofen aber war Luft. Der reaktionsfreudige Zinkdampf hatte nichts eiligeres zu tun, als umgehend mit dem Sauerstoff zu reagieren und so erneut das Ausgangsprodukt, nämlich Zinkoxid, entstehen zu lassen.
Die Zinkproduktion in Europa gelang erst, nachdem man begann, das Erz in geschlossenen Retorten ohne Luftzutritt zu reduzieren. Etwa in der gleichen Weise wird auch heute noch Rohzink erzeugt und dann durch Raffination gereinigt. Auf pyrometallurgischem Wege wird gegenwärtig etwa die Hälfte allen Zinks auf der Welt gewonnen, die andere Hälfte hydrometallurgisch.
Dabei ist zu beachten, dass reine Zinkerze in der Natur fast überhaupt nicht angetroffen werden. Zinkverbindungen (mit einem Gehalt von gewöhnlich 1 bis 5 % an reinem Metall) sind Bestandteil von Polymetallerzen. Die bei Aufbereitung des Erzes erhaltenen Zinkkonzentrate enthalten 48 bis 65 % Zink, bis 2 % Kupfer, bis 2 % Blei und bis 12 % Eisen. Dazu kommen noch einige Prozentbruchteile an seltenen Metallen.
Der komplizierte chemische und mineralogische Aufbau zinkhaltiger Erze war einer der Gründe dafür, dass die Zinkproduktion erst nach langen und schweren Geburtswehen das Licht der Welt erblickte. Bei der Verarbeitung polymetallischer Erze bestehen selbst heute noch ungelöste Probleme.
Doch kehren wir zur Pyrometallurgie des Elements Nummer 30 zurück, worin sich die zutiefst individuellen Besonderheiten dieses Elements manifestieren. Bei plötzlicher Abkühlung verwandelt sich Zinkdampf sogleich unter Umgehung des flüssigen Zustands in ein festes Pulver. Das macht die Produktion ein wenig kompliziert, obwohl elementares Zink nicht toxisch ist. Außerdem wird das Zink häufig in Staubform benötigt, so dass ein Umschmelzen in Barren unterbleiben kann. In der Pyrotechnik wird Zinkpulver zur Blaufeuerherstellung benutzt.
Zinkstaub benötigt man auch bei der Gewinnung von edlen und seltenen Metallen. Mit pulverförmigem Zink verdrängt man insbesondere Silber und Gold aus Cyanidlösungen. So paradox es klingt, doch auch bei der Zinkgewinnung selbst (aber auch bei der Cadmiumherstellung) wird im Verlauf des hydrometallurgischen Verfahrens Zinkstaub zur Reinigung der Zinksulfatlösung von Kupfer und Cadmium eingesetzt.
Haben Sie sich schon einmal Gedanken darüber gemacht, warum man Metallbrücken, große Metallträger in den Werkhallen sowie andere große Metallteile meist grau anstreicht? Der

Hauptbestandteil des in allen diesen Fällen Anwendung findenden Anstrichstoffs ist ebenfalls Zinkstaub. Durch Vermischen mit Zinkoxid und Leinöl erhält man eine ausgezeichnete Rostschutzfarbe. Sie ist überdies billig, plastisch, haftet gut an der Metalloberfläche und löst sich auch bei raschen Temperaturänderungen nicht ab. Die mausgraue Farbe ist auch eher ein Vorzug als ein Mangel. Die mit solchen Anstrichen versehenen Erzeugnisse sollen nicht kunterbunt, aber doch gefällig aussehen.
Die Eigenschaften des Zinks werden von seinem Reinheitsgrad sehr stark beeinflusst. Bei 99,9 und 99,99 %iger Reinheit ist Zink gut säurelöslich. Doch schon eine weitere Neun (99,999 %) genügt, um Zink selbst bei starker Erwärmung säureunlöslich zu machen. Zink dieses Reinheitsgrades zeichnet sich durch hohe Plastizität aus und lässt sich zu feinen Fäden ziehen. Gewöhnliches Zink dagegen kann nur bei Erwärmung auf 100 bis 150 °C zu dünnen Blechen ausgewalzt werden. Erhitzt man es jedoch auf 250 °C oder darüber, dann wird das Zink (bis zum Schmelzpunkt) wieder spröde, da eine erneute Umstrukturierung seines Kristallgitters stattgefunden hat.
Zinkblech wird in großem Umfang zur Produktion galvanischer Elemente benutzt. In der ersten »Voltaschen Säule« befanden sich Zink- und Kupferringe. Auch in den modernen chemischen Stromquellen besteht die negative Elektrode meist aus dem Element Nummer 30.
Eine wichtige Rolle spielt Zink auch in der Polygraphie. Wir haben bereits die Letternmetalle auf Zinkbasis erwähnt, aber das ist nicht die Hauptsache. Aus Zink werden Klischees gefertigt, die die Wiedergabe von Zeichnungen und Fotos im Druck ermöglichen. Entsprechend vorbehandeltes typographisches Zink vermag eine fotografische Abbildung aufzunehmen. Dieses Bild wird an den erforderlichen Stellen durch aufgebrachte Farbe geschützt und das zukünftige Klischee nunmehr mit Säure geätzt. Dadurch gewinnt das Bild Reliefcharakter. Dann erfolgt das sogenannte Nachschneiden durch erfahrene Graveure, man macht einige Probedrucke, und schließlich gelangen diese Klischees in die Druckmaschine.
An polygraphisches Zink werden besondere Forderungen gestellt. Vor allem muss es eine feinkristalline Struktur besitzen, besonders an der Oberfläche des Gussstücks. Zink für polygraphische Zwecke wird daher stets in geschlossenen Formen gegossen. Zum »Ausgleich« der Struktur wird das Zink auf 375 °C angelassen, danach langsam abgekühlt und heiß gewalzt. Auch die zulässigen Verunreinigungen in diesem Metall sind streng begrenzt, das gilt besonders für das Blei. Sollte zu viel Blei darin enthalten sein, dann wird die notwendige Ätzung des Klischees unmöglich. Liegt der Bleigehalt dagegen unter 0,4 %, lässt sich die erforderliche feinkristalline Struktur nur schwer erzielen. So müssen die Metallurgen eine regelrechte »Gratwanderung« vollführen, um die Wünsche der Polygraphen zu befriedigen.

Kurz über Zinkverbindungen

Schon bei den ersten Versuchen, Zinkerze auf Zink zu verhütten, erhielten die Chemiker des Mittelalters in ihren Gefäßen einen weißen Anflug, der in den Büchern jener Zeit entweder als »Schneeweiß« (nix alba) oder als »Philosophenwolle« (lana philosophica) bezeichnet wurde. Es ist nicht schwer, zu erraten, dass es sich dabei um Zinkoxid ZnO handelte, einen Stoff, den heute fast jeder Stadtbewohner im Hause hat.
Verrührt man diesen »Schnee« mit Firnis, dann wird daraus Zinkweiß, die wohl verbreitetste weiße Farbe. Doch nicht nur die Maler benötigen Zinkoxid; es wird auch in vielen anderen Industriezweigen häufig verwendet. Die Glasmacher benutzen es zur Herstellung von Milchglas, während es in geringen Mengen die Wärmebeständigkeit gewöhnlicher Gläser erhöht. In der Gummiindustrie und bei der Herstellung von Linoleum dient Zinkoxid als Füllstoff. Allgemein bekannt ist auch die Zinksalbe, in Wahrheit keine Zink-, sondern eine Zinkoxidsalbe. Präparate auf ZnO-Basis werden bei Hauterkrankungen verordnet.

Schließlich hat kristallines Zinkoxid bei einer der größten wissenschaftlichen Sensationen der zwanziger Jahre unseres Jahrhunderts die entscheidende Rolle gespielt. 1924 stellte ein Rundfunkamateur in Tomsk einen Fernempfangsrekord auf. Mit Hilfe eines Detektorempfängers gelang ihm in Sibirien der Empfang französischer und deutscher Rundfunkstationen, wobei diese Stationen besser zu hören waren als bei Verwendung eines Empfängers, der mit einer Röhre bestückt war. Wie konnte das geschehen? Nun, der Detektorempfänger des Rundfunkamateurs aus Tomsk besaß eine Schaltung, die von O. W. Lossew, Mitarbeiter des Rundfunklaboratoriums von Nishni Nowgorod, stammte.
Lossew hatte festgestellt, dass ein Zinkoxidkristall im Schwingkreis die Verstärkung von Hochfrequenzschwingungen und sogar die Erzeugung ungedämpfter Schwingungen ermöglicht. Was heute »im Lärm der Transistoren« untergegangen wäre, machte 1924 einen revolutionierenden Eindruck. In einem redaktionellen Artikel der amerikanischen Zeitschrift »Radio News«, der sich mit der Arbeit des Erfinders aus Nishni Nowgorod befasste, hieß es: »Die Erfindung O. W. Lossews aus dem Staatlichen Rundfunklaboratorium in Russland lässt eine neue Epoche anbrechen: Der Kristall wird jetzt die Röhre ersetzen!« Der Verfasser des Artikels hat sich als Prophet erwiesen. In der Tat ist der Kristall an die Stelle der Röhre getreten, freilich nicht der Lossewsche Zinkoxidkristall, sondern Kristalle aus anderen Stoffen. Doch unter den Halbleiterwerkstoffen gibt es ebenfalls Zinkverbindungen, seine Selenide und Telluride, sein Antimonid und sein Arsenid.
Noch wichtiger ist die Verwendung einiger anderer Zinkverbindungen, und zwar in erster Linie des Zinksulfids zur Beschichtung der Bildschirme von Fernsehgeräten, Oszillographen und Röntgenapparaten. Unter dem Einfluss kurzwelliger Strahlen bzw. unter der Wirkung eines Elektronenstrahls gewinnt Zinksulfid die Fähigkeit zu leuchten (Szintillation), die – für eine gewisse Zeit – auch dann noch erhalten bleibt, wenn keine Bestrahlung mehr erfolgt.
Rutherford, der als erster darauf stieß, dass Zinksulfid nachleuchtet, benutzte diesen Effekt zum Auszählen der von Atomkernen emittierten Alphateilchen. In einem einfachen Gerät, dem Spinthariskop, erzeugten diese Partikeln beim Aufprall auf einen mit Zinksulfid beschichteten Schirm Leuchtblitze, die das Auge wahrnehmen konnte. Prallen diese Partikeln mit hinreichender Häufigkeit auf den Schirm, dann sieht man statt einzelner Lichtblitze ein konstantes Leuchten.

Die biologische Rolle des Zinks

Pharmazeuten und Mediziner gebrauchen viele Verbindungen des Elements Nummer 30. Seit Paracelsus' Zeiten und bis in unsere Tage verzeichnen die Arzneibücher Augentropfen, die nichts anderes darstellen, als eine 0,25 %ige $ZnSO_4$-Lösung. Als Streupuder wird seit langen Zeiten das Zinksalz der Stearinsäure verwendet. Zinkphenolsulfonat ist ein gutes Antiseptikum. Eine Suspension, die Insulin, Protamin und Zinkchlorid enthält, ist ein neues, sehr wirksames Diabetesmittel mit besserer Wirkung als reines Insulin.
Dabei wirken viele Zinkverbindungen, vor allem sein Sulfat und sein Chlorid, toxisch.
Zink ist auch eines der wichtigsten Spurenelemente, doch ein Zinküberschuss schadet den Pflanzen.
So spielt das Zink in der Biologie eine zwiespältige Rolle, die noch nicht völlig aufgeklärt ist. Zink ist, wie wir heute wissen, ein notwendiger Bestandteil des Blutferments Karboanhydrase in den Erythrozyten. Die Karboanhydrase beschleunigt die Freisetzung des Kohlendioxids in den Lungen. Außerdem begünstigt sie die Umsetzung eines bestimmten Teils von CO_2 in das Ion HCO_3^-, das im Stoffwechsel eine bedeutsame Rolle spielt.
Doch die Rolle des Zinks für das Leben von Mensch und Tier beschränkt sich wohl kaum auf die Karboanhydrase. Wäre es so, dann ließe sich die Toxizität bestimmter Verbindungen des Elements Nummer 30 nur schwer erklären.

So weiß man, dass das Gift der Schlangen, besonders der Vipern und Kobras, verhältnismäßig viel Zink enthält. Andererseits weiß man aber auch, dass Zinksalze die Aktivität gerade dieser Gifte spezifisch unterdrücken, obwohl sie unter dem Einfluss von Zinksalzen – wie Versuche gezeigt haben – nicht zerstört werden. Wo ist die Lösung dieses Widerspruchs? Der hohe Zinkanteil im Gift könnte das Mittel sein, mit dem sich die Schlange vor ihrem eigenen Gift schützt. Diese Annahme erfordert aber noch eine exakte experimentelle Überprüfung. Auch viele andere Feinheiten des Gesamtproblems »Zink und Leben« harren ihrer Klärung.
Was wäre abschließend über das Element Nummer 30 zu sagen? Nur dies: Es ist unscheinbar, doch für alle von uns ist es auf viele Arten wichtig.

Das Burundukerz

Das verbreitetste Zinkmineral ist der Sphalerit, auch als Zinkblende ZnS bekannt. Unterschiedliche Verunreinigungen verleihen diesem Stoff alle möglichen Farbtöne. Die Zinkblende gilt als das Primärmineral, aus dem die übrigen Minerale des Elements Nummer 30 entstanden sind: Smithsonit $ZnCO_3$, Zinkit ZnO und Calamin $2\ ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$. Im Altai trifft man häufig auf das gestreifte »Burundukerz«, ein Gemisch von Zinkblende und Braunspat. Von weitem sieht ein kleiner Brocken dieses Erzes wirklich so aus wie das zusammengekauerte gestreifte Tierchen, nach dem es genannt wurde.

Das Wort »Zink«

Das lateinische zineum lässt sich mit »weißer Anflug« übersetzen. Woher dieses Wort seinen Ursprung nahm, ist nicht genau festgestellt. Einige Wissenschaftshistoriker und Linguisten glauben, dass es vom persischen »tscheng« stammt, obwohl diese Bezeichnung sich gar nicht auf das Zink speziell, sondern schlechthin auf Steine bezieht. Andere wieder bringen es mit dem altgermanischen »zinko« in Verbindung, was u. a. soviel bedeutet wie »ein Dorn im Auge«.

Der Zink-Champion

Jede Sache hat ihren Champion: Es gibt Kurz- und Langstreckenchampions usw. Mit dem Namen Champion ist aber auch die Geschichte der ersten Zinkproduktionsstätten Europas verknüpft. Auf den Namen John Champion wurde 1739 ein Patent für das Destillationsverfahren zur Gewinnung von Zink aus oxidierten Erzen erteilt. 1743 wurde das Werk in Bristol mit einer Jahresproduktion von 200 t Zink gebaut. Neunzehn Jahre später ließ sich J. Champion ein Verfahren zur Zinkgewinnung aus sulfidischen Erzen patentieren.

Nicht im galvanischen Element, aber im Akkumulator

Der erste Elektromotor der Welt wurde von Akademiemitglied B. S. Jakobi konstruiert. Sein Elektroschiff, ein Boot mit Elektromotor, das vierzehn Passagiere die Newa auf und ab beförderte, rief 1838 allgemeines Entzücken hervor. Der Motor wurde von galvanischen Elementen gespeist. Im Chor der begeisterten Stimmen waren aber auch Dissonanzen zu vernehmen. So äußerte der bekannte deutsche Chemiker Justus von Liebig: »Es ist sehr viel vorteilhafter, Kohle unmittelbar zur Erzeugung von Wärme oder Arbeit zu verbrennen, als diese Kohle erst einmal für die Gewinnung von Zink zu verwenden, um dieses dann in galvanischen Elementen zu verbrennen und mit Hilfe eines Elektromotors Arbeit verrichten zu lassen.« Im Endeffekt behielt Liebig nur zur Hälfte Recht. Zur Speisung von Elektromotoren verwendete man galvanische Elemente bereits wenig später kaum mehr. Sie wurden von den Akkumulatoren abgelöst, die fähig sind, ihren Energievorrat wieder zu

ergänzen. Zink fand in Akkumulatoren lange Zeit hindurch keine Verwendung. Erst in unserer Zeit sind auch Akkumulatoren mit Elektroden aus Silber und aus Zink entwickelt worden. Ein Silber-Zink-Akkumulator befand sich u. a. an Bord des dritten sowjetischen Sputniks.

Gallium

von L. M. Sulimenko



Vom Element mit der Ordnungszahl 31 werden die meisten Leser wohl nur noch wissen, dass es eines der drei Elemente ist, die D. I. Mendelejew vorhergesagt und am ausführlichsten beschrieben hat. Außerdem weiß der eine oder andere vielleicht noch, dass Gallium ein sehr leichtschmelzendes Metall ist, um Gallium in eine Flüssigkeit zu verwandeln, genügt die Wärme unserer Hand.

Übrigens ist Gallium nicht etwa das leichtestschmelzende Metall (selbst dann nicht, wenn man das Quecksilber außer Betracht lässt). Seine Schmelztemperatur beträgt 29,75 °C, während Cäsium bei 28,5 °C schmilzt. Man sollte aber Cäsium, wie überhaupt jedes Alkalimetall, lieber nicht in die Hand nehmen, und so lässt sich Gallium natürlich leichter auf der Handfläche schmelzen als Cäsium.

Wir haben unseren Bericht über das Element Nummer 31 absichtlich mit der Erwähnung von Tatsachen begonnen, die nahezu jedermann geläufig sind. Aber auch diese Tatsachen bedürfen einer Erklärung. Dass Gallium von Mendelejew vorhergesagt und von Lecoq de Boisbaudran entdeckt wurde, ist bekannt. Doch längst nicht alle wissen, wie diese Entdeckung erfolgte. Fast jeder erinnert sich noch daran, dass Gallium einen sehr niedrigen Schmelzpunkt hat, doch fast niemand vermag auf die Frage zu antworten, warum es so leicht schmilzt.

Wie das Gallium entdeckt wurde

Der französische Chemiker Paul Emile Lecoq de Boisbaudran ging als Entdecker dreier neuer Elemente in die Geschichte der Chemie ein: Gallium (1875), Samarium (1879) und Dysprosium (1886). Die erste der drei Entdeckungen ließ ihn berühmt werden.



P. E. Lecoq de Boisbaudran (1838 bis 1912) entdeckte durch Spektralanalyse 1875 das Gallium

Außerhalb Frankreichs war Lecoq de Boisbaudran damals wenig bekannt. Er war 38 Jahre alt und befasste sich in der Hauptsache mit spektroskopischen Untersuchungen. Er war ein guter Spektralanalytiker, und dieser Umstand hat ihm schließlich den verdienten Erfolg gebracht. »Seine« drei Elemente entdeckte er mit Hilfe der Spektralanalyse.

1875 untersuchte Lecoq de Boisbaudran das Spektrum einer aus Pierrefitte in den Pyrenäen stammenden Zinkblende. In diesem Spektrum entdeckte er die neue violette Linie mit der Wellenlänge 417,0 nm, die die Gegenwart eines noch unbekannten Elements im Mineral

anzeigte. Natürlich ging Lecoq de Boisbaudran unter größten Anstrengungen sofort daran, dieses Element aus dem Mineral darzustellen. Das war keine leichte Aufgabe, denn der Gehalt des neuen Elements im Erz betrug weniger als 0,1 %, und zu allem Überfluss war es dem Zink sehr ähnlich. Nach langen Versuchen gelang es dem Wissenschaftler schließlich doch, das neue Element, wenn auch in sehr geringer Menge, zu gewinnen. Die Menge war so gering (weniger als 0,1 g), dass Jecoq de Boisbaudran die physikalischen und chemischen Eigenschaften bei weitem nicht vollständig ermitteln konnte.
Die Mitteilung über die Entdeckung des Galliums – diesen Namen hatte das neue Element zu Ehren Frankreichs (dessen lateinischer Name Gallia lautet) erhalten – erschien in den Berichten der Pariser Akademie der Wissenschaften.
Diese Mitteilung las D. I. Mendelejew und erkannte im Gallium sein fünf Jahre früher vorhergesagtes Ekaaluminium wieder. Mendelejew schrieb sofort nach Paris: »Das Verfahren, das zur Entdeckung und Darstellung des neuen Metalls geführt hat, sowie die wenigen bisher beschriebenen Eigenschaften veranlassen mich zu der Annahme, dass es sich hier um nichts anderes handelt als um das Ekaaluminium.« Danach wiederholte er die von ihm für dieses Element vorhergesagten Eigenschaften. Aber nicht genug damit: Ohne jemals auch nur das kleinste Körnchen Gallium in den Händen gehalten zu haben, ohne es gesehen zu haben, behauptete der russische Chemiker, der Entdecker des Elements habe sich geirrt und die Dichte des neuen Metalls könne nicht 4,7 g/cm^3 betragen, wie Lecoq de Boisbaudran geschrieben hatte, sondern müsse größer, ungefähr 5,9 bis 6,0 g/cm^3, sein.
Heute mag uns das seltsam vorkommen. Doch von der Existenz des Periodensystems hatte sein erster »Bestätiger« tatsächlich erst aus diesem Brief erfahren. Nochmals wiederholte er die Reindarstellung seiner winzigen Galliummenge mit allergrößter Sorgfalt, um die Ergebnisse seiner ersten Untersuchung zu überprüfen. Einige Wissenschaftshistoriker vertreten die Auffassung, dass er dies mit dem Ziel getan habe, den so selbstsicheren russischen »Propheten« zu blamieren. Der Versuch brachte freilich das entgegengesetzte Ergebnis: Der Entdecker hatte sich geirrt. Er schrieb später: »Ich glaube, es bedarf keines Hinweises auf die außergewöhnliche Bedeutung, die die Dichte dieses neuen Elements in Bezug auf die Bestätigung der theoretischen Auffassungen Mendelejews hat.«
Auch die übrigen von Mendelejew vorhergesagten Eigenschaften des Elements Nummer 31 stimmten fast exakt mit den experimentell ermittelten Werten überein. »Die Vorausbestimmungen Mendelejews trafen bis auf ganz geringe Abweichungen zu. Das Ekaaluminium war realisiert im Gallium.« So charakterisierte Friedrich Engels dieses Ereignis in der »Dialektik der Natur«.
Damit hat die Entdeckung des ersten von Mendelejew vorhergesagten Elements die Position des Periodensystems beträchtlich gefestigt.

Warum schmilzt Gallium so leicht?

Bei Vorhersage der Eigenschaften des Galliums war Mendelejew zu der Auffassung gekommen, dass dieses Metall leicht schmelzen müsse, da seine Analoga in der Gruppe – das Aluminium und das Indium – ebenfalls nicht schwer schmelzen.
Die Schmelztemperatur des Galliums liegt ungewöhnlich niedrig, sie beträgt nur $^1/_5$ der Schmelztemperatur des Indiums. Die Erklärung liegt in der ungewöhnlichen Kristallstruktur des Galliums. Sein Kristallgitter wird nicht aus einzelnen Atomen gebildet wie bei den »normalen« Metallen, sondern aus zweiatomigen Molekülen. Die Ga_2-Moleküle sind sehr stabil und bleiben sogar bei Überführung des Galliums in den flüssigen Zustand erhalten. Untereinander sind diese Moleküle nur durch die schwachen van der Waalsschen Kräfte verbunden, zu deren Überwindung wenig Energie benötigt wird.

Mit der Zweiatomigkeit der Moleküle sind noch einige weitere Eigenschaften des Elements Nummer 31 verknüpft. Gallium ist im flüssigen Zustand dichter und schwerer als im festen. Auch die elektrische Leitfähigkeit des flüssigen Galliums ist größer als die des festen.

Wie sieht Gallium aus?

Äußerlich ähnelt das Gallium am ehesten dem Zinn. Es ist ein silbrigweißes weiches Metall, das an der Luft nicht oxidiert und nicht dunkel wird.
Seinen chemischen Eigenschaften nach steht das Gallium dem Aluminium nahe. Wie das Aluminium enthält es auch drei Elektronen auf der Außenschale. Es reagiert wie das Aluminium selbst in der Kälte mit Halogenen (ausgenommen Jod). Beide Metalle sind in Schwefel- und Salzsäure leicht löslich, und beide reagieren unter Bildung amphoterer Hydroxide mit Basen. Die Gleichgewichtskonstanten der Dissoziationsreaktionen

$Ga(OH)_3 \rightleftharpoons Ga^{3+} + 3\ OH^-$ und
$H_3GaO_3 + 3\ H_2O \rightleftharpoons 3\ H_3O^+ + GaO_3^{3-}$

weisen die gleiche Größenordnung auf.
Allerdings gibt es in den chemischen Eigenschaften zwischen Gallium und Aluminium auch Unterschiede. Von trocknem Sauerstoff wird Gallium erst bei einer Temperatur über 200 °C merklich oxidiert, während Aluminium sehr rasch vom Sauerstoff angegriffen wird, wenn man es seiner schützenden Oxidhaut beraubt. Mit Wasserstoff bildet Gallium Hydride, die den Borhydriden ähneln. Aluminium dagegen vermag den Wasserstoff nur zu lösen, kann jedoch nicht mit diesem in Reaktion treten.
Daneben ähnelt das Gallium noch dem Quarz und dem Wasser, dem Quarz wegen seiner elektrischen und thermischen Anisotropie. Der elektrische Widerstand von Galliumkristallen ist davon abhängig, längs welcher Achse der Stromfluss erfolgt. Das Verhältnis zwischen Maximum und Minimum des elektrischen Widerstandes erreicht den Wert 7 und liegt damit höher als bei jedem anderen Metall. Das gleiche gilt für den Temperaturausdehnungskoeffizienten. Die Werte dieses Koeffizienten verhalten sich in Richtung der drei kristallographischen Achsen (Galliumkristalle sind rhombisch) wie 31 : 16 : 11.
Dem Wasser ähnelt Gallium dadurch, dass es beim Übergang in den festen Zustand eine Volumenzunahme zeigt. Diese Volumenzunahme ist recht merklich und beträgt 3,2 %.
Allein die hier erwähnte Kombination so widersprüchlicher Eigenschaften deutet auf die unwiederholbare Individualität des Elements Nummer 31 hin.
Außerdem besitzt Gallium eine ganze Reihe von Eigenschaften, die man bei keinem anderen Element findet. Einmal geschmolzen, kann es viele Monate hindurch im unterkühlten Zustand, d. h. bei einer Temperatur unterhalb seines Schmelzpunktes, verharren. Gallium ist das einzige Metall, das über den ungeheuer großen Temperaturbereich von 30 bis 2233 °C eine Flüssigkeit bleibt, deren Flüchtigkeit minimal ist. Selbst im Hochvakuum tritt erst ab 1000 °C eine merkliche Verdampfung ein. Im Unterschied zum festen und flüssigen Metall ist dampfförmiges Gallium einatomig. Der Übergang: $Ga_2 \longrightarrow 2\ Ga$ erfordert einen sehr großen Energieaufwand, woraus sich die geringe Flüchtigkeit des Galliums erklärt.
Das große Temperaturintervall, innerhalb dessen Gallium flüssig bleibt, bildet die Grundlage einer der bedeutendsten technischen Anwendungen des Elements Nummer 31.

Wozu kann man Gallium brauchen?

Galliumthermometer gestatten im Prinzip eine Temperaturmessung zwischen 30 und 2230 °C. Heute werden Galliumthermometer für Temperaturen bis 1200 °C produziert.
Man verwendet das Element Nummer 31 zur Herstellung leichtschmelzender Legierungen, die in Signalanlagen Verwendung finden. Eine Gallium-Indium-Legierung schmilzt bereits bei +16 °C; das ist die leichtestschmelzende aller bekannten quecksilberfreien Legierungen.
Als Element der 3. Hauptgruppe, das in Halbleitern die sogenannte Leerstellenleitfähigkeit erhöht, wird Gallium mit einer Reinheit von mindestens 99,999 % als Dotierungsmittel für Germanium und Silizium verwendet.
Die intermetallischen Verbindungen von Gallium mit, Antimon und Arsen, Elementen der 5. Hauptgruppe, besitzen Halbleitereigenschaften.
Ein Galliumzusatz zur Glasschmelze ermöglicht die Erzeugung von Gläsern mit hohem Brechungsindex, während Gläser auf Ga_2O_3-Basis eine gute Infrarotdurchlässigkeit zeigen.
Flüssiges Gallium reflektiert 88 % des einfallenden Lichts, festes Gallium etwas weniger. Daher lassen sich sehr einfach Galliumspiegel herstellen; die Verspiegelung kann einfach mit dem Pinsel aufgebracht werden.
Es wurden auch Versuche unternommen, Gallium in Atomreaktoren einzusetzen, aber die Ergebnisse sind kaum ermutigend. Nicht genug damit, dass das Gallium eine recht lebhafte Neigung zeigt, Neutronen einzufangen, sein Einfangquerschnitt beträgt 2,71 barn ($1\ \text{barn} = 10^{-24}\ \text{cm}^2$), bei erhöhten Temperaturen reagiert es auch noch mit den meisten Metallen.
So ist Gallium kein Werkstoff für die Kerntechnik geworden. Sein künstliches radioaktives Isotop ^{72}Ga mit einer Halbwertszeit von 14,2 Stunden wird jedoch für die Diagnose des Knochenkrebses angewendet. Das Nitrat und das Chlorid von ^{72}Ga werden von der Geschwulst adsorbiert, und durch Fixierung der für dieses Isotop charakteristischen Strahlung können die Mediziner die Größe der Neubildungen fast exakt ermitteln.
Die praktischen Anwendungsmöglichkeiten des Elements Nummer 31 sind also recht groß. Dagegen stehen jedoch vorläufig die Schwierigkeiten bei der Gewinnung des Galliums, eines recht seltenen Elements ($1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Ma.-% der Erdrinde), das überdies nur in recht geringen Konzentrationen vorkommt. Eigentliche Galliumminerale sind nur wenige bekannt. Das erste und zugleich bekannteste Galliummineral, das Gallit $CuGaS_2$, wurde erst 1950 entdeckt. Später fand man noch zwei weitere Minerale, die jedoch extrem selten sind.
Gewöhnlich findet man Gallium in Zink-, Aluminium- und Eisenerzen sowie in der Steinkohle, jedoch nur als geringfügige Verunreinigung. Dabei ist ein Umstand charakteristisch: Je größer der Galliumanteil ist, umso schwerer lässt sich das Gallium gewinnen, weil der Galliumgehalt in den Erzen jener Metalle (Aluminium, Zink) höher liegt, denen es in seinen Eigenschaften ähnelt.
Die Galliumgewinnung ist sehr teuer. Darum verwendet man das Element Nummer 31 in geringeren Mengen als alle seine Nachbarn im periodischen System. Natürlich ist nicht ausgeschlossen, dass die Wissenschaft vielleicht schon in nächster Zukunft eine Anwendungsmöglichkeit des Galliums entdeckt, die es dann absolut notwendig und unersetzlich werden lässt, wie es mit einem anderen von Mendelejew vorhergesagten Element, dem Germanium, geschah. Vor nur dreißig Jahren wurde es in noch geringeren Mengen verwendet als Gallium, doch dann begann »das Zeitalter der Halbleiter«.

Auf der Suche nach Gesetzmäßigkeiten

Mendelejew hatte die Eigenschaften des Galliums fünf Jahre vor dessen Entdeckung vorhergesagt. Der geniale russische Chemiker legte seiner Vorhersage die Gesetzmäßigkeiten der Eigenschaftsänderungen in den Gruppen des Periodensystems zugrunde. Doch auch für

Lecoq de Boisbaudran war die Entdeckung des Galliums mehr als ein glücklicher Zufall. Der talentierte Spektralanalytiker hatte bereits 1863 Gesetzmäßigkeiten in der Änderung der Spektren von Elementen entdeckt, die sich in ihren Eigenschaften nahe stehen. Beim Vergleich der Spektren von Indium und Aluminium kam Lecoq de Boisbaudran zu dem Schluss, dass diese Elemente möglicherweise einen »Kollegen« haben könnten, dessen Spektrallinien eine »Lücke« im kurzwelligen Teil des Spektrums ausfüllen. Genau diese fehlende Linie suchte und fand er im Spektrum der Zinkblende aus Pierrefitte.
Zum Vergleich führen wir hier eine tabellarische Übersicht an, in der die von Mendelejew vorhergesagten Eigenschaften des Ekaaluminiums und des von Lecoq de Boisbaudran entdeckten Galliums gegenübergestellt sind.

Ekaaluminium
- Atomgewicht etwa 68 u
- Schmelzpunkt des Metalls: niedrig
- Dichte bei 6,0 g/cm^3
- Atomvolumen 11,5
- Das Metall darf an der Luft nicht oxidieren.
- Das Metall muss bei hoher Temperatur Wasser zersetzen.
- Die Formeln der Verbindungen lauten $EaCl_3$, Ea_2O_3, $Ea_2(SO_4)_3$.
- Das Metall muss Alaune der Formel $Ea_2(SO_4)_3Me_2SO_4 \cdot 24\ H_2O$ bilden, jedoch schwieriger als Aluminium.
- Das Oxid Ea_2O_3 muss sich leicht reduzieren lassen und ein flüchtigeres Metall als Aluminium liefern; daher ist zu erwarten, dass das Ekaaluminium mittels Spektralanalyse entdeckt werden wird.

Gallium
- Atomgewicht 69,72 u
- Schmelzpunkt des Metalls: 29,75 °C
- Dichte: 5,9 g/cm^3 (im festen Zustand) und 6,095 g/cm^3 (im flüssigen Zustand)
- Atomvolumen: 11,8
- Nur bei Rotglut tritt eine geringe Oxidation ein.
- Wasser wird bei hoher Temperatur vom Metall zersetzt.
- Die Formeln der Verbindungen lauten $GaCl_3$, Ga_2O_3, $Ga_2(SO_4)_3$.
- Es bildet Alaune der Formel $(NH_4)Ga(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$.
- Gallium wird durch Glühen im Wasserstoffstrom leicht aus seinem Oxid reduziert und wurde mit Hilfe der Spektralanalyse entdeckt.

Nur ein Wortspiel?

Einige Wissenschaftshistoriker sehen in der Bezeichnung des Elements Nummer 31 nicht nur den Patriotismus seines Entdeckers, sondern wollen darin auch einen gewissen Mangel an Bescheidenheit erkennen. Man nimmt für gewöhnlich an, dass das Wort »Gallium« vom lateinischen Gallia (Frankreich) stammt. Wenn man will, kann man in diesem Wort jedoch auch einen Hinweis auf das Wort »der Hahn« erkennen. Der Hahn heißt auf lateinisch gallus und auf französisch le coq – Lecoq de Boisbaudran?

Abhängig vom Alter

In Mineralen tritt Gallium häufig als Aluminiumbegleiter auf. Dabei ist interessant, dass das Verhältnis beider Elemente im Mineral von der Zeit abhängig ist, in der das Mineral entstand. Im Feldspat entfällt ein Atom Gallium auf 120.000 Atome Aluminium. In den sehr viel später

entstandenen Nophelinen beträgt dieses Verhältnis bereits 1 : 6.000, im noch »jüngeren« versteinerten Holz aber nur 1 : 13.

Das erste Patent

Das erste Patent zur Verwendung von Gallium wurde etwa 1925 erteilt. Man wollte das Element Nummer 31 in elektrischen Lichtbogenlampen verwenden.

Es verdrängt den Schwefel und wird vom Schwefel geschützt

Einen interessanten Verlauf nimmt die Reaktion von Gallium mit Schwefelsäure. Hierbei entsteht nämlich elementarer Schwefel. Dieser Schwefel umhüllt jedoch die Oberfläche des Metalls und verhindert seine weitere Auflösung. Wäscht man den Schwefel mit heißem Wasser ab, dann setzt die Reaktion erneut ein und dauert wieder so lange an, bis dem Gallium ein neues »Schwefelfell« gewachsen ist.

Gallium als Schadstoff

Flüssiges Gallium tritt mit den meisten Metallen in Wechselwirkung und bildet Legierungen oder intermetallische Verbindungen mit relativ schlechten mechanischen Eigenschaften. Daher verlieren viele Konstruktionswerkstoffe ihre Festigkeit, wenn sie mit Gallium in Berührung kommen. Am beständigsten gegen den Einfluss von Gallium ist Beryllium, das auch bei einer Temperatur von 1000 °C der Aggressivität des Elements Nummer 31 erfolgreich widersteht.

Auch das Oxid!

Geringfügige Zusätze von Galliumoxid beeinflussen auch die Eigenschaften der Oxide vieler Metalle merklich. So senkt ein Zusatz von Ga_2O_3 zu Zinkoxid dessen Sinterungsfähigkeit beträchtlich. Dafür ist die Löslichkeit von Zink in diesem Oxid wesentlich größer als in reinem Zinkoxid. Der Zusatz von Ga_2O_3 zu Titandioxid bewirkt einen schlagartigen Abfall der elektrischen Leitfähigkeit.

Wie man Gallium erhält

Großtechnisch abbauwürdige Galliumvorkommen wurden bisher nicht entdeckt. Deshalb muss Gallium aus sehr galliumarmen Zink- und Aluminiumerzen gewonnen werden. Da die Zusammensetzung dieser Erze ebenso wie ihr Galliumgehalt recht verschieden ist, weisen auch die Darstellungsverfahren für das Element Nummer 31 beträchtliche Unterschiede auf. Wir wollen hier schildern, wie Gallium z. B. aus Zinkblende gewonnen wird, in der man das Element auch entdeckte.
Zuerst wird die Zinkblende ZnS geröstet und das entstandene Oxidgemisch mit Schwefelsäure ausgelaugt. Gemeinsam mit vielen anderen Metallen geht das Gallium dabei in Lösung. Den größten Teil der gelösten Metalle bildet naturgemäß das Zinksulfat, das Hauptprodukt also, das von den Verunreinigungen, darunter auch dem Gallium, gereinigt werden muss. Die erste Reinigungsstufe besteht in der Fällung des sogenannten Eisenschlamms. Bei allmählicher Neutralisierung der sauren Lösung fällt dieser Schlamm als Niederschlag aus. Er enthält etwa 10 % Aluminium, 15 % Eisen und – was für uns hier das Wichtigste ist – 0,05 bis 0,1 % Gallium. Zur Gewinnung des Galliums wird der Schlamm mit Säure oder Natronlauge ausgelaugt (wie wir wissen, ist Galliumhydroxid amphoter). Das alkalische Verfahren ist bequemer, da die Apparatur dann aus weniger teuren Werkstoffen bestehen kann.

Unter dem Einfluss der Lauge gehen die Aluminium- und Galliumverbindungen in Lösung. Wird die Lösung vorsichtig neutralisiert, so fällt das Galliumhydroxid als Niederschlag aus. Allerdings gelangt auch ein Teil des Aluminiums in diesen Niederschlag. Deshalb wird der Niederschlag nochmals gelöst, jetzt allerdings in Salzsäure. Man erhält eine Galliumchloridlösung, die überwiegend durch Aluminiumchlorid verunreinigt ist. Die Trennung beider Stoffe gelingt durch Extraktion. Versetzt man die Lösung mit Ether, dann geht $GaCl_3$ im Unterschied zu $AlCl_3$ fast vollständig in das organische Lösungsmittel über. Da Ether und Wasser nicht mischbar sind, lassen sich beide Flüssigkeitsschichten gut voneinander trennen. Danach wird der Ether abdestilliert und das erhaltene Galliumchlorid nochmals mit konzentrierter Natronlauge behandelt, um Eisenanteile niederzuschlagen und dadurch vom Gallium zu trennen. Aus dieser alkalischen Lösung wird sodann durch Elektrolyse bei einer Spannung von 5,5 V das metallische Gallium gewonnen. Seine Abscheidung erfolgt an einer Kupferkathode.

Gallium in den Zähnen

Lange Zeit glaubte man, dass Gallium toxisch sei. Erst in den letzten Jahrzehnten konnte diese falsche Auffassung widerlegt werden. Nun begannen sich die Stomatologen für das leichtschmelzende Gallium zu interessieren. Schon 1930 wurde erstmals vorgeschlagen, das Quecksilber in den Zahnplomben durch Gallium zu ersetzen. Weitere Untersuchungen bestätigten die Zweckmäßigkeit dieses Vorhabens. Quecksilberfreie Metallplomben, in denen das Quecksilber durch Gallium ersetzt ist, finden heute bereits Verwendung in der Stomatologie.

Germanium

von T. I. Moldawer



Dieses Element ist nicht so fest wie Titan oder Wolfram. Auch als fast unerschöpfliche Energiequelle wie Uran oder Plutonium vermag es nicht zu dienen. Die außergewöhnlich gute elektrische Leitfähigkeit, die das Kupfer zum häufigsten Metall in der Elektrotechnik werden ließ, fehlt ihm. Nicht das Germanium, sondern das Eisen ist das wichtigste Element der heutigen Technik insgesamt.
Und doch gehört Germanium zu den wesentlichsten Elementen für den technischen Fortschritt, da es neben dem Silizium und früher als dieses zum bedeutendsten Halbleiterwerkstoff wurde.

Ekasilizium – Nephmium – Angularium – Germanium

Die Existenz des Elements Ekasilizium, eines Siliziumanalogons, wurde von D. I. Mendelejew bereits 1871 vorhergesagt. Im Jahre 1886 entdeckte ein Professor an der Bergakademie Freiberg ein neues Silbermineral, den Argyrodit. Dieses Mineral wurde später dem Professor für technische Chemie, Clemens Winkler, zur Ermittlung der genauen Zusammensetzung übergeben. Das war kein Zufall; der achtundvierzigjährige Winkler galt als bester Analytiker der Bergakademie.
Winkler fand alsbald heraus, dass das Mineral 74,72 % Silber, 17,13 % Schwefel, 0,31 % Quecksilber, 0,66 % Eisen(II)-oxid und 0,22 % Zinkoxid enthielt, Fast 7 Ma.-% des neuen Minerals jedoch entfielen auf irgendein anderes Element, das aller Wahrscheinlichkeit nach noch unbekannt war. Winkler trennte die nichtidentifizierte Komponente des Argyrodits ab, untersuchte ihre Eigenschaften und begriff, dass er in der Tat ein neues Element, und zwar das von Mendelejew vorhergesagte Ekasilizium, vor sich hatte. Das ist in aller Kürze die Geschichte des Elements mit der Ordnungszahl 32.



Clemens Winkler (1818–1904) ist der Entdecker des Germaniums

Es wäre indessen falsch, zu glauben, dass Winklers Arbeit so glatt und ohne alle Störungen verlief, wie es sich heute anhört. In einer Ergänzung zum 8. Kapitel seiner »Grundlagen der Chemie« schreibt Mendelejew dazu: »Zunächst (im Februar 1886) wurden Winklers Arbeiten dadurch behindert, dass ihm ungenügend Ausgangsmaterial zur Verfügung stand, die Substanz in der Brennerflamme kein Spektrum lieferte und viele Verbindungen des

Germaniums leicht löslich waren.« Beachten Sie bitte den Hinweis »...in der Brennerflamme kein Spektrum lieferte«. Wieso das? 1880 arbeitete man bereits mit der Spektralanalyse und hatte mit ihrer Hilfe auf der Erde die Elemente Rubidium, Cäsium, Thallium, Indium und auf der Sonne das Helium entdeckt. Die Wissenschaftler wussten definitiv, dass jedes chemische Element, auch ein eigenes, ganz individuelles Spektrum besitzt; und nun plötzlich: Kein Spektrum!
Die Erklärung kam später. Germanium zeigt charakteristische Spektrallinien mit den Wellenlängen 265, 118 und 303, 906 nm sowie einige weitere. Sie liegen jedoch alle im unsichtbaren Ultravioletttteil des Spektrums, und man darf Winklers Neigung zu den herkömmlichen Analysenverfahren als einen Glücksfall ansehen, denn sie war es, die ihn zum Erfolg führte.
Die von Winkler verwendete Darstellungsweise für Germanium ähnelt einem der heute üblichen technischen Gewinnungsverfahren. Zunächst wurde das im Argyrodit enthaltene Germanium in sein Dioxid überführt und das entstandene weiße Pulver in einer Wasserstoffatmosphäre auf 600 bis 700 °C erhitzt. Die Reaktion ist leicht einzusehen:

$$GeO_2 + 2\ H_2 \longrightarrow Ge + 2\ H_2O.$$

So erhielt Winkler erstmals verhältnismäßig reines Germanium. Er wollte das neue Element zunächst Neptunium nennen, und zwar zu Ehren des Planeten Neptun. Ebenso wie das Element Nummer 32 ist dieser Planet früher vorhergesagt als entdeckt worden. Doch später stellte sich heraus, dass der Name Neptunium bereits einer Pseudoentdeckung zugedacht war, d. h. einem Element, von dem sich herausstellte, dass es gar kein neues war. Um seine Entdeckung nicht zu kompromittieren, gab Winkler sein ursprüngliches Vorhaben auf. Auch den Vorschlag, das neue Element Angularium zu nennen, d. h. das »Eckige, Streiterregende« (und Streit hatte diese Entdeckung wirklich reichlich ausgelöst), akzeptierte er nicht. Winkler nannte das neue Element Germanium zu Ehren seines Vaterlandes, und diese Bezeichnung blieb erhalten.

Germanium, wie es wirklich ist

Die meisten Leser haben Germanium vermutlich noch nie gesehen. Es ist ein recht seltenes und auch teures Element. Die »Germaniumfüllung« von Halbleitergeräten ist so winzig, dass man bei ihnen nicht erkennen kann, wie das Germanium nun wirklich aussieht, selbst wenn man die Geräte in ihre Einzelteile zerlegt. Darum wollen wir hier von den wichtigsten Eigenschaften des Germaniums, seinem Aussehen und seinen Besonderheilen berichten.
In einigen Nachschlagewerken kann man lesen, dass das Element Nummer 32 von silbrig glänzender Farbe sei, doch das trifft nicht immer zu. Die Farbe des Germaniums hängt von der Bearbeitung seiner Oberfläche ab. Manchmal erscheint es fast schwarz, ein anderes Mal ähnelt es dem Stahl, und gelegentlich sieht es tatsächlich silberglänzend aus. Wenn Sie einen Germaniumbarren betrachten, dann denken Sie bitte daran, dass er ungefähr ebensoviel kostet wie ein Goldbarren der gleichen Größe. Schon deswegen empfiehlt, es sich nicht, ihn fallen zu lassen. Dafür gibt es allerdings noch einen anderen und sehr viel wesentlicheren Grund. Germanium ist fast ebenso spröde wie Glas und verhält sich dementsprechend. Ich habe schon einmal einen ungeschickten Experimentator nach solchem Missgeschick lange auf dem Fußboden umherkriechen sehen, um alle Splitter zusammenzusuchen.
Vom Äußeren her könnte man Germanium leicht mit Silizium verwechseln. Beide Elemente sind nicht nur Konkurrenten, die Anspruch auf den Titel des wichtigsten Halbleiterwerkstoffs erheben, sondern auch Gruppenanaloga. Ungeachtet der Ähnlichkeit vieler technischer Eigenschaften und auch des äußeren Erscheinungsbildes kann man einen Germaniumbarren

recht einfach von einem Siliziumbarren unterscheiden. Germanium hat eine mehr als doppelt so große Dichte wie Silizium (5,33 bzw. 2,33 g/cm^3).
Diese Angabe bedarf übrigens einer Präzisierung, obwohl die Zahlen eigentlich jeden Kommentar überflüssig machen. Es handelt sich darum, dass sich die Zahl 5,33 g/cm^3 auf Germanium I, die verbreitetste und wichtigste unter den fünf allotropen Modifikationen des Elements Nummer 32, bezieht. Eine dieser Modifikationen ist amorph, vier sind kristallin. Unter den kristallinen Modifikationen ist Germanium I die leichteste. Sein Kristallgitter hat die gleiche Struktur wie der Diamant. Während aber diese Struktur beim Kohlenstoff mit der maximalen Dichte einhergeht, gibt es beim Germanium noch dichtere Packungen. Bei hohem Druck und mäßiger Erwärmung (30.000 Bar und 100 °C) geht Ge I in Ge II über, dessen Kristallgitter dem *β*-Zink entspricht. Analog lassen sich auch die anderen Modifikationen Ge III und Ge IV herstellen, deren Dichte größer ist als bei Ge I.
Alle diese »ungewöhnlichen« kristallinen Germaniummodifikationen übertreffen das Ge I auch in der elektrischen Leitfähigkeit. Dass wir diese Eigenschaft besonders betonen, ist kein Zufall. Die elektrische Leitfähigkeit (bzw. ihr Kehrwert, der Widerstand) ist für ein Halbleiterelement besonders wichtig. Doch was ist denn nun ein Halbleiter?

Die wichtigste Eigenschaft

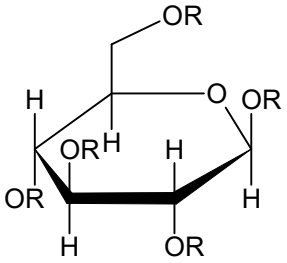
Formal betrachtet, ist ein Halbleiter ein Stoff, dessen spezifischer elektrischer Widerstand zwischen einigen tausendstel und einigen Millionen Ω · cm liegt.
Der »Von-Bis«-Bereich ist sehr breit, aber das Germanium nimmt darin einen wohldefinierten Platz ein. Der Widerstand eines reinen Germaniumwürfels von 1 cm Kantenlänge bei 18 °C beträgt 72 Ω. Bei 19 °C vermindert sich der Widerstand des gleichen Würfels auf 68 Ω. Diese Eigenschaft ist für Halbleiter allgemein typisch. Ihr elektrischer Widerstand ändert sich bei geringfügigen Temperaturänderungen erheblich. Gewöhnlich sinkt der Widerstand mit zunehmender Temperatur. Auch durch Bestrahlung oder durch mechanische Deformation ändert er sich.
Bemerkenswert ist die Empfindlichkeit des Germaniums (wie übrigens auch der anderen Halbleiter) nicht nur für äußere Einwirkungen. Die Eigenschaften von Germanium werden selbst durch höchst geringfügige Verunreinigungen stark beeinflusst. Nicht geringer ist die Bedeutung der chemischen Natur dieser Verunreinigungen.
Wichtig für die Halbleiterentwicklung sind die in der 4. Gruppe des Periodensystems stehenden Elemente Germanium und Silizium mit jeweils vier Elektronen in der äußeren Schale des Atoms. Man fügt ihnen kleine Mengen von Elementen der 5. oder 3. Gruppe bei, die im Kristallgitter Atomplätze besetzen. Gibt man z. B. Antimon hinzu, so werden im Germaniumkristall nur vier der fünf Elektronen der äußeren Schale des Antimonatoms zur Valenzbindung gebraucht. Das fünfte Elektron ist also frei. Solche Elemente, die Elektronen im Überschuss halten, heißen Donatoren, durch ihren Zusatz verändertes Germanium z. B. »n-Germanium« (negativ leitend). Bei Hinzufügen eines Elements der 3. Gruppe (z. B. Iridium) fehlt dagegen im Kristallgitter jeweils ein Elektron, das zum Aufbau der Valenzbindung einem benachbarten Germaniumatom entnommen werden muss. Dadurch ist, wie bei der Eigenhalbleitung, ein Loch entstanden. Solche Elemente, die Elektronen aufnehmen, beißen Akzeptoren, durch sie verändertes Germanium z. B. »p-Germanium« (positiv leitend). Donatoren und Akzeptoren rufen also Störstellen hervor. Ihre Konzentration ist aber außerordentlich gering; bei Transistoren kommt z. B. auf 108 Germaniumatome ein Fremdatom.
Werden ein p-Halbleiter und ein n-Halbleiter zusammengesetzt, so entsteht an der Verbindungsstelle (p-n-Übergang) eine Sperrschicht. Beim Anlegen einer Spannung mit dem Pluspol an p und dem Minuspol an n wird diese Sperrschicht mit Elektronen und Defektelektronen angereichert, so dass sie dem Strom nur einen geringen Widerstand

entgegensetzt (Durchlassrichtung). Bei umgekehrter Polung verarmt dagegen die Sperrschicht an Elektronen und Defektelektronen, und ihr Widerstand ist dann viel größer (Sperrrichtung). So entstellen Gleichrichter.
Transistoren sind Schichtkristalle und bestehen aus einem Halbleiterkristall mit drei Zonen verschiedener Störstellenleitfähigkeit. Die sehr dünne Mittelzone (etwa 20 bis 100 µm) ist entweder elektronenleitend (n-Gebiet) oder weist eine Defektleitung auf (p-Gebiet). Dementsprechend haben die Enden des Kristalls Defekt- (pnp-Transistor) oder Elektronenleitfähigkeit (npn-Transistor). Man nennt die Mittelschicht Basis, die beiden Enden Emitter (Aussender) und Kollektor (Sammler). Dabei entspricht der Emitter der Kalbode, die Basis dem Steuergitter und der Kollektor der Anode einer Triodenröhre. Sie werden sperrschichtfrei an die Kontakte angeschlossen.
Der erste Germaniumtransistor wurde 1948 entwickelt, und nur zwanzig Jahre später wurden solche Bauteile bereits in Stückzahlen von vielen hundert Millionen gefertigt. Germaniumdioden und -trioden haben in Rundfunk- und Fernsehempfängern, in EDVA sowie in den verschiedenartigsten Messgeräten in größtem Umfang Verwendung gefunden.
Germanium wird auch in anderen Bereichen der modernen Technik verwendet, zur Messung tiefer Temperaturen, zum Nachweis infraroter Strahlung usw.
Für alle diese Zwecke benötigt man Germanium von höchster physikalischer und chemischer Reinheit. Die chemische Reinheit muss dabei so aussehen, dass der Anteil schädlicher Verunreinigungen höchstens ein zehnmillionstel Prozent (10^{-7} %) beträgt. Unter physikalischer Reinheit versteht man ein Minimum von Störstellen, d. h. Fehlern in der Kristallstruktur. Um diesen Reinheitsgrad zu erzielen, werden Germaniumeinkristalle gezüchtet; der gesamte Germaniumbarren bestellt nur aus einem einzigen Kristall.

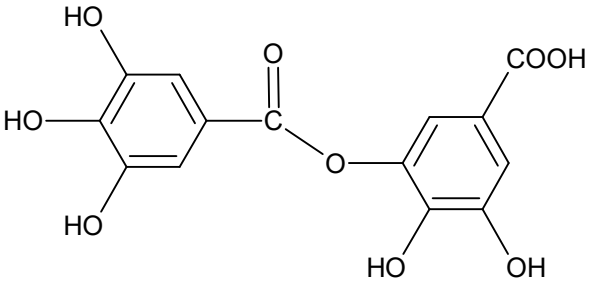
Einzig der unvorstellbaren Reinheit wegen

In der Erdrinde gibt es nicht wenig Germanium, etwa $7 \cdot 10^{-4}$ Ma.-%. Es wurde auch auf der Sonne und in Meteoriten entdeckt. Germanium kommt auf dem Territorium aller Länder vor. Großtechnisch abbauwürdige Lagerstätten von Germaniummineralen dagegen besitzt, soweit man weiß, kein einziges industriell entwickeltes Land. Meistens liegt es nur in sehr geringen Konzentrationen vor. Minerale, in denen dieses Element zu mehr als 1 % enthalten ist (Argyrodit, Germanit, Ultrabasit sowie die in den letzten Jahrzehnten neuentdeckten Minerale Renierit, Schtotit, Confieldit und Plumbogermanit), sind eine große Seltenheit und nicht imstande, den Wellbedarf an diesem wichtigen Element zu decken.
Die Hauptmasse allen irdischen Germaniums ist in den Mineralen anderer Elemente, in Kohlen, im Wasser, im Boden und in lebenden Organismen zerstreut, in der Steinkohle beispielsweise kann der Germaniumgehalt 0,1 % erreichen. Dieser Wert kann erreicht werden, wird aber bei weitem nicht immer erreicht. Anthrazit enthält z. B. fast kein Germanium. Kurz gesagt, Germanium gibt es überall und nirgends.
Alle Verfahren zur Anreicherung des Germaniums sind dabei kompliziert und sehr vielfältig. Sie hängen in erster Linie davon ab, welcher Rohstoff zur Verfügung steht und wie hoch sein Germaniumgehalt ist.
Reines Germaniumdioxid wurde in der Sowjetunion erstmals Anfang 1941 gewonnen. Man stellte daraus Germaniumglas mit einem außerordentlich hohen Lichtbrechungsindex her. Die Arbeiten zur Erforschung des Elements Nummer 32 sowie zur Ermittlung eventueller Gewinnungsverfahren wurden nach dem Krieg im Jahre 1947 wieder aufgenommen. Jetzt interessierten sich die Wissenschaftler bereits für das Germanium als Halbleiter.
Auf ihren Germaniumgehalt wurden viele Erze (Blei-, Zink- und Eisenerze), die Abfallprodukte verschiedener chemischer Produktionen sowie die Steinkohlen mehrerer Lagerstätten untersucht. Dafür waren empfindliche, allerorts einsetzbare und in der

Handhabung bequeme Analyseverfahren erforderlich, die schon bald darauf durch den sowjetischen Wissenschaftler W. A. Nasarenko entwickelt wurden.
Die neuen Analysenverfahren trugen dazu bei, einen neuen Germaniumrohstoff zu entdecken, das bei der Kohleverschwelung anfallende Schwelwasser. Der Germaniumgehalt darin beträgt höchstens 0,0003 %, doch mit Hilfe eines Eichenholzextraktes konnte Germanium daraus als Tanninkomplex gefällt werden.
Der Hauptbestandteil des Tannins ist ein Ginkoseester:



Darin ist R das Radikal der m-Digallussäure:



Das Tannin ist imstande, Germanium selbst dann zu binden, wenn seine Konzentration in der Lösung verschwindend gering ist.
Aus dem erhaltenen Niederschlag kann man durch Zerstörung der organischen Verbindung leicht ein Konzentrat erhalten, das bis 45 % Germaniumdioxid enthält.
Die weiteren Umsetzungen hängen jetzt nur noch wenig von der Art des Rohstoffs ab. Das Germanium wird mit Wasserstoff reduziert. Aber zuvor muss das Germaniumdioxid von den zahlreichen Verunreinigungen befreit werden. Zur Lösung dieses Problems konnte eine günstige Eigenschaftskombination bei einer der Germaniumverbindungen benutzt werden.
Germaniumtetrachlorid $GeCl_4$ ist eine leicht flüchtige Flüssigkeit mit niedrigem Siedepunkt (83,1 °C). Deshalb lässt sie sich durch Destillation und Rektifikation bequem reinigen. Dieser Prozess findet in Füllkörperkolonnen aus Quarz statt. Germaniumtetrachlorid ist in konzentrierter Salzsäure nahezu unlöslich und wird aus diesem Grunde durch Waschen mit Salzsäure gereinigt.
Das gereinigte $GeCl_4$ behandelt man mit Wasser, das vorher durch Ionenaustausch von praktisch sämtlichen Verunreinigungen befreit wurde. Ein Kennzeichen dafür, dass die erforderliche Wasserreinheit erreicht ist, besteht in der Zunahme des spezifischen Widerstandes dieses Wassers auf 15 bis 20 Millionen $\Omega \cdot cm$.
Unter der Wirkung des Wassers erfolgt die Hydrolyse des Germaniumtetrachlorids:

$$GeCl_4 + 2\ H_2O \longrightarrow GeO_2 + 4\ HC1.$$

Hier sei darauf hingewiesen, dass es sich um die Umkehrung der Reaktion zur Darstellung von Germaniumtetrachlorid handelt. Nun folgt die Reduktion des GeO_2 mit gereinigtem Wasserstoff:

$GeO_2 + 2\ H_2 \longrightarrow Ge + 2\ H_2O$.

Man erhält pulverförmiges Germanium, das zunächst niedergeschmolzen und danach durch das Zonenschmelzverfahren zusätzlich gereinigt wird. Übrigens wurde dieses Verfahren 1952 eigens für die Reinigung von Halbleitergermanium entwickelt.
Zonenschmelzen beruht auf der Tatsache, dass sich die Konzentration der Verunreinigungen in einer Schmelze bei deren Erstarren im Festkörper ändert. Deshalb wird von einem Stab des zu reinigenden Metalls mittels Widerstands- bzw. Induktionsheizung oder durch Elektronenbeschuss eine schmale Zone aufgeschmolzen, die bei Bewegung der Heizeinrichtung durch den Stab wandert und dabei verschiedene Reinheitsgrade erreicht. Der Anfang des Stabes zeigt eine sehr reine Zone; die Konzentration der Verunreinigungen wächst mit der Entfernung von diesem Ende. Wird das mit den Verunreinigungen angereicherte Ende abgetrennt und der Zonenschmelzvorgang wiederholt, so erhält man allmählich hochreines Metall.
Man unterscheidet zwischen dem horizontalen Zonenschmelzen in einem langgestreckten Schiffchen und dem tiegelfreien Zonenschmelzen an einem vertikal nur an den Enden gehalterten Stab (Zonenfloating, Fließzonenverfahren). Letzteres kommt z. B. zur Gewinnung von Reinstsilizium zur Anwendung, da Silizium einen sehr hohen Schmelzpunkt hat, der zur Korrosion des Tiegels führen würde.
Die Dotierung zur Erzeugung eines bestimmten Leitfähigkeitstyps beim Germanium (Elektronen- oder Löcherleitfähigkeit) erfolgt während der letzten Produktionsstufe, d. h. beim Zonenschmelzen und bei Züchtung des Einkristalls.

Silizium im Vormarsch

Als 1942 feststand, dass es vorteilhaft ist, in Funkortungssystemen Elektronenröhren durch Halbleitergleichrichter zu ersetzen, nahm das Interesse für Germanium von Jahr zu Jahr zu. Die Erforschung des früher nirgends verwendeten Elements trug zur Entwicklung der Wissenschaft insgesamt bei, vor allem zur Entwicklung der Festkörperphysik. Die Bedeutung von Halbleiterbauteilen – Dioden, Transistoren, Thermistoren, Tensorosistoren, Photodioden u. a.– für die Entwicklung der Radioelektronik und der Technik insgesamt ist so groß und auch so bekannt, dass es fast unangenehm ist, diese Tatsache nochmals festzustellen.
Bis 1965 wurde der größte Teil aller Halbleiterbauteile auf Germaniumbasis gefertigt. In den letzten Jahren ist jedoch eine allmähliche Verdrängung des »Ekasiliziums« durch das Silizium zu beobachten.
Siliziumhalbleiter unterscheiden sich vorteilhaft von entsprechenden Germaniumbauteilen in erster Linie durch die bessere Einsatzfähigkeit bei hohen Temperaturen sowie durch die geringeren Sperrströme. Als großer Vorzug des Siliziums stellte sich auch die Beständigkeit seines Dioxids gegenüber äußeren Einwirkungen heraus. Gerade sie erlaubte die Einführung der Planartechnologie zur Produktion von Halbleitergeräten. Die Planartechnik besteht darin, dass man eine Siliziumeinkristallscheibe in Sauerstoff oder einem Sauerstoff-Wasserdampf-Gemisch erhitzt, wodurch sie einen schützenden Überzug aus SiO_2 erhält. An den erforderlichen Stellen werden Fenster eingesetzt, durch die man Legierungszusätze eindiffundieren lässt. An solchen Stellen können auch die metallischen Anschlüsse aufgedampft werden, während das Bauteil insgesamt ständig gegen äußere Einflüsse geschützt ist. Für Germanium kann diese Technologie vorläufig nicht angewendet werden, da sein Dioxid nicht genügend stabil ist.
Unter dem Ansturm des Siliziums, des Galliumarsenids und anderer Halbleiter hat das Germanium seine Stellung als wichtigster Halbleiterwerkstoff verloren. 1958 wurden in den USA beispielsweise wesentlich mehr Siliziumtransistoren als Germaniumtransistoren erzeugt.

Trotzdem ist die Stellung des Germaniums auch heute noch recht stabil. Erstens ist es erheblich billiger als Silizium. Zweitens ist es bei einigen Halbleiterbauelementen einfacher und vorteilhafter, sie nach wie vor aus Germanium und nicht aus Silizium herzustellen. Drittens machen seine physikalischen Eigenschaften das Germanium bei der Herstellung bestimmter Bauelemente, insbesondere der sogenannten Tunneldioden, praktisch unersetzlich. Überdies laufen in vielen Laboratorien der Welt gegenwärtig intensive. Forschungsarbeiten mit dem Ziel, »fremde Schutzschichten« herzustellen, deren Einsatz die Verwendung der Planartechnologie auch für die Produktion von Germaniumhalbleitergeräten erlaubt. Das alles gibt uns Grund zu der Annahme, dass die Bedeutung des Germaniums auch in Zukunft groß bleiben wird.

Eine genaue Prognose

Über Mendelejews Weitsicht, als er die Eigenschaften jener drei noch nicht entdeckten Elemente beschrieb, ist schon viel gesagt worden. Um uns nicht zu wiederholen, wollen wir hier nur auf die Exaktheit der Mendelejewschen Prognosen aufmerksam machen. Vergleichen Sie einmal in der folgenden Tabelle die Angaben Mendelejews und Winklers:

<u>Ekasilizium</u>
Atomgewicht 72
Dichte 5,5 g/cm^3
Atomvolumen 13
Zusammensetzung des Oxids in der höchsten Wertigkeitsstufe EsO_2
Dichte des Oxids 4,7 g/cm^3
Zusammensetzung der Chlorverbindung $EsCl_4$
Das Chlorid muss eine Flüssigkeit mit einer Siedetemperatur von etwa 90 °C sein.
Die Wasserstoffverbindung EsH_4 ist gasförmig.
Die metallorganische Verbindung $Es(C_2H_5)_4$ hat eine Siedetemperatur von 160 °C.

<u>Germanium</u>
Atomgewicht 72,6
Dichte 5,469 g/cm^3
Atomvolumen 13,57
Zusammensetzung des Oxids in der höchsten Wertigkeitsstufe GeO_2
Dichte des Oxids 4,703 g/cm^3
Zusammensetzung der Chlorverbindung $GeCl_4$
Das Chlorid ist eine Flüssigkeit mit der Siedetemperatur 83 °C.
Die' Wasserstoffverbindung GeH_4 ist gasförmig.
Die metallorganische Verbindung $Ge(C_2H_5)_4$ hat eine Siedetemperatur von 163,5 °C.

»Sehr geehrter Herr!
Erlauben Sie mir, Ihnen hierbei einen Abdruck der Mitteilung zu überreichen, aus welchem folgt, dass ich ein neues Element namens Germanium entdeckt habe. Anfangs war ich der Meinung, dieses Element fülle die Lücke zwischen Antimon und Bismut in Ihrem so bemerkenswert klarsichtig aufgebauten Periodensystem und treffe mit Ihrem Ekaantimon zusammen, doch deutet vielmehr alles darauf hin, dass wir es hier mit dem Ekasilizium zu tun haben.
Ich hoffe, Ihnen alsbald ausführlicher über diesen interessanten Stoff berichten zu können; heute beschränke ich mich nur darauf, Sie von dem überaus wahrscheinlichen Triumph Ihrer genialen Untersuchung in Kenntnis zu setzen, und bezeuge Ihnen meine Hochachtung und tiefe Verehrung.

Ihr ergebener Clemens Winkler
Freiberg in Sachsen am 26. Februar 1880.«

Mendelejew antwortete
»Da das von Ihnen entdeckte Germanium die Krone des Periodensystems ist, so gebührt diese Krone Ihnen als dem Vater des Germaniums; ich hingegen gebe mich mit der Rolle des Vorläufers zufrieden und bin glücklich über das freundschaftliche Gefühl, das ich bei Ihnen fand.«

Germanium und die organische Chemie

Die erste germaniumorganische Verbindung, das Tetraethylgermanium, wurde 1872 von Winkler aus Germaniumtetrachlorid dargestellt. Interessant ist der Umstand, dass keine einzige bisher bekannte germaniumorganische Verbindung giftig ist, während die meisten blei- und zinnorganischen Verbindungen (Verbindungen von Elementen also, die Analoga des Germaniums sind) Toxizität aufweisen.

Etwas Statistik

Die Weltjahresproduktion an Germanium (ohne die UdSSR) beträgt etwa 100 Tonnen.

Wie Germaniumeinkristalle gezüchtet werden

An die Oberfläche einer Germaniumschmelze bringt man einen Germaniumkristall als »Impfkristall«, der von einer automatischen Vorrichtung allmählich angehoben wird. Die Temperatur der Schmelze liegt etwas über der Schmelztemperatur des Germaniums (937 °C). Der Impfkristall wird in Drehung versetzt, damit der Einkristall gleichmäßig an allen Seiten wachsen kann. Wichtig ist, dass während des Kristallwachstums genau das gleiche geschieht wie beim Zonenschmelzverfahren. In den »Zuwachs«, d. h. in die feste Phase, gelangt nahezu ausschließlich Germanium, während die meisten Verunreinigungen in der Schmelze zurückbleiben.

Arsen

von M. M. Belostozki & M. D. Golderman



Unser Bericht handelt von einem nicht sehr verbreiteten, dafür aber recht bekannten Element, von einem Element, dessen Eigenschaften bis zur Unverträglichkeit widersprüchlich sind. Ebenso schwer miteinander in Einklang zu bringen sind die Rollen, die dieses Element im Leben der Menschheit gespielt hat und heute noch spielt. Zu verschiedenen Zeiten, unter verschiedenen Umständen und in verschiedener Gestalt tritt es als Gift ebenso wie als Heilmittel, als schädlicher und gefährlicher Abfallstoff der Produktion auf, aber ebensooft als Bestandteil außerordentlich nützlicher, ja unersetzlicher Stoffe.

Geschichte in Stichworten

Da das Arsen zu jenen Elementen gehört, deren genaues Entdeckungsdatum nicht ermittelt werden konnte, beschränken wir uns hier auf die Feststeilung einiger gesicherter Tatsachen.
Bekannt war das Arsen bereits im tiefen Altertum. In den Werken des Dioskurides (1. Jh. u. Z.) wird das Rösten eines Stoffes erwähnt, den man heute als Arsensulfid bezeichnet. Aus dem 3. bis 4. Jahrhundert u. Z. sind bruchstückhafte Aufzeichnungen erhalten geblieben, die Zosimos von Panopolis zugeschrieben werden. Darin findet sich die Erwähnung von metallischem Arsen. Der griechische Schriftsteller Olympiodorus (5. Jh. u. Z.) beschreibt die Herstellung von weißem Arsenik durch Rösten des Arsensulfids. Im 8. Jahrhundert stellte der arabische Alchemist Geber das Arsentrioxid dar.
Im Mittelalter kamen die Menschen bei Verarbeitung von arsenhaltigen Erzen wiederum mit dem Arsentrioxid in Berührung, und der weiße Rauch des gasförmigen As_2O_3 erhielt den Namen Hüttenrauch.
Die Darstellung freien metallischen Arsens wird dem deutschen Alchemisten Albert von Bollstädt (Albertus Magnus) zugeschrieben und geht etwa auf das Jahr 1250 zurück. Zweifellos haben aber schon die griechischen und arabischen Alchemisten früher als Bollstädt Arsen dargestellt, und zwar durch Erhitzen des Arsentrioxids mit organischen Stoffen.
1733 wurde nachgewiesen, dass weißes Arsenik das Oxid des metallischen Arsens ist. 1760 gewann der Franzose Louis Claude Cadet die erste organische Verbindung des Arsens, bekannt unter dem Namen Kakodyloxid; die Formel dieses Stoffes ist $(H_3C)_2As\text{-}O\text{-}As(CH_3)_2$.
1755 stellte Carl Wilhelm Scheele Arsenwasserstoffsäure und Arsenwasserstoff (Arsin) dar. 1789 erkannte Antoine Laurent Lavoisier, dass es sich beim Arsen um ein selbständiges chemisches Element handelt.
Elementares Arsen ist ein silbergrauer oder zinnweißer Stoff, dessen frische Bruchstellen metallischen Glanz zeigen. An der Luft wird Arsen rasch dunkel. Erhitzt man Arsen über 600 °C, dann sublimiert es, ohne zu schmelzen. Unter einem Druck von 37 Bar jedoch schmilzt es bei 818 °C.

Das Arsen als Gift

Im Bewusstsein vieler Menschen sind die Worte Gift und Arsen beinahe identisch. Das hat historische Gründe. Wir kennen Berichte über die Gifte der Kleopatra. Im alten Rom waren die Gifte der Locusta hochberühmt. Ein übliches Mittel zur Beseitigung politischer und

sonstiger Feinde war das Gift auch in den italienischen Republiken des Mittelalters. In Venedig beispielsweise gab es bei Hofe eigene »Vergiftungskünstler«. Der Hauptbestandteil fast aller dieser Gifte war Arsen.
In Russland wurde ein Gesetz, das die Abgabe von Vitriolöl und Bernsteinöl, Scheidewasser, Arsenik und Brechnüssen an Privatpersonen verbot, bereits in der Herrschaftsperiode der Zarin Anna im Januar 1733 erlassen. Das Gesetz war außerordentlich streng und lautete: »Wer fürderhin mit jenem Arsenik und den anderen oben angeführten Stoffen Handel treiben wird und wen man dabei ergreift oder von dem man es erfährt, wird hart bestraft und in die Verbannung geschickt ohne alle Gnade; das gleiche wird geschehen mit jenen, die solches außerhalb von Apotheken und Rathäusern kaufen werden. Wer aber nach Erwerb solcher giftigen Stoffe anderen Menschen wird Schaden bringen, wird bei Ergreifen nicht nur grausam gefoltert, sondern auch je nach Wichtigkeit der Sache der augenblicklichen Todesstrafe nicht entgehen.«
Jahrhunderte hindurch befanden sich die Arsenverbindungen im Zentrum der Aufmerksamkeit von Pharmazeuten, Toxikologen und Gerichtsmedizinern. Selbst heute hat sich daran wenig geändert.
Eine Arsenvergiftung sicher zu erkennen, haben die Kriminalisten inzwischen gelernt. Findet man im Magen des Vergifteten weiße, porzellanartig aussehende Körnchen, dann entsteht als erstes der Verdacht auf Arsentrioxid As_2O_3. Eine Nachweismethode besteht darin, dass man diese Körner zusammen mit „etwas Kohle in ein Glasrohr bringt, das zugeschmolzen“ und danach erwärmt wird. Ist im Rohr As_2O_3 enthalten, dann schlägt sich im kalten Teil des Rohres ein grauschwarzer Ring nieder. Nach dem Wiederabkühlen wird das Ende des Rohres abgebrochen, die Kohle entfernt und der grauschwarze Ring erwärmt. Dabei sublimiert die Substanz des Ringes in Richtung des offenen Rohrendes und liefert einen weißen Anflug von Arsentrioxid. Dabei laufen folgende Reaktionen ab:

$$As_2O_3 + 3\ C \longrightarrow As_2 + 3\ CO \text{ oder}$$
$$2\ As_2O_3 + 3\ C \longrightarrow 2\ As_2 + 3\ CO_2;$$
$$2\ As_2 + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ As_2O_3$$

Den erhaltenen weißen Anflug bringt man unter das Mikroskop. Bereits bei geringer Vergrößerung erkennt man die charakteristischen oktaederförmigen Kristalle.
In der gerichtlichen Medizin bedient man sich zum Arsennachweis heute allerdings ausschließlich der sogenannten Marshschen Probe, mit der man noch Mengen von etwa 10^{-6} g Arsen nachweisen kann.
Das Prinzip der Marshschen Arsenprobe beruht auf der Tatsache, dass sich Arsenverbindungen durch naszierenden Wasserstoff zu Arsenwasserstoff reduzieren lassen. Die entsprechende Reaktionsgleichung sieht z. B. für Arsentrioxid folgendermaßen aus:

$$As_2O_3 + 12\ H \longrightarrow 2\ AsH_3 + 3\ H_2O.$$

Arsenwasserstoff ist ein brennbares Gas, das sich durch Erhitzen unter Luftabschluss thermisch zersetzt. Das dabei entstehende reine Arsen schlägt sich an kälteren Stellen der Apparatur unter Bildung des metallisch glänzenden Arsenspiegels ab. Die entsprechende Reaktionsgleichung lautet:

$$2\ AsH_3 \longrightarrow 2\ As + 3\ H_2.$$

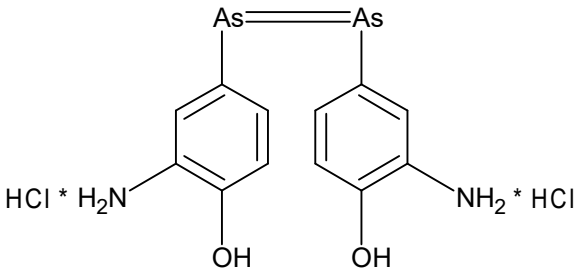
Die praktische Durchführung sieht so aus, dass man in einem Kolben mit aufgesetztem Tropftrichter aus Zink und verdünnter Schwefelsäure naszierenden Wasserstoff erzeugt. Der frei werdende Wasserstoff wird durch einen Anschlussstutzen aus dem Kolben geleitet,

getrocknet und dann durch ein Rohr aus schwerschmelzbarem Glas geführt. Dieses Rohr mündet in einer Spitze. Nachdem die Wasserstoffentwicklung eine Weile angedauert hat und alle Luft aus der Apparatur verdrängt ist, wird der an der Spitze des Rohres austretende Wasserstoff entzündet. Das schwerschmelzbare Rohr wird in seinem vorderen Teil mit einer Brennerflamme erhitzt. Nunmehr wird aus dem am Kolben angebrachten Tropftrichter Untersuchungssubstanz in den Kolben getropft. Der entstehende Arsenwasserstoff wird vom Wasserstoff mitgeführt, zersetzt sich an der Stelle des Glasrohres, die durch die Brennerflamme erhitzt ist, und das dabei frei werdende Arsen scheidet sich im kälteren Teil des Glasrohres ab. Da nicht nur Arsen, sondern auch Antimon und Germanium einen ähnlich aussehenden Metallspiegel ergeben, wird dieser anschließend mit einer alkalischen Wasserstoffperoxidlösung betropft. Während ein Antimon- oder Germaniumspiegel nicht angegriffen wird, löst sich der Arsenspiegel dabei auf. Voraussetzung für den einwandfreien Verlauf der Untersuchung ist, dass die verwendeten Reagenzien (das Zink ebenso wie die Schwefelsäure) arsenfrei sind. Zu diesem Zweck führt man vor Beginn der eigentlichen Untersuchung einen Blindversuch durch.
Arsen hat die Fähigkeit, lange an einer Stelle erhalten zu bleiben. Deshalb werden bei gerichtsmedizinischen Ermittlungen auch Erdproben aus dem Grab eines Menschen untersucht, der möglicherweise vergiftet worden ist, desgleichen Proben der Kleidung, der Sargbretter usw.
Die Symptome einer Arsenvergiftung sind metallischer Geschmack im Mund, Erbrechen und starke Schmerzen im Leib. Später stellen sich Krämpfe und Lähmungserscheinungen ein, bis dann der Tod eintritt. Das bekannteste und zugleich am leichtesten zugängliche Gegenmittel bei Arsenvergiftungen ist Milch, genauer gesagt das in der Milch enthaltene Eiweiß Kasein, das mit dem Arsen unlösliche Verbindungen bildet, die nicht in das Blut übergehen.
Obwohl Arsen in Gestalt anorganischer Präparate bereits in Dosen von 0,05 bis 0,1 g tödlich wirkt, ist es doch Bestandteil aller pflanzlichen und tierischen Organismen. Organismen aus dem Meer enthalten im Mittel einige hunderttausendstel Prozent Arsen. Stammen die Organismen dagegen aus dem Süßwasser oder sind sie auf dem Festland zu Hause, dann beträgt der Arsengehalt einige millionstel Prozent. Mikroskopische Arsenpartikeln werden auch von den Zellen des menschlichen Organismus aufgenommen. Das Element Nummer 33 befindet sich im Blut, in den Geweben und in den Organen des Menschen. Besonders groß ist der Arsengehalt in der Leber. Er beträgt hier 2 bis 12 mg/kg. Die Wissenschaftler vermuten, dass Mikrodosen von Arsen die Widerstandsfähigkeit des Organismus gegenüber schädlichen Mikroben steigern.

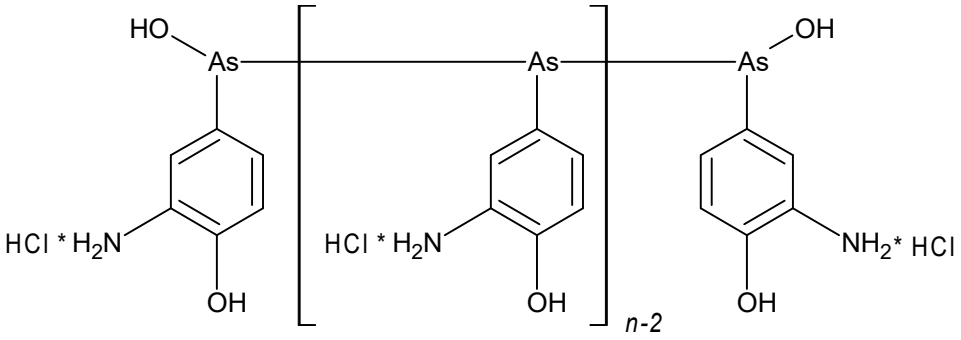
Arsen als Arzneimittel

Die Karies der Zähne ist nach Feststellung der Ärzte heutzutage eine der am meisten verbreiteten Krankheiten. Man findet kaum noch einen Menschen, der nicht wenigstens einen plombierten Zahn besäße. Die Krankheit beginnt mit der Zerstörung des Kalkanteils im Zahnschmelz, und dann verrichten die Krankheitserreger ihr Zerstörungswerk. Sie dringen durch den geschwächten Panzer in den Zahn ein und greifen seine weicheren Innenteile an. So entsteht eine Karieshöhle, und wer in diesem Stadium zum Zahnarzt geht, hat noch einmal Glück gehabt. Die Karieshöhle wird gereinigt und mit einer Füllung (Plombe) versehen; der Zahn bleibt am Leben. Geht man jedoch nicht rechtzeitig zum Arzt, erweitert sich die Karieshöhle bis zur Zahnpulpa, d. h. jenem Gewebe, das die Nerven sowie die Blut- und Lymphgefäße enthält. Die Pulpa entzündet sich, und der Arzt muss sich, um Schlimmeres zu verhüten, zur Abtötung des Nervs entschließen. Auf die freigelegte Pulpa wird ein stecknadelkopfgroßes Körnchen einer arsenhaltigen Paste gebracht. Das darin enthaltene Arsentrioxid diffundiert rasch in die Pulpa ein, der Schmerz, der dabei empfunden wird, ist nichts anderes als der »letzte Schrei« der absterbenden Pulpa. Nach ein bis zwei Tagen ist

alles zu Ende, und der Zahn devitalisiert. Nun kann der Arzt die Pulpa schmerzlos entfernen, die Pulpakammer sowie die Wurzelkanäle mit einer antiseptischen Paste füllen und das »Loch« plombieren.
Doch nicht nur in der Stomatologie werden Arsen und seine Verbindungen benutzt. Weltweit bekannt wurde das Salvarsan-606, ein Präparat Paul Ehrlichs, des deutschen Arztes, der Anfang des 20. Jahrhunderts das erste wirksame Mittel zur Bekämpfung der Syphilis entdeckte. Es war tatsächlich das 606. arsenhaltige Präparat in Ehrlichs Untersuchungsreihe. Ursprünglich wurde dem gelben amorphen Pulver folgende Formel zugeschrieben:



Erst in den fünfziger Jahren, als man das Salvarsan bereits nicht mehr als Mittel gegen Syphilis, Malaria und Rückfallfieber verwendete, gelang es dem sowjetischen Wissenschaftler M. J. Kraft, die wahre Formel zu ermitteln. Dabei stellte sich heraus, dass Salvarsan Polymerstruktur besitzt:



Der Wert von *n* kann, abhängig vom Darstellungsverfahren, zwischen 8 und 40 schwanken.
Das Salvarsan wurde durch effektivere und weniger toxische Arsenpräparate abgelöst, insbesondere durch seine Derivate Novarsenol, Miarsenol und andere.
Auch einige anorganische Arsenverbindungen werden in der medizinischen Praxis verwendet. Arsentrioxid As_2O_3, Kaliumarsenit $KAsO_2$ und Natriumhydrogenarsenat $Na_2HAsO_4 \cdot 7\ H_2O$ (natürlich in minimalen Dosen) hemmen die Oxidationsprozesse im Organismus und intensivieren die Blutbildung. Die gleichen Stoffe werden äußerlich bei bestimmten Hauterkrankungen verschrieben. Die Heilwirkung einiger Mineralwässer wird ebenfalls auf Arsen und seine Verbindungen zurückgeführt.

Arsen als Kampfstoff

Wir müssen uns nun wieder den todbringenden Eigenschaften des Elements Nummer 33 zuwenden. Es ist kein Geheimnis, dass Arsen zur Produktion von Kampfstoffen benutzt wurde und möglicherweise auch heute noch benutzt wird. Ihre Anwendung ist ebenso verbrecherisch wie der Einsatz von Kernwaffen. Wir wissen das aus den Erfahrungen des ersten Weltkrieges. Bestätigt wird die Tatsache durch Nachrichten, wonach auch später die Heere imperialistischer Staaten Kampfstoffe in Abessinien (Italien), China (Japan) sowie Korea und Südvietnam (die USA) einsetzten.

Arsenverbindungen sind in sämtlichen Hauptgruppen der bekannten Kampfstoffe enthalten. Unter den Kampfstoffen mit allgemeiner Giftwirkung findet sich Arsin, d. h. der Arsenwasserstoff mit der Formel AsH_3. Von allen Verbindungen des Arsens ist diese die giftigste. Wer im Verlauf einer halben Stunde Luft atmet, die im Liter nur 0,00005 g AsH_3 enthält, weilt einige Tage später bereits nicht mehr unter den Lebenden. Eine AsH_3-Konzentration von 0,005 g/L tötet augenblicklich. Es wird die Auffassung vertreten, dass der biochemische Wirkungsmechanismus des AsH_3 darin besteht, dass seine Moleküle die Moleküle des Erythrozytenferments Katalase »blockieren«. Dadurch setzt im Blut eine Wasserstoffperoxidakkumulation ein, die zur Zerstörung des Blutes führt. Da Aktivkohle das Arsen nur schwach adsorbiert, bietet eine gewöhnliche Gasmaske keinen Schutz dagegen.
In den Jahren des ersten Weltkrieges gab es Versuche, Arsin einzusetzen. Glücklicherweise haben die Flüchtigkeit und Unbeständigkeit dieses Stoffes dazu beigetragen, seinen Masseneinsatz zu verhüten. Heute dagegen existieren leider die technischen Möglichkeiten einer Dauerverseuchung ganzer Landstriche mit Arsin. Arsin entsteht durch Reaktion bestimmter Metallarsenide mit Wasser. Auch diese Arsenide bilden für sich allein genommen eine Gefahr für Mensch und Tier. Die amerikanischen Truppen in Vietnam haben es bewiesen. Die Arsenide vieler Metalle müssen zu den Kampfstoffen mit Allgemeinwirkung gerechnet werden.
Eine andere große Gruppe von Kampfstoffen, sogenannte Reizstoffe, enthält praktisch ausnahmslos Arsenverbindungen. Typische Vertreter sind Diphenylchlorarsin $(C_6H_5)_2AsCl$ und Diphenylcyanarsin $(C_6H_5)_2AsCN$.
Die Stoffe dieser Gruppe wirken selektiv auf die Nervenenden der Schleimhäute, und zwar hauptsächlich der Schleimhäute in den oberen Atemwegen. Das löst eine Reflexreaktion des Organismus aus, der sich durch Niesen oder Husten von dem eingedrungenen Reizstoff zu befreien versucht. Im Unterschied zu den Augenreizstoffen wirken die Stoffe dieser Gruppe auch bei leichter Vergiftung weiter, selbst wenn der Betroffene die vergiftete Atmosphäre bereits längst verlassen hat. Im Verlauf einiger Stunden wird der Mensch von quälendem Husten geschüttelt, Schmerzen in der Brust und im Kopf treten auf, und es kommt zu unwillkürlichem Tränenfluss. Brechreiz, Atemnot und Angstgefühle führen den Betroffenen in den Zustand völliger Erschöpfung. Zu allem Überfluss schließlich rufen diese Stoffe eine Allgemeinvergiftung des Organismus hervor.
Unter den Kampfstoffen, die zur Gruppe der Hautgifte gehören, finden wir das Lewisit, das mit den Thiolgruppen (SH-Gruppen) der Fermente reagiert und den Ablauf vieler biologischer Prozesse stört. Lewisit dringt durch die Haut in den Organismus ein und bewirkt eine allgemeine Vergiftung.
Doch lassen wir es genug sein. Die Menschheit lebt in der Hoffnung, dass die Kampfstoffe, von denen wir hier berichteten, sowie noch viele andere ähnliche Verbindungen nie mehr zur Anwendung gelangen werden.

Arsen als Stimulator des technischen Fortschritts

Das aussichtsreichste Nutzungsgebiet für Arsen ist ohne Zweifel die Halbleitertechnik. Besondere Anwendung finden hier Galliumarsenid GaAs und Indiumarsen InAs. Galliumarsenid ist auch für eine neue Richtung der elektronischen Technik von Bedeutung, für die Optoelektronik, die in den Jahren 1963-65 im Grenzbereich zwischen Festkörperphysik, Optik und Elektronik entstand. Derselbe Werkstoff war es übrigens auch, der zur Entwicklung der ersten Halbleiterlaser beitrug.
Worin besteht nun die Bedeutung der Arsenide für die Halbleitertechnik? Um diese Frage zu beantworten, müssen wir zunächst einige Grundbegriffe aus der Halbleiterphysik rekapitulieren. Es sind die Begriffe Valenzband, verbotene Zone und Leitungsband.

Im Unterschied zu einem freien Elektron, das jede beliebige Energie besitzen kann, vermag ein am Atom gebundenes Elektron nur in einigen wenigen streng definierten Energiezuständen zu existieren. Aus den zulässigen Energiewerten für die Elektronen im Atom bauen sich die energetischen Bereiche auf. Wegen des bekannten Pauliprinzips kann die Zahl der Elektronen in jedem Band ein bestimmtes Maximum nicht überschreiten. Ist ein Band leer, dann leistet es naturgemäß keinen Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit. Ebensowenig sind an Leitungsvorgängen die Elektronen in vollbesetzten Bändern beteiligt. Wo keine freien Energieniveaus bestehen, vermag ein äußeres elektrisches Feld auch keine Umverteilung der Elektronen und damit auch keinen elektrischen Strom zu erzeugen. Leitfähigkeit ist nur im nicht vollständig besetzten Band möglich. Darum rechnet man Körper mit nur teilweise besetztem Band zu den Metallen, Körper dagegen, bei denen das Energiespektrum der Elektronenzustände aus besetzten und leeren Bändern besteht, zu den Dielektrika oder Halbleitern.
Weiter wollen wir daran erinnern, dass die vollständig besetzten Bänder in den Kristallen als Valenzbänder, die nur teilweise besetzten Bänder ebenso wie die leeren Bänder als Leitungsbänder und die Energiedifferenz zwischen diesen als verbotene Zone bezeichnet werden.
Der Hauptunterschied zwischen Dielektrika und Halbleitern liegt nun gerade in der Breite dieser verbotenen Zone. Ist zu ihrer Überwindung eine Energie von über 3 eV erforderlich, dann gehört der Kristall zu den Dielektrika, ist der notwendige Energiebetrag dagegen geringer, dann zählt man ihn zu den Halbleitern.
Im Vergleich zu den klassischen Halbleitern der 4. Hauptgruppe, also Germanium und Silizium, haben die Arsenide von Elementen der 3. Hauptgruppe zwei Vorzüge. Die Breite der verbotenen Zone und die Beweglichkeit der Ladungsträger können hier in größerem Umfang variiert werden. Je größer die Beweglichkeit der Ladungsträger jedoch ist, um so höher liegen die Frequenzen, bei denen das Halbleiterbauelement eingesetzt werden kann. Die Breite der verbotenen Zone wird abhängig von der Zweckbestimmung des Bauteils gewählt. So verwendet man für Gleichrichter und Verstärker, die für den Betrieb bei höheren Temperaturen gedacht sind, einen Werkstoff mit größerer Breite der verbotenen Zone, für gekühlte Infrarotempfänger dagegen Stoffe mit geringer Breite der verbotenen Zone.
Die Beliebtheit des Galliumarsenids beruht nun darauf, dass es gute elektrische Kenndaten besitzt und diese innerhalb eines breiten Temperaturintervalls (von Temperaturen unter 0 °C bis etwa plus 500 °C) beibehält. Zum Vergleich sei gesagt, dass Indiumarsenid, dessen elektrische Eigenschaften nicht hinter dem GaAs zurückstehen, diese bereits bei Zimmertemperatur zu verlieren beginnt. Bei Germaniumverbindungen liegt die entsprechende Temperatur bei 70 bis 80 °C und bei Siliziumverbindungen sind es 150 bis 200 °C.
Arsen wird auch als Dotierungsmittel verwendet, das den »klassischen« Halbleitern Si und Ge einen bestimmten Leitfähigkeitstyp verleiht. Dabei wird im Halbleiter eine sogenannte Übergangsschicht erzeugt. Abhängig von der Zweckbestimmung des Metalls geschieht das Legieren so, dass eine Übergangsschicht unterschiedlicher Tiefe erhalten wird. Bei Kristallen, aus denen Dioden hergestellt werden, darf diese Schicht tiefer reichen. Sollen aus den Kristallen dagegen Sonnenbatterien gefertigt werden, dann beträgt die Tiefe der Übergangsschicht höchstens 1 µm.
Arsen dient auch in der Buntmetallurgie als wertvolles Legierungselement. So bewirkt ein 0,2 bis 1 %iger Arsenzusatz bei Blei eine beträchtliche Zunahme der Härte. Schrot wird beispielsweise stets aus arsenlegiertem Blei hergestellt, weil sich die streng kugelförmige Gestalt der Schrotkörner anders nicht erzielen lässt.
Ein Zusatz von 0,15 bis 0,45 % Arsen steigert die Beißfestigkeit, die Härte und die Korrosionsbeständigkeit von Kupfer beim Einsatz in aggressiven Gasen. Außerdem verbessert Arsen die Fließfähigkeit des Kupfers beim Gießen und erleichtert das Ausziehen von Kupfer zu Drähten.

Arsenzusätze verwendet man auch bei einigen Bronzen, Messingsorten, Babbits und Schriftmetallen.
Andererseits ist Arsen in der Metallurgie häufig sehr unerwünscht. Bei der Produktion von Stahl und vielen Buntmetallen nimmt man oft ganz bewusst eine Komplizierung des Prozesses vor, wenn es dadurch gelingt, alles Arsen aus dem Metall zu entfernen. Sind die Erze arsenhaltig, dann ist ihre Verarbeitung schädlich, schädlich im doppelten Sinn, gesundheitsschädlich und schädlich für das Metall, da nennenswerte Arsenanteile die Eigenschaften fast sämtlicher Metalle und Legierungen verschlechtern.

Die Nachfrage ist geringer als das Angebot

Der Arsengehalt in der Erdrinde beträgt nur 0,0005 %. Da dieses Element aber recht reaktionsfreudig ist, gibt es über 120 Minerale, die Arsen enthalten. Das großtechnisch wichtigste Mineral ist der Arsenopyrit oder Arsenkies FeAsS. Große Kupfer-Arsen-Lagerstätten befinden sich in den USA, in Schweden, Norwegen und Japan, Arsen-Cobalt-Erze kommen in Kanada und Arsen-Zinn-Erze in Bolivien und England vor. Außerdem sind Gold-Arsen-Lagerstätten in den USA und in Frankreich bekannt. Die Sowjetunion verfügt über viele Arsenlagerstätten in Jakutien, im Kaukasus, in Mittelasien, im Ural, in Sibirien, auf Tschukotka, in Kasachstan und im Transbaikalgebiet. Arsen ist eines der wenigen Elemente, bei denen die Nachfrage unter den Produktionsmöglichkeiten liegt.

Aqua Tophana

Aqua Tophana ist die Bezeichnung eines Giftes, das am Ende des 17. Jahrhunderts in Italien viel Aufsehen erregt hat. Die Sizilianerin Tophana, die aus Palermo nach Neapel geflüchtet war, verkaufte an Frauen, die den Tod ihrer Ehegatten zu beschleunigen wünschten, Fläschchen mit dem Bild des Heiligen Nikolaus. In den Fläschchen befand sich eine farblose Flüssigkeit ohne Geruch und Geschmack. Fünf bis sechs Tropfen genügten, um einen Menschen ins Jenseits zu befördern; der Tod trat langsam und schmerzlos ein. Der Betreffende wurde immer schwacher, verlor den Appetit und litt unter quälendem Durst. Papst Clemens XIV. wurde auch mit dem Aqua Tophana vergiftet. Aqua Tophana, das Wasser der Tophana, war nach Meinung der Fachleute nichts anderes als eine wässrige Lösung von Arsensäure mit einem Zusatz von Herba Cymhalariae, den Blättern des Zimbelkrautes (Cymbalaria muralis).

Nicht nur Napoleon

Napoleon starb an Magenkrebs. Diese Diagnose stellten fünf englische Ärzte bei der Obduktion. Napoleons Leibarzt auf der Insel St. Helena hinterließ uns jedoch eine Beschreibung von Krankheitssymptomen, die sehr gut zum Bild einer chronischen Arsenvergiftung passt.
Haare haben die Fähigkeit, Arsen zu akkumulieren. Ein Jahrhundert nach dem Tod des Imperators nahmen die englischen Spezialisten Smith und Forshufwood aus dem Kriegsmuseum einige kurze Haare aus einer Haarsträhne, die man Napoleon einen Tag nach seinem Tode abgeschnitten hatte, und brachten diese in die aktive Zone des Forschungsreaktors von Harwell, und zwar zusammen mit einer Ampulle, die eine bestimmte Menge Arsen enthielt. Beide Proben wurden vierundzwanzig Stunden lang mit Neutronen beschossen. Danach wurde mit Hilfe eines Geigerzählers die Strahlungsintensität des radioaktiven Isotops ^{76}As in den Haaren und in der Vergleichsprobe gemessen. Das radioaktive ^{76}As entsteht beim Beschuss des stabilen ^{75}As mit thermischen Neutronen. Die Berechnungen zeigten nun, dass die Haare etwa 0,001 % Arsen enthielten, d. h. etwa das

Dreizehnfache des Normalgehaltes. Allerdings waren die verwendeten Haare kurz, und die Experten vermochten nicht zu sagen, ob der Kaiser eine große Dosis Arsen auf einmal oder viele kleine Dosen erhalten hatte.
Nach der Mitteilung über die vermutete Vergiftung Napoleons meldete sich bei den Wissenschaftlern ein gewisser Glifford Frey mit einer als Familienreliquie aufbewahrten Haarsträhne Napoleons. Die Analyse bestätigte, dass diese Haarsträhne Napoleon kurz vor seinem Tode abgeschnitten sein musste. Ein Haar von 13 cm Länge wurde nach der Bestrahlung auf ein Blatt Millimeterpapier geklebt und dann in Stücke von je 5 mm Länge zerschnitten. Die Haare Wachsen täglich um ungefähr 0,35 mm; demnach betrug das Alter eines 13 cm langen Haares etwas über ein Jahr. Jedes Einzelstück wurde analysiert. Dabei stellte sich heraus, dass etwa ab September 1820 Napoleon vier Monate lang regelmäßig beträchtliche Dosen Arsen erhielt. Die Untersuchung anderer Haare aus der gleichen Strähne lieferte das gleiche Resultat. So wurde bewiesen, dass Napoleon mit Arsen vergiftet worden ist.
Übrigens wurde erst kürzlich festgestellt, dass auch Charles Hall dieses Schicksal ereilte. Hall war ein amerikanischer Forscher, der 1871 den Versuch unternahm, zum Nordpol zu gelangen. Den Pol konnte er nicht erreichen; das Schiff blieb im Eis stecken. Er musste umkehren und einen Ort zur Überwinterung aufsuchen. Hall fand eine Bucht im Nordwesten Grönlands und beschloss, hier zu überwintern. Einige seiner Gefährten hielten diesen Ort jedoch für unsicher und wollten sich weiter nach dem Süden absetzen. Es kam zu heftigen Auseinandersetzungen, und bald darauf starb Hall. Es war bekannt, dass Hall glaubte, vergiftet worden zu sein. 1968 gelang es, sein Grab im ewigen Eis aufzufinden. Halls Haare wurden nach dem Verfahren der Neutronenaktivierungsanalyse untersucht. Die Analyse zeigte, dass der erste amerikanische Polarforscher tatsächlich vergiftet worden war.

Das Gift und das Gesetz

Die Strafgesetzgebung hat den Giftmord unter allen anderen Mordarten stets als besonders schweres Verbrechen betrachtet. Das römische Recht sah in der Vergiftung die Tateinheit von Mord und Verrat. Das kanonische Recht setzte den Giftmord der Hexerei gleich. In den Gesetzbüchern des 14. Jahrhunderts wurde für Giftmord eine besonders abschreckende Form der Todesstrafe bestimmt, Männer wurden auf das Rad geflochten und Frauen nach vorheriger Folterung ertränkt.

Arsen und Glas

Schon die alten Glasmacher wussten, dass Arsentrioxid das Glas »taub«, d. h. undurchsichtig, werden lässt. Geringfügige Zusätze jedoch bewirken eine Läuterung (d. h. Aufhellung) des Glases. 1612 erschien in Florenz das erste wissenschaftliche Werk über die Glasmacherei, das der Mönch Neri verfasst hatte. Der Verfasser erwähnt in seinem Buch, dass Arsenoxid zur Entfernung von Luftbläschen aus dem Glas benutzt wurde. Für den gleichen Zweck werden Arsenoxide gelegentlich auch in unseren Tagen verwendet. Arsen ist in einigen Industriegläsern enthalten, z. B. im Halbkristall (0,5 %) und im Thermosglas (0,2 %).
In der Infrarottechnik verwendet man ein Glas auf der Basis von As_2S_3. Der Wärmedehnungskoeffizient dieses Glases ist fast der gleiche wie bei Aluminium. Für Strahlung mit einer Wellenlänge von 1 bis 12 µm ist es gut durchlässig. Ein anderes Glas wiederum, das eine Verbindung des Arsens mit Selen enthält, ist bei guter Infrarotdurchlässigkeit für sichtbares Licht undurchlässig.

Selen

von W. W. Stanzo



Effektvolle Versuche

Selen ist ein Schwefelanalogon. Wie Schwefel verbrennt es an der Luft, und zwar mit blauer Flamme unter Bildung von SeO_2. Allerdings ist SeO_2 kein Gas, sondern ein gut wasserlöslicher kristalliner Stoff. Selenige Säure kann nach der Reaktionsgleichung

$$SeO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SeO_3$$

ebenso leicht hergestellt werden wie schweflige Säure. Behandelt an sie mit einem starken Oxidationsmittel (z. B. mit $HClO_4$), dann erhält man Selensäure H_2SeO_4, die fast ebenso stark ist wie Schwefelsäure.

Fragen Sie einen Chemiker nach der Farbe von Selen, dann werden Sie gewiss die Antwort »grau« erhalten. Ein einfacher Versuch widerlegt aber diese im Prinzip richtige Aussage.

In ein Glas mit seleniger Säure leiten wir Schwefeldioxid, das, wie Sie vielleicht noch wissen, ein gutes Reduktionsmittel ist, und schon beginnt eine effektvolle Reaktion. Die Lösung wird zunächst gelb, dann orange und schließlich blutrot. Hatte die Ausgangslösung eine geringe Konzentration, dann kann diese Färbung lange anhalten. Wir haben kolloides amorphes Selen hergestellt. War die Konzentration der Säure jedoch groß genug, dann beginnt fast unmittelbar nach Reaktionsbeginn ein feines Pulver auszufallen. Seine Farbe variiert von leuchtendem Rot bis zu dunklem Bordeaux, einem Farbton wie bei »schwarzen« Gladiolen. Es handelt sich hier um elementares, amorphes, pulverförmiges Selen.

Durch Erwärmen auf 220 °C mit anschließender plötzlicher Abkühlung kann man es in den glasartigen Zustand überführen. Auch wenn das Pulver leuchtendrot gefärbt war, fällt das glasartige Selen fast schwarz aus; ein roter Farbton ist nur im durchscheinenden Licht zu erkennen.

Man kann auch einen anderen Versuch durchführen. Wir nehmen das rote Pulver (aber nur wenig!) und vermischen es in einem Kolben mit Schwefelkohlenstoff. Die Löslichkeit von amorphem Selen in CS_2 beträgt nur 0,016 % bei 0 °C und etwas mehr (0,1 %) bei 50 °C. Wir setzen einen Rückflusskühler auf den Kolben und lassen seinen Inhalt etwa zwei Stunden lang sieden. Nun wird die entstandene hellorange Flüssigkeit, die einen grünlichen Schimmer aufweist, langsam in einem Becherglas, das man zuvor mit einigen Schichten Filterpapier bedeckt hat, abgedampft, und zurück bleibt eine weitere Spielart des Selens, kristallines monoklines Selen. Es sind kleine keilförmige Kristalle von roter oder orangeroter Farbe. Sie schmelzen bei 170 °C, doch wenn man sie langsam erwärmt, dann verändern die Kristalle bei 80 bis 120 °C ihre Form. Das α-monokline Selen geht in β-monoklines Selen über, das die Gestalt breiter, kurzer, dunkelroter Prismen hat. So vielgestaltig kann das Selen sein, das doch gewöhnlich grau ist.

Graues oder metallisches Selen zeigt hexagonale Kristallstruktur. Man kann sich sein Kristallgitter als leicht deformierten Würfel vorstellen. Bei regulär-kubischer Struktur sind die sechs benachbarten Atome eines Bezugsatoms alle gleich weit von diesem entfernt. Selen ist ein wenig anders aufgebaut. Man kann es sich so vorstellen, als wären seine Atome wie Perlen auf eine spiralförmige Schnur gezogen; die Abstände zwischen benachbarten Atomen auf einer »Schnur« betragen nur etwa 75 % des Abstandes zwischen den »Schnüren«. Darum sind die Elementarwürfel verzerrt.

Die Dichte von grauem Selen beträgt 4,79 g/cm^3, seine Schmelztemperatur 217 °C und seine Siedetemperatur 684,8 bis 688 °C. Früher glaubte man, dass graues Selen in zwei Modifikationen – SeA und SeB – existiere, wobei die letztgenannte Modifikation ein besserer elektrischer und Wärmeleiter sein sollte; spätere Untersuchungen haben diese Auffassung widerlegt.
Schließlich sei noch erwähnt, dass Selen und alle seine Verbindungen giftig sind. Versuche mit Selen darf man nur unter dem Abzug und bei Einhaltung aller sicherheitstechnischen Vorschriften ausführen.
Die »Vielgestaltigkeit« des Selens wird am besten von einer verhältnismäßig jungen Wissenschaft, der Wissenschaft von den anorganischen Polymeren, erklärt.

Selenpolymere

Der Wissenschaftszweig, von dem wir hier sprechen wollen, ist so jung, dass viele der darin gebrauchten Grundbegriffe noch nicht hinreichend exakt definiert sind. Selbst eine allgemein anerkannte Klassifikation der anorganischen Polymere existiert noch nicht. Der bekannte sowjetische Chemiker W. W. Korschak, Korrespondierendes Mitglied der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, hat vorgeschlagen, die anorganischen Polymere erst einmal in kettenhomogene und kettenheterogene Polymere zu untergliedern. Die Moleküle der ersteren bestehen aus Atomen nur einer Art, die anderen aus Atomen von zwei oder mehr verschiedenen Elementen.
Elementares Selen (in beliebiger Modifikation!) ist ein kettenhomogenes anorganisches Polymer. Bei dem am besten erforschten, thermodynamisch stabilen, grauen Selen handelt es sich um ein Polymer mit schraubenförmigen, parallel zueinander angeordneten Makromolekülen. Innerhalb der Ketten bestehen Atombindungen, während die Ketten untereinander durch Molekularkräfte und z. T. durch Metallbindungen miteinander verbunden sind.
Auch beim Schmelzen oder Lösen wird das Selen nicht in Einzelnatome getrennt. Geschmolzenes Selen bildet eine Flüssigkeit, die wiederum aus Ketten oder geschlossenen Ringen besteht. Es gibt achtgliedrige Ringe (Se_8), aber auch Moleküle mit noch mehr Atomen. Das gleiche gilt für Lösungen. Versuche zur Bestimmung des Molekulargewichts von Selen in CS_2-Lösung ergaben einen Wert von 631,68. Das bedeutet, dass das Selen in Gestalt von Molekülen aus acht Atomen vorliegt.
Gasförmiges Selen zerfällt erst bei einer Temperatur über 1500 °C in Einzelatome. Bei niedrigeren Temperaturen dagegen bestehen die Selendämpfe aus zwei-, sechs- und achtgliedrigen Molekülen. Bis 900 °C überwiegen Moleküle der Zusammensetzung Se_6, über 1000 °C Se_2-Moleküle.
Das rote amorphe Selen ist auch ein kettenförmig strukturiertes Polymer von wenig geordneter Struktur. Im Temperaturbereich von 70 bis 90 °C nimmt es kautschukähnliche Eigenschaften an und geht in den hochelastischen Zustand über.
Monoklines Selen ist offenbar stärker geordnet als amorphes rotes Selen, steht jedoch diesbezüglich hinter dem kristallinen grauen Selen zurück.
Das alles ist erst in den letzten Jahrzehnten ermittelt worden, und es ist nicht auszuschließen, dass viele Zahlenwerte mit der Weiterentwicklung der Wissenschaft von den anorganischen Polymeren noch präzisiert werden. Das gilt Übrigens nicht nur für das Selen, sondern ebenso für Schwefel, Tellur und Phosphor wie überhaupt für sämtliche Elemente, die in Gestalt kettenhomogener Polymere vorkommen. Wir betonen es nochmals, diese Wissenschaft unternimmt ihre ersten Schritte.

Die Geschichte des Selens in der Darstellung seines Entdeckers

Die Entdeckungsgeschichte des Elements Nummer 34 kann beim besten Willen nicht als ereignisreich bezeichnet werden. Dispute und Zusammenstöße hat seine Entdeckung nicht ausgelöst, was auch nicht verwundert, denn das Selen wurde 1817 von einem der angesehensten Chemiker seiner Zeit, Jons Jacob Berzelius, entdeckt. Der Bericht über die Entdeckung ist uns aus der Feder von Berzelius selbst überliefert.
»Gemeinsam mit Gottlieb Gähn studierte ich das Verfahren, das in Gripsholm bei der Herstellung von Schwefelsäure benutzt wird. In dieser Schwefelsäure entdeckten wir einen Niederschlag, der teils rot, teils hellbraun gefärbt war. Bei der Lötrohrprobe gab dieser Niederschlag einen schwachen rettichartigen Geruch und einen Bleiregulus. Nach Klaproth deutet dieser Geruch auf die Anwesenheit von Tellur hin. Gähn erwähnte dabei, dass im Bergwerk von Falun, wo der zur Schwefelsäureproduktion erforderliche Schwefel gewonnen wird, ebenfalls ein derartiger Geruch zu bemerken ist, der auf die Anwesenheit von Tellur hindeutet. Die Neugier, angefacht durch die Hoffnung, in diesem braunen Niederschlag ein neues, seltenes Metall zu entdecken, veranlasste mich, den Niederschlag zu untersuchen.
Ich unternahm nun den Versuch, das Tellur abzutrennen, sah mich jedoch außerstande, überhaupt Tellur in dem Niederschlag nachzuweisen. Nun sammelte ich allen Niederschlag, der bei der Schwefelproduktion durch Verbrennung von Faluner Schwefel im Verlauf mehrerer Monate angefallen war, und unterzog die so erhaltene größere Menge einer gründlichen Untersuchung. Ich fand, dass die Masse (d. h. der Niederschlag) ein bislang unbekanntes Metall enthält, das in seinen Eigenschaften dem Tellur stark ähnelt. Gemäß dieser Analogie nannte ich den neuen Körper Selen (Selenium) nach dem Mond, da das Tellur nach dem Namen unseres Planeten (Tellus) benannt ist.«
Ebenso wie der Mond Begleiter der Erde ist, ist auch das Selen ein Begleiter des Tellurs.



Der hervorragende schwedische Chemiker Jöns Jacob Freiherr von Berzelius (1779–1848) fand neben anderen Elementen auch das Selen

Die ersten Anwendungen

Ein wichtiges Anwendungsgebiet des Selens ist die Glas- und Keramikindustrie. Ebenso wie Mangan setzt man es der Glasschmelze zu, um das Glas zu entfärben und den grünlichen Farbton zu beseitigen, der durch Eisenverbindungen hervorgerufen wird. Eine Verbindung von Selen und Cadmium ist der Hauptfarbstoff zur Herstellung von Rubinglas. Auch Keramik und Emaille werden mit diesem Stoff rot gefärbt.
In verhältnismäßig geringen Mengen verwendet man das Selen auch als Füllstoff in der Gummiindustrie; beim Stahlguss benutzt man es zur Herstellung feinkörniger Legierungen. Doch nicht diese Anwendungen des Elements Nummer 34 waren die wichtigsten, nicht sie haben einen steilen Anstieg der Nachfrage nach Selen zu Beginn der 1950er Jahre ausgelöst. Vergleichen Sie die Selenpreise von 1930 und 1956: Sie betrugen 3,3 bzw. 33 Dollar je Kilogramm. Die meisten seltenen Elemente sind in diesem Zeitraum billiger geworden, der

Preis des Selens dagegen hat sich verzehnfacht. Die Ursache ist, dass man in den fünfziger Jahren begann, auch die Halbleitereigenschaften des Selens in großem Umfang zu nutzen.

Gleichrichter, Photoelement und Sonnenbatterie

Gewöhnliches graues Selen zeigt Halbleitereigenschaften; es ist ein p-Halbleiter, d. h., die Leitung erfolgt in der Hauptsache nicht durch Elektronen, sondern durch »Löcher«. Entscheidend ist indessen, dass die Halbleitereigenschaften des Selens nicht nur in idealen Einkristallen, sondern auch in polykristallinen Strukturen deutlich ausgeprägt sind.
Bekanntlich kann der elektrische Strom jedoch mit Hilfe eines Halbleiters von nur einem Typ (gleichgültig welchem) weder verstärkt noch gleichgerichtet werden. Wechselstrom wird nur dann in Gleichstrom umgewandelt, wenn ein sogenannter pnp-Übergang erfolgt. Darum wird im Selengleichrichter gemeinsam mit dem Selen gewöhnlich Cadmiumsulfid, ein w-Halbleiter, eingesetzt. Hergestellt werden die Selengleichrichter folgendermaßen:
Auf ein vernickeltes Stahlblech wird eine dünne Selenschicht von 0,5 bis 0,75 mm aufgebracht. Nach einer thermischen Behandlung trägt man noch die sogenannte Sperrschicht aus Cadmiumsulfid auf. Das Blech lässt den Elektronenstrom dann praktisch nur noch in einer Richtung durch, vom Eisenblech zur Sperrschicht und durch die Sperrschicht hindurch zur Gegenelektrode. Mehrere Scheiben in der oben beschriebenen Ausführung werden dann zu einem Gleichrichter montiert. Selengleichrichter können Ströme von einigen tausend Ampere wandeln.
Eine andere praktisch sehr bedeutsame Eigenschaft des Selenhalbleiters ist seine Fähigkeit zur sprunghaften Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit unter dem Einfluss von Licht. Auf dieser Eigenschaft beruht die Wirkung von Selenphotoelementen und vielen anderen Bauteilen.
Dabei ist zu berücksichtigen, dass das Wirkungsprinzip von Selen- und Cäsiumphotoelementen unterschiedlich ist. Während Cäsium unter dem Einfluss der Photonen des Lichts zusätzlich Elektronen emittiert (äußerer Photoeffekt), wächst im Selen unter Lichteinfluss die Zahl der Löcher, und seine Eigenleitfähigkeit nimmt zu (innerer Photoeffekt).
Der Einfluss des Lichts auf die elektrischen Eigenschaften von Selen hat Doppelcharakter. Einmal nimmt der Widerstand des Selens im Licht ab. Zum anderen erzeugt das Licht, wenn es auf ein Selenphotoelement fällt, einen sogenannten Photostrom, d. h., es erfolgt eine unmittelbare Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie. Allerdings bedarf es zur Auslösung des Photostroms einer gewissen Mindestenergie der Photonen, die für die jeweilige konkrete Ausführung des Photoelements unterschiedlich sein kann.
Das einfachste und allgemein bekannte Gerat, das am diesem Effekt beruht, ist der Belichtungsmesser, den wir beim Fotografieren zur Ermittlung von Blende und Belichtungszeit benutzen. Dieses Gerät reagiert auf die Helligkeit des Aufnahmeobjektes. Alles andere haben dann die Konstrukteure des Belichtungsmessers bereits an unserer Stelle getan bzw. umgerechnet.
Komplizierter sind andere Geräte des gleichen Typs, die Sonnenbatterien, die sich auf der Erde und im Kosmos im Einsatz befinden. Ihr Wirkungsprinzip ist genau das gleiche wie beim Belichtungsmesser. Doch während der Strom im einen Fall nur einen feinen Zeiger auslenkt, speist, er im anderen Fall die gesamte an Bord des Raumschiffes befindliche Apparatur.

Vervielfältigungen mit Hilfe einer Selentrommel

1938 ließ sich der amerikanische Ingenieur Carlson unter dem Namen »Selenphotographie« ein Verfahren patentieren, das wir heute als Xerographie kennen. Das ist wohl das rascheste

Verfahren, um von jedem beliebigen Original – einer Zeichnung, einem Stich oder einem Zeitschriftenartikel – hochwertige Schwarzweiß-Vervielfältigungen zu erhalten. Von besonderer Bedeutung ist der Umstand, dass man nach diesem Verfahren (und zwar sehr schnell) Dutzende oder Hunderte von Vervielfältigungen erzeugen kann und dass die Kopie bei einem kontrastarmen Original sehr viel kontrastreicher ausgeführt wird. Außerdem braucht man dazu keinerlei Spezialpapier. Eine xerographische Kopie kann sogar auf eine Papierserviette gedruckt werden.
Xerographische Vervielfältigungsgeräte werden heute in vielen Ländern produziert, ihr Funktionsprinzip ist überall das gleiche. Es beruht auf dem bereits erwähnten inneren Photoeffekt, wie ihn das Selen aufweist. Das Herzstück jedes xerographischen Vervielfältigungsapparates ist eine sehr glatte, mit größter Sorgfalt bearbeitete Metalltrommel, auf deren Oberfläche im Vakuum eine dünne Schicht Selen oder eines anderen Halbleiters aufgedampft worden ist.
Der Apparat arbeitet folgendermaßen: Die Vorlage wird in den Apparat eingelegt und durch Rollen in das helle Licht von Leuchtstofflampen gebracht. Ein aus Spiegeln und einem Photoobjektiv bestehendes System überträgt das Bild auf die empfangsbereite Selentrommel. Neben der Trommel ist ein Gerät installiert, das ein starkes elektrisches Feld erzeugt. Der Teil der Selentrommel, der in den Wirkungsbereich dieses Geräts gelangt, lädt sich elektrostatisch auf. Nun wird das Bild auf die Selentrommel projiziert. Wo die Trommel vom Licht getroffen wird, tritt eine sofortige Entladung ein, da die elektrische Leitfähigkeit sprunghaft zugenommen hat. Wo die Vorlage jedoch dunkel ist, bleibt die Ladung erhallen. Beim »Entwickeln« haften an diesen Stellen die Partikeln eines feindispersen Farbstoffs.
Natürlich ist auch der Farbstoff entsprechend vorbehandelt worden. Er befindet sich – mit Glasperlen vermischt – in einem rotierenden Behälter. Durch die Reibung an den Glasperlen werden die Farbstoffpartikeln ebenso wie die Trommel elektrostatisch aufgeladen, nur dass das Vorzeichen ihrer Ladung im Vergleich zur Trommel umgekehrt ist. Normalerweise wird die Trommel positiv und der Farbstoff negativ aufgeladen. Positiv – aber stärker als die Trommel – wird auch das Papier aufgeladen, auf das dann die Abbildung übertragen werden soll. Beim Andrücken des Papiers an die Trommel bewirkt die stärkere Ladung des Papiers, dass die Farbstoffpartikeln von den elektrostatischen Kräften am Papier festgehalten werden.
Der verwendete Farbstoff wird entweder auf das Papier aufgeschmolzen, oder das Papier wird unter Einsatz von Lösungsmitteldämpfen mit dem Farbstoff getränkt. Nach einer thermischen Behandlung ist die Abbildung zuverlässig fixiert. Selbst mit einem Radiergummi ist dem Bild schlecht beizukommen. Der ganze Vorgang dauert allenfalls eineinhalb Minuten.
Der sowjetische xerographische Vervielfältigungsapparat REM-300K, der in Großserie gefertigt wird, erlaubt die Herstellung von 60.000 Kopien ohne Trommelwechsel.
Wie wir sehen, werden die Halbleitereigenschaften des Selens in großem Umfang und auch sehr vielfältig genutzt. Trotzdem vertreten die Wissenschaftler die Auffassung, dass Selen »einer der kompliziertesten und am wenigsten erforschten Halbleiter« ist. So sind seine Möglichkeiten auch in dieser Beziehung noch längst nicht erschöpft.

Selenit ohne Selen

Selen gehört zu den recht seltenen Elementen. Am Aufbau der Erdrinde ist es zu $6 \cdot 10^{-5}$ % beteiligt. Gelegentlich, aber äußerst selten, trifft man Selen in gediegener Form an. Selten sind auch Selenminerale im eigentlichen Sinn dieses Wortes: Naumannit Ag_2Se, Clausthalit PbSe und Berzelianit Cu_2Se. Das bekannte Mineral Selenit hingegen, dessen Bezeichnung offenkundig darauf verweist, dass dieses Mineral selenhaltig ist, enthält überhaupt kein Selen. Selenit ist eine Gipsart, d. h. ein Calciummineral. Rohstoffe für die Selengewinnung sind Schlammrückstände aus der Kupferraffination (Anodenschlamm), aus der

Schwefelsäureproduktion (Bleikammerschlamm) sowie aus der Zellulose- und Papierindustrie.

Wie gewinnt man Selen?

Ehe wir diese Frage beantworten, müssen wir uns offenbar darüber klar werden, was unter »Schlamm« zu verstehen ist. Zuerst einmal sei festgestellt, dass Schlamm ein wertvoller Rohstoff ist, aus dem man nicht nur Selen und Tellur, sondern übrigens auch Gold gewinnt. Physikalisch betrachtet, ist der Schlamm eine Suspension verschiedener Stoffe, die sich am Boden von Elektrolysewannen und Siedekesseln absetzen.
Im Anodenschlamm der Kupferraffination liegt das Selen in der Regel als Silberselenid vor, da Selen mit Edelmetallen reagiert. Wir wollen hier in aller Kürze zeigen, wie man Selen aus solchem Anodenschlamm gewinnt. Es gibt mehrere Verfahren. Man kennt das Rösten unter Absublimieren des entstehenden Selendioxids; im Unterschied zum Tellurdioxid – von den im Schlamm enthaltenen Schwermetallen ganz zu schweigen – lässt sich dieser Stoff verhältnismäßig leicht sublimieren. Ein anderes Verfahren besteht im Erhitzen des Schlamms mit konzentrierter Schwefelsäure unter anschließendem Absublimieren des Dioxids. Auch ein oxidierendes Sintern des Schlamms unter Sodazusatz wird angewendet. In diesem Fall entstehen wasserlösliche Selenite und Selenate. Die Lösungen dieser Salze werden eingedampft, angesäuert und dann zum Sieden gebracht. Während des Siedens geht das sechswertige Selen in das vierwertige über. Aus diesen Verbindungen wird dann elementares Selen reduziert, indem man sie mit Schwefeldioxid behandelt.

Selen ist schädlich...

Es wurde bereits erwähnt, dass Selen toxisch ist. Ein Selenüberschuss im Boden oder in den Pflanzen ist schädlich für die Tiere. Die durch Selen Überschuss ausgelöste Erkrankung führt bei Huftieren zu Haarausfall sowie Verkrüppelung der Hufe und Hörner. Andererseits sind bestimmte Pflanzen, insbesondere Tragant- und Asternarten, imstande, Selen aus dem Boden aufzunehmen und zu akkumulieren.

... kann aber auch nützlich sein

Bei gewissen Erkrankungen, die mit Funktionsstörungen der Talgdrüsen zusammenhängen, empfehlen die Ärzte eine bestimmte medizinische Seife, die Schwefel und Selen enthält. Sie fördert die Tätigkeit der Talgdrüsen, vermindert die Schuppenbildung und festigt geschwächtes Haar. Festgestellt wurde auch, dass in den Gebieten der Erde, wo im Boden verhältnismäßig viel Selen vorkommt, seltener Karies zu beobachten ist. Die kariesverhütende Wirkung kleiner Selendosen konnte auch im Tierversuch bestätigt werden, aber der Mechanismus ist vorläufig noch nicht aufgeklärt.

Die Selenisotope

Natürliches Selen besteht aus sechs Isotopen mit den Massenzahlen 74, 76, 77, 78, 80 (das ist das verbreitetste Isotop) und 82. Unter den vielen radioaktiven Isotopen dieses Elements ist ^{75}Se mit einer Halbwertszeit von 127 Tagen als Markierungsmittel von praktischer Bedeutung. Insgesamt sind heute siebzehn Isotope des Elements Nummer 34 bekannt.

Die Selenide

Diese Verbindungen des Selens mit Metallen sind in ihrer Zusammensetzung den Sulfiden analog. Einige Selenide haben, wie das Selen selbst, Anwendung in der Halbleitertechnik gefunden.

Brom

von B. J. Rosen



Das Element aus dem Meer

Beginnen wir unseren Bericht über dieses Element mit einem Zitat von Antoine Jeröme Balard, dem Bromentdecker: »Ebenso wie Quecksilber das einzige Metall ist, das bei Zimmertemperatur in flüssiger Phase auftritt, stellt Brom das einzige flüssige Nichtmetall dar.«
Die kleine französische Stadt Montpellier ist berühmt durch ihre Universität, die bereits im 13. Jahrhundert gegründet wurde. Noch älter ist die in dieser Stadt seit undenklichen Zeiten betriebene Salzgewinnung. Die Sonne ließ das Meerwasser in flachen Becken, den Salzgärten, verdampfen, das Salz kristallisierte aus, wurde herausgeschöpft und die verbleibende Restlösung ins Meer zurückgeschüttet.
Antoine Jeröme Balard arbeitete als Präparator bei Professor Angade, der an der Universität sowie an der ebenfalls hier bestehenden Pharmakologischen Schule Chemie las. Balards erstes selbständiges Thema war die Untersuchung der Mutterlaugen aus den Salzgärten sowie des Seetangs.
Zuerst fand er in der Mutterlauge Natriumsulfat. Das war zwar keine weltbewegende Entdeckung, doch gerade sie veranlasste den jungen Chemiker zu einer mehr ins Einzelne gehenden Untersuchung. Er ließ die verschiedensten Reagenzien auf die Mutterlauge einwirken und stellte fest, dass sich die Mutterlange beim Durchleiten von gasförmigem Chlor rotbraun färbt.
Noch interessanter verhielt sich eine aus Seetang gewonnene Lauge. Setzte man ihr Chlorwasser und Stärke zu, dann teilte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, eine gelbliche obere und eine blaue untere. Dieses Farbenspiel zeigte etwas, was heute jeder Schüler weiß, Meerwasser enthält Brom- und Jodsalze, und das Chlor verdrängt beide Elemente aus ihren Verbindungen. Doch 1825 war das eine ungewöhnliche Erscheinung, ungeachtet der Tatsache, dass Jod bereits entdeckt war.



A. J. Balard (1802 – 1878) entdeckte 1825 das Brom

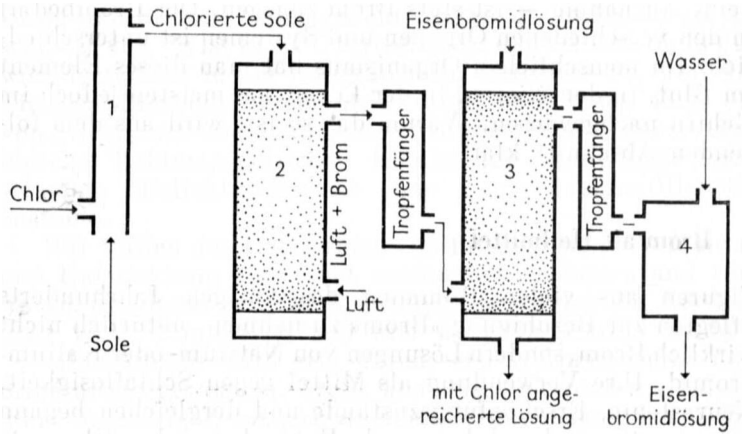
Mit einer ähnlichen Lösung hatte auch ein Zeitgenosse Balards, der berühmte deutsche Chemiker Justus von Liebig, zu tun gehabt. Irgendeine Firma hatte ihm eine Flasche mit einer gelblichen Flüssigkeit geschickt und gebeten, sein Urteil über die chemische Zusammensetzung der Lösung abzugeben. Liebig dachte jedoch nicht daran, die Flüssigkeit

gründlich zu untersuchen, und nahm an, dass sie ein Gemisch von Chlor und Jod sowie möglicherweise deren Verbindungen enthält. Das noch unbekannte chemische Element hatte er nicht »gewittert« und diesen Fehler später bereut.
Auch Balard entdeckte die Spur des neuen Elements nicht sogleich. Zunächst glaubte er, dass die Färbung der oberen Schicht von einer Verbindung zwischen Chlor und Jod herrühre, doch alle Versuche, die vermutete Verbindung in ihre Bestandteile aufzuspalten, blieben ergebnislos. Nunmehr extrahierte Balard den Farbstoff aus der oberen Schicht der Lösung, reduzierte ihn mit Braunstein (MnO_2) und Schwefelsäure und erhielt eine übelriechende, schwere, rotbraune Flüssigkeit. Er bestimmte ihre Dichte, den Siedepunkt sowie einige der wichtigsten chemischen Eigenschaften. Danach zweifelte Balard offenbar nicht mehr daran, dass es sich bei der Flüssigkeit um keine Verbindung von Chlor und Jod, sondern um ein neues Element, und zwar ein Analogon, handelt. Er bezeichnete das neue Element als Murid vom Lateinischen muria, was soviel heißt wie »Sole«. Am 30. November 1825 sandte er an die Pariser Akademie der Wissenschaften einen »Bericht über einen neuen Stoff, der im Meerwasser enthalten ist«.
Zur Prüfung von Balards Angaben ernannte die Akademie eine Kommission aus drei bekannten Chemikern, Louis Nicolas Vauquelin, Louis Thenard und Joseph Gay-Lussac. Es bestätigte sich alles, was der junge Chemiker aus Montpellier berichtet hatte. Die Kommission empfahl nur eine Änderung der Bezeichnung des Elements und legte dieser eine seiner Eigenschaften zugrunde, wie es bereits bei Chlor und Jod geschehen war. So erhielt Brom seinen Namen, der soviel wie »stinkend, Gestank« bedeutet.
Schon bald erschien in der Zeitschrift »Annales de chimie et de physique« ein Artikel Balards über das neue Element. So erfuhren alle französischen Chemiker von der Neuigkeit und beeilten sich natürlich, ihren ausländischen Kollegen davon Mitteilung zu machen. Pierre Louis Dulong schrieb an Jons Jakob Berzelius: »Er (Balard) hat einen dunkelroten, flüssigen Stoff erhalten, der bei 47 Grad siedet. Seine Dichte ist 3. Die Aufbewahrung erfolgt unter Schwefelsäure. Der Stoff verbindet sich mit Metallen und liefert neutrale Verbindungen. Er bildet auch einige flüchtige Verbindungen.«
Fast alles, was in diesem Brief gesagt worden ist, trifft zu. Nur die Zahlen haben sich nach exakteren Messungen der Dichte und der Siedetemperatur, die später ausgeführt wurden, ein wenig geändert: 3,18 g/cm^3 und 58,8 °C.

Brom überall

Ungeachtet seiner beträchtlichen Verbreitung wird das Element Nummer 35 zu den verstreut auftretenden Elementen gerechnet. Als Verunreinigung ist es in Hunderten von Mineralen enthalten, aber eigentliche Bromminerale kann man an den fünf Fingern einer Hand abzählen. Die bekanntesten sind Bromargyrit AgBr und Bromkarnallit $KBr \cdot MgBr_2 \cdot 6\,H_2O$. Im Unterschied zu den meisten Bromiden ist Silberbromid wasserunlöslich. Dass es so wenig eigentliche Bromminerale gibt, hat seinen Grund auch noch darin, dass das Brom-Ion sehr groß ist und gemeinsam mit Kationen mittlerer Größe kein stabiles Kristallgitter bilden kann. In der Erde kommt das Brom hauptsächlich in Gestalt seines Ions vor, und zwar im Grundwasser. Ein Teil des Broms ist auch in Pflanzenorganismen gebunden, vor allem in komplizierten und meist unlöslichen organischen Verbindungen. Einige Pflanzen akkumulieren das Brom in beträchtlichem Maße. Dazu gehören in erster Linie die Hülsenfruchte – Erbsen, Bohnen und Linsen – und natürlich der Seetang. Schließlich ist im Meerwasser der größte Teil des Broms, das auf unserem Planeten vorkommt, konzentriert. Naturgemäß gibt es Brom auch im Wasser von Salzseen sowie in unterirdischen Wasserreservoiren, die als Begleiter von Lagerstätten fossiler Brennstoffe sowie von Kali- und Steinsalzlagerstätten auftreten.

Salzwasser ist der wichtigste Ausgangsstoff für Brom bei dessen großtechnischer Gewinnung. Die angewendeten Darstellungsverfahren sind häufig dem Verfahren ähnlich, nach dem bereits Balard arbeitete. Wie immer die Besonderheiten des einen oder anderen Bromproduktionsverfahrens auch aussehen mögen, aus der Lösung wird das Brom stets durch Chlor verdrängt.



Fließbild der Bromdarstellung durch Ausblasen.
1 – Säule zum Chlorieren der Sole;
2 – Turm zum Ausblasen von Brom aus der Sole;
3 – Turm zur Chlorabtrennung vom Brom-Luft-Gemisch;
4 – Turm zur Bromabtrennung mittels der feuchten Eisenspäne

Auch in der Atmosphäre kommt Brom vor. Man hat errechnet, dass jährlich zusammen mit dem Seewasser etwa vier Millionen Tonnen Brom in die Luft übergehen, wobei der Gehalt an diesem Element in der Luft küstennaher Gebiete stets größer ist als in Gebieten mit scharf ausgeprägtem Kontinentalklima.
Das Meer ist der Hauptlieferant für Brom. Relativ viel Brom enthalten auch die Organismen der Fische. In den Organismen der Landtiere – und der Mensch bildet dabei keine Ausnahme – ist stets Brom zugegen. Der Brombedarf in den verschiedenen Organen und Systemen ist unterschiedlich. Im menschlichen Organismus hat man dieses Element im Blut, in den Nieren, in der Leber, am meisten jedoch im Gehirn nachgewiesen. Warum das so ist, wird aus dem folgenden Abschnitt klar.

Brom als Heilmittel

Figuren aus vielen Romanen des vorigen Jahrhunderts pflegten zur Beruhigung »Brom« zu nehmen, natürlich nicht wirklich Brom, sondern Lösungen von Natrium- oder Kaliumbromid. Ihre Verwendung als Mittel gegen Schlaflosigkeit, Neurastenie, Erschöpfungszustände und dergleichen begann bereits etwa zehn Jahre nach Entdeckung des Elements Nummer 35. Besonders nützlich waren nach Meinung der Ärzte Brompräparate bei Störungen des normalen Verhältnisses zwischen Erregungs- und Hemmungsprozessen in der Großhirnrinde. Darin sah man auch den Grund, warum das Gehirn Brom akkumulierte. Es war gewissermaßen sein Selbstschutz, ein Verfahren zur »automatischen Regelung« wechselseitig miteinander verknüpfter Prozesse.
In unserer Zeit werden Lösungen von Natrium- und Kaliumbromid in der Medizin immer seltener. Bromorganische Präparate, die stärker wirken und im Unterschied zu den Bromiden die Schleimhäute weniger reizen, haben sie verdrängt. Heute verordnen die Ärzte Bromverbindungen nicht nur als Beruhigungsmittel, sondern auch zur Therapie von Bluthochdruck- und einigen anderen Herz-Gefäß-Erkrankungen, bei Ulkuserkrankungen sowie bei Epilepsie. Von Jahr zu Jahr wird die Zahl der bromhaltigen Präparate in der Medizin größer. Vierfach substituierte Ammoniumbromide und Bismuttribromphenolat sind ausgezeichnete Antiseptika. Mittels Brom werden auch Antibiotika modifiziert; Bromtetracyclin, das Bromderivat von Chlortetracyclin, hat im Kampf gegen Infektionen umfangreiche Anwendung gefunden.

AgBr und die lichtempfindlichen Emulsionen

Brom und Silber kommen nicht nur in Mineralen vergesellschaftet vor. Es ist keine Übertreibung, dass Silberbromid das wichtigste Salz in der fotografischen Industrie ist, weil die Lichtempfindlichkeit von AgBr wesentlich höher liegt als von Silberjodid und den meisten anderen Salzen. Heutzutage übliche lichtempfindliche Emulsionen auf AgBr-Basis erlauben Belichtungszeiten von einer zehnmillionstel (10^{-7}tel) Sekunde.
Wir wollen den Chemismus von fotografischer Aufnahme und Entwicklung hier nicht ausführlich erläutern und verweisen den Leser auf das Kapitel »Silber«. Nur die Herstellung von Fotomaterial soll hier kurz dargestellt werden.
Silberbromid wird wie üblich aus Kaliumbromid und Silbernitrat gewonnen. Stellt man diese Verbindung jedoch nicht in wässriger, sondern in einer Gelatinelösung her, dann setzt sie sich nicht als Niederschlag ab, sondern verteilt sich in Gestalt feinster Körner in der gesamten Gelatine. Diese viskose Masse wird mit Hilfe sogenannter Emulsionsgießmaschinen auf die Oberfläche eines durchsichtigen Filmes auf Cellulosetriacetatbasis, auf Glasplatten oder auf Papier aufgetragen. Die Dicke der Emulsionsschicht ist genau festgelegt. Sie kann bei Filmen 2, 7, 10, 15 oder 20 µm betragen. Dabei muss die Dicke der Emulsionsschicht an der Gesamtoberfläche einer riesigen Rolle konstant sein, selbst dann, wenn mehrere Emulsionsschichten aufgebracht werden.
Natürlich wird diese Operation bei idealer Reinheit ausgeführt. Sie erfolgt in vollautomatischen Anlagen. Temperatur und Luftfeuchtigkeit in den Produktionsräumen sind ebenfalls streng konstant. Auch diese Werte werden automatisch überwacht, da man sonst kein brauchbares Film- und Fotomaterial herstellen kann.
Jeder Quadratzentimeter Emulsionsschicht enthält im Durchschnitt 350 Millionen feinster Körner, und jedes Korn ist ein im Gelatinefilm eingebetteter winziger Silberhalogenidkristall.
Abschließend sei noch erwähnt, dass ein weiteres Bromsalz, Kaliumbromid, ebenfalls in beträchtlichem Umfang in der Fotografie verwendet wird. Kaliumbromid ist Bestandteil fotografischer Reagenzien und dient zur Verhütung der Schleierbildung.

Außer Medizin und Fotografie

Bromverbindungen benötigen nicht nur die Mediziner und ihre Patienten, nicht nur die Foto- und Filmindustrie. In vielen anderen Bereichen werden die Verbindungen des Elements Nummer 35 ebenfalls gebraucht.
Natriumbromid in den Gerblösungen verleiht dem Leder größere Härte. Als Katalysatoren bestimmter organischer Syntheseprozesse dienen die Bromide von Aluminium, Beryllium und Magnesium. Am Rande sei erwähnt, dass der russische Chemiker G. G. Guslawson bereits 1884 Polyethylen durch Polymerisation von gasförmigem Ethylen in Gegenwart von Aluminiumbromid darstellte.
Aus durchsichtigen Kaliumbromidkristallen werden Linsen mit ausgezeichneter Infrarotdurchlässigkeit geschliffen. Die bakteriziden Eigenschaften von Kaliumbromid tragen dazu bei, die Lagerfähigkeit von Obst und Gemüse zu verbessern.
Viele »Berufe« hat auch das Lithiumbromid. Es verhütet die Korrosion in Kälteanlagen und wird zur Entwässerung von Mineralölen sowie in Klimaanlagen eingesetzt.
In der Textilindustrie findet der organische Farbstoff Bromindigo Verwendung, mit dessen Hilfe ein ganzes Spektrum leuchtender und reiner Farbtöne – von Blau bis Rot – erzeugt werden kann. Eine andere bromorganische Verbindung, das Bromchlormethan, ist ein ausgezeichnetes Feuerlöschmittel, auch bei Bränden in elektrischen Anlagen, weil es den Strom nicht leitet.
Mit bromorganischen Verbindungen wird Holz getränkt, um es beständiger gegen atmosphärische Einwirkungen sowie gegen Pilz- und Schimmelbefall zu machen.

Zur Herstellung aller dieser nützlichen Verbindungen, vor allem der organischen, braucht man das giftige, übelriechende, aggressive, äußerst schwierig zu handhabende und trotzdem unersetzliche Brom.

Eine interessante Tatsache

1946 wurde in den »Arbeiten des biochemischen Laboratoriums der Akademie der Wissenschaften der UdSSR« ein Artikel von L. S. Seliwanow veröffentlicht, der den Bromgehalt der Luft gemessen hatte und dabei auf eine interessante Tatsache gestoßen war. Die Moskauer Luft enthielt im Winter mehr Brom als im Sommer. Eine sehr merkwürdige Erscheinung, sollte man denken! Aber die Erklärung ist sehr einfach. Die meisten Moskauer Kraftwerke und Kesselhäuser besaßen damals Kohlefeuerung, und Kohle hat sich, wie wir wissen, aus fossilen Pflanzen gebildet. Viele Pflanzen speichern das im Boden, im Wasser und in der Atmosphäre verteilte Brom. Offenbar waren auch jene Pflanzen mit dieser Eigenschaft ausgestattet, aus denen seinerzeit die Steinkohle entstand. So musste also der Rauch aus den Kesselhäusern die Luft mit diesem zwar nicht seltenen, aber doch sehr zerstreuten Element anreichern.
Die starke Zerstreuung des Broms erklärt, jedenfalls z. T., auch die Tatsache, dass das Brom erst 1825, also vierzehn Jahre nach seinem sehr viel selteneren Analogon, dem Jod, entdeckt worden ist. Vergleichen Sie die Häufigkeiten. Brom ist mit $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ Ma.-%, Jod dagegen mit $3 \cdot 10^{-5}$ Ma.-% am Aufbau der Erdrinde beteiligt.

Verbessertes Bleitetraethyl

Zur Erhöhung der Klopffestigkeit von Kraftstoffen setzt man diesen sogenannte Antiklopfmittel zu. Das verbreitetste unter ihnen ist Bleitetraethyl. Bei der Verbrennung von Bleitetraethyl entstehen jedoch feste Verbindungen, die sich an den Zylinderwänden absetzen und die Funktion des Motors beeinträchtigen. Ein Bromzusatz zum Bleitetraethyl behebt diesen Mangel. Die Verbindungen des Bleis mit dem Brom gehen in den Auspuff.

Blätter, Wurzeln und Pilze

In Pflanzen ist stets auch Brom nachzuweisen, jedoch in unterschiedlicher Menge in Blättern, Stengeln und Wurzeln. Die grünen Pflanzenteile enthalten in der Regel mehr Brom als die Wurzeln. Verhältnismäßig viel Brom findet sich bei den Pilzen, in Steinpilzen, Birkenpilzen und Kothäubchen ungefähr $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ Ma.-%.

Was es mit dem Speichelfluss bei Hunden auf sich hat

Seit mehr als einem Jahrhundert verwenden die Mediziner schon Brompräparate zur Therapie nervöser Erkrankungen, aber der Wirkungsmechanismus dieser Präparate auf das Nervensystem blieb lange Zeit unbekannt. Man glaubte, dass die Bromide die Erregbarkeit des Bewegungszentrums in der Großhirnrinde herabsetzen und die Intensität von Erregungsvorgängen im Zentralnervensystem vermindern. In der sedativen Wirkung der Bromverbindungen sah man eine Ähnlichkeit mit der Wirkung von Schlafmitteln. Tatsächlich ließ sich im Tierversuch bei großen Natriumbromidgaben die Erregungsschwelle des Großhirns in Bezug auf elektrischen Strom, Geräusche und andere Reize anheben. Erst 1910 fand ein Schüler I. P. Pawlows, P. M. Nikiforowski, eine zutreffende Erklärung für die Wirkung von Brom auf das Nervensystem.
Dazu diente der folgende Versuch: Ein Hund erhielt im Verlauf mehrerer Tage alle fünf Minuten trockenes Fleischpulver. Dabei wurden die in den Glasbehälter fallenden

Speicheltropfen gezählt. Außerdem wurde kontrolliert, wie verschiedene Reize (Telefonklingeln, Glockenschlag, Wasserrauschen, eine aufleuchtende Lampe usw.) den Hund beeinflussten. Auch hier erfolgte die Zählung der Speicheltropfen. Einige Zeit später wurde dem Hund eine Stunde vor Versuchsbeginn Milch verabreicht, die Natriumbromid enthielt. Im Übrigen blieben die Versuchsbedingungen unverändert. Die Speicheldrüsen des Tieres sonderten dabei jedesmal weniger Speichel als Antwortreaktion auf äußere Reize ab, und nach einem Monat hörte die Speichelabsonderung völlig auf. Der Hund reagierte weder auf das Klingelzeichen noch auf Klopfen oder Licht. Sobald jedoch das Natriumbromid abgesetzt wurde, setzte auch der Speichelfluss wieder ein, wenn das Telefon läutete, der Glockenton ertönte oder die Lampe aufleuchtete.
Nun blieb kein Zweifel mehr, Brom vermindert nicht die Erregbarkeit, sondern verstärkt die Hemmung. Darauf beruht seine therapeutische Wirkung auf das Nervensystem, Ein Missbrauch von Brompräparaten ist natürlich gefährlich. Die Akkumulation großer Brommengen im Organismus führt zur Vergiftung.

Brom-80 und die Isomerie der Atomkerne

Brom war an einer der wichtigsten Entdeckungen im Bereich der Kernphysik beteiligt. 1921 hatte der deutsche Physiker Otto Hahn beim Uran-234 zwei verschiedene Kernarten entdeckt. Die Atomkerne gehörten ohne Zweifel dem gleichen Isotop an, verhielten sich jedoch unterschiedlich; die einen besaßen eine Halbwertszeit von 6,7 Stunden, die anderen dagegen von nur 1,14 Minuten.
Man gab dieser Erscheinung die Bezeichnung Isomerie der Atomkerne, aber viele Jahre hielten die Physiker Hahns Auffassung von der Existenz solcher Kernisomere für nicht allzu begründet, um so mehr, als es niemandem gelungen war, andere Beispiele für diese Erscheinung zu finden. Noch fünfzehn Jahre später sagte die bekannte Physikerin Lise Meitner auf einer Physikertagung in Paris, dass es schwerfällt, an die Existenz »isomerer Atomkerne«, d. h. an die Existenz von Kernen, die bei gleichem Atomgewicht und gleicher Ordnungszahl unterschiedliche radioaktive Eigenschaften besitzen, zu glauben. Lise Meitner wusste nicht, dass der damals noch junge Igor Kurtschatow gemeinsam mit seinem Bruder Boris sowie L. I. Russinow und L. W. Myssowski am Physikalisch-technischen Institut in Leningrad diese Erscheinung an künstlich erhaltenen Isotopen bereits ein Jahr vor jenem Kongress beobachtet hatte.
Bei der Bestrahlung von Brom mit Neutronen hatten die Forscher festgestellt, dass radioaktive Isotope mit den Halbwertszeiten 18 Minuten, 4,2 Stunden (auf diese Isotope hatte auch Fermi hingewiesen) und 36 Stunden entstehen. Da jedoch nur zwei stabile Bromisotope bekannt sind, ^{79}Br und ^{81}Br, erschien die Bildung dreier unterschiedlicher radioaktiver Kerne anfangs unerklärlich. Die Physiker konnten jedoch nachweisen, dass die, Atome von ^{80}Br zwei »Sorten« von Kernen besitzen, und hatten damit die Kernisomerie bei künstlichen Isotopen entdeckt. Nun erhielt auch die Kernisomerie als solche »Bürgerrecht«.
Heute sind bereits über hundert Kernisomere bekannt, und die Zahl der künstlichen Bromisotope hat sechzehn erreicht. Einige von ihnen werden in der Praxis verwendet. So dient das Isotop ^{82}Br neben ^{60}Co und ^{24}Na zur Therapie bösartiger Geschwülste. Mit Hilfe des gleichen Isotops (seine Halbwertszeit beträgt 35,8 Stunden) hat, man auch den Wirkungsmechanismus bromhaltiger therapeutischer Präparate untersucht. Was die stabilen Bromisotope mit den Massen zahlen 79 und 81 betrifft, so sind beide etwa gleich häufig. Das ist auch der Grund dafür, warum das Atomgewicht des Elements Nummer 35 nahe bei 80 liegt (es beträgt 79,904); im natürlichen Brom überwiegt das leichte Isotop geringfügig.

Zur Sicherheitstechnik

Brom ist giftig. Deshalb muss man beim Umgang mit Brom vorsichtig sein. Die höchstzulässige Konzentration von Bromdämpfen in der Luft beträgt 0,002 mg je Liter. Ein höherer Bromgehalt der Luft (in der Größenordnung 0,001 %) führt zu Schwindelanfällen, Reizungen der Schleimhäute, Husten und Erstickungserscheinungen. Bei einer leichten Vergiftung durch Bromdämpfe muss man dem Patienten Ammoniakdämpfe zu atmen gehen. Sollte die Haut mit flüssigem Brom in Berührung gekommen sein, dann ist das Brom zur Verhütung von Verätzungen und schwer heilenden Geschwüren sofort mit sehr viel Wasser (besser mit einer Sodalösung) abzuwaschen. Anschließend wird die betroffene Stelle mit einer Salbe eingerieben, die Natriumhydrogencarbonat enthält.

Krypton

von D. N. Finkelstejn



Im Jahre 1892 fand Lord Rayleigh bei einer Untersuchung über die Dichten der gewöhnlichen Gase, dass der aus der atmosphärischen Luft durch Entziehung des Sauerstoffs gewonnene Stickstoff eine höhere Dichte besitzt als der aus chemischen Verbindungen dargestellte. Ramsay kam zuerst auf den Gedanken, die Abweichungen auf die Anwesenheit eines noch unentdeckten schwereren Gases in der Luft zurückzuführen. Nach der Entfernung des Sauerstoffs und Stickstoffs erwies sich der Gasrest als ein neues chemisches Element mit charakteristischem Spektrum. Zu dem gleichen Ergebnis kam gleichzeitig auch Lord Rayleigh. Beide Forscher gaben wegen seiner chemischen Trägheit dem Element den Namen Argon.
Als darauf Ramsay das Mineral Gleveit untersuchte, von dem schon bekannt war, dass es bei Behandlung mit Schwefelsäure ein dem Stickstoff ähnliches Gas entwickelte, vermutete er Argon, fand aber spektroskopisch etwas anderes. Die hierbei auftretende neue gelbe Linie war identisch mit der Linie des Sonnenspektrums, die 1868 bei einer Sonnenfinsternis erstmalig entdeckt wurde. Daraus schloss Secchi auf ein neues Element auf der Sonne, das auf der Erde noch nicht bekannt war. Lockyer und Frankland bezeichneten es als Helium. Diesen Namen erhielt es nun auch von Ramsay wegen der Identität der Spektren.
Auf Grund der weitgehenden Ähnlichkeit in ihren Eigenschaften und der völligen Verschiedenheit von allen anderen bis dahin bekannten Elementen ließ sich kaum bezweifeln, dass die beiden neuentdeckten Elemente im Periodensystem in dieselbe, und zwar in eine neue Gruppe gehörten. Ihren Atomgewichten (He = 4, Ar = 40) gemäß musste aber zwischen ihnen ein Platz frei bleiben. Daraufhin prophezeite Ramsay 1897 ein weiteres Edelgas. Der Auffindung desselben kam das eben von Hampson und Linde veröffentlichte Verfahren zur Verflüssigung der Luft zustatten, das die Verflüssigung und fraktionierte Destillation des Argons ermöglichte. Ramsay fand so innerhalb weniger Tage sogar zwei neue Edelgase, zuerst das im Vergleich zum Argon schwerere Krypton, an seinen beiden Linien im gelben und grünen Teil des Spektrums kenntlich, dann das vorausgesagte Neon. Es zeigte sich, dass der Rückstand bei der fraktionierten Destillation des Argons noch ein weiteres Gas enthielt, das Xenon.
Damit war die Geschichte der Edelgase zu einem vorläufigen Abschluss gebracht. Sie wurde vornehmlich von Sir William Ramsay geschrieben, über den Mendelejew 1906 berichtete: »Und so betrachte ich auch Ramsay als einen Bestätiger der Wahrheit des periodischen Gesetzes, Da er He, Ne, Ar, Kr und Xe entdeckt sowie deren Atomgewicht bestimmt hat und da diese Zahlen vollständig den Forderungen des periodischen Systems der Elemente entsprechen.«

Aus der Familiengeschichte des Kryptons

Wir nehmen an, dass Helium, Radon, nahezu alles Argon und wahrscheinlich auch das Neon auf unserem Planeten radiogenen Ursprungs, d. h. Produkte des radioaktiven Zerfalls, sind. Wie liegen die Dinge beim Krypton?
Unter den bekannten natürlichen Kernprozessen, in deren Verlauf Krypton entsteht, ist der spontane Zerfall von Uran- und Thoriumkernen von größtem Interesse.

1939 fanden G. N. Flerow und K. A. Petrshak, dass in der Natur sehr selten ein spontaner Zerfall von ^{238}U-Kernen in zwei Bruchstücke etwa gleicher Masse erfolgt. Noch seltener zerfallen auf diese Art die Kerne von ^{232}Th und ^{235}U. Die Bruchstücke sind Isotope aus dem mittleren Teil des Periodensystems der Elemente. Wegen ihrer Instabilität, sie sind mit Neutronen »überladen«, durchlaufen diese Bruchstücke eine Folge von β-Zerfallsvorgängen. Unter den Endprodukten dieses Zerfalls gibt es auch stabile schwere Kryptonisotope.
Die Berechnungen zeigen jedoch, dass der radioaktive Zerfall einschließlich der Spaltung von ^{235}U durch langsame Neutronen nicht die Hauptquelle des Kryptons darstellt. Wenn man das Alter der Erde mit fünf Milliarden Jahren annimmt, konnten diese Prozesse allenfalls zwei bis drei Zehntelprozent der auf unserem Planeten vorkommenden Kryptonmenge erzeugen. Woher stammt dann der Hauptteil des Elements Nummer 36?
Heute gibt es auf diese Frage zwei begründete, aber voneinander verschiedene Antworten. Ein Teil der Wissenschaftler nimmt an, dass das irdische Krypton im Inneren des Planeten entstanden ist. Die Ausgangsstoffe sollen Transurane gewesen sein, die früher einmal auf der Erde existierten, inzwischen jedoch »ausgestorben« sind. Spuren ihrer Existenz glaubt man daran zu erkennen, dass in der Erdrinde langlebige Elemente aus der Neptuniumzerfallsreihe auftreten. Das heute auf der Erde vorhandene Neptunium ist fast ausschließlich künstlichen Ursprungs. Eine andere Spur, die auf den gleichen Sachverhalt hindeutet, sind Mikromengen von Plutonium und Neptunium in irdischen Mineralen, die allerdings auch Produkte der Bestrahlung von Uran durch kosmische Neutronen sein können.
Zugunsten dieser Hypothese spricht die Tatsache, dass viele künstlich erzeugte Actiniden intensive »Kryptonerzeuger« sind. Ihre Kerne zerfallen wesentlich häufiger spontan als die Atomkerne des Urans. Zum Vergleich dienen die Halbwertszeiten. Bei ^{238}U sind es $8{,}04 \cdot 10^{15}$ Jahre und bei ^{246}Californium nur 2000 Jahre. Für Fermium und Mendelevium betragen die Halbwertszeiten nur einige Stunden.
Nach Auffassung einer anderen Gruppe von Wissenschaftlern stammt das irdische Krypton ebenso wie das Xenon aus dem Weltall. Es war bereits bei der Entstehung der Erde vorhanden. Aus der protoplanetaren Wolke wurde es von der primären Erdmaterie absorbiert und gelangte später bei der Erhitzung des Planeten in die Atmosphäre.
Auch diese Auffassung wird durch Tatsachen gestützt. Zu ihren Gunsten spricht insbesondere der Umstand, dass Krypton ein schweres und nur wenig flüchtiges Gas ist, das relativ leicht kondensiert. So konnte es wohl kaum schon damals entweichen, als die Erde gerade im Entstehen begriffen war.
Wer hat nun Recht? Wahrscheinlich alle beide. Das Krypton auf unserem Planeten ist vermutlich z. T. kosmischen und z. T. irdischen Ursprungs. Aus den Untersuchungen der letzten Jahre folgt, dass das irdische Krypton aber bei weitem Überwiegt.

Mit den Augen des Physikers und des Chemikers

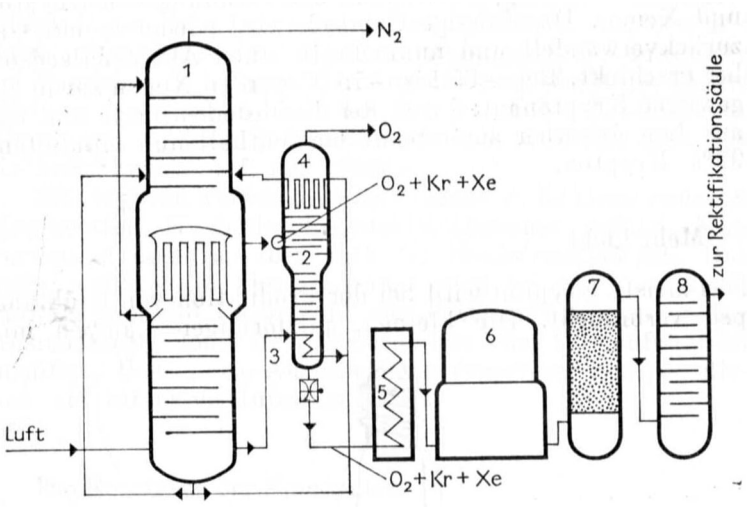
Gasförmiges Krypton ist um den Faktor 2,87 schwerer als Luft, während die Dichte von flüssigem Krypton das 2,14fache der Dichte von Wasser beträgt. Krypton wird bei –153,2 °C flüssig und erstarrt bereits bei –157,1 °C. Geringe Temperaturdifferenzen zwischen dem flüssigen und dem festen Zustand sind für alle Edelgase charakteristisch. Das deutet an, wie gering die Wechselwirkungskräfte zwischen den Edelgasatomen sind. Alle diese Atome haben eine »geschlossene«, d. h. voll besetzte, Elektronenhülle. Wie alle Edelgase ist Krypton einatomig.
Krypton ist ein recht seltenes und stark zerstreutes Gas. Auf der Erde befindet sich das meiste Krypton in der Atmosphäre ($3 \cdot 10^{-4}$ Ma.-%). Der Kryptongehalt in der Atmosphäre nimmt, selbst in den Maßstäben geologischer Epochen gemessen, sehr langsam zu. Krypton wird von einigen Mineralen exhaliert (freigegeben).

Natürliches Krypton besteht aus sechs stabilen Isotopen, ^{78}Kr, ^{80}Kr, ^{82}Kr, ^{83}Kr, ^{84}Kr und ^{86}Kr. Sie alle kommen in Gesteinen, im Wasser und in der Atmosphäre vor. Am reichlichsten ist ^{84}Kr vertreten; auf seinen Anteil entfallen 57,02 Atom-% des atmosphärischen Kryptons.
Durch Kernreaktionen wurden neunzehn radioaktive Kryptonisotope mit den Massenzahlen 76 bis 97 erhalten. Einige dieser Isotope fanden als radioaktive Markierungsstoffe sowie als Strahlungsquellen Verwendung. Besonders wichtig ist ^{85}Kr, ein fast reiner β-Strahler mit einer Halbwertszeit von 10,3 Jahren.
Das Kryptonspektrum zeigt eine Vielfalt von Linien im gesamten sichtbaren Bereich, besonders im kurzwelligen Teil. Die hellsten Linien liegen zwischen 480,7 und 587,0 nm; aus diesem Grunde leuchtet Krypton unter gewöhnlichen Bedingungen auch mit grünblauer Farbe.
Wegen seiner guten Löslichkeit in Körperflüssigkeiten wirkt Krypton bereits bei einem Partialdruck von 3,5 Bar narkotisch auf den Menschen.
Das Kryptonatom besitzt sechsunddreißig Elektronen, die über vier Energieniveaus (Schalen) verteilt sind. Dieser Umstand lässt das Krypton sowohl im physikalischen wie auch teilweise im chemischen Sinn den gewöhnlichen »normalen« Gasen näher rücken. Warum?
In den Atomen der schweren Elemente der achten Hauptgruppe sind die äußeren Elektronenschalen geschlossen. Da sie jedoch einen verhältnismäßig großen Abstand vom Kern aufweisen, gewinnen sie eine gewisse Selbständigkeit. Je schwerer ein Edelgasatom ist, umso stärker ist seine Fähigkeit ausgeprägt, sich mit anderen Atomen zu »Aggregaten« zu vereinigen. So wurden vor einigen Jahren die ersten Verbindungen schwerer Edelgase entdeckt. Krypton, Xenon und Radon sind mit dem sehr reaktionsfreudigen Fluor sowie mit Sauerstoff in Reaktion getreten.
Die Chemie der Edelgase bildet ein neues Wissenschaftsgebiet. Allerdings beobachteten Wissenschaftler bereits im ersten Viertel des 20. Jahrhunderts die Bildung von Edelgas-Ionen in elektrischen Entladungen und allem Anschein nach auch Verbindungen dieser Gase mit anderen Elementen. Außerhalb der elektrischen Entladung zerfielen diese Gebilde rasch, und die ersten Mitteilungen über Edelgasverbindungen schienen nur wenig begründet zu sein.
Später wurden kristalline Klathratverbindungen oder Käfigeinschlussverbindungen von Krypton mit H_2O, H_2S, SO_2, Halogen Wasserstoffen, Phenolen, Toluen und anderen organischen Stoffen bekannt. Sie sind selbst bei Zimmertemperatur, jedoch unter einem Druck von 2 bis 4 atm beständig. Doch bereits in den vierziger Jahren hatte der sowjetische Wissenschaftler B. A. Nikitin gezeigt, dass es sich bei den Klathratverbindungen um molekulare Bindungskräfte handelt, an deren Entstehung die Valenzelektronen nicht beteiligt sind.
1933 sagte Linus Pauling, der spätere zweifache Nobelpreisträger, in Weiterentwicklung der Vorstellung von den Valenzbindungen die Existenzmöglichkeit von Krypton- und Xenonfluoriden voraus. Doch erst 1962 wurde eine derartige Verbindung, das Xenonhexafluoroplatinat, dargestellt. Danach folgten die Synthesen von Fluoriden und Oxiden des Kryptons, Xenons, Radons sowie vieler Derivate.
Die Darstellung von Kryptonverbindungen und Verbindungen anderer Edelgase ist natürlich nicht einfach. So wurde kristallines KrF_2 dadurch gewonnen, dass man eine stille elektrische Entladung auf ein Gemisch aus Fluor, Krypton und Argon im Molekularverhältnis 1 : 70 : 200 einwirken ließ.
Die Reaktionsbedingungen waren ein Druck von 20 Torr und eine Temperatur von –183 °C. Bei Zimmertemperatur zerfällt das Difluorid. Aber bei der Temperatur von Trockeneis (das sind –78 °C) und bei tieferen Temperaturen sind diese farblosen Kristalle durchaus beständig.
Diese Verbindung ist ein sehr starkes Oxidationsmittel, das Chlor aus Salzsäure und Sauerstoff aus Wasser verdrängt Sie reagiert mit organischen Verbindungen unter Substitution von Wasserstoff gegen Fluor. Bei Berührung mit KrF_2 flammen Papier, Ethanol und viele andere Verbindungen auf. Als kompaktes, d. h. nur wenig Raum beanspruchendes,

und in der Handhabung recht bequemes Fluorierungsmittel hat Kryptonfluorid bereits praktische Anwendung gefunden.
Mit Hilfe von KrF_2 wurden Doppelfluoride von Krypton und den Nebengruppenelementen dargestellt. Kryptondifluorid ist ein außerordentlich starkes Oxidationsmittel.
Bei Reaktion mit KrF_2 werden sogar so ungewöhnliche Verbindungen wie Goldpentafluorid (AuF_5), Hexafluoride von Platinmetallen, Bromheptafluoride sowie Perbromate erhalten.

Die Gewinnung aus Luft

Krypton wird aus Luft gewonnen. Doch um 1 L des Elements Nummer 36 zu erhalten, müssen mehr als eine Million Liter Luft verarbeitet werden. Aber die in großem Umfang betriebene Sauerstoffproduktion liefert die Möglichkeit, als Nebenprodukt recht beträchtliche und mit jedem Jahr zunehmende Kryptonmengen darzustellen.
Als am wenigsten flüchtige Komponenten der Luft reichern sich Krypton und Xenon im »wärmsten« Teil der Lufttrennanlage zusammen mit dem flüssigen Sauerstoff an. Aus diesem wird dann auch das Element Nummer 36 abgetrennt.
Die verflüssigte Sauerstofffraktion leitet man in eine Rektifikationskolonne, deren unterer Teil (Kondensator) durch flüssigen Stickstoff gekühlt wird. Hier sammelt sich ein »kryptonarmes« Konzentrat, das 0,1 bis 0,2 % Kr enthält; dieses »arme« Konzentrat ist bereits 400mal reicher an Krypton als der Ausgangssauerstoff.
Vor Fortsetzung der Rektifikation wird das arme Konzentrat von Methan, Ethin und anderen Kohlenwasserstoffen gereinigt. Diese Operation ist notwendig, um die Gefahr einer Explosion im Verlauf der folgenden Stufen des Produktionsprozesses auszuschließen. Mikroanteile von Kohlenwasserstoffen sind in der Luft stets vorhanden. Ihr Ursprung liegt in der Verdampfung von Erdölprodukten, im Austritt von Erdgas, im Zerfall organischer Rückstände unter dem Einfluss von Bakterien und schließlich in Industrieemissionen. In einem Kontaktapparat wird der größte Teil der Kohlenwasserstoffe an Katalysatoren (CuO oder $A1_2O_3$) verbrannt. Das gereinigte Sauerstoff-Krypton-Gemisch wird erneut kondensiert und nunmehr in die zweite Rektifikationskolonne geschickt. Hier erhält man bereits ein reicheres Konzentrat mit 10 bis 20 % Krypton. Parallel dazu steigt jedoch auch wieder der Kohlenwasserstoffgehalt. Deshalb wird das Gemisch wieder in den gasförmigen Zustand überführt und eine weitere Verbrennung der Kohlenwasserstoffe vorgenommen. Anschließend wiederholt man diesen Zyklus nochmals.



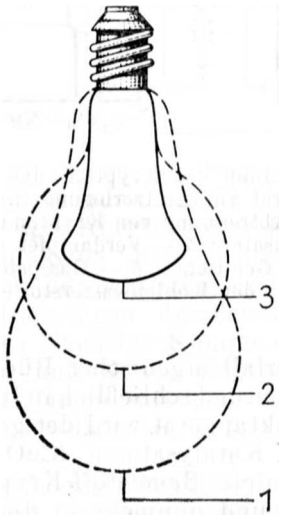
Prinzipdarstellung der Krypton- und Xenongewinnung aus Luft.
1 – Hauptapparat zur Luftzerlegung in Sauerstoff und Stickstoff;
2 – Säule zur Abtrennung von Krypton und Xenon;
3 – Verdampfer ;
4 – Kondensator;
5 – Verdampfer des mit Krypton und Xenon angereicherten Gemisches;
6 – Gasspeicher;
7 – Kontaktapparat zur Verbrennung der Kohlenwasserstoffe;
8 – CO_2-Adsorber,

Das im Endeffekt entstandene Krypton-Xenon-Gemisch enthält 90 bis 98 % Kr und Xe. Zur Feinreinigung dieses Gemisches werden die Sauerstoffreste mit Wasserstoff zu Wasser gebunden, und der Stickstoffanteil wird durch Überleiten über Magnesiumspäne entfernt.

Die letzte Etappe besteht in der Trennung von Krypton und Xenon. Das flüssige Gemisch wird wieder in ein Gas zurückverwandelt und nunmehr in einen Aktivkohleadsorber geschickt. Bei –65 bis –75 °C werden Xenon sowie ein gewisser Kryptonanteil von der Kohle adsorbiert, und das aus dem Adsorber austretende Gas enthält nun mindestens 97 % Krypton.

Mehr Licht

Das meiste Krypton wird bei der Produktion von Glühlampen verbraucht. Die kleinen, pilzförmigen Lampen mit Krypton- oder Krypton-Xenon-Füllung verdrängen allmählich die Lampen mit Argon-Stickstoff-Füllung, so wie diese seinerzeit die evakuierten bzw. nur mit Stickstoff gefüllten Lampen verdrängt haben.



Relativmaße von Glühlampen gleicher Leistung, jedoch mit Stickstoff- (1), Argon- (2) und Kryptonfüllung (5)

Die Vorzüge des Kryptons für Glühlampen sind offensichtlich. Krypton ist um den Faktor 2,1 schwerer als Argon, und seine Wärmeleitfähigkeit ist fast um die Hälfte geringer. In einem dichteren Gas nimmt die Verdampfungsgeschwindigkeit des glühenden Wolframfadens ab. Das bewirkt eine größere Stabilität des Lichtstroms. Die geringe Wärmeleitfähigkeit des Kryptons trägt dazu bei, dass der Anteil sichtbarer Strahlung im Gesamtstrahlungsstrom zunimmt. Im Vergleich zu Lampen mit Argonfüllung steigt die Lichtleistung der Lampen um 5 bis 15 %, und ihre Lebensdauer nimmt um 40 bis 170 % zu. Außerdem reduziert sich das Kolbenvolumen auf die Hälfte.
Mit Krypton werden die überwiegend zu Reklamezwecken eingesetzten Niederdruck-Leuchtstofflampen gefüllt. Man verwendet das Gas aber auch für Hochdrucklampen. Das helle, weiße Licht dieser Lampen wird bei der Produktion von Lacken und Farben, in der Textilindustrie sowie zur Ausleuchtung von Fernsehstudios bzw. bei Filmaufnahmen benötigt. Bestimmte Ausführungen derartiger Lampen dienen als intensive Infrarotquellen.

Die Konstante der Konstanten

Bis vor einigen Jahren galt als Urmeter der Abstand zweier Strichmarken auf einem in Sevres bei Paris aufbewahrten Platin-Iridium-Stab. Im Laufe der Zeit sind jedoch die Anforderungen an die Genauigkeit von Längenmessungen gewachsen. Der kostbare Stab konnte diese Forderung nicht länger befriedigen, und 1960 wurde ein internationales Abkommen geschlossen, nach dem das Meter als das 1.650.763,73fache der Wellenlänge der orangefarbenen Linie des stabilen Kryptonisotops ^{84}Kr definiert wird.

Wohin mit dem Krypton?

Die Entwicklung der Kernenergetik hat die Frage der Beseitigung von Atommüll, darunter auch ^{85}Kr, verschärft. Um seine Emission in die Atmosphäre und die damit verbundene Strahlungsgefahr zu vermeiden, ist vorgeschlagen worden, dieses Gas in poröse Gesteine unter der Erdoberfläche zu drücken. Zu diesem Zweck sind insbesondere Erdschichten geeignet, in denen sich früher Erdgaslagerstätten befanden. In der Praxis wird dieses Verfahren seit Mitte der fünfziger Jahre angewendet.

»Atomlampen«

1967 tauchten auf einigen Eisenbahnen und in Bergwerken der USA sogenannte Atomlampen auf. Es handelte sich um leuchtende Wahrzeichen, die keiner Stromzuführung bedurften. Diese Lampen enthalten radioaktive Kryptonisotope in der Hauptsache ^{85}Kr. Ihre Strahlung regt eine Spezialschicht zum Leuchten an die auf der Innenfläche eines Reflektors angebracht ist. Das Licht solcher Lampen ist noch in einer Entfernung von 500 m gut zu erkennen.

Rubidium

von F. M. Perelman



Auf den ersten Blick hinterlässt Rubidium keinen besonderen Eindruck. Allerdings wird es auch nicht in einem mit schwarzem Samt ausgeschlagenen Kästchen vorgeführt, sondern in einer evakuierten und zugeschmolzenen Glasampulle. In seiner äußeren Beschaffenheit erinnert das Alkalimetall mit der silberweißen, glänzenden Oberfläche an die meisten anderen Metalle. Erst bei näherer Bekanntschaft stellt sich heraus, dass dieses Metall eine Reihe ungewöhnlicher und z. T. auch einmaliger Besonderheiten besitzt.

Außergewöhnliche Eigenschaften

Es genügt beispielsweise, die Rubidiumampulle einige Minuten in der Hand zu hallen, damit sich ihr Inhalt in eine halbflüssige Masse verwandelt, denn die Schmelztemperatur des Rubidiums beträgt nur 39 °C.
Das Atomgewicht des Rubidiums liegt zwischen den Atomgewichten von Kupfer und Silber, doch seine Eigenschaften unterscheiden sich deutlich von denen seiner metallischen Nachbarn. Das war im übrigen auch zu erwarten, wenn man die Stellung des Rubidiums im Periodensystem berücksichtigt. Zunächst einmal sei festgestellt, dass Rubidium leicht ist (seine Dichte beträgt 1,5 g/cm^3) und dass es den elektrischen Strom schlecht leitet.
Das Bemerkenswerte an ihm ist jedoch seine außergewöhnliche chemische Reaktionsfähigkeit. Rubidium wird nicht grundlos im Vakuum aufbewahrt, denn an der Luft kommt es augenblicklich zur Selbstentzündung. Dabei entstehen Rubidiumverbindungen mit hohem Sauerstoffgehalt, und zwar das Rb_2O und das RbO_2. Nicht minder begierig und ebenfalls unter Selbstentzündung verbindet sich das Rubidium mit Chlor und anderen Halogenen sowie mit Schwefel und Phosphor. Mit Phosphor kommt es sogar zur Explosion.





Links:
R. W. Bunsen (1811 – 1899) fand gemeinsam mit Kirchhoff 1861 das Rubidium durch Spektralanalyse

Rechts:
G. R. Kirchhoff (1824 – 1887) ist durch seine physikalischen Arbeiten allgemein bekannt

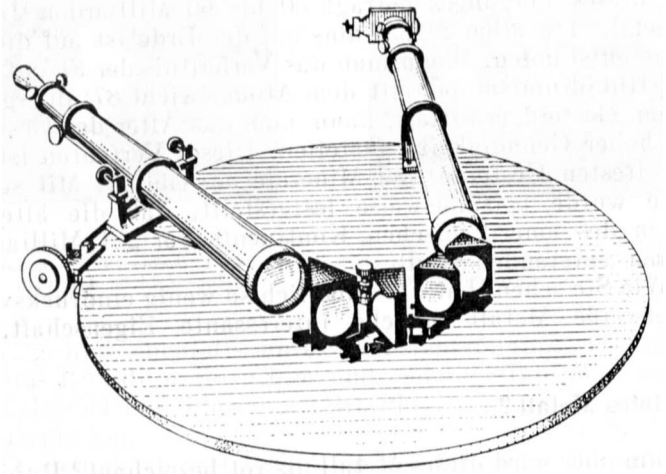
Überhaupt reagiert Rubidium mit fast allen Elementen. In der Literatur werden seine Verbindungen mit Wasserstoff und Stickstoff (Hydride und Nitride), mit Bor und Silizium (Boride und Silizide), mit Gold, Cadmium und Quecksilber (Auride, Cadmide und

Merkuride) sowie viele andere beschrieben. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt Rubidium Wasser so stürmisch, dass sich der frei werdende Wasserstoff sofort entzündet. Bei 300 °C zerstören Rubidiumdämpfe durch Verdrängung des Siliziums aus seinen Verbindungen auch Glas.
Wie wir wissen, haben viele Metalle photoelektrische Eigenschaften. Licht, das auf eine aus diesen Metallen gefertigte Kathode fällt, lässt einen Strom entstehen. Während aber z. B. beim Platin für diesen Zweck extrem kurzwellige Strahlung erforderlich ist, setzt der Photoeffekt beim Rubidium unter dem Einfluss der Strahlung mit der größten Wellenlänge im sichtbaren Spektralbereich, d. h. unter dem Einfluss von rotem Licht, ein. Das bedeutet, dass man zur Erregung eines Stromes in einem Rubidiumphotoelement weniger Energie benötigt. In dieser Beziehung steht das Rubidium nur hinter dem Cäsium zurück, das sogar auf die unsichtbare Infrarotstrahlung reagiert.
Eines der natürlich vorkommenden Rubidiumisotope, ^{87}Rb, ist radioaktiv, auf seinen Anteil entfallen 27,85 % der natürlichen Rubidiumvorräte. Dieses Isotop zerfällt spontan unter Aussendung von Elektronen (β-Strahlen) und verwandelt sich dabei in ein Strontiumisotop. Die Halbwertszeit dieses Vorganges beträgt 50 bis 60 Milliarden Jahre. Ungefähr 1 % allen Strontiums auf der Erde ist auf diesem Wege entstanden. Wenn man das Verhältnis der Strontium- und Rubidiumisotope (mit dem Atomgewicht 87) in irgendeinem Gestein ermittelt, kann man das Alter des Gesteins mit hoher Genauigkeit feststellen. Dieses Verfahren ist für die ältesten Gesteine und Minerale anwendbar. Mit seiner Hilfe wurde beispielsweise festgestellt, dass die ältesten Felsen des amerikanischen Kontinents vor 2,1 Milliarden Jahren entstanden sind.
Wie Sie sehen, hat das äußerlich so wenig eindrucksvolle silberweiße Metall manche interessante Eigenschaft.

Rotes Metall?

Warum aber wird dieses Metall als rot bezeichnet? Rubidus ist lateinisch und bedeutet rot.
Dieser schöne Name wurde dem Element Nummer 37 von seinen Entdeckern Kirchhoff und Bunsen verliehen. Als die beiden Wissenschaftler vor über hundert Jahren mit Hilfe des Spektroskops den Rückstand untersuchten, den sie durch Eindampfen des Wassers aus Mineralquellen in der Nähe von Bad Dürkheim erhalten hatten, entdeckten sie besondere, bis dahin unbekannte Linien im Dunkelrotbereich. Sie vermuteten, dass diese Linien einem neuen Element gehörten. So wurde 1861 das Rubidium aufgefunden. Doch der Rubidiumgehalt in den untersuchten Proben war verschwindend gering, und um auch nur halbwegs vernünftige Mengen darzustellen, musste Bunsen über 40 m^3 Mineralwasser eindampfen. Aus der eingedampften Lösung fällte er eine Mischung der Chloroplatinate von Kalium, Rubidium und Cäsium. Zur Abtrennung des Rubidiums von seinen engsten Verwandten, besonders von dem im Überschuss vorliegenden Kalium, unterzog der Wissenschaftler den Niederschlag einer mehrfachen fraktionierten Kristallisation und erhielt aus der am wenigsten löslichen Fraktion die Chloride von Rubidium und Cäsium. Danach überführte Bunsen die Verbindungen in die Carbonate und Tartrate (Salze der Weinsäure). In dieser Form ließ sich das Rubidium besser reinigen und konnte vom Hauptanteil des Cäsiums befreit werden. Der außerordentliche Arbeitsaufwand und das nicht minder außergewöhnliche Geschick Bunsens trugen ihre Früchte. Ihm gelang die Lösung des komplizierten Problems. Er konnte nicht nur einzelne Rubidiumsalze, sondern auch das Element selbst darstellen.
Metallisches Rubidium wurde erstmals durch Reduktion von Rubidiumhydrogentartrat mit Ruß gewonnen. Heute ist das günstigste Verfahren zur Rubidiumdarstellung die Reduktion seines Chlorids mit metallischem Calcium. Man lässt die Reaktion in einem Eisenrohr ablaufen, das sich in einem röhrenförmigen Quarzbehälter befindet. Im Vakuum gibt Rubidium das Chlor bei 700 bis 800 °C an das Calcium ab und wird selbst sublimiert. Der

Rubidiumdampf sammelt sich in einem eigens zu diesem Zweck vorgesehenen Ansatzstück des Gerätes, wo er sich bei Abkühlung niederschlägt.



Das Spektroskop von Bunsen und Kirchhoff

Danach wird der gesamte Ansatz mit dem darin befindlichen Rubidium abgeschmolzen. Nach erneuter Vakuumsublimation bei 305 °C lässt sich hochreines metallisches Rubidium erzeugen.

Das Vorkommen

Wieviel Rubidium gibt es auf der Erde, und wo trifft man es an? Nach verschiedenen Quellen schwankt der Gesamtgehalt an Rubidium in der Erdrinde zwischen 0,0034 und 0,008 Ma.-%, d. h., der Rubidiumgehalt beträgt nur etwa ein Hundertstel des Natrium- oder Kaliumgehalts. Doch so wenig ist das gar nicht, wenn man bedenkt, dass auf ein so verbreitetes Metall wie Zinn nur 0,004 Ma.-% und auf Blei nur 0,0010 Ma.-% der Erdrinde entfallen.
Die Gewinnung von Rubidium ist aber wesentlich komplizierter als die von Zinn oder Blei. Der Grund dafür ist nicht nur die größere chemische Reaktionsfreudigkeit des Elements, sondern es bildet auch keine eigenen Minerale. Es ist außerordentlich stark dispergiert und wird nur als Begleiter anderer Alkalimetalle angetroffen. So tritt es stets vergesellschaftet mit Kalium auf.
Rubidium wurde in sehr vielen Gesteinen und Mineralen entdeckt, aber seine Konzentration war stets extrem niedrig. Nur die Lepidolithe enthalten etwas mehr Rb2O, manchmal 0,2 % und ganz selten auch 1 bis 3 %. Die Salze des Rubidiums sind im Wasser der Meere und Seen gelöst. Ihre Konzentration ist auch hier äußerst gering und hat im Durchschnitt eine Größenordnung von etwa 0,1 mg/L. Demnach enthält der Weltozean nur etwa ein Hundertstel des Rubidiumanteils der Erdrinde. In Einzelfällen ist der Rubidiumgehalt des Wassers übrigens höher. In den Limanen von Odessa beträgt er 0,67 mg/L und im Kaspisee 5,7 mg/L. Ein erhöhter Rubidiumgehalt wurde auch in einigen Mineralquellen Brasiliens festgestellt.
Man hat Rubidium in marinen Algen, im Tee, Kaffee, Zuckerrohr und Tabak nachgewiesen. In der Asche von Tabakblättern fanden sich bis 0,004 % Rubidium. Ihr Kaliuingehalt beträgt aber rund das Tausendfache.
Aus dem Meerwasser ist das Rubidium in die Kalisalzlagerstätten, und zwar hauptsächlich in die Karnallite, gewandert. Der Rubidiumgehalt in den Karnalliten von Staßfurt und Solikamsk schwankt zwischen 0,037 und 0,15 %. Das Mineral Karnallit ist eine komplizierte chemische Verbindung, die aus Kalium- und Magnesiumchlorid sowie Kristallwasser besteht; seine Formel lautet $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$. Rubidium liefert ein Salz analoger Zusammensetzung ($RbCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$). Beide Salze haben die gleiche Struktur und können beim gemeinsamen Auskristallisieren eine lückenlose Folge fester Lösungen bilden. Karnallit ist

gut wasserlöslich, weshalb der »Aufschluss« des Minerals keinerlei Schwierigkeiten bereitet. In der Literatur werden heute rationelle und ökonomisch akzeptable Verfahren zur Gewinnung des Rubidiums aus Karnalliten (gemeinsam mit anderen Elementen) beschrieben. Ohne Zweifel stellen die riesigen Karnallitlagerstätten eine der aussichtsreichsten Rohstoffquellen für die Rubidiumgewinnung dar. Obwohl die Rubidiumkonzentration hier gering ist, liegen die Gesamtkarnallitvorräte so hoch, dass die Rubidiummenge nach Millionen Tonnen zu messen ist.

Vielfältige Verwendungsmöglichkeiten

Wo wird Rubidium verwendet? Wohin geht das Rubidium, und welchen Nutzen bringt es? Die Weltproduktion an diesem Metall beträgt lediglich einige Dutzend Kilogramm im Jahr. Dafür ist der Preis mit 2,5 Dollar für 1 g unwahrscheinlich hoch. Das erklärt sich in der Hauptsache aus dem verschwindend geringen Rubidiumvorkommen in den wichtigsten kapitalistischen Ländern. Trotzdem ist dieses Element nicht völlig »arbeitslos«. Rubidiumpräparate werden in der Medizin gelegentlich als Schlafmittel oder zur Schmerzlinderung sowie zur Therapie bestimmter Epilepsieformen benutzt. Einzelne Rubidiumverbindungen benötigt die analytische Chemie als spezifische Reagenzien für Mangan, Zirkon, Gold, Palladium und Silber.
Das Metall selbst wird bisweilen zur Herstellung von Photoelementen verwendet, aber Rubidiumphotokathoden stehen sowohl in der Empfindlichkeit als auch im Wirkungsbereich hinter einigen anderen, insbesondere Cäsiumkathoden, zurück.
Forschungsarbeiten von Wissenschaftlern verschiedener Länder zeigten jedoch, dass Rubidium und seine Verbindungen viele Eigenschaften von praktischem Wert besitzen. An erster Stelle ist ihre katalytische Wirkung zu nennen.
Bereits 1921 hatten die deutschen Chemiker Fischer und Tropsch festgestellt, dass Rubidiumcarbonat eine hervorragende Katalysatorkomponente für die Herstellung von Synthesebenzin, dem sogenannten Synthol, ist. Die Bezeichnung Synthol hat ein Gemisch von Alkoholen, Aldehyden und Ketonen erhalten, das bei 410 °C und einem Druck von 140 bis 150 Bar in Gegenwart eines besonderen Katalysators aus Synthesegas (einem Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid) entsteht. Nach Zusatz von Benzol ließ sich dieses Gemisch als Vergaserkraftstoff verwenden. Als Katalysator dienten Eisenspäne, die mit Kaliumhydroxid getränkt waren. Ersetzt man das Kalium jedoch durch Rubidium, dann steigt die Effektivität des Prozesses erheblich. Erstens verdoppelt sich die Ausheute an ölartigen Produkten sowie höheren Alkoholen, und zweitens scheidet sich am Rubidiumkatalysator im Unterschied zum Kaliumkatalysator kein Ruß ab, wodurch die Anfangsaktivität des Katalysators wesentlich länger erhalten bleibt. Später wurden rubidiumhaltige Spezialkatalysatoren patentiert, die zur Synthese von Methanol sowie höherer Alkohole, aber auch zur Synthese von Styren (Styrol) und Butadien dienten. Die Ausgangsprodukte waren im ersten Fall Synthesegas, im zweiten Fall Ethylbenzol sowie die Butenfraktion des Erdöls. Styren und Butadien sind die Ausgangsstoffe zur Herstellung von Polystyrol und Synthesekautschuk. Deshalb nimmt ihre Produktion in der chemischen Industrie hochentwickelter Länder einen hervorragenden Platz ein. Als Katalysatoren wirken gewöhnlich Eisenoxide mit einem Zusatz von Oxiden anderer Metalle, in der Hauptsache Kupfer, Zink, Chrom, Mangan oder Magnesium, die mit Kaliumsalzen getränkt sind.
Setzt man dem Katalysator jedoch statt Kalium bis 5 % Rubidiumcarbonat zu, dann verdoppelt sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Außerdem wird die sogenannte selektive Wirkung des Katalysators und seine Beständigkeit beträchtlich erhöht, d. h., der Prozess läuft in der gewünschten Richtung ab, wobei weniger Nebenprodukte entstehen, während der Katalysator eine längere Lebensdauer besitzt und nicht so häufig gewechselt werden muss.

In den letzten Jahren sind eine Reihe von Katalysatoren vorgeschlagen worden, die Rubidium in der einen oder anderen Form enthalten und zur Hydrierung, Dehydrierung, zur Polymerisation sowie für einige andere organische Synthesereaktionen dienen. Metallisches Rubidium begünstigt die Herstellung von Cyclohexan aus Benzol. Der Prozess verläuft bei erheblich tieferen Temperaturen und Drücken als bei Aktivierung des Katalysators mit Natrium oder Kalium, und Stoffe, die für gewöhnliche Katalysatoren »tödliche« Gifte darstellen – insbesondere schwefelhaltige Verbindungen –, beeinträchtigen seine Wirkung nicht.
Rubidiumcarbonat beeinflusst die Polymerisation von Aminosäuren günstig. Mit seiner Hilfe wurden synthetische Polypeptide bis zu einem Molekulargewicht von 40.000 dargestellt. Die Reaktion lief außerdem trägheitsfrei ab, d. h. augenblicklich. Eine sehr interessante Untersuchung wurde in den USA im Zusammenhang mit Arbeiten zur Erkundung neuer Flugzeugtreibstoffe durchgeführt. Man fand, dass Rubidiumtartrat bei der Oxidation von Ruß durch Stickoxide als Katalysator dienen kann, wobei es möglich ist, die Reaktionstemperatur im Vergleich zur Verwendung von Kaliumsalzen erheblich zu vermindern.
Rubidium beschleunigt auch den Isotopenaustausch einer Reihe von Elementen. Insbesondere kann seine Fähigkeit, sowohl mit Wasserstoff als auch mit Deuterium unmittelbar zu reagieren, bei der Gewinnung von schwerem Wasserstoff genutzt werden, da Rubidiumdeuterid flüchtiger ist als die reine Protiumverbindung. Es ist nicht ausgeschlossen, dass Rubidiumhydrid, besonders aber Rubidiumboranate als Zusatzstoffe mit hohem Heizwert für feste Brennstoffe verwendet werden.
Bekannt ist weiterhin, dass Verbindungen von Rubidium mit Antimon, Bismut und Tellur zur Herstellung von Photokathoden geeignet sind sowie Halbleitereigenschaften besitzen und dass schließlich seine einfachsubstituierten Phosphate und Arsenate als piezoelektrische Kristalle dargestellt werden können.
Bei eutektischen Gemischen von Rubidiumchlorid mit den Chloriden von Kupfer, Silber oder Lithium fällt der elektrische Widerstand mit Temperaturerhöhungen so steil ab, dass man sie für Thermistoren in verschiedenen elektrischen Anlagen einsetzen kann, die unter Temperaturen von 150 bis 290 °C arbeiten.
Das ist eine keineswegs vollständige Aufzählung der Möglichkeiten, die dem Rubidium zu Gebote stehen.

Schwarzes Steinsalz

Im nördlichen Ural liegt – umgeben von tiefen Wäldern – die alte russische Kleinstadt Solikamsk mit ihren kleinen Holzhäusern und -hütten. Nur zwei Gebäude überragen die anderen etwas, zwei ehemalige Klöster, ein Kloster für Mönche und eins für Nonnen. In den Jahren der Sowjetmacht ist am Steilufer der Kama in der Nähe des alten Solikamsk eine neue, lichterblitzende Stadt emporgewachsen. Hier befindet sich einer der ersten Schächte des Solikamsker Kalikombinats. Fährt man in diesen Schacht ein, so gelangt man auf einen verhältnismäßig geräumigen Platz, der etwas an eine U-Bahn-Station erinnert. Hier ist es hell und gemütlich, und die Wände sind mit marmorglänzendem Sylvinit, einem Kalium-Natrium-Mineral, »verkleidet«. Sylvinit kommt in unterschiedlichen Farben vor. Die Farbpalette reicht vom Schneeweiß (reinster Sylvin, d. h. Kaliumchlorid) bis zu allen möglichen Schattierungen von Hellrosa und Rot sowie vom Hellblau bis Dunkelblau. Er ist von durchsichtigen, farblosen Natriumchloridkristallen durchsetzt. Hin und wieder findet man jedoch auch große, glänzende und dabei völlig schwarze Würfel. Woher stammt dieses schwarzgefärbte Steinsalz? Es wird angenommen, dass hier das Rubidium seine Spuren hinterlassen hat und dass die Schwärzung des Natriumchlorids unter dem Einfluss der radioaktiven Strahlung von ^{87}Rb entstand.

Nicht mir als Spektralanalytiker

Die Entdecker des Rubidiums und des Cäsiums, die deutschen Wissenschaftler R. Bunsen und G. Kirchhoff, sind nicht nur durch die Entwicklung der Spektralanalyse berühmt geworden. Beide haben noch eine Vielzahl anderer interessanter Entdeckungen gemacht und wichtige Forschungsarbeiten geleistet.

Kirchhoff

Gustav Robert Kirchhoff war ein weltbekannter Physiker. Er ermittelte die Gesetzmäßigkeiten des Stromflusses in verzweigten Stromkreisen, führte den Begriff des absolut schwarzen Körpers in die Physik ein und formulierte das Grundgesetz der Wärmestrahlung.
1861 stellte Kirchhoff fest, dass die Sonne aus einer glutflüssigen Masse besteht und von einer Atmosphäre glühender Dämpfe umgeben ist. Seine Annahmen über die chemische Zusammensetzung dieser Dämpfe erwiesen sich als richtig. Kirchhoff war sein Leben lang ein überzeugter Materialist.
Die Spektralanalyse, deren Grundlagen auf Kirchhoff und Bunsen zurückgehen, wurde zu einem der wichtigsten physikalisch-chemischen Untersuchungsverfahren. Die Spektralanalyse findet auch heute in großem Umfang Verwendung.

Bunsen

Robert Wilhelm Bunsen war ein hervorragender deutscher Chemiker des 19. Jahrhunderts. Seine erste bedeutende Arbeit bestand in der Untersuchung organischer Arsenverbindungen. 1841 erfand er das Kohle-Zink-Element, dessen Klemmenspannung 1,7 V erreicht.
Es war seinerzeit das leistungsfähigste galvanische Element. Indem er viele solche Elemente zu einer Batterie zusammenschaltete, gelang es Bunsen, Magnesium, Calcium, Lithium, Strontium und Barium durch Schmelzflusselektrolyse darzustellen.
Große Aufmerksamkeit widmete der Wissenschaftler der Bestimmung physikalischer Konstanten der wichtigsten Stoffe. Er entwickelte exakte Verfahren für die Gasanalyse und ist der Urheber zahlreicher Verbesserungen an vielen Laborgeräten. In allen Laboratorien der Welt werden bis zum heutigen Tag Bunsenbrenner benutzt.
Bunsen kannte in seiner Hingabe an die Wissenschaft keine Grenzen. Bei seinen Arbeiten mit Arsen zog er sich eine schwere Vergiftung zu, und als es in seinem Labor einmal zu einer Explosion kam, verlor er ein Auge.
Die Verdienste des Wissenschaftlers wurden von aller Welt anerkannt. 1862 wählte die Russische Akademie der Wissenschaften Bunsen zu ihrem ausländischen Korrespondierenden Mitglied.

Strontium

von S. A. Starikowa



Lange vor der eigentlichen Entdeckung des Strontiums verwendete man seine Verbindungen bereits in der Pyrotechnik zur Herstellung von Rotfeuer. Bis in die Mitte der 1940er Jahre blieb Strontium in erster Linie ein Metall der Feuerwerker, das bei Volksfesten oder beim Salutschießen gebraucht wurde. Erst unsere Zeit ließ das Strontium in einem anderen Licht erscheinen. Zwei Aspekte zeichnen sich hier ab. Einerseits ist Strontium eine ernste Gefahr für alles Leben auf der Erde, andererseits ist es ein Stoff, der bei der Lösung schwieriger medizinischer und technischer Probleme von großem Nutzen sein kann. Beginnen wir aber mit der Geschichte des »Belustigungsmetalls«, einer Geschichte, in der wir auf die Namen vieler bedeutender Wissenschaftler stoßen.

Die viermal entdeckte »Erde«

1764 wurde in einem Bleibergwerk in der Nähe des schottischen Dorfes Strontian ein Mineral gefunden, das die Bezeichnung Strontianit erhielt. Man betrachtete es lange Zeit als eine Spielart des Fluorits CaF_2 oder des Witherits $BaCO_3$. 1790 stellten aber englische Mineralogen bei der Analyse dieses Minerals fest, dass es eine neue »Erde« oder, in der heute üblichen Terminologie, ein neues Oxid enthielt.
Unabhängig von ihnen untersuchte ein anderer englischer Chemiker das gleiche Mineral. Er kam zu den gleichen Ergebnissen und erklärte, dass im Strontianit ein neues Element, das Metall Strontium, vorliegt.
Die Entdeckung »hing« offenbar bereits »in der Luft«, und so kam es, dass nahezu gleichzeitig der deutsche Chemiker Klaproth über die Entdeckung einer neuen »Erde« berichtete.
Ebenfalls in diesen Jahren war der bekannte russische Chemiker, Akademiemitglied Towi Jegorowitsch Lowiz auf die Spur der »Strontianerde« gestoßen. Er interessierte sich bereits seit langem für ein Mineral, das unter der Bezeichnung Schwerspat bekannt ist. In diesem Mineral mit der Zusammensetzung $BaSO_4$ hatte Karl Scheele 1774 das Oxid des Bariums entdeckt. Ich weiß nicht, warum es Lowiz gerade der Schwerspat angetan hatte; bekannt ist nur, dass dieser Wissenschaftler, der die Adsorptionseigenschaften der Kohle entdeckt und noch vieles andere im Bereich der allgemeinen und organischen Chemie geleistet hatte, Proben des Minerals sammelte. Lowiz war jedoch nicht nur Sammler schlechthin, sondern er begann alsbald mit systematischen Untersuchungen des Schwerspats. 1792 kam er zu dem Schluss, dass dieses Mineral einen noch unbekannten Bestandteil aufwies. Er war imstande, aus seiner Sammlung eine recht große Menge, über 100 g, der neuen »Erde« zu isolieren und setzte nun die Untersuchung ihrer Eigenschaften fort. Seine Untersuchungsergebnisse wurden 1795 veröffentlicht. Lowiz schrieb damals: »Ich war angenehm überrascht, als ich den ausgezeichneten Artikel von Herrn Professor Klaproth über die Strontianerde las, worüber bislang eine höchst unklare Vorstellung existierte. Alle von ihm angegebenen Eigenschaften der salzsauren und salpetersauren neutralen Salze stimmen in sämtlichen Punkten auf die denkbar vollkommenste Weise mit den Eigenschaften der entsprechenden von mir hergestellten Salze überein. So hatte ich nur die bemerkenswerte Eigenschaft der

Strontianerde, eine Spiritusflamme karminrot zu färben, nachzuprüfen, und in der Tat besaß mein Salz diese Eigenschaft in wirklich vollem Maße.«
So waren mehrere Forscher aus verschiedenen Ländern »hautnah« an die Entdeckung des Strontiums herangekommen. In elementarer Form wurde es jedoch erst 1808 dargestellt.
Der hervorragende Wissenschaftler Humphry Davy war sich bereits darüber im Klaren, dass das der Strontianerde zugrunde liegende Element offenbar ein Erdalkalimetall sein musste. Darum stellte er es durch Elektrolyse her, d. h. nach dem gleichen Verfahren wie zuvor bereits Calcium, Magnesium und Barium. Das erste metallische Strontium der Welt, wurde durch Elektrolyse seines feuchten Hydroxids gewonnen. Das an der Kathode abgeschiedene Strontium vereinigte sich augenblicklich unter Amalgambildung mit dem Quecksilber. Durch Zersetzung des Amalgams beim Erwärmen konnte Davy das reine Metall darstellen.



Der englische Chemiker H. Davy (1778 bis 1829) stellte ab erster Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Barium und Strontium dar.

Es ist ein Metall von weißer Farbe, nicht besonders schwer (die Dichte beträgt 2,6 g/cm^3), verhältnismäßig weich und mit einem Schmelzpunkt von 770 °C. Seinen chemischen Eigenschaften nach ist es ein typischer Vertreter der Erdalkalimetallgruppe. Seine Ähnlichkeit mit Calcium, Magnesium und Barium ist so groß, dass man die Eigenschaften des Strontiums in Lehrbüchern häufig nicht getrennt behandelt, sondern am Beispiel von Calcium oder Magnesium erläutert.
Auch im Bereich der praktischen Metalle haben die anderen Erdalkalien dem Strontium oftmals den Weg versperrt, weil sie leichter darzustellen und billiger sind. So war es z. B. in der Zuckerindustrie. Ein Chemiker hatte einmal gefunden, dass man mit Hilfe des wasserunlöslichen Strontiumdisaccharats ($C_{12}H_{22}O_4 \cdot 2\,SrO$) Zucker aus der Melasse abtrennen kann. Das Interesse für Strontium nahm sogleich zu, und besonders in Deutschland und England begann man die Produktion zu steigern. Wenig später erkannte ein anderer Chemiker, dass das analoge Calciumsaccharat ebenfalls wasserunlöslich ist. Das Interesse für das Strontium erlosch sogleich. Natürlich ist es vorteilhafter, das billigere und häufiger vorkommende Calcium zu verwenden.
Dies bedeutet aber nicht, dass das Strontium »sein Gesicht völlig verloren hätte«, Es gibt Eigenschaften, die es von den anderen Erdalkalimetallen unterscheiden und vor diesen auszeichnen. Darüber wollen wir nun ausführlicher berichten.

Das Rotfeuermetall

Akademiemitglied A. J. Fersman hat das Strontium so bezeichnet. In der Tat genügt es, eine Prise flüchtiger Strontiumsalze in die Flamme zu werfen, um sogleich eine leuchtend karminrote Färbung zu erzielen. Im Spektrum der Flamme erscheinen die Strontiumlinien.
Versuchen wir einmal, dem Wesen dieses einfachen Versuches auf den Grund zu gehen. Das Strontium hat auf seinen fünf Elektronenschalen insgesamt achtunddreißig Elektronen. Die drei kernnächsten Schalen sind vollständig besetzt, während die beiden äußeren Schalen noch »freie Stellen« aufweisen. In der Brennerflamme werden die Elektronen thermisch angeregt; die Energiezufuhr befähigt sie, von tieferliegenden Energieniveaus auf höhere emporzusteigen. Da der so erreichte angeregte Zustand instabil ist, kehren die Elektronen schon bald auf die stabileren unteren Niveaus zurück und geben die frei werdende Energie in Form von Lichtquanten ab. Das Strontiumatom (oder -Ion) emittiert dabei überwiegend Quanten, deren Frequenzen der Wellenlänge roter bzw. orangefarbener Lichtwellen entsprechen. Daher kommt die karminrote Färbung der Flamme.
Diese Eigenschaft der flüchtigen Strontiumsalze hat sie zum unersetzlichen Bestandteil verschiedener pyrotechnischer Mischungen werden lassen. Die roten Figuren der Feuerwerker sowie das Rotfeuer von Signal- und Beleuchtungsraketen sind »das Werk« des Strontiums.
In der Pyrotechnik werden meist Strontiumnitrat $Sr(NO_3)_2$, Strontiumoxalat SrC_2O_4 und Strontiumcarbonat $SrCO_3$ verwendet. Strontiumnitrat ist am besten geeignet, weil es nicht nur die gewünschte Flammenfärbung liefert, sondern zugleich als Oxidationsmittel dient. Bei seiner Zersetzung in der Flamme wird Sauerstoff frei.

$$2\ Sr(NO_3)_2 \longrightarrow 2\ SrO + 2\ N_2 + 5\ O_2$$

Strontiumoxid SrO färbt allerdings die Flamme nur rosa. Deshalb setzt man pyrotechnischen Mischungen noch Chlor in der einen oder anderen Form (gewöhnlich in Gestalt chlororganischer Verbindungen) zu, damit der Chlorüberschuss die nachstehende Gleichgewichtsreaktion nach rechts verschiebt:

$$2\ SrO + 2\ Cl_2 \rightleftharpoons 2\ SrCl_2 + O_2.$$

Die Strahlung des Strontiumchlorids $SrCl_2$ ist intensiver und leuchtkräftiger als die Strahlung von SrO. Neben den genannten Komponenten enthalten die pyrotechnischen Mischungen noch organische und anorganische Brennstoffe, die eine intensive, ungefärbte Flamme liefern. Rotfeuerrezepte gibt es mehr als genug. Wir wollen hier nur zwei davon als Beispiele anführen.

<u>Das erste Rezept lautet:</u>
30 % $Sr(NO_3)_2$,
40 % Mg,
5 % Harz,
5 % Hexachlorbenzen und
20 % Kaliumperchlorat $KClO_4$.

<u>Das zweite Rezept ist:</u>
60 % Kaliumchlorat $KClO_3$,
25 % SrC_2O_4 und
5 % Harz.

Die Herstellung solcher Mischungen ist einfach, aber man darf nie außer acht lassen, dass auch die besterprobten pyrotechnischen Mischungen »mit Sie angeredet sein wollen«. Selbstgemachte Feuerwerkskörper sind sehr gefährlich.

Strontium – Glasuren und Emaillen

Die ersten Glasuren kamen in der Frühzeit der Töpferei auf. Wir wissen, dass Tonerzeugnisse bereits im 4. Jahrtausend v. u. Z. glasiert wurden. Man hatte festgestellt, dass sich ein grober Tontopf durch Bestreichen mit einer Aufschlämmung von feingemahlenem Sand, Pottasche und Kreide in Wasser nach erfolgtem Trocknen und anschließendem Brennen in einem Ofen mit einer dünnen Schicht eines glasartigen Materials überzieht und dabei glatt und glänzend wird. Der glasartige Überzug verschließt die Poren und lässt das Gefäß luft- und feuchtigkeitsundurchlässig werden. Diesen glasartigen Stoff bezeichnet man als Glasur. Später wurden die Tonerzeugnisse zunächst mit Farbanstrichen versehen und anschließend glasiert. Dabei stellte sich heraus, dass durch eine Glasur die Farben recht lange Zeit weder nachdunkeln noch ausbleichen. Noch später fanden Glasuren auch bei der Herstellung von Fayencen und Porzellanerzeugnissen Verwendung. Heute werden sowohl Keramik- als auch Metallerzeugnisse mit Glasuren versehen, Porzellan ebenso wie Fayencen, aber auch verschiedene Erzeugnisse im Bauwesen.

Welche Rolle spielt dabei das Strontium?

Um diese Frage zu beantworten, müssen wir uns nochmals seiner Geschichte zuwenden. Die Basis aller Glasuren bilden verschiedene Oxide. Alkali-(Pottasche-) und Bleiglasuren sind seit langer Zeit bekannt. Als Ausgangsstoffe werden bei den Alkaliglasuren die Oxide von Silizium, Alkalimetallen (K und Na) und Calcium benutzt. In der zweiten Gruppe ist es das Bleioxid. Später begann man in großem Umfang borhaltige Glasuren zu verwenden. Ein Zusatz von Blei und Bor verleiht den Glasuren spiegelnden Glanz und lässt die Unterglasurfarben beständig werden. Bleiverbindungen sind aber giftig, und Bor ist Mangelware.
1920 verwendete der Amerikaner Hill erstmals eine Mattglasur, die Strontiumoxid enthielt. Es handelte sich um das System Sr–Ca–Zn. Dieses Verfahren blieb jedoch unbemerkt, und erst in den Jahren des zweiten Weltkrieges, als Blei besonders knapp winde, erinnerte man sich an Hills Entdeckung. Die Zahl der entsprechenden Forschungsarbeiten stieg lawinenartig an. In den verschiedenen Ländern wurden Dutzende von Rezepturen für Strontiumglasuren entwickelt.
Strontiumglasuren sind nicht nur unschädlich, sondern auch leicht zugänglich. Das Strontiumcarbonat $SrCO_3$ ist um rund zwei Drittel billiger als Bleimennige. Alle günstigen Eigenschaften der Bleiglasuren besitzen auch Strontiumglasuren. Außerdem gewinnen die Erzeugnisse zusätzlich an Härte, Temperaturfestigkeit und chemischer Beständigkeit.
Auf der Basis von Silizium- und Strontiumoxid werden auch Emaillen, d. h. getrübte Glasuren, hergestellt. Die Trübung erfolgt durch Zusatz von Titan- und Zinkoxid. Porzellanerzeugnisse, besonders Vasen, werden oft mit sogenannter craquelierter Glasur verziert. Die Vase sieht dann aus, als sei sie von einem feinen Netz gefärbter Risse bedeckt. Die Technologie craquelierter Glasuren beruht auf den unterschiedlichen Wärmedehnungskoeffizienten der Glasur und des Porzellans. Das mit der Glasur versehene Porzellan wird bei 1280 bis 1300 °C gebrannt. Danach senkt man die Temperatur auf 150 bis 220 °C und taucht die noch nicht ganz abgekühlten Erzeugnisse in eine Farbsalzlösung (z. B. in eine Lösung von Kobaltsalzen, wenn man ein schwarz gefärbtes Netz erhalten will). Die Salze füllen die entstehenden Risse aus. Danach wird das Erzeugnis getrocknet und wieder

auf 800 bis 850 °C erhitzt. Dabei schmelzen die in die Risse eingedrungenen Salze und dichten die Risse zugleich ab.

Radioaktives Strontium

Eine weitere Besonderheit des Strontiums gegenüber den anderen Erdalkalimetallen ist das Auftreten des radioaktiven Isotops ^{90}Sr, mit dem sich Biophysiker, Physiologen, Radiobiologen, Biochemiker und Chemiker bereits seit rund fünf Jahrzehnten befassen.
Durch Kernkettenreaktionen entstehen aus Plutonium- und Uranatomen etwa zweihundert radioaktive Isotope. Die meisten von ihnen sind kurzlebig. Aber es bilden sich auch Kerne von ^{90}Sr, dessen Halbwertszeit 27,7 Jahre beträgt. ^{90}Sr ist ein reiner β-Strahler. Das bedeutet, dass es energiereiche Elektronen emittiert, die alles Leben aktiv beeinflussen, auch wenn ihr Wirkungsradius verhältnismäßig klein ist. Als Analogon des Calciums ist Strontium intensiv am Stoffwechsel beteiligt und wird – zusammen mit dem Calcium – im Knochengewebe abgelagert.
^{90}Sr schädigt ebenso wie das beim Strontiumzerfall auftretende Isotop ^{90}Y, ebenfalls ein β-Strahler mit einer Halbwertszeit von 64 Stunden, das Knochengewebe, vor allem das besonders strahlenempfindliche Knochenmark. (Anm.: Das liegt daran, dass das Sr^{2+}-Ion ähnliche Eigenschaften wie Ca^{2+} hat. Dadurch wird es bevorzugt in die Knochen eingebaut.) Unter Strahlungseinfluss erfolgen in der lebenden Materie chemische Veränderungen. Die normale Struktur und die Normalfunktion der Zellen werden beeinträchtigt. Das führt zu ernsten Stoffwechselstörungen in den Geweben. Im Ergebnis kommt es zur Entwicklung lebensgefährlicher Erkrankungen wie Blutkrebs (Leukämie) und Knochenkrebs. Außerdem beeinflusst die Strahlung auch die DNS-Moleküle, d. h. das Erbgut.
Der ^{90}Sr-Gehalt im menschlichen Organismus steht in direkter Beziehung zur Gesamtsprengkraft aller bisher auf der Erde zur Detonation gebrachten Kernwaffen. In den Organismus gelangt das ^{90}Sr durch Einatmen von radioaktivem Staub, der sich bei den Explosionen bildet und vom Wind über große Entfernungen getragen wird. Andere ^{90}Sr-Quellen sind Trinkwasser, Trinkmilch, Milchprodukte und pflanzliche Nahrung. In beiden Fällen hat die Natur auf dem Weg des ^{90}Sr in den Organismus natürliche Sperren errichtet. In die feinsten Strukturen der Atmungsorgane (Alveolen) können nur Partikeln mit einer Größe bis 5 µm gelangen, und Partikeln dieser Größe werden bei einer Explosion nur in verhältnismäßig geringer Menge gebildet. Zweitens wird das Strontium bei der Explosion in Form seines Oxids SrO freigesetzt, dessen Löslichkeit in den Körperflüssigkeiten begrenzt ist. Dem Eindringen des Strontiums über den Magen-Darm-Trakt steht ein Faktor im Wege, der als »Diskriminierung des Strontiums zugunsten des Calciums« bezeichnet wird. Damit ist die Tatsache gemeint, dass der Organismus bei gleichzeitigem Angebot von Calcium und Strontium dem Calcium den Vorzug gibt. Das Verhältnis Ca : Sr ist in den Pflanzen doppelt so groß wie in den Böden. In der Milch oder im Käse beträgt der Strontiumgehalt wiederum nur ein Fünftel bis ein Zehntel von dem des Grases, das als Viehfutter diente.
Natürlich darf man sich nicht auf diese günstigen Faktoren verlassen und die Hände in den Schoß legen. Der Schutz, den sie vor ^{90}Sr bieten, ist beschränkt. Bis zum Verbot der Erprobung von Atom- und Wasserstoffwaffen zu Lande, zu Wasser und in der Luft nahm die Zahl durch ^{90}Sr geschädigter Personen von Jahr zu Jahr zu.
Andererseits konnten die schädlichen Eigenschaften des ^{90}Sr, seine große Ionisierungsleistung und seine lange Halbwertszeit, auch zum Wohle der Menschen eingesetzt werden.
Radioaktives Strontium fand bei der Erforschung der Kinetik verschiedener Prozesse Verwendung. Auf diesem Wege wurde u. a. im Tierversuch festgestellt, wie sich Strontium im lebenden Organismus verhält, wo es sich überwiegend lokalisiert, wie es am Stoffwechsel beteiligt ist usw. Außerdem benutzt man das Isotop als Strahlungsquelle in der Strahlentherapie, besonders zur Behandlung von Augen- und Hautkrankheiten.

^{90}Sr-Präparate werden auch in der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung, in Geräten zur Bekämpfung der statischen Elektrizität, in verschiedenen Forschungsgeräten sowie in sogenannten Isotopenbatterien eingesetzt.
Es gibt keine Entdeckung, die prinzipiell nur schädlich wäre. Alles hängt davon ab, in wessen Händen sich die Entdeckung befindet. Die Geschichte des radioaktiven Strontiums ist dafür ein weiteres Beispiel.

Strontium in der Natur

Der Strontiumgehalt in der Erdrinde ist verhältnismäßig hoch und beträgt $4 \cdot 10^{-2}$ %. Strontium tritt meist als Begleiter in verschiedenen Calciummineralen auf. Insgesamt kennt man fünfundzwanzig strontiumhaltige Minerale. Strontiumminerale im eigentlichen Sinn dagegen gibt es nur zwei, den Zölestin $SrSO_4$ und den Strontianit $SrCO_3$. Nur diese Minerale haben großtechnische Bedeutung zur Darstellung von Strontium und seinen Salzen. Entsprechende Lagerstätten wurden in der Sowjetunion im Gebiet von Archangelsk, am Oberlauf und am mittleren Teil der Wolga, in Baschkiren, Jakutien, Tadshikistan und auf der Krim gefunden. Außerhalb der Sowjetunion liegen die bedeutendsten Strontiumvorkommen in England, in der DDR, in der BRD und in den USA.

Strontium in lebenden Organismen

Strontium kann in lebenden Organismen akkumuliert werden. Nach Angaben von Akademiemitglied A. P. Winogradow beträgt der mittlere Strontiumgehalt von organischem Material 0,002 %. Einige im Meer lebende Organismen sind imstande, Strontium aus dem Seewasser (Strontiumgehalt 0,013 %) aufzunehmen. Das Skelett der Radiolarien besteht völlig aus $SrSO_4$. In seinem Buch »Unterhaltsame Geochemie« berichtet Akademiemitglied A. J. Fersman darüber, wie im Verlauf von Millionen Jahren aus den farblosen, nadelförmigen Radiolarien die sagenhaft schönen, blauen Kristalle des Zölestins entstanden sind.

Wie metallisches Strontium erzeugt wird

Metallisches Strontium stellt man heute auf aluminothermischem Wege dar. Strontiumoxid SrO wird mit Aluminiumpulver oder Aluminiumspänen vermischt und bei 1100 bis 1150 °C im Elektrovakuumofen unter einem Druck von 0,01 Torr umgesetzt:

$$4\ SrO + 2\ AI \longrightarrow 3\ Sr + A1_2O_3 + SrO.$$

Die Elektrolyse von Strontiumverbindungen, d. h. das Verfahren, das bereits Davy benutzte, ist weniger effektiv.

Die Verwendung von metallischem Strontium

Strontium ist ein sehr reaktionsfreudiges Metall. Diese Tatsache steht einer umfangreichen Verwendung in der Technik im Wege. Andererseits wird seine große chemische Reaktionsfähigkeit in bestimmten volkswirtschaftlichen Bereichen genutzt. Bei der Herstellung von Kupfer und Bronzen bindet es Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff und steigert zugleich die Fließfähigkeit der Schlacke. Außerdem steigert ein Strontiumzusatz die Festigkeit von Kupfer, ohne die elektrische Leitfähigkeit nennenswert zu beeinträchtigen. Bei der Produktion von Vakuumröhren wird Strontium verwendet, um Sauerstoff- und Stickstoffreste zu entfernen und auf diese Weise das Vakuum zu verbessern. Mehrfach gereinigtes Strontium dient bei der Urangewinnung als Reduktionsmittel.

Yttrium

von D. A. Minejew



Nur ein einziges Mineral

In der Nähe von Schwedens Hauptstadt Stockholm liegt das Städtchen Ytterby, dessen Name sich in den Bezeichnungen von vier chemischen Elementen, Yttrium, Ytterbium, Terbium und Erbium, widerspiegelt. 1787 fand der Leutnant des schwedischen Heeres und Amateurmineraloge Carl Axel Arrhenius hier in einem aufgegebenen Tagebau ein bis dahin unbekanntes, schwarzes, glänzendes Mineral. Es erhielt die Bezeichnung Ytterbit. Hundertdreißig Jahre später sagte der finnische Mineraloge Flint darüber, dass es »in der Geschichte der anorganischen Chemie möglicherweise eine größere Rolle als irgendein anderes Mineral gespielt hat«.

Diese Behauptung ist zwar übertrieben, aber ein Mineral, in dem man sieben neue chemische Elemente entdeckte, stellt doch etwas Außergewöhnliches dar. Trotzdem ist der Name »Ytterbit« heute nur noch selten in mineralogischen Handbüchern zu finden.

Der erste Forscher, der sich gründlich mit dem Mineral befasste und dabei das Yttriumoxid entdeckte, war der finnische Chemiker Johan Gadolin (1760–1852). Bei Analyse des Ytterbits stellte er 1794 darin die Oxide von Eisen, Calcium, Magnesium und Silizium sowie 38 % des Oxids eines bis dahin noch unbekannten Elements fest. Drei Jahre später bestätigte der schwedische Wissenschaftler Ekeberg das Ergebnis seines finnischen Kollegen und führte den Begriff Yttererde in den chemischen Sprachgebrauch ein. Noch zu Lebzeiten Gadolins beschloss man dann, das von ihm entdeckte Element Yttrium und das aus Ytterby stammende Mineral Gadolinit zu nennen.

In der Folgezeit zeigte sich, dass die erwähnten 38 % nicht nur auf ein, sondern auf mehrere Elemente entfielen.

Das »Aufspalten« der Yttererde beanspruchte aber über hundert Jahre.

1843 trennte Carl Mosander die Yttererde in drei Komponenten, d. h. drei Oxide, ein farbloses, ein braunes und ein rosafarbenes, auf. Damit haben wir drei Oxide und drei Elemente vor uns, deren drei Bezeichnungen von Fragmenten des ebenfalls »aufgespaltenen« Wortes Ytterby herrühren. Von »Ytt« stammt die Bezeichnung Yttrium, das dem farblosen Oxid zugrunde liegende Element, von »ter« ist Terbium abgeleitet, dessen Oxid braun ist, und von »erb« kommt Erbium mit dem rosafarbenen Oxid.

1879 wurden aus der Yttererde die Oxide dreier weiterer Elemente, Ytterbium, Thulium und Scandium, isoliert. 1907 gesellte sich ein weiteres Element, das Lutetium, hinzu. Das ist der einzige Fall in der Wissenschaftsgeschichte, in dem ein einziges Mineral, das überdies selten vorkommt, sieben neue Elemente barg.

Unter dem Aspekt der modernen Chemie wird diese Tatsache verständlich. Die Struktur der Elektronenhüllen ist bei den Atomen der Seltenerdmetalle – zu ihnen gehören Scandium, Yttrium, Lanthan sowie die vierzehn Lanthaniden – sehr ähnlich. Ihre chemischen Eigenschaften, darunter jene Eigenschaften, die das Verhalten der Elemente in der Erdrinde bestimmen, sind kaum voneinander zu unterscheiden. Auch in der Ionengröße bestehen wenig Unterschiede. Insbesondere ist die Größe der dreiwertigen Ionen von Yttrium und den schweren Elementen der Lanthanidengruppe Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium und Thulium praktisch gleich; die Differenz beträgt nur wenige tausendstel Nanometer.

Die Schwierigkeiten im Zusammenhang mit der Abtrennung des Yttriums (wie auch jedes beliebigen anderen hierher gehörenden Elements) führten dazu, dass seine Eigenschaften viele Jahrzehnte fast unerforscht blieben. Metallisches Yttrium in stark verunreinigter Form wurde 1828 von Friedrich Wöhler dargestellt, doch noch hundert Jahre später war die Dichte des Yttriums nur ungenügend bekannt. Selbst die Zusammensetzung des Yttriumoxids hatte vor der Entwicklung des Periodensystems niemand richtig ermittelt. Man glaubte, die Formel müsse YO lauten; die richtige Formel – Y_2O_3 – gab der Entdecker des Periodensystems, D. I. Mendelejew, als erster an.

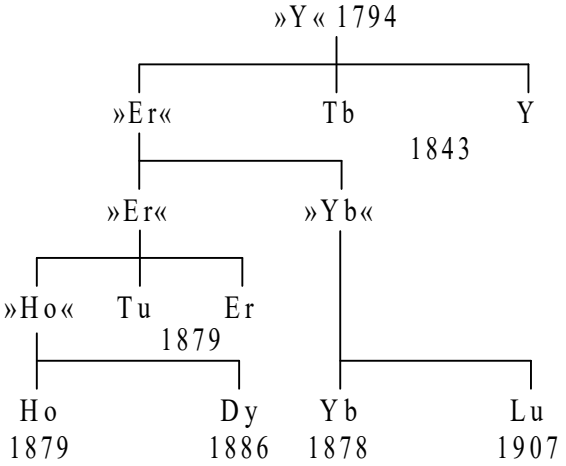
Der nächste Nachbar der Lanthaniden

Es ist kein Zufall, dass man Yttrium zu den »seltenen Erden« rechnet. Im Aussehen und Verhalten ähnelt es dem Lanthan und den Lanthaniden. Yttrium löst sich leicht in Mineralsäuren, außer, wie seltsam das auch erscheinen mag, in Flusssäure (HF). In siedendem Wasser wird es allmählich oxidiert, und an der Luft erfolgt die Yttriumoxidation bei einer Temperatur um 400 °C recht rasch. Dabei bildet sich jedoch eine dunkle, glänzende Oxidschicht, die das Metall fest umschließt und die weitere Oxidation verhütet. Erst bei 760 °C verliert die Schicht ihre Schutzwirkung, und die fortschreitende Oxidation lässt das hellgraue Metall zu seinem farblosen oder durch Verunreinigungen schwarzgefärbten Oxid werden.
Wie viele Lanthanide ist Yttrium ein verhältnismäßig verbreitetes Metall. Aus den Angaben der Geochemiker wissen wir, dass der Yttriumgehalt in der Erdrinde 0,0028 % beträgt. Demnach gehört das Element Nummer 39 zu den dreißig häufigsten Elementen der Erde. Es gibt auf der Erde nur dreimal soviel Kupfer wie Yttrium. Doch Kupfer ist das wichtigste Metall der Elektrotechnik und eins der zehn chemischen Elemente, die bereits im Altertum verwendet wurden. Vom Yttrium dagegen sprach und schrieb man bis in die jüngste Zeit als von einem zwar aussichtsreichen, aber vorläufig »arbeitslosen« Element. Das erklärt sich in erster Linie aus der außerordentlich geringen Konzentration, in der das Element Nummer 39 vorkommt, ein Umstand, der seine »Verwandtschaft« mit dem Scandium, dem Lanthan und den Lanthaniden ein weiteres Mal unterstreicht.
Wir kennen über hundert Minerale, in denen Yttrium nachgewiesen wurde. Yttrium kommt in Feldspäten und Glimmern, in den Mineralen von Eisen, Calcium und Mangan sowie in Cer-, Uran- und Thoriumerzen vor. Doch selbst wenn der Yttriumanteil verhältnismäßig groß ist und 1 bis 5 % beträgt (wir erinnern zum Vergleich daran, dass ein Kupfererz mit 3 % Cu als sehr reiches Erz gilt), ist es außerordentlich schwierig, reines Yttrium daraus zu gewinnen. Die Ähnlichkeit ist der Störfaktor, und zwar in erster Linie die Ähnlichkeit mit anderen Seltenerdmetallen, außerdem die zwar nicht so sehr ausgeprägte, aber doch deutlich vorhandene Ähnlichkeit mit Calcium, Zirkonium und Hafnium sowie Uran und Thorium, den anderen großatomigen Elementen mit einem Ionenradius von 0,08 bis 0,12 nm.



Johan Gadolin (1760 -1852) entdeckte 1794 in dem Mineral Ytterbit (heute Gadolinit) das Oxid des Elements Yttrium

Yttrium wird im Kristallgitter des Minerals intensiv festgehalten und kann nur mit großer Mühe freigesetzt werden.



Über 100 Jahre dauerte die »Aufspaltung« dos Yttriums in immer neue Elemente. Die Abbildung zeigt die Hauptetappen

Allerdings ist heute bereits in vielen Ländern die Gewinnung von Yttrium als Nebenprodukt bei der Aufarbeitung von Cer-, Uran- und Thoriumerzen üblich geworden; auch einige Minerale des Yttriums selbst werden als Rohstoffe verwendet, in erster Linie der Bastnäsit. In allen Fällen ist die Herstellung dieses Metalls aber langwierig und schwierig.

Aus dem Xenotim wird das Yttrium z. B. folgendermaßen gewonnen: Das Mineral hat die Formel YPO_4. Seit langem weiß man, dass sich Yttrium am besten aus seinen Halogeniden reduzieren lässt. Also muss eine Austauschreaktion vorgenommen werden, um anstelle des Yttriumphosphats das Yttriumfluorid oder -chlorid zu erhalten, das man dann nur noch zu reduzieren braucht. Zwei Produktionsstufen also – was kann einfacher sein?

Einfach ist dieser Vorgang aber nur auf dem Papier. In Wahrheit enthält das bereits im Magnetabscheider angereicherte Xenotim lediglich 36 % Y_2O_3 in Form des Phosphats sowie 24 % Oxide anderer Seltenerdmetalle.

Aufgeschlossen wird das Mineral durch Behandlung mit Schwefelsäure bei hoher Temperatur. Die erhaltene Lösung gibt man auf eine mit einem Kationenaustauscher beschickte Ionenaustauschersäule. Die Selektionsfähigkeit eines Kationenaustauschers ist nicht groß. Er hält nahezu alle dreiwertig positiven Ionen fest. So wird das Yttrium in diesem Stadium nur von den Elementen abgetrennt, mit denen es »nicht verwandt« ist, während die Seltenerdmetalle gemeinsam mit dem Yttrium im Austauscher fixiert werden.

Um das Yttrium aus dem Kationenaustauscher »herauszuwaschen«, beschickt man die Säule mit einem Eluenten, einer Ethylendiamintetraessigsäure. Diese »Dusche« ist noch aus einem anderen Grund nützlich. Im Verlauf dieses Produktionsstadiums entstehen Komplexverbindungen des Yttriums und der übrigen Seltenerdmetalle, die sich voneinander stärker unterscheiden als die klassischen Verbindungen dieser Elemente und vom Kationenaustauscher nicht mit der gleichen Kraft festgehalten werden. In den Fraktionen des Eluenten treten die einzelnen Elemente bereits in unterschiedlichen Konzentrationen auf.

Nach Abtrennung der Yttriumfraktion wird diese einer weiteren Reinigung unterzogen. Man behandelt sie mit Oxalsäure und bekommt das Yttriumoxalat, das durch Glühen in das Yttriumoxid umgesetzt wird.

Nach den hier geschilderten Verfahren erhält man an zwölf Säulen mit einer Höhe von 3 m und 0,75 m Durchmesser im Monat etwas über 100 kg Y_2O_3. Die Monatsleistung anzugeben ist übrigens nicht sinnvoll, denn der ganze Prozess dauert zwei Monate. Die Ausbeute an 99,9 %igem Yttriumoxid beträgt in zwei Monaten 225 kg.

Wir erinnern allerdings noch einmal daran, dass das hier beschriebene Produktionsprinzip nur eines von vielen ist. Meist gewinnt man das Yttriumoxid aus dem Bastnäsit, und zwar auf einem völlig anderen Wege.
Yttrium findet auch in der Form seines Oxids Verwendung. Ebenso wie Scandiumoxid wird es in den Ferriten, d. h. Speicherbauteilen von elektronischen Datenverarbeitungsanlagen, eingesetzt.

Vom Oxid zum Metall

Nachdem das Yttriumoxid von der Hauptmasse der Seltenerdelemente abgetrennt ist, muss es reduziert werden. Zu diesem Zweck setzt man das Oxid in ein Yttriumhalogenid, z. B. in das Yttriumfluorid, um:

$$Y_2O_3 + 6\ HF \xrightarrow{700\ °C} 2\ YF_3 + 3\ H_2O$$

Diese Verbindung mischt man mit doppelt destilliertem metallischem Calcium und bringt das Ganze in einen mit einer Lochplatte bedeckten Tantaltiegel. Der Tiegel kommt in einen Quarzinduktionsofen, der verschlossen, evakuiert und dann langsam aufgeheizt wird. Wenn die Temperatur 600 °C erreicht hat, lässt man Argon in den Ofen einströmen, und zwar bis zur Einstellung eines Drucks von 500 Torr. Danach erhöht man die Temperatur auf 1000 °C und beginnt mit der Reduktion. Die Reaktion

$$2\ YF_3 + 3\ Ca \longrightarrow 2\ Y + 3\ CaF_2$$

ist exotherm, so dass der Temperaturanstieg im Ofen andauert. Schließlich bringt man die Temperatur auf 1600 °C (unter diesen Bedingungen wird die Trennung von Metall und Schlacke begünstigt) und lässt den Ofen abkühlen.
Die Schlacke kann nun leicht abgeschlagen werden, und zurück bleibt ein Yttriumbarren von 99 %iger Reinheit. Das als Verunreinigung enthaltene Calcium kann ohne Schwierigkeiten durch Umschmelzen im Vakuum entfernt werden. Schwieriger gestaltet sich die Beseitigung des Tantals (0,5 bis 2 %) und des Sauerstoffs (0,05 bis 0,2 %). Doch auch diese Aufgabe ist zu bewältigen, und so erhält man schließlich Barren, die für den industriellen Einsatz ebenso wie für die Präzisierung der physikalisch-chemischen Parameter des Elements Nummer 39 geeignet sind.
Bei Besprechung der Yttriumeigenschaften muss zunächst einmal festgestellt werden, dass das Yttrium im Gegensatz zu den meisten anderen Elementen ein sogenanntes Reinelement ist, d. h., natürlich vorkommendes Yttrium besieht nur aus dem stabilen Isotop ^{89}Y.
Yttrium hat auch nur eine einzige Wertigkeitsstufe (+3), jedenfalls in allen bekannten Verbindungen. Es kann allerdings sein, dass diese Feststellung noch nicht »der Weisheit letzter Schluss ist«. Die Schwierigkeiten bei der Darstellung elementaren Yttriums und sein hoher Preis (1 kg Yttrium kostete noch kürzlich 440 Dollar) waren lange Jahre ein entscheidendes Hemmnis bei der Erforschung des Elements Nummer 39 und seiner Verbindungen. So ist nicht ausgeschlossen, dass vielleicht irgendwann einmal Yttriumverbindungen dargestellt werden, in denen es nicht in seiner »Standardwertigkeit« vorliegt, wie es beispielsweise beim Aluminium der Fall gewesen ist. Als Aluminiumgeschirr noch das Privileg der Könige war, hat kein Chemiker die Existenz einwertiger Aluminiumverbindungen auch nur vermutet.

Nicht nur »in der Perspektive«

Yttrium zählte lange Zeit zu den »perspektivischen« Elementen. Noch in Büchern, die Anfang der 1960er Jahre erschienen, wird festgestellt, dass dieses Metall »in der Perspektive« Aussicht auf Verwendung hat, und nicht mehr. So ist der letzte Teil des Kapitels »Yttrium« in der zweiten Auflage des bekannten englischen Handbuches »Rare Metalls Handbook«, London 1961, nicht der Verwendung des Elements, sondern nur den Perspektiven seiner Verwendung gewidmet. Im »Lehrbuch der Allgemeinen Chemie« von B. W. Nekrassow (Ausgabe 1962) wird gesagt: »Eine praktische Verwendung finden die einzelnen Elemente der Scandiumnebengruppe (d. h. also auch das Yttrium, Anm. d. Red.) und ihre Derivate noch nicht.« Diese Feststellung entsprach der tatsächlichen Sachlage.

Gewiss war es berechtigt, dass Yttrium als »perspektivisch« einzustufen. Die Grundlage dieser Feststellung sind seine Eigenschaften. Schmelz- und Siedetemperatur liegen bei 1520 bzw. 3030 °C. Die Elastizität ist ungefähr die gleiche wie bei Aluminium und Magnesium. Seine Festigkeit lässt sich mit der des Titans vergleichen. Dazu kommt, dass Yttrium nur eine Dichte von 4,47 g/cm^3 sowie einen geringen Einfangquerschnitt für thermische Neutronen besitzt, d. h., Yttrium bremst die Kettenreaktion fast überhaupt nicht, wenn es zur Fertigung von Bauteilen eines Kernreaktors verwendet wird.

Nach jedem einzelnen seiner Parameter tritt Yttrium hinter dem einen oder anderen Metall zurück. Die Flugzeugkonstrukteure ebenso wie die Projektanten neuer Kernreaktoren konnten zumindest zeitweilig ohne Yttrium auskommen. Sie hätten Yttrium gern eingesetzt, wenn es nur leichter zu haben gewesen wäre. Sie sahen aber in ihren Projekten andere Werkstoffe vor, die entweder bessere »natürliche Parameter« besaßen oder leichter zugänglich waren.

Erst in den letzten Jahren zeichnet sich eine Änderung der Situation ab. Immer häufiger findet man in der Literatur Mitteilungen darüber, dass Yttrium und seine Legierungen in irgendeinem Erzeugnis der neuesten Technik Verwendung fanden. So hat man beispielsweise damit begonnen, aus Yttrium Rohrleitungen herzustellen, die der Förderung von flüssigem Kernbrennstoff (d. h. geschmolzenem Uran oder Plutonium) dienen. Hochreines Yttrium lässt sich leicht zu Rohren ziehen, ist in einer Schutzgasatmosphäre gut schweißbar, und man kann es ausgezeichnet schleifen. Dieser Umstand ist von besonderer Bedeutung. Da es mit Uran und Plutonium praktisch überhaupt nicht reagiert, haben Yttriumrohre naturgemäß eine längere Lebensdauer. Aus Yttrium-Beryllium-Legierungen werden Reflektoren und Bremselemente für Neutronen hergestellt, die bei Temperaturen über 1100 °C in Atomreaktoren arbeiten.

Es gibt auch schon erste Hinweise auf den Yttriumeinsatz im Flugzeugbau. Die Gründe dafür sind leicht einzusehen. Wir wissen, dass Yttrium-Aluminium-Legierungen in der Festigkeit kaum hinter Stahl zurückstehen und dass ein Zusatz des Elements Nummer 39 die Festigkeit leichter, im Flugzeugbau verwendeter Legierungen auf der Basis von Magnesium beträchtlich steigert, besonders bei höheren Temperaturen.

Schließlich hat man damit begonnen, Yttrium auch als »Vitamin der Stähle« einzusetzen. Die Bezeichnung »Stahlvitamine« findet man gelegentlich für Chrom, Vanadium, Molybdän und andere Legierungsmetalle. Geringfügige Zusätze von Yttrium verbessern viele Eigenschaften dieser »Vitamine«. Nur 0,1 bis 0,2 % des Elements Nummer 39 lassen die Struktur von Chrom, Zirkon, Titan und Molybdän feinkörniger werden. Yttriumveredeltes Vanadium wird außerdem plastischer. Yttrium wirkt als Reduktionsmittel, bindet Sauerstoff und Stickstoff, und im Ergebnis verliert großtechnisch hergestelltes Vanadium seine sonst so charakteristische Sprödigkeit.

Auch als Legierungselement in der Schwarzmetallurgie setzt sich Yttrium allmählich durch. Ein rostfreier Stahl mit 25 %igem Chromanteil bleibt beispielsweise bis 1093 °C oxidationsbeständig. Nur 1 % Yttrium lässt diesen Wert auf 1371 °C ansteigen.

Alle hier angeführten Beispiele zeigen, dass es heute nicht länger gerechtfertigt ist, vom Yttrium als einem Metall »nur für die Perspektive« zu sprechen. Es hat bereits begonnen, dem Menschen dienstbar zu sein. Friedrich Engels schrieb, dass die Gesellschaft, wenn ein bestimmter technischer Bedarf entsteht, die Wissenschaft rascher voranbringt als ein Dutzend Universitäten. Der technische Bedarf für Yttrium ist da.

Bei der Gewinnung als Nebenprodukt

Die eigentlichen Yttriumminerale mit 20 bis 30 % Y_2O_3, Xenotim YPO_4, Fergusonit $YNbO_4$, Euxenit $YNbTiO_6$, Thalenit $Y_2Si_2O_7$ und andere, sind zu selten, um für die Zukunft als real nutzbare Rohstoffquellen des Elements Nummer 39 zu dienen.
Die Zukunft des Yttriums hängt in vielem davon ab, wie erfolgreich wir das Problem der komplexen Nutzung der im Bergbau gewonnenen chemischen Rohstoffe lösen werden. Viele tausend Tonnen Yttrium und anderer Seltenerdmetalle ließen sich z. B. aus den Phosphoriten von Karatau und dem Apatit von Chibiny gewinnen. Da das Yttrium hierbei als Nebenprodukt anfällt, was heute schon bei der komplexen Verarbeitung bestimmter Minerale geschieht, würde es zugleich immer zugänglicher und billiger. Bereits jetzt werden im Ausland über 100 t Yttrium jährlich verbraucht, und diese Menge wird fast vollständig als Nebenprodukt gewonnen.



Gagarinitkristalle in Quarz

Das Mineral Gagarinit

1961 entdeckten die sowjetischen Mineralogen A. W. Slepanow und E. A. Sewerow in Kasachstan ein bis dahin unbekanntes yttriumhaltiges Mineral. Es wurde zu Ehren des ersten Kosmonauten Gagarinit genannt. Die von A. W. Bykowa durchgeführte Analyse zeigte, dass es sich bei dem Mineral um ein basisches Fluorid von Calcium und Yttrium handelt. Eine von A. A. Woronkow, J. A. Pjatenko und N. G. Schumjazkaja vorgenommene allseitige kristallchemische Untersuchung des Gagarinits erbrachte die vollständige Aufklärung der Mineralstruktur. Die Formel ist $Na(Y, Ca)_2F_6$. Eine der ersten Gagarinitproben – große, hellgelbe, sechskantige Kristalle – machten die Entdecker Juri Gagarin zum Geschenk. Eine Gagarinitdruse ist im A.-J.-Fersman-Museum für Mineralogie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR ausgestellt.

Yttrium und das Farbfernsehen

Der Entwicklung einer Massenproduktion von Farbfernsehempfängern standen außerordentliche Schwierigkeiten bei der Herstellung und Aufbringung des Leuchtstoffs auf den Bildschirm der Farbbildröhre entgegen. Die Leuchtstoffe für die drei Grundfarben

müssen so aufgebracht werden, dass jeder der drei Elektronenstrahlen nur Partikeln einer bestimmten Farbe anregt. Außerdem müssen diese Partikeln, deren Zahl auf einem Bildschirm über eine Million beträgt, rationell »durchgemischt« sein. Daraus resultieren eine Unmenge von Forderungen an die Leuchtstoffe, die das Farbbild liefern. Im Ausland werden heute meist rote Leuchtstoffe auf der Basis von Yttriumverbindungen verwendet. Die japanischen Fachleute benutzen mit Europium aktiviertes Yttriumoxid. In anderen Ländern ist es Yttriumvanadat, das ebenfalls mit Europium aktiviert wird. Zur Herstellung einer Million Farbbildröhren benötigt man nach japanischen Angaben ungefähr fünf Tonnen reines Yttriumoxid. So wird das Farbfernsehen zu einem weiteren Großverbraucher für das Element Nummer 39.

Yttrium und die Keramik

Vor einigen Jahren wurde der neue feuerfeste Werkstoff Zyttrit entwickelt. Es handelt sich dabei um einen feinkörnigen Werkstoff auf Zirkonbasis, der mit Yttrium stabilisiert wird. Der Werkstoff zeigt eine minimale Wärmeleitfähigkeit und bewahrt seine Eigenschaften bis zu einer Temperatur von 2200 °C. Ein anderer neuer keramischer Werkstoff ist unter der Bezeichnung Yttrilux bekannt. Er besteht aus einer festen Lösung von Thoriumdioxid in Yttriumoxid. Für sichtbares Licht ist dieser Werkstoff ebenso durchsichtig wie Glas und weist außerdem eine gute Durchlässigkeit im Infrarotbereich auf. Deshalb lässt sich Yttrilux zur Herstellung von »Infrarotfenstern« in Spezialgeräten und in Raketen verwenden; außerdem kann man Sichtfenster in Hochtemperaturöfen anbringen. Yttrilux schmilzt erst bei 2204 °C.

Fünfzehn gegen eins

Auf das eine stabile Yttriumisotop ^{89}Y entfallen fünfzehn radioaktive Isotope mit den Massenzahlen 82 bis 97 und Halbwertszeiten von einer Minute bis hundertfünf Tagen. Einige dieser Isotope entstehen beim spontanen Zerfall von Ürankernen. Aus diesem Grund wird im Periodensystem von Mendelejew die Atommasse von natürlichem Yttrium mit 88,905 und nicht exakt mit 89 angegeben. Am besten erforscht ist das radioaktive ^{91}Y, das insbesondere bei der Detonation von Kernwaffen entstellt. Neben dem ^{90}Sr gilt dieses Isotop als eins der gefährlichsten Zerfallsprodukte. Gefahrvoll ist auch ein Tochterprodukt des ^{90}Sr, das ^{90}Y. Seine Isotope reichern sich im Weltozean an, und zwar im Ergebnis von Kernwaffentests sowie der Ablagerung radioaktiven Mülls am Grund des Ozeans. Die Wissenschaftler sind der Auffassung, dass diese Isotope der Grund für eine wesentliche Reduzierung des Fischreichtums der Weltmeere sind.

Zirkonium

von T. S. Lobanowa



1789 veröffentlichte Martin Heinrich Klaproth, Mitglied der Berliner Akademie der Wissenschaften, die Analysenergebnisse eines Edelsteins aus Ceylon (Sri Lanka). Bei dieser Analyse war ein Stoff abgetrennt worden, den Klaproth als Zirkonerde bezeichnete.
Für den Ursprung dieses Namens gibt es verschiedene Erklärungen. Einerseits sieht man seine Quellen in dem arabischen Wort sarkun, was soviel wie Mineral bedeutet. Andere Wissenschaftler sind der Auffassung, dass das Wort Zirkonium auf zwei persische Wörter (zar Gold und gun = Farbe) zurückgeht und auf die Goldfarbe des Edelsteins Hyazinth, einer Spielart des Zirkons, hinweist.

Wie man Zirkonium gewann und gewinnt

Der von Klaproth isolierte Stoff war kein neues Element, sondern das Oxid eines neuen Elements, das später im Periodensystem von Mendelejew die Nummer 40 erhielt. In moderner Schreibweise lautet die Formel des von Klaproth isolierten Stoffes ZrO_2.
Fünfunddreißig Jahre nach Klaproths Versuchen gelang dem schwedischen Chemiker Jons Jacob Berzelius die Darstellung von metallischem Zirkonium. Berzelius reduzierte das Kaliumfluorozirkonat mit metallischem Natrium

$$K_2[ZrF_6] + 4\ Na \longrightarrow Zr + 2\ KF + 4\ NaF$$

und erhielt ein silbergraues Metall, welches mit Zirkondioxid verunreinigt war.
Das im Ergebnis dieser Reaktion entstandene Zirkonium war wegen seiner beträchtlichen Verunreinigung spröde. Es ließ sich nicht bearbeiten und fand daher keine praktische Verwendung. Allerdings war zu vermuten, dass gereinigtes Zirkonium ebenso wie viele andere Metalle hinreichend plastisch sein würde.
Im 19. und zu Beginn des 20. Jahrhunderts bemühten sich viele Wissenschaftler um die Darstellung von reinem Zirkonium, aber alle diese Versuche endeten lange Zeit mit Misserfolgen. Weder das erprobte aluminothermische Verfahren noch Versuche, metallisches Zirkonium aus Lösungen seiner Salze zu gewinnen, brachten das gewünschte Ergebnis.
Um ein Metall durch Elektrolyse aus einer Lösung seines Salzes abzuscheiden, muss es einatomige Ionen bilden. Zirkonium bildet solche Ionen nicht. Das Zirkoniumsulfat $Zr(SO_4)_2$ existiert beispielsweise nur in konzentrierter Schwefelsäure, während es beim Verdünnen zur Hydrolyse sowie zur Komplexbildung kommt. Im Endeffekt entstellt folgende Reaktion:

$$Zr(SO_4)_2 + H_2O \longrightarrow (ZrO)SO_4 + H_2SO_4.$$

Auch Zirkoniumchlorid hydrolysiert in wässriger Lösung:

$$ZrCl_4 + H_2O \longrightarrow ZrOCl_2 + 2\ HC1.$$

Einige Forscher glaubten, dass ihnen die Darstellung von Zirkonium durch Elektrolyse gelöster Zirkoniumsalze gelungen sei, aber sie wurden durch das Aussehen der an den

Elektroden abgeschiedenen Produkte in die Irre geführt. Einerseits handelte es sich tatsächlich um Metalle, allerdings nicht um Zirkonium, sondern um Nickel oder Kupfer, die als Verunreinigung im Zirkoniumrohstoff enthalten waren. In anderen Fällen dagegen lag das Zirkoniumoxidhydrat vor.
Erst in den 1920er Jahren wurde ein großtechnisches Verfahren zur Gewinnung dieses Metalls erarbeitet. Es ist das von den holländischen Wissenschaftlern van Arkel und de Boer entwickelte sogenannte Aufwachsverfahren. Das Wesen dieses Verfahrens besteht darin, dass man eine flüchtige Zirkoniumverbindung (in diesem Fall das Zirkoniumtetrajodid ZrI_4) im Vakuum an einem glühenden Wolframfaden thermisch zersetzt, wobei sich das reine Metall an diesem Faden abscheidet. Nach diesem Verfahren erhielt man metallisches Zirkonium, das sich ungefähr ebenso leicht wie Kupfer schmieden, ziehen und walzen lässt.
Später stellten die Metallurgen fest, dass die plastischen Eigenschaften des Zirkoniums in der Hauptsache von seinem Sauerstoffgehalt abhängen. Gelangen mehr als 0,7 % Sauerstoff in die Zirkoniumschmelze, dann wird das Metall wegen der Ausbildung fester Lösungen von Sauerstoff in Zirkonium spröde, da sich die Eigenschaften dieser festen Lösungen beträchtlich von den Eigenschaften des reinen Metalls unterscheiden.
Zunächst einmal fand das Aufwachsverfahren eine gewisse Verbreitung, aber der hohe Preis des auf diesem Wege gewonnenen Zirkoniums schränkte seinen Anwendungsbereich stark ein. Die Eigenschaften des Zirkoniums waren allerdings sehr interessant. Deshalb bedurfte es eines neuen billigeren Verfahrens zur Zirkoniumdarstellung, wie es Kroll schließlich vorschlug.
Nach dem Verfahren von Kroll kann Zirkonium mit den halben Kosten des Aufwachsverfahrens hergestellt werden. Die Produktion läuft über zwei Hauptstufen. Zirkoniumdioxid wird chloriert und das Zirkoniumtetrachlorid mit metallischem Magnesium unter einer Schicht des geschmolzenen Metalls reduziert. Das Endprodukt, den sogenannten Zirkoniumschwamm, schmilzt man zu Stäben um und liefert es in dieser Form an die Verbraucher.

Zirkoniumdioxid

Während die Wissenschaftler noch nach einem Verfahren zur Darstellung metallischen Zirkoniums suchten, waren die Praktiker bereits an die Verwendung einiger Zirkoniumverbindungen, in erster Linie des Zirkoniumdioxids, gegangen. Die Eigenschaften von Zirkoniumdioxid hängen in erheblichem Maße davon ab, nach welchem Verfahren es hergestellt wird. ZrO_2, das durch Glühen bestimmter thermisch instabiler Zirkoniumsalze entsteht, ist wasserunlöslich. Schwach geglühtes Zirkoniumdioxid löst sich in Säuren gut auf, doch nach starkem Glühen wird es in Mineralsäuren – Flusssäure ausgenommen – unlöslich.
Noch eine interessante Eigenschaft hat diese Verbindung. Bei starkem Erhitzen zeigt Zirkoniumdioxid eine so intensive Lichtemission, dass es in der Beleuchtungstechnik eingesetzt werden kann. Diese Tatsache nutzte der bekannte deutsche Wissenschaftler Walter Hermann Nernst aus. Der Glühstab in der sogenannten Nernstlampe bestand aus ZrO_2. Als Lichtquelle wird Zirkoniumdioxid auch heute noch gelegentlich im Labor verwendet.
Großtechnisch kam Zirkoniumdioxid zuerst in die Silikatindustrie und in die Metallurgie. Bereits zu Beginn unseres Jahrhunderts fertigte man feuerfeste Werkstoffe auf Zirkoniumbasis, die eine dreifach größere Lebensdauer als gewöhnliche feuerfeste Werkstoffe hatten. Feuerfeste Werkstoffe mit einem Zusatz von ZrO_2 erlauben die Erschmelzung von 1200 Chargen ohne Ofenreparatur.
Zirkoniumsteine haben die Schamottesteine bei der Erschmelzung von metallischem Aluminium völlig verdrängt, und zwar ans folgendem Grund: Der Schamottestein verschmilzt mit dem Aluminium, und an seiner Oberfläche entstehen Schlackenschichten, die in bestimmten Abständen entfernt werden müssen. Zirkoniumsteine dagegen werden von

Aluminium nicht benetzt. So können Ofen mit einem Futter aus Zirkonsteinen zehn Monate lang kontinuierlich betrieben werden.
Beträchtliche Mengen an Zirkoniumdioxid werden für die Produktion von Keramik, Porzellan und Glas verwendet. Die Säurebeständigkeit von ZrO_2 gestaltete es, das teure Zinndioxid in vielen Emaillesorten zu substituieren.
Man könnte die Aufzählung der Industriezweige, in denen Zirkoniumdioxid benötigt wird, noch weiter fortsetzen, doch lassen Sie uns zunächst einmal sehen, wofür das metallische Zirkonium Verwendung fand, dessen Darstellung sich so lange hinausgezögert hatte.

Zirkonium und die Metallurgie

Der erste Verbraucher von metallischem Zirkonium war die Schwarzmetallurgie. Man hatte herausgefunden, dass Zirkonium ein gutes Reduktionsmittel ist. In seiner Reduktionswirkung übertrifft es sogar Mangan und Titan. Gleichzeitig setzt Zirkonium den Gehalt an Gasen und Schwefel im Stahl herab, deren Gegenwart die Plastizität mindert.
Zirkoniumlegierte Stähle verlieren die erforderliche Viskosität innerhalb eines großen Temperaturintervalls nicht und zeigen eine hohe Schlagfestigkeit. Aus diesem Grund versah man den für Panzerplatten verwendeten Stahl mit Zirkoniumzusätzen. Dabei kommt vermutlich auch die Tatsache zur Geltung, dass Zirkoniumzusätze die Stahlfestigkeit günstig beeinflussen. Wenn eine nicht mit Zirkonium legierte Stahlprobe bei einer Belastung von etwa 900 kp zerstört wird, so hält ein Stahl der gleichen Rezeptur, jedoch mit einem Zusatz von nur 0,1 % Zirkonium, bereits einer Belastung von 1600 kp stand.
Erhebliche Zirkoniummengen verbraucht auch die Buntmetallurgie. Die Wirkung des Zirkoniums ist hier sehr vielfältig. Geringfügige Zirkoniumzusätze erhöhen die Warmfestigkeit von Aluminiumlegierungen und Mehrfachmagnesiumlegierungen werden bei Zirkoniumzusatz korrosionsfester. Zirkonium steigert, die Widerstandsfähigkeit von Titan gegen den Angriff von Säuren. Die Korrosionsfestigkeit einer Titanlegierung mit 14 % Zr in einer 5 %igen Salzsäure ist bei 100 °C siebzigfach größer als bei reinem Titan. Anders dagegen wird Molybdän von Zirkonium beeinflusst. Ein 5 %iger Zirkoniumzusatz verdoppelt die Härte dieses hochschmelzenden, aber verhältnismäßig weichen Metalls.
Es gibt auch andere Anwendungsbereiche für metallisches Zirkonium. Seine hohe Korrosionsfestigkeit und sein relativ hoher Schmelzpunkt erlauben den Einsatz des Zirkoniums in vielen Bereichen der Industrie. Düsen zur Herstellung von Synthesefasern, Bauteile von Hochtemperaturarmaturen, medizinische Geräte und Laborausrüstungen sowie Katalysatoren – das alles und noch viel mehr wird aus metallischem Zirkonium gefertigt.
Aber weder die Metallurgie noch der Maschinenbau sind die Hauptverbraucher von Zirkonium. Riesige Zirkoniummengen werden auch bei der Gewinnung von Kernenergie benötigt.

Das Problem des »reaktorreinen« Zirkoniums

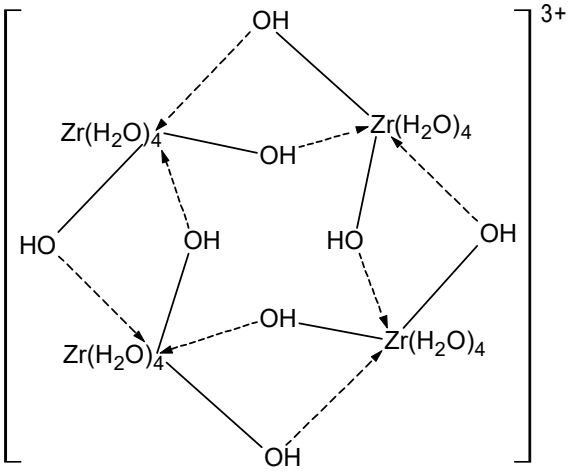
Zirkonium fand nur langsam Eingang in die Kerntechnik. Um auf diesem Gebiet mit Erfolg eingesetzt werden zu können, musste das Metall einen bestimmten Eigenschaftskomplex aufweisen. Die wichtigste unter allen diesen Eigenschaften ist ein geringer Einfangquerschnitt für thermische Neutronen. Im Prinzip lässt sich dieser Parameter als die Fähigkeit des Werkstoffs definieren, Neutronen zu bremsen bzw. zu absorbieren und dadurch die Ausbreitung der Kettenreaktion zu hemmen.
Die Größe des Einfangquerschnitts für Neutronen wird in barn (= 10^{-24} cm^2) gemessen. Je größer dieser Wert ist, um so mehr Neutronen absorbiert der Werkstoff und um so stärker hemmt er die Entwicklung einer Kettenreaktion. Naturgemäß werden für die Reaktionszone von Reaktoren Werkstoffe mit möglichst kleinem Einfangquerschnitt ausgewählt.

Für reines metallisches Zirkonium beträgt dieser Wert 0,18 barn. Viele weitaus billigere Metalle besitzen einen Einfangquerschnitt der gleichen Größenordnung. Bei Zinn ist er beispielsweise gleich 0,65 barn, bei Aluminium 0,22 barn und bei Magnesium nur 0,06 barn. Aber sowohl Zinn als auch Magnesium und Aluminium schmelzen leicht und sind nicht warmfest. Zirkonium schmilzt dagegen erst bei 1860 °C.
So könnte man annehmen, dass das einzige Hemmnis im relativ hohen Preis des Elements Nummer 40 bestellt, doch hier trat noch eine andere Komplikation auf.
In der Erdrinde kommt als ständiger Begleiter des Zirkoniums das Hafnium vor, in Zirkoniumerzen gewöhnlich mit 0,5 bis 2,0 %. Dieses chemische Analogon des Zirkoniums (es steht im Periodensystem unmittelbar unter dem Zirkonium) hat einen fünfhundertfach größeren Einfangquerschnitt für thermische Neutronen als Zirkonium. Der Versuch, in einer aus Hafnium hergestellten Apparatur eine Kettenreaktion in Gang zu bringen, ist ungefähr genau so aussichtslos, wie mit Wasser Feuer anzuzünden. Obwohl das natürlich niemand tut, hat das Hafnium trotzdem Anwendung in der Kerntechnik gefunden, allerdings zur Herstellung von Regelstäben. Doch selbst geringfügige Hafniumverunreinigungen wirken sich sehr stark auf den Ablauf der Kettenreaktion aus. Ein nur l,5 %iger Hafniumanteil vergrößert z. B. den (durchschnittlichen) Einfangquerschnitt von Zirkonium auf das Zwanzigfache.
So stand die Technik vor dem Problem, Zirkonium und Hafnium vollständig zu trennen. Obwohl die Einzeleigenschaften beider Metalle sehr »reizvoll« sind, macht ihre gleichzeitige Gegenwart einen Werkstoff für die Kerntechnik absolut ungeeignet.
Die Trennung von Hafnium und Zirkonium ist sehr kompliziert. Die chemischen Eigenschaften sind wegen ihrer außerordentlich ähnlichen Atomstruktur fast gleich. In der wissenschaftlichen Literatur werden viele Versuche beschrieben, beide Elemente voneinander zu trennen, aber selbst bis zum heutigen Tag ist das Problem von seiner endgültigen Lösung noch weit entfernt.
Bis vor kurzem gestatteten die technischen Bedingungen für »reaktorreines« Zirkonium einen Höchstgehalt von 0,01 % Hafnium. Der mittlere effektive Einfangquerschnitt für langsame Neutronen beträgt bei diesem Zirkonium 1,18 barn. d. h. das Sechseinhalbfache des Wertes von reinem Zirkonium. Ein ganz beträchtlicher Unterschied, gewiss, doch selbst um wenigstens diesen Wert zu erreichen, muss eine komplizierte mehrstufige Reinigung angesetzt werden: Ionenaustausch, wiederholte Fällung, extraktive Trennung. Alle diese Operationen verteuern das Zirkonium beträchtlich, obwohl es ohnehin schon teuer genug ist. Plastisches Metall (99,7 % Zr) ist 300mal teurer als das Konzentrat!
Allen Schwierigkeiten zum Trotz ist Zirkonium doch zu einem »Atommetall« geworden. Zur Illustration sollen einige Tatsachen dienen. Im ersten amerikanischen Atomunterseeboot »Nautilus« war ein Reaktor aus Zirkonium installiert. Später stellte sich heraus, dass es vorteilhafter ist, nur die Hüllen der Brennelemente aus Zirkonium zu fertigen, nicht jedoch die ortsfesten Bauteile in der aktiven Zone des Reaktors.
Die Produktion an Zirkonium wächst von Jahr zu Jahr, und die Geschwindigkeit dieses Wachstums ist ungewöhnlich groß. Allein innerhalb eines Jahrzehnts, von 1949 bis 1959, stieg die Weltproduktion an Zirkonium auf das Hundertfache.

Zirkonium, Luft und Wasser

Bisher ist fast noch nichts über die chemischen Eigenschaften des Elements Nummer 40 gesagt worden. Das geschah, weil wir nicht die Absicht haben, bei jedem Metall die allgemeinen Metalleigenschaften zu wiederholen. Zirkonium ist ein typisches Metall, ein charakteristischer Vertreter seiner Gruppe und Nebengruppe sowie seiner Periode. Es zeichnet sich durch eine recht beträchtliche chemische Aktivität aus, die jedoch in latenter Form vorliegt.

Über die Ursachen dieser Latenz und über das Verhalten von Zirkonium gegenüber Wasser und den Bestandteilen der Luft lohnt es sich, ausführlicher zu berichten.
Kompaktes, metallisches Zirkonium sieht äußerlich wie Stahl aus. Seine chemische Aktivität gibt sich nicht zu erkennen, und unter Normalbedingungen verhält es sich gegenüber den Gasen der Atmosphäre äußerst passiv. Die scheinbare chemische Passivität des Zirkoniums lässt sich verhältnismäßig einfach erklären. An der Oberfläche besitzt es stets eine unsichtbare Oxidhaut, die das Metall vor weiterer Oxidation schützt. Um Zirkonium vollständig zu oxidieren, muss die Temperatur auf 700 °C gesteigert werden. Erst dann tritt eine teilweise Zerstörung der Oxidhaut ein, wählend sich ein anderer Teil der Oxidhaut im Metall auflöst.
Diese 700 °C bilden die Temperaturgrenze, an der die chemische Beständigkeit des Zirkoniums endet. Leider ist auch diese Zahl noch zu optimistisch. Bereits bei 300 °C reagiert Zirkonium lebhafter mit dem Sauerstoff und den anderen Komponenten der Atmosphäre, insbesondere mit dem Wasserdampf (unter Bildung des Dioxids und des Hydrids), mit dem Kohlendioxid (es entstehen das Carbid und das Dioxid) sowie mit dem Stickstoff (hier ist Zirkoniumnitrid das Reaktionsprodukt). Unterhalb 300 °C ist die Oxidhaut aber ein zuverlässiger Schutz.
Anders als kompaktes, metallisches Zirkonium verhalten sich Zirkoniumpulver oder Zirkoniumspäne an der Luft. Sie sind Pyrophore, deren Selbstentzündung an der Luft sogar bei Zimmertemperatur leicht eintritt. Dabei wird viel Wärme freigesetzt. Zirkoniumstaub bildet mit Luft sogar explosible Gemische.
Interessant ist das Verhältnis des Zirkoniums zum Wasser. Deutliche Anzeichen für eine Wechselwirkung des Metalls mit Wasser lassen sich lange Zeit nicht erkennen. An der Oberfläche von wasserbenetztem Zirkonium findet jedoch ein für Metalle ziemlich ungewöhnlicher Prozess statt. Wie wir wissen, sind viele Metalle in Gegenwart von Wasser einer sogenannten galvanischen Korrosion ausgesetzt, die letzten Endes darin mündet, dass das Metall in Form seiner Kationen in das Wasser übertritt. Zirkonium oxidiert aber unter dem Einfluss von Wasser und bedeckt sich mit einer Schutzhaut, die sich im Wasser nicht löst und eine weitere Oxidation des Metalls verhütet.
Am einfachsten kann man Zirkonium-Ionen in Wasser bringen, wenn man bestimmte Zirkoniumsalze darin auflöst. Das chemische Verhallen des vierwertigen Zirkonium-Ions in wässrigen Lösungen ist sehr kompliziert. Es hängt von einer Vielzahl chemischer Faktoren und Prozesse ab, die in solchen Lösungen ablaufen.



Die Existenz des Zr^{4+}-Ions »in reiner Form« ist wenig wahrscheinlich. Lange Zeit glaubte man, dass Zirkonium in wässrigen Lösungen als Zirkonyl-Ion (ZrO^{2+}) vorliegt. Spätere Untersuchungen zeigten jedoch, dass wässrige Lösungen neben Zirkonyl-Ionen eine große Zahl verschiedener komplexer Zirkonium-Ionen (Hydratkomplexe und hydrolysierte

Komplexe) enthalten. Ihre allgemeine Summenformel ist $[Zr_p(H_2O)_n(OH)_m]^{(4p-m)+}$. Die Struktur eines solchen Ions ist in unserer Abbildung angegeben, die koordinativen Bindungen sind durch Pfeile gekennzeichnet.
Das komplizierte Verhallen des Zirkoniums in wässriger Lösung erklärt sich aus der großen chemischen Aktivität dieses Elements. Von ZrO_2 gereinigtes Zirkonium tritt in zahlreiche Reaktionen ein und bildet dabei einfache, aber auch komplizierte Verbindungen. Das »Geheimnis« der großen chemischen Aktivität des Zirkoniums liegt in der Struktur seiner Elektronenhüllen. Die Zirkoniumatome sind bestrebt, möglichst viele andere Ionen anzulagern. Reicht die Zahl der in der Lösung vorhandenen Ionen dafür nicht aus, dann verbinden sich die Zirkonium-Ionen unter Polymerisation miteinander. Dabei geht die chemische Aktivität dos Zirkoniums verloren. Die Reaktionsfähigkeit polymerisierter Zirkonium-Ionen ist wesentlich geringer als die unpolymerisierter Zirkonium-Ionen. Tritt Polymerisation ein, dann sinkt die Reaktionsfähigkeit der Lösung insgesamt.
Das ist in allgemeinen Zügen die »Visitenkarte« eines der wichtigen Metalle unserer Zeit, des Elements Nummer 40, des Zirkoniums.

»Unvollkommene Diamanten«

Im Mittelalter waren Schmuckstücke aus sogenannten unvollkommenen Diamanten wohlbekannt. Ihre Unvollkommenheit gegenüber dem echten Diamanten bestand in einer etwas geringeren Härte und in einem etwas weniger lebhaften Farbenspiel nach dem Schleifen und Fassen. Sie trugen nach ihrem Fundort Mâtara, einem Gebiet auf der Insel Ceylon (Sri Lanka), auch noch den Namen malaiische Diamanten. Die Goldschmiede des Mittelalters wussten nicht, dass es sich bei den Edelsteinen um Zirkonmonokristalle handelte, das wichtigste Mineral des Zirkoniums überhaupt. Die Zirkone kommen in verschiedenen Färbungen vor und können farblos bis rot sein. Der rote edle Zirkon heißt bei den Juwelieren Hyazinth. Die Hyazinthe sind bereits seit sehr langer Zeit bekannt. Nach der biblischen Überlieferung trugen die ersten christlichen Priester des Altertums auf der Brust zwölf Edelsteine, darunter einen Hyazinth.

Ein seltenes Metall?

In Gestalt verschiedener chemischer Verbindungen ist Zirkonium in der Natur sehr verbreitet. Sein Gehalt in der Erdrinde liegt mit 0,025 % recht hoch, nach der Verbreitung nimmt es unter den Metallen den zwölften Platz ein. Ungeachtet dessen ist Zirkonium weniger populär als viele wirklich seltene Metalle. Das hängt mit der außerordentlich starken Zerstreuung des Zirkoniums in der Erdrinde und mit dem Fehlen großer Lagerstätten an natürlichen Zirkoniumverbindungen zusammen

Natürliche Zirkoniumverbindungen

Wir kennen über vierzig natürliche Zirkoniumverbindungen. Das Element ist darin in Gestalt seiner Oxide oder Salze enthalten. Das Zirkoniumdioxid, das Baddeleyit (ZrO_2), und das Zirkoniumsilikat, der Zirkon ($ZrSiO_4$), haben die größte technische Bedeutung. Die umfangreichsten bisher erkundeten Zirkon- und Baddeleyitlagerstätten befinden sich in den USA, in Australien, Brasilien, Indien sowie in Westafrika. Darüber hinaus gibt es einige hundert kleinerer Vorkommen in Ägypten und im Kongogebiet, auf Ceylon (Sri Lanka) sowie auf der Malaiischen Halbinsel.
Die UdSSR verfügt über beträchtliche Zirkoniumvorräte in verschiedenen Gebieten der Ukraine, des Urals und Sibiriens.

$PbZrO_3$ – ein Piezoelektrikum

Piezokristalle werden für viele rundfunktechnische und andere Geräte benötigt (Frequenzstabilisatoren, Ultraschallerzeuger usw.). Gelegentlich müssen die entsprechenden Geräte bei höheren Temperaturen einsetzbar sein. Bleizirkonatkristalle ändern ihre piezoelektrischen Eigenschaften bis zu einer Temperatur von 300 °C praktisch überhaupt nicht.

Der Miniblitz

Eine Zirkoniumfolie liefert beim Verbrennen die anderthalbfache Lichtmenge einer entsprechenden Aluminiumfolie und verbraucht dabei die gleiche Sauerstoffmenge. Blitzlampen mit Zirkoniumfüllung sind sehr klein und können Fingerhutgröße haben.

Zirkonium und das Gehirn

Die große Korrosionsbeständigkeit von Zirkonium erlaubt seine Verwendung in der Neurochirurgie. Aus Zirkoniumlegierungen stellt man Gefäßklemmen, chirurgische Instrumente und gelegentlich sogar Fäden zum Anlegen von Nähten bei Gehirnoperationen her.

Niob

von T. S. Lobanowa & L. M. Elkind



Das zweifach entdeckte Element

Das Element Niob ist bereits seit über 200 Jahren bekannt. Seinen heutigen Namen erhielt es aber erst ein halbes Jahrhundert später. Der Grund dafür liegt darin, dass das Element Nummer 41 zweimal entdeckt wurde. Zum ersten Mal geschah es im Jahre 1801. Der englische Wissenschaftler Charles Hatchett untersuchte die Probe eines schwarzen Minerals, das aus Nordamerika in das Britische Museum gelangt war. Aus diesem Mineral isolierte er das Oxid eines bis dahin unbekannten Elements. Hatchett nannte es Columbium, um damit den transozeanischen Ursprung anzudeuten. Das schwarze Mineral hingegen erhielt die Bezeichnung Columbit.
Ein Jahr später stellte der schwedische Chemiker Ekeberg aus dem Columbit das Oxid eines weiteren neuen Elements dar, dem er den Namen Tantal gab. Die Ähnlichkeit der Columbium- und Tantalverbindungen war so groß, dass die meisten Chemiker vierzig Jahre lang glaubten, Tantal und Columbium seien ein und dasselbe Element.
1844 untersuchte der deutsche Chemiker Heinrich Hose Columbitproben aus Bayern. Auch er entdeckte darin die Oxide zweier Metalle. Eins davon war das Oxid des bereits bekannten Tantals. Die Oxide waren ähnlich, und um ihre Ähnlichkeit zu unterscheiden, bezeichnete Rose das Element, das das zweite Oxid bildete, als Niob, nach Niobe, der Tochter des Tantalus der griechischen Sage.
Allerdings waren weder Rose noch Hatchett imstande, das Element in freier Form darzustellen.
Metallisches Niob wurde 1866 erstmals von dem schwedischen Wissenschaftler Blomstrand durch Reduktion von Niobchlorid mit Wasserstoff erhalten. Ende des 19. Jahrhunderts fand man noch zwei weitere Verfahren zur Freisetzung dieses Elements. Zunächst gelang Moissan die Darstellung im elektrischen Ofen durch Reduktion von Nioboxid mit Kohlenstoff, und später verstand es Goldschmidt, Nioboxid durch Aluminium zu reduzieren.





Links:
C. Hatchett (1765 - 1847), einer der ersten Entdecker des Niobs.
Rechts:

H. Rose (1705 - 1864) wies nach, dass Niob und Tantal verschiedene Elemente sind.

Nach wie vor jedoch wurde das Element Nummer 41 in den verschiedenen Ländern unterschiedlich bezeichnet, in England und in den USA hieß es Columbium, in den übrigen Ländern dagegen Niob. Dieses Durcheinander beendete 1950 die Internationale Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC). Es wurde beschlossen, allgemein die Bezeichnung

Niob zu verwenden. Das wichtigste Mineral des Niobs dagegen hat den Namen Columbit behalten. Seine Formel lautet (Fe, Mn)(Nb, Ta)$_2$O$_6$.
Man kann natürlich wie viele amerikanische und englische Chemiker die Ungerechtigkeit dieser Entscheidung beklagen, aber die IUPAC ist die Instanz, deren Entscheidungen endgültig sind und gegen die kein Einspruch erhoben werden kann. So kommt es, dass auch in der englischsprachigen Literatur das Wort Niob sowie das Symbol Nb immer häufiger zu finden sind. Die Literatur über das Niob in den verschiedenen Sprachen nimmt unabhängig davon immer mehr zu, da das Element viele interessante Züge aufweist. Um uns davon zu überzeugen, wollen wir es unter verschiedenen Aspekten betrachten.

Mit den Augen des Chemikers

Elementares Niob ist ein außerordentlich schwerschmelzendes (2468 °C) und hochsiedendes (4927 °C), in vielen aggressiven Medien sehr beständiges Metall. Keine Säure außer Flusssäure vermag es aufzulösen. Oxidierend wirkende Säuren »passivieren« das Niob und verleihen ihm eine schützende Oxidhaut (Nb$_2$O$_5$).Bei höheren Temperaturen hingegen nimmt auch die Reaktionsfreudigkeit des Niobs zu. Während bei 150 bis 200 °C nur eine unbedeutende Oberflächenschicht des Metalls oxidiert wird, steigt die Dicke der Oxidhaut bei 900 bis 1200 °C beträchtlich. Die Ausbildung einer Oxidhaut größerer oder geringerer Dicke an der Metalloberfläche wirkt aber praktisch nicht auf die plastischen Eigenschaften des Metalls. Viele physikalische Eigenschaften von Niob und seinem Oxid sind nahezu gleich.
Niob reagiert lebhaft mit vielen Nichtmetallen. So entstehen die Halogen-, Stickstoff-, Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Schwefelverbindungen des Niobs. Viele Metalle dagegen greifen das Niob selbst im geschmolzenen Zustand nicht an.
Niob zeigt wechselnde Wertigkeiten von zwei bis fünf. Die Hauptwertigkeit ist + 5. Fünfwertiges Niob kann in Salzen sowohl als Kation als auch innerhalb des Säurerests auftreten. Demnach ist Niob ein amphoteres Element.
Die Salze der Niobsäure heißen Niobate. Sie bilden sich durch Auslauschreaktionen beim Zusammenschmelzen von Niobpentoxid mit Soda:

$$Nb_2O_5 + 3\ Na_2CO_3 \longrightarrow 2\ Na_3NbO_4 + 3\ CO_2.$$

Recht gut erforscht sind die Salze einiger Niobsäuren, und zwar in erster Linie die Salze der Melaniobsäure $HNbO_3$ sowie die Diniobate und die Pentaniobate ($K_4Nb_2O_7$ bzw. $K_7Nb_5O_{16} \cdot m\ H_2O$).
Salze, in denen das Element Nummer 41 als Kation auftritt, erhält man gewöhnlich durch Direktreaktion der Ausgangsstoffe:

$$2\ Nb + 5\ Cl_2 \longrightarrow 2\ NbCl_5.$$

Die farbig leuchtenden, nadelförmigen Kristalle der Niobpentahalogenide ($NbCl_5$ ist gelb, $NbBr_5$ purpurfarben) lösen sich leicht in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Ether und Alkohol. Reim Auflösen in Wasser dagegen zersetzen sich die Verbindungen durch Hydrolyse vollständig:

$$NbCl_5 + 4\ H2O \longrightarrow 5\ HC1 + H_3NbO_4.$$

Man kann die Hydrolyse verhüten, wenn man der wässrigen Lösung eine starke Säure zusetzt. In solchen Lösungen sind die Niobpentahalogenide löslich, ohne zu hydrolysieren.

Niob bildet Doppelsalze und Komplexverbindungen, und zwar bevorzugt mit Fluor. Die Doppelsalze heißen Fluoroniobate. Man erhält Sie, wenn man eine Lösung von Niob- und Flusssäure mit einem Metallfluorid versetzt.
Die Zusammensetzung der Komplexverbindungen hängt vom Verhältnis der in Lösung befindlichen Komponenten ab. Die röntgenometrische Analyse einer dieser Verbindungen hat eine Struktur ergeben, die der Formel K_2NbF_7 entspricht. Auch Oxoverbindungen des Niobs sind möglich, z. B. das Kaliumoxofluoroniobat $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$.
Natürlich ist die chemische Kennzeichnung unseres Elements mit diesen Angaben nicht erschöpft. Eine vollständigere Vorstellung gewinnt man, wenn man das Niob mit den Augen des Analytikers betrachtet.

Mit den Augen des Analytikers

Der Analytiker begegnet dem Niob vorwiegend in zwei Fällen: Entweder bei der Untersuchung von Mineralen aus neu erschlossenen Lagerstätten, um herauszufinden, ob sie vielleicht auch das Element Nummer 41 enthalten, oder bei der gewöhnlichen Analyse von Niob aus der laufenden Produktion, um festzustellen, welche Verunreinigungen im Metall Vorliegen und in Welchen Mengen. Betrachten wir beide Fälle.
Auf dem Tisch des Analytikers liegt eine Mineralprobe. Man vermutet, dass sie Niob enthält. Die erste Analysenstufe besteht im Aufschluss des Minerals, d. h. in der Überführung eines bestimmten Anteils in den gelösten Zustand. Gewöhnlich geschieht das folgendermaßen:
Das niobhaltige Mineral wird mit Alkali oder Soda geschmolzen. Dabei bildet Niob verhältnismäßig leicht säurelösliche Verbindungen, Salze der Niobsäure. Die beim Aufschluss entstandene Schmelze wird in Säure gelöst. Nun muss das Niob in eine unlösliche Verbindung gebracht werden, und zwar so, dass die Begleitelemente in der Lösung verbleiben. Niob wird mit Tannin. Pyrogallol oder Phenylarsensäure gefällt, der entstehende Niederschlag abfiltriert und geglüht. Beim Glühen werden niobhaltige organische Verbindungen zersetzt. Ein Teil der Reaktionsprodukte wird flüchtig, während das Niob in Gestalt seines Pentoxids im festen Zustand verbleibt. Der trockene Rückstand wird gewogen und die in der Probe enthaltene Niobmenge berechnet.
Mit diesem gravimetrischen Analysenverfahren lassen sich aber nur verhältnismäßig große Niobmengen ermitteln. Enthält die Probe dagegen wenig Niob, dann erfolgt seine Abtrennung von den übrigen Elementen mit anderen empfindlicheren Methoden, z. B. durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln. Mit modernen physikalisch-chemischen Analysenverfahren ist die Gegenwart von Niob in den unterschiedlichsten Proben nachzuweisen, seihst wenn die Menge des Elements Nummer 41 im Gemisch nach tausendstel Prozent gemessen wird.
Einige Worte zur Analyse von metallischem Niob. Das Metall ist stets verunreinigt. Manche Begleitstoffe verschieben die Eigenschaften des Niobs in die günstige, andere dagegen in die ungünstige Richtung. In beiden Fällen ist es sehr wichtig, zu wissen, um welche Elemente es sich handelt, und vor allem, in welchen Mengen sie zugegen sind. Es kommt, nicht selten vor, dass das gleiche Reagens, mit dem man eine Verunreinigung nachweist und quantitativ bestimmt, auch auf Niob anspricht. Man sagt in diesem Fall, dass der Hauptbestandteil (das Niob) die Bestimmung stört. Eine Abtrennung des Hauptbestandteils gelingt nicht immer; häufig ist es gerade diese Operation, welche die Analyse sehr kompliziert werden lässt. Um das zu vermeiden, muss man verhüten, dass das entsprechende Reagens mit dem Niob in Reaktion geht. Wie das geschieht, wollen wir an einem Beispiel erläutern, das in der Laborpraxis keineswegs selten ist.
In unserem Beispiel soll der Eisenanteil im Niob ermittelt werden. Eines der bequemsten Reagenzien für Eisen ist Ammoniumthiocyanat (NH_4SCN), das leider mit dem Niob sehr ähnlich gefärbte Verbindungen ergibt wie mit dem Eisen. Um das Thiocyanatverfahren trotzdem anwenden zu können, greift man zur »Maskierung« des störenden Elements. Ehe

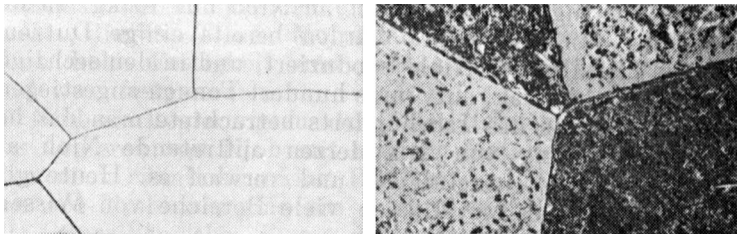
man die Lösung mit Ammoniumthiocyanat versetzt, wird das Niob in eine Komplexverbindung überführt. Man kennt viele Komplexbildner für Niob, z. B. Ammoniumoxalat, Oxalsäure, Zitronensäure und Weinsäure.

Mit den Augen des Metallurgen

Metallisches Niob erhält man durch Reduktion seiner Verbindungen, z. B. Niobchlorid oder bestimmte Fluoroniobate, bei hoher Temperatur:

$$K_2NbF_7 + 5\ Na \longrightarrow Nb + 2\ KF + 5\ NaF.$$

Ehe man aber diese im Grunde genommen letzte Produktionsstufe erreicht, durchläuft das Nioberz viele andere Verarbeitungsstufen. An erster Stelle steht die Aufbereitung des Erzes, d. h. die Gewinnung entsprechender Konzentrate. Diese Konzentrate werden mit Flussmitteln, z. B. Natriumhydroxid oder Soda (Na_2CO_3), aufgeschlossen. Die erhaltene Schmelze wird ausgelaugt. Beim Auslaugen gehen nicht alle Bestandteile in Lösung, und der Rückstand enthält das Niob. Das Niob liegt hier noch in Gestalt seines Oxidhydrats vor, ist nicht von seinem Analogon in der Nebengruppe, dem Tantal, abgetrennt und enthält einige weitere Verunreinigungen.
Bis zum Jahre 1866 war kein für den großtechnischen Einsatz geeignetes Verfahren zur Abtrennung von Tantal und Niob bekannt. Das erste Verfahren zur Trennung dieser beiden so außerordentlich ähnlichen Elemente hat Jean-Charles Gallissard de Marignac vorgeschlagen. Es beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit der Komplexverbindungen dieser Metalle und wird als Fluoridverfahren bezeichnet.
Das komplexe Tantalfluorid löst sich nicht in Wasser, während die analoge Niobverbindung in Lösung bleibt. Das komplizierte Fluoridverfahren erlaubt aber keine vollständige Trennung von Niob und Tantal. Deshalb wird es heute fast überhaupt nicht angewendet. Es wurde durch selektive Extraktionsverfahren, durch Ionenaustauschverfahren, durch Rektifikation der Halogenide usw. abgelöst. Nach diesen Verfahren erhält man sowohl das Oxid als auch das Chlorid von fünfwertigem Niob.



Mikrostruktur von verschiedenen bearbeiteten Niobmustern

Nach der Trennung von Niob und Tantal folgt die wichtigste Operation, die Reduktion. Das Niobpentoxid Nb_2O_5 wird mit Niobcarbid NbC reduziert, das seinerseits durch Reaktion von Nb_2O_5 mit Kohlenstoff entstanden ist. Beim Niobpentachlorid dienen metallisches Natrium oder Natriumamalgam zur Reduktion. So erhält man pulverförmiges Niob, das anschließend in einen Barren umgewandelt werden muss, um plastisch, kompakt und verarbeitungsfähig zu sein. Bei schwerschmelzenden Metallen ist dieser Prozess kompliziert und arbeitsaufwendig. Er besteht aus folgenden Operationen:
Aus dem Pulver presst man unter hohem Druck (1 t/cm^2) kleine Briketts mit rechteckigem oder quadratischem Querschnitt. Diese Briketts werden im Vakuum bei 2300 °C zu Stäben zusammengesintert und anschließend in Vakuumlichtbogenöfen niedergeschmolzen; die Stäbe dienen in den Öfen als Elektroden. Dieser Prozess wird als Schmelzen mit Opferelektrode bezeichnet.
Zweckmäßiger ist es jedoch, plastisches Niob im Elektronenstrahl-Zonenschmelzverfahren herzustellen. Das Prinzip dieses Verfahrens beruht darauf, dass ein sehr intensiver

Elektronenstrahl auf pulverförmiges Niob gerichtet wird, wobei das Pulver schmilzt. Damit erübrigen sich Pressen und Sintern. Die Metalltropfen fallen auf einen Niobbarren, der allmählich wächst und aus dem Arbeitsraum herausgeführt wird.
Wie Sie sehen, ist der Weg des Niobs vom Erz bis zum Metall in jedem Fall recht lang, und die Produktionsverfahren sind kompliziert. Das wirkt sich natürlich auf den Preis des Metalls aus. Während ein Kilogramm Niobkonzentrat in den USA nur 2,5 Dollar kostet, beträgt der Preis eines Kilogramms Niobblech etwa 100 Dollar. Trotzdem steigt die Niobproduktion unaufhaltsam.
1930 betrug der Weltvorrat an Niob nur 10 kg. In der Mitte der fünfziger Jahre wurden bereits einige Dutzend Tonnen metallischen Niobs produziert, und in den sechziger Jahren ist diese Zahl auf einige hundert Tonnen angestiegen. Noch zu Beginn des Jahrhunderts betrachtete man das bei der Verarbeitung von Tantalerzen auftretende Niob als unerwünschte Verunreinigung und verwarf es. Heute gilt es als wertvolles Metall, das viele Bereiche von Wissenschaft und Technik benötigen.

Mit den Augen des Verbrauchers

Es dürfte am günstigsten sein, unseren Bericht über die Verwendung des Niobs bei der Metallurgie zu beginnen, da es gerade in der Metallurgie recht weite Verbreitung gefunden hat. Das gilt sowohl für die Buntmetallurgie als auch für die Schwarzmetallurgie.
Nioblegierter Stahl ist sehr korrosionsfest. »Na und?«, wird der Leser sagen, der sich nichts vormachen lässt. »Auch Chrom steigert die Korrosionsfestigkeit von Stahl, ist aber bedeutend billiger als Niob.« Wer so denkt, hat recht und unrecht zugleich. Unrecht hat er, weil er einen wesentlichen Umstand nicht berücksichtigt. Chromnickelstahl enthält – wie jeder andere Stahl – stets Kohlenstoff. Der Kohlenstoff verbindet sich jedoch mit dem Chrom und bildet das entsprechende Carbid, das den Stahl spröder werden lässt. Niob besitzt eine größere Affinität zum Kohlenstoff als Chrom. Wird Stahl mit einem Niobzusatz versehen, dann entsteht Niobcarbid. So wird nioblegierter Stahl korrosionsfest, ohne seine Plastizität zu verlieren. Der gewünschte Effekt tritt schon ein, wenn 1 t Stahl mit nur 200 g metallischem Niob versetzt wird.
Chrommanganstähle erhalten durch Niobzusatz eine ausgeprägt hohe Verschleißfestigkeit.
Auch viele Buntmetalle werden mit Niob legiert. Aluminium etwa ist normalerweise in Basen leicht löslich; versieht man es mit nur 0,05 % Niob, dann wird es gegen den Angriff von Basen beständig. Bei Kupfer, das wegen seiner Weichheit bekannt ist, sowie bei vielen Kupferlegierungen wirkt Niob erstaunlich härtend. Mit Niobzusatz bleiben Kupfer und seine Legierungen auch bei Temperaturen fest und hart, die erheblich über den Schmelztemperaturen der entsprechenden Legierungen, nur ohne Niobzusatz, liegen. Titan, Molybdän und Zirkonium verleiht Niob eine hohe Festigkeit und lässt sie temperaturbeständig und warmfest werden.
Niob als Legierungszusatz ist bereits recht gut erforscht, das Legieren von Niob mit anderen Metallen ist vorläufig aber noch ziemlich unklar. Der Entwicklung von Legierungen auf Niobbasis ging ein merkwürdiger Vorfall voraus. Die amerikanische Firma »Westinghouse« hatte einem ihrer Kunden eine Charge angeblich höchstreinen Niobs verkauft. Wer beschreibt das Erstaunen des Bestellers, als alle Versuche misslangen, das Metall den üblichen technischen Operationen zu unterziehen. Insbesondere schmolz es aus unerklärlichen Gründen selbst bei einer Temperatur über 2500 °C nicht. Die Laboranalyse zeigte alsbald, dass das Metall nicht rein war, sondern einen geringen Zirkoniumzusatz enthielt. So wurde eine neue hochwarmfeste Legierung entdeckt.
Auch Zusätze einiger anderer Metalle verbessern die Eigenschaften von Niob. Aluminium erhöht die Temperaturbeständigkeit und Warmfestigkeit von metallischem Niob, während Wolfram und Molybdän seine Festigkeit steigern. Interessante Eigenschaften zeigt eine

Legierung von Niob mit Kupfer. Niob leitet den elektrischen Strom sehr schlecht. Seine elektrische Leitfähigkeit beträgt nur 13 % der Leitfähigkeit von reinem Kupfer. Eine Legierung hingegen, die aus 80 % Niob und 20 % Kupfer besteht, besitzt eine fünffach größere elektrische Leitfähigkeit als reines Niob. Die so erhaltene Legierung ist aber doppelt so fest und doppelt so hart wie reines Kupfer.
Metallisches Niob und seine Legierungen haben als wertvolle Konstruktionswerkstoffe große Verbreitung gefunden, obwohl das Niob noch zu Beginn des 20. Jahrhunderts lediglich zur Herstellung von Glühfäden in Glühlampen Verwendung fand. Die Eigenschaften des Niobs insgesamt sind besser als bei vielen anderen Konstruktionswerkstoffen. Selbst im Vergleich zu Tantal, das ebenfalls sehr korrosionsbeständig ist, hat Niob Vorzüge: Es ist billiger, und seine Dichte ist nur halb so groß. Heute wissen auch die Luftfahrt, der Maschinenbau, die Rundfunktechnik, die chemische Industrie und die Kernenergetik die Vorzüge und Möglichkeiten des Niobs zu schätzen. Sie alle sind inzwischen Niobverbraucher geworden.
Eine in ihrer Art einmalige Eigenschaft, das Fehlen jeder merklichen Wechselwirkung zwischen Niob und Uran bei Temperaturen bis 1100 °C, sowie die gute Wärmeleitfähigkeit und der geringe effektive Einfangquerschnitt für thermische Neutronen haben das Niob zu einem ernst zu nehmenden Konkurrenten für die in der Kernenergetik eingeführten Metalle – Aluminium, Beryllium und Zirkonium – werden lassen. Außerdem ist die künstliche (sogenannte induzierte) Radioaktivität des Niobs gering. Deshalb kann man Behälter zur Lagerung radioaktiver Abfälle bzw. Anlagen zur Verwendung radioaktiver Stoffe aus Niob herstellen.
Die chemische Industrie verbraucht nur wenig Niob. Dieser Umstand ist vor allem auf den Niobmangel zurückzuführen. Aus niobhaltigen Legierungen und – wenn auch seltener – aus Niobblech werden jetzt Apparaturen zur Produktion von Schwefel- und Salzsäure gefertigt. In diesen Apparaten können weitaus reinere und konzentriertere Säuren produziert werden. Wahrscheinlich wirken dabei die katalytischen Eigenschaften des Niobs mit. Die Fähigkeit des Niobs, die Geschwindigkeiten bestimmter Reaktionen zu beeinflussen, wird auch in anderen Bereichen der chemischen Industrie genutzt, beispielsweise bei der Alkoholsynthese aus Butadien.
Auch die Elektrotechnik weiß das Niob zu schätzen. Moderne Röhren sind wesentlich komplizierter als die bescheidenen »Röhrchen«, in denen seinerzeit erstmals ein Niobfaden aufleuchtete. Wechselstromgleichrichter, Kathoden für Generatorröhren sowie alle möglichen Bauteile für Elektronenröhren und Elektronenstrahlröhren werden aus Niob bzw. seinen Verbindungen hergestellt.
So ist dieses Metall zu einem sehr dringend benötigten Werkstoff geworden. In neuerer Zeit erschienene Veröffentlichungen legen zudem den Gedanken nahe, dass die Hauptverbraucher für das Element Nummer 41 in nicht allzu ferner Zukunft die Raketen- und die Raumfahrttechnik werden. Es ist auch kein Geheimnis, dass sich gewisse Mengen dieses Elements bereits heute auf erdnahen Bahnen befinden. Aus niobhaltigen Legierungen ebenso wie aus reinem Niob bestehen bestimmte Raketenbauteile und Teile von Bordapparaturen künstlicher Erdsatelliten.

Niobminerale

Columbit $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$ war das erste bekannte Niobmineral, es ist zugleich das niobreichste. Auf die Oxide von Niob und Tantal entfallen darin bis zu 80 Ma.-%. Wesentlich weniger Niob enthalten Pyrochlor $(Ca, Na)_2 \cdot (Nb, Ta, Ti)_2O_6(O, OH, F)$ und Loparit $(Na, Co, Ca)_2(Nb, Ti)_2O_6$. Insgesamt sind über hundert niobhaltige Minerale gefunden worden. Beträchtliche Lagerstätten solcher Minerale befinden sich in verschiedenen Ländern, in den USA, in Kanada, Norwegen und Finnland. Der größte Lieferant für Niobkonzentrate auf dem

Weltmarkt ist jedoch der afrikanische Staat Nigeria. In der UdSSR gibt es große Loparitvorräte auf der Kola-Halbinsel.

Rosafarbenes Carbid

Niobmonocarbid NbC ist ein plastischer Stoff mit charakteristischem rosafarbenem Glanz. Diese wichtige Verbindung wird verhältnismäßig leicht durch Reaktion von metallischem Niob mit Kohlenwasserstoffen erhalten. Die Kombination guter Schmiedefähigkeit und hoher Temperaturbeständigkeit bei günstigen »äußeren Daten« hat das Niobmonocarbid zu einem wertvollen Werkstoff für die Herstellung von Überzügen werden lassen. Eine nur 0,5 mm dicke Schicht aus diesem Stoff bildet einen zuverlässigen Korrosionsschutz für viele Werkstoffe bei hohen Temperaturen, insbesondere für Graphit, der sich durch andere Überzüge praktisch nicht schützen lässt. NbC wird auch als Konstruktionswerkstoff im Raketenbau und in der Turbinenproduktion eingesetzt.

Nerven mit Niob genäht

Die hohe Korrosionsbeständigkeit von Niob hat auch seinen Einsatz in der Medizin ermöglicht. Niobfäden reizen lebendes Gewebe nicht und verwachsen gut mit ihm. Die Chirurgie verwendet solche Fäden mit Erfolg zum Nähen zerrissener Sehnen, Blutgefäße und sogar Nerven.

Wo der äußere Schein nicht trügt

Niob besitzt nicht nur einen ganzen Komplex von Eigenschaften, die in der Technik dringend benötigt werden, sondern es sieht auch gut aus. Die Uhrmacher haben bereits versucht, das weißglänzende Metall zur Herstellung von Gehäusen für Armbanduhren zu verwenden. Legierungen von Niob mit Wolfram oder Rhenium dienen gelegentlich als Austauschwerkstoff für Edelmetalle, wie Gold, Platin und Iridium. Besonders günstig ist die Tatsache, dass eine Niob-Rhenium-Legierung metallischem Iridium nicht nur äußerlich sehr ähnelt, sondern auch fast die gleiche Verschleißfestigkeit hat. Dadurch ist es verschiedenen Ländern möglich geworden, bei der Herstellung der Spitzen von Federn für Füllfederhalter ohne das teure Iridium auszukommen.

Das Niob und die Schweißfähigkeit von Stählen

Ende der 1920er Jahre begannen die Lichtbogen- und die Gasschweißung allmählich Nietverbindungen und dergleichen zu verdrängen. Durch das Schweißen stieg die Qualität der Erzeugnisse; ihre Montage wurde beschleunigt und verbilligt. Besonders aussichtsreich erschien das Schweißen bei der Montage großer Anlagen, die in stark korrodierenden Medien bzw. unter hohem Druck arbeiten sollten. Hier stellte sich jedoch heraus, dass die Schweißnaht von rostfreien Stählen eine wesentlich geringere Festigkeit aufweist als der Stahl selbst. Um die Eigenschaften der Schweißnaht zu verbessern, fügte man den rostfreien Stählen verschiedene Zusätze bei. Der günstigste Zusatz war Niob.

Zu niedrige Werte

Es ist durchaus richtig, wenn Niob als seltenes Element gilt, denn es wird tatsächlich nicht sehr häufig angetroffen, und außerdem in verhältnismäßig geringen Mengen. Niob tritt stets in Mineralform und niemals in gediegenem Zustand auf, In den verschiedenen Nachschlagewerken wird der Niobgehalt, der Erdrinde unterschiedlich angegeben. Das erklärt

sich in der Hauptsache daraus, dass man in den letzten Jahren neue Lagerstätten von niobhaltigen Mineralen in den Ländern Afrikas entdeckt hat. Im »Handbuch des Chemikers«, Band 1, (Moskau, Verlag »Chemie«, 1963) finden wir folgende Zahlen: $3{,}2 \cdot 10^{-5}$ % (1939), $1 \cdot 10^{-3}$ % (1949) und $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ % (1954). Doch selbst die letztgenannte Zahl liegt entschieden zu niedrig. Die afrikanischen Lagerstätten konnten hier noch nicht alle berücksichtigt werden. Wir wissen heute, dass sich allein aus dem Mineral der bereits bekannten Lagerstätten etwa 1,5 Millionen Tonnen metallischen Niobs erschmelzen lassen.

Molybdän

von B. I. Kasakow



Unter falschem Namen

Der Name des Elements Nummer 42 stammt vom lateinischen Wort molibdaena, womit man im Mittelalter alle Minerale bezeichnete, die auf dem Papier eine Spur hinterließen. Das galt sowohl für den Graphit wie den Galenit (Bleiglanz) PbS und sogar für das Blei selbst. Hinzu kommt noch ein weiteres Mineral, das heute Molybdänit oder Molybdänglanz genannt wird. Später stellte sich heraus, dass es sich um das wichtigste Mineral des zu jener Zeit noch unbekannten Elements handelt. Bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts wurden Molybdänit und Graphit nicht voneinander unterschieden. 1758 vertrat der bekannte schwedische Chemiker und Mineraloge Axel Frederic Cronstedt aber die Auffassung, dass zwei selbständige Stoffe vorliegen. Der experimentelle Nachweis gelang jedoch erst zwanzig Jahre später.

Das Mineral, mit dem man schreiben konnte, gelangte in das Laboratorium eines anderen bedeutenden schwedischen Chemikers, Karl Wilhelm Scheeles, der die ersten Analysen vornahm. In konzentrierter Salpetersäure löste sich das Mineral auf, aber im Kolben bildete sich ein weißer Niederschlag. Scheele trocknete und untersuchte diesen Rückstand und stellte fest, dass eine »besondere weiße Erde« vorlag, die die Eigenschaften eines – in der heute üblichen Terminologie – Säureanhydrids besitzt.

Zu dieser Zeit hatten die Chemiker noch keine klare Vorstellung davon, dass ein Anhydrid (»Säure minus Wasser«) eine Verbindung eines Elements mit Sauerstoff ist. Die eigene Erfahrung brachte Scheele zu der Vermutung, dass man zur Darstellung des Elements aus der »Erde« diese mit reiner Kohle glühen müsse. Allerdings besaß Scheele keinen zu diesem Zweck geeigneten Ofen. Deshalb bat er einen anderen Chemiker namens Hjelm um die Ausführung des Versuches. Gespannt wartete Scheele auf das Ergebnis. Als die Versuche zur Darstellung eines bis dahin unbekannten Metalls führten, schrieb er an Hjelm: »Ich bin glücklich, dass wir nun ein neues Metall, das Molybdän, besitzen.«

Das geschah 1790. Das neue Metall aber hatte im Grunde genommen einen falschen Namen bekommen, weil das lateinische molibdaena von der altgriechischen Bezeichnung für Blei stammt. Darin liegt eine gewisse Ironie des Schicksals, denn es dürfte schwerfallen, zwei andere Metalle zu finden, die einander so unähnlich sind wie Molybdän und Blei.



Denkmal des Molybdänentdeckers K. W. Scheele

Das von Scheele und Hjelm dargestellte Metall war jedoch nicht rein. Beim Glühen von Molybdäntrioxid (MoO_3) mit Kohle konnte gar kein reines Molybdän frei werden, weil Molybdän unter Carbidbildung mit dem Kohlenstoff reagiert und zu allem Überfluss noch durch elementaren Kohlenstoff verunreinigt wird. Erst nach dem Tode der beiden Entdecker reduzierte ihr berühmter Landsmann Berzelius Molybdänanhydrid nicht mit Kohle, sondern mit Wasserstoff, erhielt wirklich reines Molybdän, ermittelte dessen Atomgewicht und untersuchte seine Eigenschaften im Einzelnen.

Analyse und Synthese

Für das neue Metall und seine Verbindungen interessierten sich viele Chemiker des 19. Jahrhunderts. Reines Molybdän veränderte sein Aussehen bei Lagerung überhaupt nicht und war gegen die Einwirkung von Feuchtigkeit und Luft außerordentlich beständig. So verhielt es sich allerdings nur bei nicht allzu hohen Temperaturen. Man brauchte Molybdän nur zu erwärmen, und schon setzte die Reaktion mit Sauerstoff ein. Bei einer Temperatur um 500 °C oxidierte es vollständig. Das war enttäuschend. Ein Metall mit guten mechanisch-physikalischen Eigenschaften, das außerdem hochschmelzend war, verlor seine metallischen Eigenschaften bei verhältnismäßig geringer Erhitzung. Dieser Umstand schob im Verein mit den Schwierigkeiten bei der Herstellung von metallischem Molybdän den Zeitpunkt weit hinaus, an dem das Metall seine erste Anwendung fand. Die Nutzung der Verbindungen des Elements Nummer 42 begann hingegen bereits viel früher.

1848 untersuchte der russische Chemiker G. W. Struwe gemeinsam mit dem Schweden L. Swanberg die Eigenschaften von Molybdänanhydrid und Molybdänsäure. Sie lösten MoO_3 in konzentriertem Ammoniak und versetzten die erhaltene Lösung mit Ethanol. Dabei fiel ein kanariengelber Niederschlag, das Ammoniummolybdat, aus. Dieses Salz spielte und spielt in der analytischen Chemie noch eine große Rolle.

In dieser Zeit entwickelte sich die Wissenschaft von den Düngemitteln, und die Agrochemie nahm dank den Arbeiten von Liebig und anderen Wissenschaftlern einen stürmischen Aufschwung. Düngemittelfabriken entstanden und produzierten Phosphor- und Stickstoffdüngemittel. Dabei wurden Reagenzien benötigt, mit deren Hilfe sich der Gehalt der beiden Elemente in den verschiedenen Stoffen leicht und einfach ermitteln ließ.

Ammoniummolybdat war ein ausgezeichnetes Reagens für Phosphor, ein Reagens, das den Phosphor vollständig aus Lösungen fällt und die Möglichkeit gibt, seinen Gehalt in beliebigen Produkten, Düngemitteln, Metallen oder Erzen, zu bestimmen. Das Reagens war so gut, dass man es auch heute, rund hundertdreißig Jahre später, in allen Laboratorien der Welt benutzt, wenn eine genaue Phosphorbestimmung notwendig ist.

Für das Ammoniummolybdat fand sich jedoch noch ein anderes Einsatzgebiet. Es stellte sich heraus, dass es Mikroorganismen vernichtet, und so begann man, diesen Stoff als Desinfektionsmittel einzusetzen. Ursprünglich tränkte man Seiden- und Baumwollgarne mit Ammoniummolybdat nur, um deren Lebensdauer zu verlängern. Später zeigte sich noch eine weitere Besonderheit.

Zieht man ein mit Ammoniummolybdat getränktes Gewebe durch die Lösung eines Reduktionsmittels (Zinnchlorid), dann färbt es sich – abhängig von der Konzentration der Reagenzien – hell- bis dunkelblau. Dieser Umstand ist allgemein für saure Lösungen von Salzen der Molybdänsäure charakteristisch. Unter dem Einfluss von Reduktionsmitteln »erblauen« sie. Den Farbstoff bezeichnet man als Molybdänblau oder mineralischen Indigo. Bald schon wurde eine Vielzahl von Rezepturen für das Färben von Geweben mit Molybdänsalzen entwickelt. Danach standen nicht nur Blau, sondern auch Rot, Gelb, Schwarz und Braun zur Verfügung. Mit diesen Salzen färbte man Wolle, Felle, Leder, Holz und Gummi. Molybdänverbindungen wurden auch zur Herstellung von Lacken und zum Einfärben von Keramik benutzt. Porzellan wird durch Natriummolybdat blau und durch Ammoniummolybdat gelb. Hochgeschätzt ist ein Orange aus Bleimolybdat und Bleichromat.

Molybdänsulfid, aus dem in alten Zeiten Bleistifte gefertigt wurden, setzte man dem Ton zu, um keramischen Erzeugnissen beim Brennen (abhängig von der MoS_2-Menge) gelbe oder rote Farbe zu verleihen.

Der Einbruch in die Metallurgie

1885 wurde in den Putilow-Werken ein Stahl erschmolzen, der 0,52 % Kohlenstoff und 3,72 % Molybdän enthielt. Er besaß fast die gleichen Eigenschaften wie Wolframstahl. Vor allem die große Härte und als Folge davon die Möglichkeit der Produktion von Schnittstählen waren interessant. Nur 0,3 % Mo ließen die Härte von Stahl im gleichen Maße zunehmen wie 1 % Wolfram. Das erkannte man aber erst später.
Molybdän beeinflusst auch die Güte von Gusseisen. Ein Molybdänzusatz gestattet die Herstellung von fein kristallinem Gusseisen mit erhöhter Festigkeit und Verschleißfestigkeit.
1900 wurde auf der Weltausstellung in Paris ein Stahl gezeigt, der Molybdän enthielt und eine bemerkenswerte Eigenschaft aufwies. Schnittwerkzeuge aus diesem Stahl härteten sich während des Arbeitsvorganges selbst. Zehn Jahre zuvor, genau hundert Jahre nach der Entdeckung des Elements Nummer 42, hatte man ein Verfahren zur Erschmelzung von Ferromolybdän entwickelt, einer Legierung aus Molybdän und Eisen. Durch Zusatz einer bestimmten Menge dieser Legierung zur Charge konnten Sonderstähle produziert werden. Neben Chrom, Nickel und Cobalt fand Molybdän in großem Umfang Verwendung als Legierungselement, wobei Stahl gewöhnlich nicht mit elementarem Molybdän, sondern mit Ferromolybdän legiert wird; das ist vorteilhafter.
Während des ersten Weltkrieges forderten die Militärs der europäischen Mächte von der Industrie feste Panzerplatten für Schiffe und Befestigungen sowie hochfesten Stahl für Geschütze. Man begann, Geschützläufe aus Chrommolybdän- und Nickelmolybdänstählen zu fertigen, die einen hohen Elastizitätsmodul besitzen und sich außerdem mit sehr hoher Genauigkeit drehen lassen. Aus Chrommolybdänstahl stellte man panzerbrechende Geschosse, Schiffswellen und andere wichtige Bauteile her. Die Firma Winchester verwendete diesen Stahl zur Herstellung von Gewehrläufen und -gehäusen.
Aber auch immer mehr schwere Motoren kamen auf. Sie benötigten große Kugel- und Rollenlager, die hohen Belastungen standhielten. Für diesen Zweck waren Chrommolybdän- und Nickelmolybdänstähle geeignet.
Heute werden jährlich viele Millionen Tonnen Molybdänerze aus dem Erdinnern gewonnen; 90 % allen Molybdäns verbraucht die Schwarzmetallurgie.

Molybdän und die Luftfahrt

Als man aufhörte, Flugzeuge aus Holz und Segeltuch zu bauen, benötigte man nicht nur leistungsfähige Motoren und leichte Metallbleche für die Verkleidung, sondern auch ein starres Gerippe aus Metallrohren. Zunächst gab sich die Luftfahrt mit Rohren aus Kohlenstoffstahl zufrieden, doch die Flugzeuge wurden immer größer.
Man brauchte Rohre beträchtlich größeren Durchmessers, aber mit geringer Wanddicke. Rohre aus Chromvanadiumstahl wären im Prinzip geeignet gewesen, doch dieser Stahl ließ sich nicht bis zu der gewünschten Größe ziehen, und an den Schweißstellen solcher Rohre kam es beim Abkühlen zu einem »Anlassen« und zum entsprechenden Festigkeitsverlust.
Der Ausweg aus dieser Sackgasse wurde mit Hilfe von Chrommolybdänstahl gefunden. Rohre aus diesem Stahl ließen sich gut ziehen, waren ausgezeichnet schweißfähig und zeigten auch an dünnen Querschnitten beim Schweißen keine Anlass-Erscheinungen, sondern härteten ganz im Gegenteil an der Luft aus. Dabei war die Molybdänmenge in den Stählen mit 0,15 bis 0,30 % äußerst gering.

Elektrizität und Rundfunktechnik

Die Glühfäden gewöhnlicher elektrischer Glühlampen bestehen aus Wolfram, dem schwerstschmelzenden aller Metalle, das zugleich die größte Lichtausbeute liefert. Wollte

man aber versuchen, einen Wolframfaden in den Glasstab im Mittelpunkt der Lampe einzuschmelzen, dann würde dieser wegen der Wärmedehnung des Fadens bald springen.
Als man die physikalischen Eigenschaften von Molybdän untersuchte, stellte man fest, dass es einen verschwindend geringen Wärmedehnungskoeffizienten besitzt. Bei Erwärmung von 25 bis 500 °C nehmen die Maße eines Bauteils aus Molybdän nur um das 0,0000055fache der ursprünglichen Größe zu. Selbst bei einer Erhitzung auf 1200 °C dehnt sich das Molybdän fast überhaupt nicht aus. Darum begann man, die Wolframglühfäden in Molybdänhaken einzuhängen, die in das Glas eingeschmolzen waren. In der Folgezeit hat Molybdän in der Elektrovakuumtechnik eine noch größere Rolle gespielt. Vakuumgeräte werden mit elektrischem Strom über Molybdänstäbe versorgt, die in Spezialglas eingeschmolzen sind, das den gleichen Wärmedehnungskoeffizienten wie Molybdän besitzt.
In den 1920er Jahren wurde das Rundfunkgerät zu einem allgemein üblichen Bedarfsgegenstand. Ein regelrechtes Rundfunkfieber setzte ein. Die Rundfunkempfänger jener Jahre waren gewöhnlich röhrenlose Detektorempfänger. Um einen möglichst guten Empfang zu erreichen, wurde an verschiedenen Stellen der Kontakt zwischen einer dünnen Stahlfeder (der sogenannten Kontaktfeder) und einem Molybdänitkristall ausprobiert.
Metallisches Molybdän wird auch heute noch in Rundfunkempfängern verwendet. Es lässt sich gut zu dünnen Blechen von 0,1 bis 0,2 mm Dicke auswalzen und hält starker Erwärmung stand. Daher war es ein günstiger Werkstoff für Röhrenanoden.

Warmfeste Legierungen

Die Technik der Überschallflüge und der Raumflüge stellt die Metallurgen immer wieder vor das Problem, Werkstoffe mit höherer Warmfestigkeit herzustellen. Die Festigkeit bei hohen Temperaturen hängt in erster Linie vom Typ des Kristallgitters und natürlich von der chemischen Natur des Werkstoffs ab. Ohne merklichen Festigkeitsverlust können Aluminiumlegierungen bis zu Temperaturen von 180 °C eingesetzt werden. Bestimmte Aluminiumlegierungen vertragen auch eine Erwärmung auf 320 bis 350 °C, aber sie werden dabei spröde. Die obere Temperaturgrenze für den Einsatz von Titanlegierungen liegt bei 550 bis 600 °C; bei Molybdänlegierungen sind es 860 °C und bei Titan-Molybdän-Legierungen 1500 °C.
Woraus erklärt sich dieser beträchtliche Sprung? Seine Ursache ist in der Struktur des Kristallgitters zu suchen. In die raumzentrierte Struktur des Molybdäns werden Fremdatome – hier Titanatome – eingeführt. Es entsteht ein Einlagerungsmischkristall, dessen Struktur man sich folgendermaßen vorstellen kann: Die Atome des Basismetalls (in unserem Fall also die Molybdänatome) sind an den Ecken eines Würfels angeordnet, während sich die Atome des zugesetzten Metalls (des Titans) im Schnittpunkt der Raumdiagonalen dieser Würfel befinden. So entsteht an der Stelle eines raumzentrierten Kristallgitters ein flächenzentriertes Gitter, in dem die Festigkeitsabnahme bei Temperaturerhöhung einen wesentlich weniger intensiven Verlauf nimmt. In der zielgerichteten Veränderung der Struktur von Metallen besteht ein wesentliches Prinzip beim Legieren.
Eine andere Ursache für die sprunghafte Zunahme der Warmfestigkeit besteht darin, dass hier zwei sehr unterschiedliche Metalle miteinander verschmolzen werden, Molybdän und Titan. Hier gilt die allgemeine Regel, dass die Bindungen um so fester sind, je größer der Unterschied zwischen den Atomen des Legierungsmetalls und des Basismetalls ist.
Das Legieren ist allerdings keineswegs »das letzte Wort« bei der Lösung des Problems warmfester Legierungen. Anfang der fünfziger Jahre wurden die ungewöhnlichen Eigenschalten fadenförmiger Kristalle entdeckt. Ihre Festigkeit ist im Vergleich zu Metallen, die üblicherweise in der Technik eingesetzt werden, geradezu verblüffend groß. Das erklärt sich daraus, dass die Kristallstruktur der fadenförmigen Kristalle praktisch frei von Störstellen ist. Die Technik der Überschallflüge verwendet solche fadenförmigen Kristalle zur

Herstellung bewehrter warmfester Werkstoffe. Als Beispiel für solche Werkstoffe sei Aluminiumoxid erwähnt, das mit fadenförmigen Molybdänkristallen bewehrt ist. In einem anderen Fall wird technisches Titan mit der gleichen Bewehrung versehen. Der so gewonnene Werkstoff kann unter äußerst harten Einsatzbedingungen tausendmal länger als gewöhnlich verwendet werden.
Was lässt sich dem Feuersturm entgegensetzen, der beim Eintritt des Raumschiffs in die dichteren Schichten der Atmosphäre losbricht? Vor allem muss man eine Wärmeschutzschicht und eine Kühlung einbauen, eine Kühlung, die im Prinzip der Kühlung von Kraftfahrzeugmotoren mit Hilfe eines Wasserkühlers ähnelt. Allerdings mussten hier energieintensivere Prozesse eingesetzt werden. Zum Verdampfen von Stoffen braucht man bereits viel Wärme, doch noch größer ist die Wärmemenge, die zur Sublimation, d. h. zur Überführung eines Stoffes aus dem festen Zustand unmittelbar in den gasförmigen, benötigt wird. Molybdän ist ebenso wie Wolfram und Gold imstande, bei hohen Temperaturen zu sublimieren. Bedeckt man den Bug des Raumschiffs mit Molybdän oder einem anderen der aufgezählten (teureren) Metalle, dann kann die Kraft des Feuersturms, den das Raumschiff passieren muss, erheblich gemindert werden.

Andere Anwendungsgebiete

Aus einer Molybdän-Wolfram-Legierung, gepaart mit reinem Wolfram, können Thermoelemente zur Messung von Temperaturen bis 2900 °C in reduzierender Atmosphäre hergestellt werden. Molybdändrähte dienen in Hochtemperaturöfen (bis 2200 °C) als Heizentwicklung, allerdings nicht in oxidierender Atmosphäre.
In der Technik findet jedoch auch die im Grunde genommen schädliche Eigenschaft des Molybdäns, bei erhöhter Temperatur zu oxidieren, ihre Anwendung. Man benutzt Molybdän zur Entfernung letzter Sauerstoffspuren aus Edelgasen. Zu diesem Zweck leitet man Argon oder Neon über eine auf 600 bis 900 °C aufgeheizte Molybdänoberfläche, die den noch vorhandenen Sauerstoff »gierig aufsaugt«.
Als schwerschmelzendes, schmiedbares, an der Luft nicht nachdunkelndes Element hat das Molybdän seiner angenehmen Farbe wegen auch Anhänger unter den Juwelieren gefunden. Gelegentlich ersetzt man das kostbare Platin durch Molybdän.
In der chemischen Industrie werden Molybdän und die Salze der Molybdänsäure als Katalysatoren verwendet. Die Lederindustrie setzt ihren Gerbereimitteln bestimmte Molybdänverbindungen zu, um die Güte des Leders zu verbessern.
Den Molybdänit schließlich, den man vor zweihundert Jahren nicht vom Graphit zu unterscheiden vermochte, benutzt man gelegentlich anstelle von Graphit als Hochtemperaturschmierstoff, weil er in seiner Kristallstruktur in der Tat dem Graphit ähnlich ist.
Ebenso wie Bor, Kupfer, Mangan und Zink ist Molybdän ein lebenswichtiges Spurenelement, das auf pflanzliche und tierische Organismen eine spezifische Wirkung ausübt. Doch darauf werden wir noch zu sprechen kommen. Nach allem, was wir bisher berichtet haben, bedarf es kaum eines besonderen Nachweises der Wichtigkeit und Notwendigkeit dieses Elements für die Technik. Für die Wissenschaft des 20. Jahrhunderts war es auch deshalb von großer Bedeutung, weil dank dem Molybdän das erste künstliche Element, das Technetium, entdeckt worden ist.

Das Molybdän und die Statistik

Nach der Klassifikation des sowjetischen Geochemikers W. W. Stsdierbina gelten Elemente als selten, deren Konzentration in der Erdrinde weniger als 0,001 % beträgt. Demzufolge ist Molybdän, das mit 0,001 % (nach Fersinan) gerade an der Grenze liegt, kein seltenes

Element. Molybdän besitzt eigene Minerale von großtechnischer Bedeutung. Das wichtigste davon ist der Molybdänit MoS_2; weiter sind Powellit $CaMoO_4$, Molybdit $Fe_2(MoO_4)_3 \cdot n\,H_2O$ und Wulfenit $PbMoO_4$ zu nennen. Insoweit darf man das Molybdän auch nicht zu den stark dispergierten Elementen rechnen. Insgesamt sind etwa zwanzig Molybdänminerale bekannt.
Der Abbau von Molybdänerzen begann erst in den 1880er Jahren. Bis zum Beginn des ersten Weltkrieges erzeugten nur zwei Länder (Australien und Norwegen) Molybdän in großtechnischem Maßstab. Da der Molybdänbedarf im Kriegsverlauf steil anstieg (denn hochwertiger Stahl wurde in großen Mengen benötigt), erreichte die Molybdänweltproduktion 800 t im Jahr. Auch die USA und Kanada begannen Molybdänerz abzubauen. In der Folgezeit gelangten die Vereinigten Staaten fast zum Monopol bei der Molybdänproduktion innerhalb der kapitalistischen Länder.
Charakteristisch ist das sprunghafte Wachstum der Molybdängewinnung in den kapitalistischen Ländern. Steile Anstiege entfallen auf die Jahre großer Kriege. So wurde 1943 mehr Molybdän erzeugt als 1952; die entsprechenden Zahlen sind 30.000 bzw. 22.000 t.

Sowjetisches Molybdän

In Russland begann man Anfang des 20. Jahrhunderts im Transbaikalgebiet mit der Molybdängewinnung, und zwar im Bergwerk von Tschikojsk, das in den Konzessionsbereich einer ausländischen Firma gelangt war. Das Erz wurde nicht an Ort und Stelle verarbeitet, sondern nach Deutschland transportiert und das Metal von dort aus wieder zurückbefördert. Mit Beginn des ersten Weltkrieges hörte der Molybdänimport auf. Nun musste eine einheimische Produktion »ins Leben gerufen werden«. Die Produktion an Molybdänerz im Bergwerk von Tschikojsk stieg, reichte jedoch nicht aus; so führte Russland über Wladiwostok australisches Erz ein. Bald darauf wurde das Bergwerk von Tschikojsk geschlossen und der Molybdänabbau im Transbaikalgebiet bis zum Jahre 1926 eingestellt.
1921 wurde innerhalb der Abteilung Chemie des Obersten Rates für die Volkswirtschaft eine Abteilung für neue Produktionen mit W. I. Glebowa an der Spitze gegründet. Auf ihre Initiative entstand das »Büro für seltene Elemente«, das sich in erster Linie mit der Organisation der Produktion von Molybdän und Wolfram aus einheimischen Erzen befasste. Die Forschungsarbeiten leiteten Prof. I. A. Kablukow und der junge Chemiker W. I. Spizyn. Beim Wolfram, das für die Produktion von Glühlampen unabdingbare Voraussetzung war, stellte sich der Erfolg früher ein als beim Molybdän. Die erste Molybdändrahtproduktion in der Sowjetunion begann 1928. 1931 produzierte das Elektrowerk in Moskau bereits 70 Millionen Meter Wolframdraht und 20 Millionen Meter Molybdändraht. Der Molybdänerzabbau im Transbaikalgebiet wurde in den zwanziger Jahren wieder aufgenommen. Später entdeckten die sowjetischen Geologen viele Molybdänlagerstätten in Sibirien, Kasachstan, im Kaukasus sowie in anderen Gebieten des Landes.

Wie die Pulvermetallurgie ihren Anfang nahm

Selbst nachdem das Molybdän eine wichtige Rolle in der Stahlproduktion zu spielen begonnen hatte, wurde es doch in reiner Form praktisch nirgends angewendet. Bei der Darstellung erhielt man auch kein kompaktes Metall, sondern ein Pulver, dessen Umschmelzung nicht gelang. Die Schmelztemperatur von Molybdän beträgt 2620 °C, und das war für die übliche Ofenausmauerung zu hoch.
Der erste Molybdändraht wurde 1907 erzeugt, und zwar mit Hilfe eines »Umgehungsmanövers«. Das pulverförmige Molybdän wurde mit einem klebrigen organischen Bindemittel (z. B. Zucker) vermischt und die erhaltene Masse durch eine Matrizenöffnung gedrückt. Den so entstandenen klebrigen Faden brachte man in eine Wasserstoffatmosphäre (um die Oxidation des Molybdäns bei Erhitzung zu vermeiden) und

schickte elektrischen Strom hindurch. Der Faden begann natürlich zu glühen, die organischen Bestandteile verbrannten, und das Metall sinterte in Gestalt eines Drahtes zusammen.
Drei Jahre später ließ sich James Coolligde die Darstellung von schwerschmelzenden Metallen nach dem metallkeramischen Verfahren bzw. der sogenannten Pulvermetallurgie patentieren. Das Metallpulver wird mit einer Lösung von Glycerin in Alkohol vermischt. Aus dieser Masse presst man Stäbe, die anschließend gesintert werden. Für Molybdän dauert dieser Prozess bei 1100 bis 1200 °C etwa zwei bis drei Stunden. Anschließend schickt man Gleichstrom niedriger Spannung durch die erhaltenen Briketts; es kommt zur Aufheizung und Verschweißung, und man erhält eine kompakte monolithische Masse hochreinen Molybdäns. Dieses Verfahren zur Herstellung schwerschmelzender Werkstoffe hat sehr verbreitete Anwendung gefunden.

Molybdän und Leben

Die Rolle des Molybdäns für das Leben (bei Betrachtung ausschließlich der biologischen Aspekte) ist zwiespältig. Molybdän gilt als notwendiges Spurenelement. In der grünen Pflanzenmasse ist es mit etwa 1 mg/kg Trockensubstanz enthalten. Viel Molybdän befindet sich in Erbsen und Bohnen. Auch in verschiedenen tierischen Organismen konnte es nachgewiesen werden. Trotzdem blieb lange Zeit unklar, welche Rolle das Molybdän im Stoffwechsel bzw. für das Leben überhaupt spielt.
Es begann damit, dass man auf einem Versuchsgut in Neuseeland bemerkte, dass die Einbringung unbedeutender Molybdänsalzmengen in den Boden den Ertrag von Luzerne und Klee um etwa 30 % ansteigen ließ. Schon bald stellte man fest, dass Molybdänspuren die Aktivität der sogenannten Knöllchenbakterien fördern. Im Ergebnis kommt es zu einer besseren Stickstoffassimilation durch die Pflanzen. Besonders wirksam ist das Molybdän in sauren Böden. Bei Rot- und Braunerde (mit viel Eisen) wirkt Molybdän im Gegensatz hierzu minimal. Dessenungeachtet wurden in einigen Ländern Molybdändüngemittel verstärkt eingesetzt. Doch danach wurde die Kehrseite der Medaille sichtbar. Ein Molybdänüberschuss erwies sich als schädlich, und zwar nicht nur für die Pflanzen, sondern auch für Tiere, ja sogar für den Menschen. Mehr noch, es stellte sich heraus, dass gerade Molybdän die Ursache einer bereits seit vielen Jahrhunderten bekannten Krankheit, der Gicht, ist. Warum sich Molybdän nun in bestimmten Fällen als nützlich, in anderen dagegen als gefährlich erweist, konnte erst in den letzten Jahrzehnten ermittelt werden.
Molybdän ist Bestandteil des wichtigen Enzyms Xanthinoxidase. Enthält die Nahrung nur wenig Molybdän, dann wird ungenügend Xanthinoxidase gebildet, und auf den Mangel an diesem Ferment reagiert der Organismus mit Krankheitserscheinungen.
Befindet sich in der Nahrung mehr Molybdän als erforderlich, dann erfolgt ebenfalls eine Störung des Stoffwechsels. Die Xanthinoxidase beschleunigt den Stickstoffstoffwechsel im Organismus, insbesondere den Purinstoffwechsel. Durch Purinabbau entsteht Harnsäure. Ist die Säuremenge zu groß, dann schaffen die Nieren ihre Entfernung aus dem Organismus nicht mehr; nunmehr kommt es zu einer Akkumulation von Salzen dieser Säure in den Gelenken und in den Sehnen der Muskulatur.

Vier Sulfide

Mit Schwefel bildet Molybdän nicht nur das allgemeinbekannte graphitähnliche Disulfid MoS_2, sondern noch drei weitere Verbindungen, die sich nur künstlich darstellen lassen. Das Mo_2S_3 entsteht bei rascher Erwärmung des Disulfids auf 1700 bis 1800 °C. Ebenso wie das Disulfid zeigt es graue Farbe, besitzt jedoch nadelförmige Kristalle. Gänzlich anders sehen das Pentasulfid (Mo_2S_5) und das Trisulfid (MoS_3) aus. Hier handelt es sich um amorphe Stoffe dunkelbrauner Farbe. Neben MoS_2 findet nur MoS_3 praktische Verwendung, und auch das

selten. Es wird in der analytischen Chemie und bei der Molybdän Produktion eingesetzt, und zwar zur Abtrennung (Gewinnung) von Molybdän aus Lösungen geringer Konzentration sowie zur Abtrennung des Molybdäns von Wolfram.

Technetium

von W. I. Kusnezow, W. K. Tschernikowa und D N. Osokina



Ein Stück bestrahlten Molybdäns

1936 heiratete der damals noch junge italienische Physiker Emilio Segre und verließ Rom. Er ging nach Palermo, der alten Hauptstadt Siziliens, dessen Universität ihm einen Lehrstuhl sowie die Funktion dos Dekans der Physikalischen Fakultät zur Verfügung stellte.
In Rom hatte Segre im Laboratorium Enrico Fermis gearbeitet und an den berühmten Neutronenversuchen teilgenommen, in deren Verlauf Uran zum ersten Mal in der Welt durch einen Neutronenstrom beschossen wurde. Die italienischen Physiker glaubten, auf diesem Weg neue chemische Elemente zu erhalten, die schwerer als Uran sind.
So ist es nur natürlich, dass Segre bei seiner Abreise nach Palermo hoffte, diese mit der Radioaktivität und der Suche neuer Elemente im Zusammenhang stehenden Arbeiten fortzusetzen, obwohl zu solcher Hoffnung kaum Anlass war. Radioaktive Stoffe waren damals in allen Ländern eine große Kostbarkeit, die italienischen Laboratorien dagegen bettelarm; Mussolini pflegte sich stets des Budgetdefizits zu erinnern, wenn die Rede auf die Wissenschaft kam. So genügt es wohl, zu sagen, dass Fermi für die oben erwähnten Neutronenversuche ganze 100 Dollar bewilligt bekam.
Nun sind völlig ausweglose Situationen äußerst selten, und auch Segre fand einen Ausweg. Ende 1936, also noch im gleichen Jahr, reiste er nach Amerika an die California-University und konnte von dort ein Stück bestrahlten Molybdäns mitbringen.
Hier müssen wir einen kleinen rein physikalischen Exkurs einlegen, da sonst unverständlich bleibt, warum Segre dieses Stück Molybdän so dringend benötigte. Aus Molybdän war die Nase der Ablenkplatte im ersten Zyklotron der Welt hergestellt, das nach unseren heutigen Begriffen natürlich eine extrem geringe Leistung besaß. Das Zyklotron ist eine Anlage, die die Bewegung geladener Partikeln beschleunigt, so z. B. die Bewegung von Deuteronen, d. h. der Kerne des schweren Wasserstoffs Deuterium. Die Partikeln werden durch ein elektrisches Hochfrequenzfeld auf einer spiralförmig verlaufenden Bahn beschleunigt und erwerben mit jedem Umlauf einen immer größer werdenden Energiebetrag. Der Strom dieser Partikeln trifft auf das Target aus dem Material, das die Physiker zu bestrahlen wünschen.



E. Segré, der Entdecker des Technetiums

Wer schon irgendwann einmal an einem Zyklotron gearbeitet hat, weiß, wie schwer es ist, die notwendigen Versuche auszuführen, wenn das Target unmittelbar in der Vakuumkammer des

Zyklotrons angebracht ist. Erheblich einfacher arbeitet es sich mit einem herausgeführten Partikelnstrahl in einer Spezialkammer, in der sich die gesamte erforderliche Apparatur unterbringen lässt. Das Teilchenbündel aus dem Zyklotron »herauszuziehen« ist jedoch alles andere als einfach. Es geschieht mit Hilfe einer besonderen Ablenkplatte, die an Hochspannung gelegt wird. Diese Platte wird dem bereits beschleunigten Teilchenstrom in den Weg gestellt und lenkt ihn in der gewünschten Richtung ab. Die Berechnung der günstigsten Ablenkplattenform ist eine Wissenschaft für sich. Obwohl solche Ablenkplatten für Zyklotrone mit größtmöglicher Genauigkeit gefertigt und eingebaut werden, absorbiert die Stirnseite der Platte, auch als Nase bezeichnet, dabei etwa die Hälfte der beschleunigten Partikeln. Naturgemäß heizt sich die Nase infolge der hier aufprallenden Partikeln stark auf, weshalb man sie auch heute aus dem schwerschmelzenden Molybdän fertigt. Ebenso natürlich ist dann freilich, dass die vom Werkstoff der Nase absorbierten Partikeln Kernreaktionen darin auslösen. Segre war der Meinung, dass im Molybdän eine außergewöhnlich interessante Kernreaktion möglich sei, in deren Ergebnis vielleicht das früher bereits so oft entdeckte und jedesmal unvermeidlich wieder »versteckte« Element Nummer 43 nun endlich wirklich gefunden werden würde.

Vom Illmenium bis zum Masurium

Mit der Suche nach dem Element Nummer 43 ist frühzeitig begonnen worden. Sie dauerte unverhältnismäßig lange. Man suchte es in Mineralen, und zwar vorzugsweise in Manganmineralen. Mendelejew, der in seinem Periodensystem für dieses Element ein »Kästchen« freigelassen hatte, gab ihm provisorisch die Bezeichnung Ekamangan. Übrigens erschienen die ersten Anwärter auf einen Platz in diesem »Kästchen« noch vor der Entdeckung des Periodensystems. 1846 war aus dem Mineral Ilmenit ein angebliches Analogon des Mangans, das Illmenium, isoliert worden. Kaum hatte man das Illmenium wieder »in der Schublade verschwinden lassen«, als auch schon neue Kandidaten auftauchten: Davyum, Luzium und Nipponium. Doch immer wieder stellte sich heraus, dass es sich um »Pseudoelemente« handelte. Das 43. »Kästchen« in Mendelejews Tabelle blieb leer.
In den 1920er Jahren nahmen sich dann die hervorragenden Experimentatoren Ida Tacke und Walther Noddack, die später heirateten, des Problems des Ekamangans und des Dwimangans (Eka bedeutet Eins und Dwi bedeutet Zwei) an, d. h. der Elemente Nummer 43 und 75. Bei Untersuchung der Gesetzmäßigkeiten für die Eigenschaftsänderung der Elemente in den Gruppen und Perioden kamen sie zu dem auf den ersten Blick ketzerisch erscheinenden Schluss, der sich später als prinzipiell richtig erwies, dass die Ähnlichkeit von Mangan und seinem Eka- und Dwianalogon wesentlich geringer ist, als man früher glaubte, so dass es vernünftiger erschien, beide Elemente nicht in Manganerzen, sondern im Rohplatin und in Molybdänerzen zu suchen.
Die Experimente des Ehepaars Noddack dauerten viele Monate. 1925 berichteten sie über die Entdeckung zweier neuer Elemente, Masurium (Element Nummer 43) und Rhenium (Element Nummer 75). Die chemischen Symbole der neuen Elemente nahmen die leerstehenden Kästchen im System von Mendelejew ein. Doch in der Folgezeit stellte sich heraus, dass nur eine der beiden Entdeckungen tatsächlich stattgefunden hatte. Als Masurium hatten Ida und Walther Noddack Verunreinigungen angesehen, die mit dem Element Nummer 43 nichts gemein haben.
Das Symbol Ma stand über zehn Jahre im Periodensystem, obwohl bereits 1934 zwei theoretische Arbeiten erschienen waren, die behaupteten, dass man das Element Nummer 43 weder in Mangan- noch in Platinerzen noch in irgendwelchen anderen Erzen überhaupt finden könne. Es handelt sich dabei um die sogenannte Mattauchsche Isobarenregel, die von dem deutschen Physiker J. Mattauch und fast gleichzeitig von dem sowjetischen Chemiker S. A. Stschukarew formuliert worden ist.

Das »verbotene« Element und die Kernreaktionen

Schon bald nach der Entdeckung der Isotopen wurde auch die Existenz von Isobaren nachgewiesen. Um Missverständnissen vorzubeugen, ein Isobar und eine Isobare sind zwei voneinander mindestens ebensoweit entfernte Begriffe wie »Saite« und »Seite«. Als Isobaren bezeichnet man Atome mit gleicher Massenzahl, die jedoch verschiedenen Elementen angehören. So sind z. B. ^{93}Zr, ^{93}Nb und ^{93}Mo alle isobar.
Der Sinn der Mattauchschen Isobarenregel besteht darin, dass stabile Isotope mit ungeraden Ordnungszahlen keine ebenfalls stabilen Isobaren haben können. Wenn also das Isotop des Elements Nummer 41, ^{93}Nb stabil ist, dann müssen die entsprechenden Isotope der beiden Nachbarelemente – ^{93}Zr und ^{93}Mo – notwendigerweise radioaktiv sein. Diese Regel gilt für sämtliche Elemente, darunter auch für das Element Nummer 43.
Technetium steht zwischen dem Molybdän (Atomgewicht 95,94) und dem Ruthenium (Atomgewicht 101,07). Infolgedessen konnte die Massenzahl der Technetiumisotope nur zwischen 96 und 102 liegen. Alle stabilen »vakanten Plätze« innerhalb dieses Bereichs sind jedoch bereits besetzt. Molybdän besitzt stabile Isotope mit den Massenzahlen 96, 97, 98 und 100, Ruthenium dagegen beansprucht die Massenzahlen 99, 101, 102 und noch einige andere. Damit kann das Element Nummer 43 kein einziges nichtradioaktives Isotop besitzen. Übrigens folgt daraus nicht zwangsläufig, dass man Technetium grundsätzlich nicht in der Erdrinde vorfinden könnte: Schließlich existieren auch Radium, Uran und Thorium.
Uran und Thorium haben sich auf der Erde dank der ungeheuer großen Halbwertszeit einiger ihrer Isotope halten können. Alle übrigen natürlich vorkommenden radioaktiven Elemente sind Zerfallsprodukte von Uran und Thorium. Das Element Nummer 43 hätte nur in einem der beiden folgenden Fälle entdeckt werden können, nämlich dann, wenn es Isotope mit einer Halbwertszeit von einigen Millionen Jahren besitzt oder wenn langlebige Isotope dieses Elements hinreichend häufig beim Zerfall der Elemente Nummer 90 und Nummer 92 gebildet werden.
Mit der erstgenannten Möglichkeit rechnete Segre nicht. Wenn langlebige Isotope des Elements Nummer 43 existiert hätten, wären sie bereits früher entdeckt worden. Auch der zweite Fall war wenig wahrscheinlich: Die meisten Thorium- und Uranatome zerfallen unter Emission von α-Teilchen, und die dadurch ausgelösten Zerfallsreihen enden bei stabilen Bleiisotopen, einem Element also, dessen Ordnungszahl 82 beträgt. Leichtere Elemente können durch den α-Zerfall von Uran oder Thorium nicht entstehen.
Freilich gibt es noch eine andere Zerfallsart, die spontane Teilung, in deren Verlauf schwere Kerne von selbst in zwei Bruchstücke etwa gleicher Masse zerfallen. Beim spontanen Uranzerfall könnten Kerne des Elements Nummer 43 zwar entstehen, doch wäre ihre Zahl außerordentlich klein. Im Mittel zerfällt einer von 2 Millionen Urankernen spontan, und bei hundert spontanen Spaltungsvorgängen von Urankernen würde nur in zwei Fällen das Element Nummer 43 gebildet. Doch diese Tatsache kannte Emilio Segre damals nicht, denn die spontane Spaltung wurde erst zwei Jahre nach Entdeckung des Elements Nummer 43 von den sowjetischen Wissenschaftlern G. N. Flerow und K. A. Petrshak nachgewiesen.

Wie man das Technetium wirklich fand

Segre kehrte aus Amerika zurück und hatte ein Stück bestrahlten Molybdäns bei sich. Die Sicherheit, darin ein neues Element zu entdecken, hatte er nicht und konnte sie auch gar nicht haben. Es gab Argumente, die dafür, und solche, die dagegen sprachen.
Beim Auftreffen auf eine Molybdänplatte dringt ein schnelles Deuteron verhältnismäßig tief in das Material ein. In einigen Fällen könnte eines der Deuteronen mit einem Molybdänkern verschmelzen. Dazu wäre in erster Linie die Voraussetzung zu erfüllen, dass die Energie des Deuterons zur Überwindung der elektrostatischen Abstoßungskräfte ausreicht. Das jedoch

bedeutet, dass das Deuteron im Zyklotron auf eine Geschwindigkeit von etwa 15.000 km/s beschleunigt werden muss. Der durch Verschmelzung eines Deuterons und eines Molybdänkerns gebildete Kern ist instabil. Er muss seinen Energieüberschuss »loswerden«. Deshalb musste der entstandene Kern gleichzeitig mit erfolgter Verschmelzung ein Neutron emittieren, wodurch sich der Molybdänkern in einen Kern des Elements Nummer 43 verwandeln sollte.
Natürliches Molybdän besteht aus sechs Isotopen, so dass in dem bestrahlten Molybdänstück die Atome von sechs verschiedenen Isotopen des neuen Elements hätten vorliegen können. Dieser Umstand war deshalb so wichtig, weil sich damit die Chancen vergrößerten, dass sich unter den entstehenden Isotopen auch ein langlebiges Isotop befand; sehr kurzlebige Isotope wären chemisch nicht fassbar gewesen. Schließlich war seit der Bestrahlung bereits über ein Monat vergangen. Die anderen Isotope des neuen Elements dagegen hätten »überleben« können. Sie hoffte Segre zu entdecken.
Damit waren jedoch auch im Grunde genommen alle Argumente erschöpft, die »dafür« sprachen. Argumente »dagegen« gab es beträchtlich mehr.
Gegen die Forscher stand ihre Unkenntnis der Halbwertszeiten bei den verschiedenen Isotopen des Elements Nummer 43. Schließlich hätte es auch geschehen können, dass kein einziges Isotop des neuen Elements länger als einen Monat existierte. Gegen die Forscher arbeiteten auch die Kern-Nebenreaktionen, in deren Verlauf radioaktive Isotope des Molybdäns, Niobs und einiger anderer Elemente entstanden. Ein unbekanntes Element in minimaler Menge aus einem radioaktiven Mehrkomponentengemisch abzuscheiden ist äußerst kompliziert. Doch gerade diese Aufgabe wollten Segre und seine wenigen Mitarbeiter lösen.
Die Arbeit begann am 30. Januar 1937. Zunächst einmal wurde geklärt, welche Partikeln das Molybdänstück emittierte, das sich im Zyklotron befunden und den Ozean überquert hatte. Es emittierte β-Teilchen, d. h. schnelle Kernelektronen. Als man etwa 200 mg des bestrahlten Molybdäns in Königswasser löste, war die β-Aktivität der Lösung etwa die gleiche wie bei einigen Dutzend Gramm Uran.
So hatte man eine bis dahin unbekannte Aktivität entdeckt, und man brauchte »nur noch« herauszufinden, wer der »Urheber« war.
Zunächst einmal trennte man auf chemischem Wege den radioaktiven Phosphor ^{32}P ab, der sich aus Verunreinigungen im Molybdän gebildet hatte. Anschließend wurde die Lösung einem »Kreuzverhör« nach Zeile und Spalte des Periodensystems der Elemente unterzogen. Die Träger der unbekannten Aktivität konnten Isotope von Niob, Zirkonium, Rhenium, Ruthenium sowie von Molybdän selbst sein. Nur mit dem Beweis, dass kein einziges dieser Elemente »eine Aktie« an den emittierten Elektronen hatte, war es möglich, von der Entdeckung des Elements Nummer 43 zu sprechen.
Zuerst wurde das Niob entfernt. Man dampfte die Lösung ein und löste den erhaltenen Rückstand erneut auf, diesmal jedoch in Kaliumhydroxid. Einige Elemente blieben im ungelösten Anteil zurück, doch die unbekannte Aktivität ging in Lösung. Nun setzte man der Lösung Kaliumniobat zu, in der Absicht, dass das stabile Niob eventuell vorhandenes radioaktives Niob bei der Fällung mitreißt. Das Niob ging, die Aktivität blieb. In der gleichen Weise verfuhr man mit Zirkonium. Doch auch die Zirkoniumfraktion war nicht aktiv. Schließlich fällte man das Molybdänsulfid, doch die Aktivität blieb nach wie vor in der Lösung.
Nun begann das Komplizierteste, die unbekannte Aktivität musste vom Rhenium getrennt werden.
Die im Material der Nase enthaltenen Verunreinigungen hatten sich ja nicht nur in radioaktiven Phosphor (^{32}P), sondern auch in radioaktive Rheniumisotope verwandeln können. Das erschien umso wahrscheinlicher, als es gerade Rheniumverbindungen gewesen waren, die die unbekannte Aktivität aus der Lösung entfernt hatten. Wie jedoch bereits das

Ehepaar Noddack festgestellt hatte, musste das Element Nummer 43 dem Rhenium ähnlicher als dem Mangan oder irgendeinem beliebigen anderen Element sein.
Die Abtrennung der neuen Aktivität von Rhenium bedeutete die Entdeckung des neuen Elements, da alle übrigen »Kandidaten« bereits »durchgefallen« waren.
Emilio Segre und sein engster Mitarbeiter Carlo Ferner schafften es. Sie stellten fest, dass der Träger der unbekannten Aktivität in salzsaurer Lösung (0,4 bis 5 n) beim Einleiten von Schwefelwasserstoff mit dem Niederschlag ausfällt. Gleichzeitig fällt jedoch auch Rhenium aus. Führt man die Fällung jedoch in einer Lösung mit höherer Säurekonzentration (10 n) aus, dann geht Rhenium vollständig in den Niederschlag, das Trägerelement der unbekannten Aktivität jedoch nur teilweise. Zur abschließenden Kontrolle unternahm Perrier noch Versuche zur Abtrennung der unbekannten Aktivität vom Ruthenium und Mangan. Dabei wurde klar, dass die β-Teilchen nur von den Kernen des neuen Elements emittiert werden konnten, das nun den Namen Technetium erhielt. Die Versuche fanden im Juni 1937 ihren Abschluss.
So wurde der erste unter den chemischen »Dinosauriern« neu geschaffen, d. h. eines jener Elemente, die irgendwann einmal in der Natur existiert haben, ihres radioaktiven Zerfalls wegen jedoch vollständig »ausgestorben« sind.
Später gelang es, in der Erde außerordentlich geringfügige Technetiummengen nachzuweisen, die durch den spontanen Zerfall des Urans entstanden sind. Das gleiche ist übrigens auch beim Neptunium und Plutonium geschehen. Die Elemente wurden zunächst künstlich dargestellt und erst später, nachdem man ihre Eigenschaften studiert hatte, gelang ihr Nachweis in der Natur.
Heute erhält man Technetium aus den Spaltprodukten von ^{235}U aus Kernreaktoren. Gewiss, seine Abtrennung aus der großen Masse aller übrigen Spaltprodukte ist nicht einfach, denn auf 1 kg Spaltprodukt insgesamt entfallen nur etwa 10 g des Elements Nummer 43. In der Hauptsache handelt es sich dabei um das Technetiumisotop ^{89}Tc, dessen Halbwertszeit 21.2000 Jahre beträgt. Dank der Akkumulation von Technetium in den Reaktoren gelangen die Ermittlung der Eigenschaften dieses Elements, seine Reindarstellung und die Untersuchung vieler seiner Verbindungen. In diesen Verbindungen tritt Technetium in den Wertigkeitsstufen +2, +3 und +7 auf. Ebenso wie Rhenium ist Technetium ein Schwermetall (seine Dichte beträgt 11,5 g/cm^3); es ist schwerschmelzend (Schmelztemperatur 2140 °C) und chemisch beständig.
Ungeachtet der Tatsache, dass Technetium eines der seltensten und teuersten Metalle (viel teurer als Gold) ist, hat es bereits praktischen Nutzen gebracht.

Womit uns das Technetium nützt

Der Schaden, den die Menschheit durch die allgegenwärtige Korrosion erleidet, ist ungeheuer groß. Jeder zehnte Hochofen arbeitet nur zur »Deckung des Korrosionsbedarfs«. Nun gibt es als Inhibitoren bezeichnete Stoffe, die die Metallkorrosion verlangsamen. Die besten Inhibitoren überhaupt sind Pertechnate, die Salze der Pertechnetiumsäure $HTcO_4$. Durch Behandlung mit geringsten Mengen TcO_4^- kann die Korrosion von Eisen und kohlenstoffarmem Stahl, dem wichtigsten Konstruktionswerkstoff, stark verringert werden.
Einer umfangreichen Anwendung der Pertechnate stehen zwei Hindernisse im Wege, die Radioaktivität des Technetiums und sein hoher Preis. Das ist besonders deshalb ärgerlich, weil die analogen Verbindungen von Rhenium und Mangan die Korrosion nicht verhüten.
Schließlich hat das Element Nummer 43 noch eine weitere einmalige Eigenschaft. Die Temperatur, bei der es ein Supraleiter wird, liegt mit 11,2 K höher als bei jedem anderen reinen Metall. Dieser Zahlenwert wurde zwar an Proben nicht besonders großer Reinheit (nur 99,9 %) ermittelt, doch haben wir Grund zu der Annahme, dass Technetiumlegierungen mit anderen Metallen u. U. die idealen Supraleiter werden könnten.

Einen guten Dienst hat das Technetium auch den Astronomen erwiesen. Sie wiesen es spektralanalytisch in einigen Sternen, z. B. im Stern R der Andromeda, nach. Aus den Spektren geht hervor, dass die Häufigkeit des Elements Nummer 43 dort etwa die gleiche ist wie von Zirkonium, Niob, Molybdän und Ruthenium. Das aber bedeutet, dass die Synthese der Elemente im Weltall auch in der Gegenwart andauert.

Interview mit Emilio Segre

Während der X. Mendelejewtagung im September 1969 in Leningrad (Sankt Petersburg) gab der Technetiumentdecker und Nobelpreisträger Professor Emilio Segre den Korrespondenten der Zeitschrift »Chemie und Leben« ein Interview. An dem Gespräch nahm auch Madame Segre teil. Wir drucken dieses Interview hier mit geringfügigen Kürzungen ab.

Professor Segre! Ihnen wurde das Glück zuteil, lange Zeit mit dem bedeutenden Wissenschaftler Enrico Fermi zusammenzuarbeiten. Welche Ihrer persönlichen Erinnerungen an Fermi sind Ihnen besonders teuer?

Fermi war äußerlich der unauffälligste Mensch der Welt. Man sagt, dass Genies merkwürdige Charaktere haben, Menschen, die nicht von dieser Welt seien. Fermi war dafür ein absolutes Gegenbeispiel. Es gab nur eine Eigenschaft, die ihn auszeichnete. Er machte sehr wenig Fehler; er machte fast überhaupt keine Fehler! Er arbeitete vierzehn Stunden täglich. Er sprach und schrieb nicht besonders effektvoll, dafür aber stets sehr klar und exakt. Immer. Er war sehr geduldig und regte sich niemals auf. Bei allen, die mit ihm zusammenarbeiteten, hinterließ er einen tiefen Eindruck, und sein Einfluss war groß.
Noch ein Punkt, der nicht übersehen werden darf: Er war unermüdlich; unermüdlich in allem, nicht nur in der Arbeit. Er konnte nach Tisch Tennis spielen, dann, wenn (in New York) die Hitze am schlimmsten war. Wenn seine Partner schon kaum mehr kriechen konnten, zeigte er keinerlei Spuren von Müdigkeit, sondern sagte belustigt: »Aber Ihr seid ja alle noch so jung!« Vielleicht wissen Sie, dass es ein sehr gut geschriebenes Buch von Laura Fermi mit dem Titel »Atome bei uns zu Hause« gibt, das einen Eindruck von Fermi vermittelt. Auch ich habe ein Buch über ihn als Wissenschaftler und Physiker geschrieben.

Berichten Sie in Ihrem Buch auch darüber, wie die Uranspaltung entdeckt wurde?

Ja, aber nur ganz wenig, nur das, was wir selbst gesehen haben und was mit unseren Arbeiten in Rom zusammenhängt. Als wir in Rom 1934 Uran mit Neutronen bestrahlten, fand mit absoluter Sicherheit bereits eine Spaltung dos Urans statt; es war ausgeschlossen, dass sie nicht stattfand! Aber wir haben es nicht bemerkt. Es ist ein absolutes Rätsel, warum wir die Spaltung nicht entdeckten, warum noch fünf Jahre notwendig waren, ehe die Erscheinung erkannt wurde. Man kann heute sagen, dass es eine recht geheimnisvolle Geschichte war, aber so war es nun einmal.

Woran arbeiten Sie gegenwärtig?

Ich leite im Strahlungslabor in Berkeley eine Gruppe von Physikern. Wir beschäftigen uns mit der Physik der Elementarteilchen. So suchen wir beispielsweise besonders seltene Zerfallsformen von Partikeln. Ein und dieselbe Partikel kann millionenmal auf einem ganz bestimmten Weg zerfallen und dann wieder nur ein einziges Mal auf einem anderen. Die Spuren dieser seltenen Zerfallsvorgänge aufzufinden, sind wir bemüht. Wir glauben, dass es von hinreichender Wichtigkeit ist, nachzuprüfen, ob solche seltenen Zerfallsformen existieren. In den vergangenen Jahren hat es einige Überraschungen gegeben, Zerfallsformen,

die die Theorie absolut verbietet und die nicht etwa nur wir, sondern auch andere Forscher völlig ausgeschlossen haben. Außerdem befassen wir uns mit der Untersuchung von Atomen, in denen Elektronen durch Mesonen ersetzt sind; diese Atome bezeichnet man als Mesoatome.

Wie beurteilen Sie die gegenwärtige Situation in jenem Wissenschaftsgebiet, auf welchem Sie arbeiten?

In der Physik der Elementarteilchen erinnert vieles an die Situation mit den chemischen Elementen zu Zeiten Mendelejews. Gewiss, die alten Verfahren lassen sich heute nicht anwenden. Die Lösungsmethoden müssen andere sein, doch eine bestimmte Klassifikation, die ihrer Natur nach dem Periodensystem ähnlich ist, eine gewisse Organisation aller Elementarteilchen, die wir bereits kennen, sie muss geschaffen werden. Und das wird in absehbarer Zukunft geschehen.

Madame Segre, teilen Sie die wissenschaftlichen Interessen Ihres Gatten, und hatten Sie Gelegenheit, mit ihm zusammenzuarbeiten?

Es ist schon lange, her, damals in Palermo, als Segre zum erstenmal das Element Nummer 43, das Technetium, künstlich darstellte. Ich war eine einfache technische Mitarbeiterin in seinem Laboratorium. Später kamen dann die Kinder, um die sich jemand kümmern musste. Unsere gemeinsame Arbeit fand ihr Ende.
(Professor Segre): Ich muss sagen, dass ich in meinem Leben schon oft das düstere Bild sehen konnte, wenn Mann und Frau – beides Physiker – in der Arbeit miteinander wetteiferten. Grässlich! Die Frauen sind in der Regel ehrgeiziger und in diesen Fällen rasch mit der neunschwänzigen Katze zur Hand.

Madame Segre, sind Sie nicht der Auffassung, dass es nicht ganz einfach ist, die Gattin eines bekannten Wissenschaftlers zu sein?

Es hat seine Vorzüge und seine Nachteile. Insgesamt kann ich sagen, dass wir ein gutes Leben miteinander gelebt haben. Natürlich, leicht war es nicht immer. Segre widmete seiner Familie wenig Zeit und hat immer mit seiner Arbeit zu tun, immer nur Arbeit.
(Professor Segre): Wissenschaftler zu sein ist nichts Besonderes. Alle Berufe fordern die volle Hingabe. Wenn Sie ein General sein wollen, dann müssen Sie in den Krieg ziehen, wollen Sie Forscher sein, dann müssen Sie forschen.
(Madame Segre): Ein bekannter italienischer Wissenschaftler hat mir, als Emilio und ich heirateten, gesagt: »Solange Sie ihm sein Spielzeug lassen, wird er glücklich sein...« Diese Worte habe ich mir gemerkt. Später habe ich oft die Klagen der Ehefrauen junger italienischer Wissenschaftler anhören müssen, die bei uns in Berkeley ihr Praktikum ableisteten. Sie beklagten sich darüber, dass ihre Männer überhaupt keine Zeit für sie hätten. Und ich habe ihnen immer wieder gesagt, dass, wenn die Männer ihre Zeit einer Sache widmen, die sie interessiert, man besser nicht den Versuch unternehmen sollte, sie mit etwas anderem zu beschäftigen.

Hat Ihr Gatte Angewohnheiten, die Sie lieben, und solche, die bei Ihnen keine Gegenliebe finden?

Ich habe nie versucht, seine Angewohnheiten zu ändern, weil es sehr schwierig ist, überhaupt etwas an einem erwachsenen Menschen zu ändern. Er hat Angewohnheiten, die uns beiden Freude machen. Da ist seine Liebe zum Reisen. Am Wochenende packen wir unser Zelt und

die Schlafsäcke ein und fahren los. Viel Zeit bringen wir mit dem Blumenpflücken zu. Besonders weiße Blumen. Mein Mann zieht sie allen anderen Blumen vor. Außerdem ist er ein leidenschaftlicher Angler. Ich interessiere mich überhaupt nicht für das Angeln, aber ich halte es aus.

Professor Segre, wann haben Sie das erste Mal etwas von Physik gehört?

Als ich fünf oder sechs Jahre alt war. Wir hatten ein kleines Büchlein zu Hause, worin alle möglichen Versuche beschrieben waren. Es war so ein feines Büchlein, dass meine Mama mir anhand von Beispielen daraus die Grammatik beibrachte.

Haben Sie sich in Ihrer Kindheit mit Versuchen und Experimenten befasst?

Gewiss, Gewiss!

Lesen Sie Phantastik?

Nein.

Wer ist Ihr liebster Filmstar?

Ich glaube, Anna Magnani.

Ihr liebstes Buch?

(Madame Segre): Segre liest immer, er liest alles, egal was, er liest sehr viel.
(Professor Segre): Das liebste Buch zu nennen ist schwer. Unter den Büchern, die ich in letzter Zeit gelesen habe, sind es die »Toten Seelen« von Gogol. Und vielleicht noch die »Hauptmannstochter«.

Verfassen Sie auch populärwissenschaftliche Arbeiten? Schreiben Sie für die Jugend?

Ich habe Artikel für die Zeitschrift »Science« geschrieben, das ist allerdings nicht für Kinder.

Was ist Ihre liebste Entdeckung, die »nicht von Ihnen«, stammt?

Nun, auf jeden Fall die Quantenmechanik. Am meisten liebe ich das, was Schrödinger darin geleistet hat.

Und von den eigenen Entdeckungen?

Wissen Sie, mit den Entdeckungen ist es wie mit den Kindern. Wie soll man sagen, welches das liebste ist? Natürlich gibt es bestimmte Sympathien; auch bei mir. Ich denke dabei an einfache, elegante Arbeiten, die mühelos gelangen. Als ich das Studium abgeschlossen hatte, unternahm ich einige spektroskopische Arbeiten an verbotenen Linien. Ich habe diese Arbeit für mein ganzes Leben liebgewonnen, weil es die erste eigene, von mir selbst ausgeführte Arbeit war. Sie überzeugte mich, der ich damals bereits vierundzwanzig Jahre alt war, dass ich imstande sein würde, ein Physiker zu werden. Und natürlich liebe ich die Entdeckung des Technetiums, weil sie mit sehr einfachen Mitteln gelang, an einer Provinzuniversität, an der ich gerade als frischgebackener Professor angekommen war. Alles das geschah unter relativ unerwarteten Umständen.

Unsere letzte Frage: Welche Wünsche möchten Sie über unsere Zeitschrift den jungen Lesern übermitteln, die die Absicht haben, ihren Weg in der Wissenschaft zu finden?

An der Wissenschaft Interesse zu finden! Das wichtigste ist, für sich selbst herauszufinden, was das Interessanteste im Leben ist. Es spielt keine Rolle, was andere darüber denken, belanglos, ob es sich um wichtige Dinge handelt oder nicht. Man muss seinen Standpunkt und seine Berufung finden! Ein Mendelejew zu werden ist schwer, doch gerade Mendelejew kann vielen als Beispiel dienen.

Ruthenium

von N. M. Sinizin & W. I. Stoljakow



Am Anfang dieses Kapitels wollen wir einige Tatsachen betrachten, die die besondere Stellung des Rutheniums unter allen übrigen Elementen charakterisieren.
Ruthenium ist ein Analogon des Platins. Von den Platinmetallen ist es das leichteste und zugleich das »unedelste«.
Ruthenium kann in mindestens neun verschiedenen Wertigkeitsstufen auftreten.
Ruthenium ist das erste Element, mit dessen Hilfe der Luftstickstoff chemisch gebunden wurde (zu diesem Zweck verwendete man eine Komplex Verbindung des Rutheniums), und zwar in der Weise, wie es bestimmte Bakterien tun. Bereits 1962 gelang es einem der Verfasser dieses Abschnitts, eine Komplexverbindung zwischen Ruthenium und molekularem Stickstoff darzustellen. Die Zusammensetzung dieses Komplexes ist

$[(NO)(NH_3)_4RuN_2Ru(NH_3)_4(NO)]Cl_6$.

1965 hat der kanadische Wissenschaftler Albert Allan eine einfachere (ebenfalls komplexe) Verbindung, nämlich

$[Ru(NH_3)_5N_2]Cl_2$,

gefunden.
Ruthenium entsteht während des Betriebes von Kernreaktoren sowie bei der Explosion von Atombomben. Es ist eines der unangenehmsten Spaltelemente.
Ein Kubikzentimeter Ruthenium absorbiert bis 1500 cm^3 Wasserstoff.
Ruthenium wurde 1844 in Russland entdeckt und zu Ehren Russlands so bezeichnet, denn Ruthenium bedeutet auf Lateinisch soviel wie Russland. Der Entdecker war Karl Karlowitsch Claus, Professor an der Universität Kasan.
Das Ruthenium stellt die Chemiker heute vor mindestens drei Probleme. Von diesen soll im folgenden die Rede sein.

Das Problem Nummer 1: Wie man Ruthenium beseitigt

Ruthenium hat zahlreiche wertvolle und interessante Eigenschaften. In vielen mechanischen, elektrischen und chemischen Kenndaten kann es erfolgreich mit einer großen Zahl anderer Metalle, darunter sogar mit Platin und Gold, konkurrieren. Im Unterschied zu diesen Metallen ist Ruthenium jedoch sehr spröde, so dass es nicht gelingt, irgendwelche Erzeugnisse daraus zu fertigen. Offenbar erklärt sich die Sprödigkeit des Rutheniums ebenso wie die Tatsache, dass es sich vorläufig nicht mechanisch bearbeiten lässt, aus der ungenügenden Reinheit jener Proben, die bisher geprüft wurden. Die physikalischen Eigenschaften dieses Metalls hängen sehr stark vom Darstellungsverfahren ab, und die Gewinnung von hochreinem Ruthenium ist vorläufig niemandem gelungen. Versuche, reines Ruthenium durch Sinterung in Brikettform, durch Zonenschmelzen oder nach anderen Verfahren zu erhalten, haben bislang keine positiven Ergebnisse gebracht. Aus diesem Grund sind auch die Schmelz- und

Siedetemperatur des Rutheniums bis heute nicht genau bekannt. Man nimmt an, dass die entsprechenden Werte bei etwa 2700 bzw. 4500 °C liegen.
Metallisches Ruthenium absorbiert Wasserstoff sehr bereitwillig. Als Musterbeispiel für ein Wasserstoffabsorptionsmittel gilt gewöhnlich Palladium, das je Kubikzentimeter Eigenvolumen 940 cm^3 Wasserstoff absorbiert. Die Absorptionsfähigkeit von Ruthenium liegt höher, es absorbiert das 1500fache seines Eigenvolumens an Wasserstoff. Noch eine nicht unwichtige Eigenschaft von Ruthenium besteht darin, dass es bei einer Temperatur von 0,47 K supraleitend wird.
Kompaktes metallisches Ruthenium löst sich weder in Basen noch in Säuren und widersteht sogar siedendem Königswasser; nur von Salpetersäure mit einem Zusatz starker Oxidationsmittel in Gestalt von Perchloraten oder Bromaten wird es teilweise gelöst. Ruthenium kann durch Hypochlorite im alkalischen Bereich oder elektrochemisch im sauren Bereich gelöst werden.



Der russische Chemiker K. K. Claus (1790–1864) entdeckte 1844 das Ruthenium als letztes Element der Platingruppe

Bei Erwärmung an der Luft oxidiert Ruthenium teilweise. Das Maximum der Oxidationsgeschwindigkeit wird bei 800 °C beobachtet. Bei Temperaturen bis 1000 °C geht die Rutheniumoxidation stets nur bis zum Rutheniumdioxid RuO_2; erhitzt man es jedoch auf 1200 °C und darüber, dann beginnt die Umsetzung zum flüchtigen Rutheniumtetraoxid RuO_4, in dem das Ruthenium seine höchste Wertigkeitsstufe, +8, besitzt.
RuO_4 ist eine sehr interessante Verbindung. Unter Normalbedingungen handelt es sich dabei um goldgelbe, nadelförmige Kristalle, die bereits bei 25 °C schmelzen und in eine orangebraune Flüssigkeit mit charakteristischem ozonartigem Geruch übergehen. Kommt Rutheniumtetraoxid auch nur mit den geringsten Spuren der meisten organischen Verbindungen in Berührung, so explodiert es augenblicklich. Gleichzeitig löst es sich gut in Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid. RuO_4 ist giftig. Bei längerem Einatmen von Rutheniumtetraoxiddampf treten Anzeichen von Schwindel auf, es kommt zu Anfällen von Brechreiz und Erstickung. Bei einigen Chemikern, die mit Rutheniumtetraoxid zu tun hatten, entwickelten sich Ekzeme.
Die Fähigkeit des Rutheniums zur Bildung feinen Tetraoxids hat in der Chemie dieses Elements eine wichtige Rolle gespielt. Durch Überführung in das flüchtige RuO_4 gelingt die Abtrennung des Rutheniums von anderen Edel- und Nichtedelmetallen, so dass man nach erneuter Reduktion das bisher reinste Ruthenium erhielt. Nach dem gleichen Verfahren entfernt man aus Rhodium, Iridium und Platin Rutheniumanteile, die die Eigenschaften der Platinmetalle sehr stark beeinflussen. Ihre Reinigung von Ruthenium wäre nach anderen Verfahren äußerst kompliziert.
Es war aber nicht die Metallurgie, die das Problem der Rutheniumbeseitigung so aktuell werden ließ. Das Problem Nummer 1 stammt aus der Kerntechnik.
In der Natur existieren keine radioaktiven Rutheniumisotope; sie entstehen vielmehr durch Kernspaltung von Uran und Plutonium in den Reaktoren der Kernkraftwerke, Atom-U-Boote und -schiffe sowie bei der Explosion von Atombomben. Die meisten radioaktiven

Rutheniumisotope haben eine kurze Lebensdauer, doch zwei von ihnen, und zwar ^{103}Ru und ^{106}Ru, besitzen verhältnismäßig lange Halbwertszeiten (39,8 Tage bzw. 1,01 Jahre) und werden in den Reaktoren akkumuliert. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass beim Zerfall von Plutonium bis zu 30 % der Gesamtmasse aller Spaltprodukte auf Rutheniumisotope entfallen. Unter theoretischen Aspekten ist diese Tatsache zweifelsohne von Interesse. Sie enthält sogar einen besonderen Höhepunkt; hier fand der Traum der Alchemisten seine Erfüllung, ein unedles Metall verwandelt sich in ein Edelmetall. In der Tat produzieren die Plutoniumfabriken in aller Welt heutzutage einige Dutzend Kilogramm des Edelmetalls Ruthenium. Der praktische Schaden, den die Kerntechnik dadurch erleidet, würde jedoch selbst dann nicht aufgehoben, wenn es gelänge, alles in den Kernreaktoren erhaltene Ruthenium nutzbringend anzuwenden.

Was lässt das Ruthenium so schädlich werden?

Einer der Hauptvorzüge von Kernbrennstoff ist seine Reproduzierbarkeit. Wir dürfen als bekannt voraussetzen, dass bei »Verbrennung« von Uranstäben in den Kernreaktoren ein neuer Kernbrennstoff, Plutonium, entsteht. Gleichzeitig sammelt sich auch »Asche«, die Spaltprodukte der Urankerne, darunter auch Rutheniumisotope, an. Die »Asche« muss entfernt werden. Damit nicht genug, fangen die Kerne der Spaltelemente auch Neutronen ein und verursachen damit einen Abbruch der Kettenreaktion; schließlich erzeugen sie einen zusätzlichen Strahlungspegel, der weit über die zulässigen Grenzwerte hinausgeht. Die Hauptmasse der Spaltprodukte lässt sich verhältnismäßig leicht vom Uran und vom Plutonium abtrennen, was in Spezialbetrieben auch regelmäßig durchgeführt wird; das radioaktive Ruthenium indessen verursacht viel Ärger.
Plutonium, unverbrauchtes Uran sowie die Spaltprodukte werden in besonderen Anlagen voneinander getrennt. Die erste Trennstufe beinhaltet das Auflösen der Uranstäbe in Salpetersäure. Hier nimmt der Ärger mit dem Ruthenium bereits seinen Anfang. Ein gewisser Teil des Rutheniums setzt sich dabei in Nitrosokomplexe um, denen das dreiwertige Radikal-Ion $(RuNO)^{3+}$ zugrunde liegt. Diese Gruppierung bildet mit Salpetersäure Komplexverbindungen aller möglichen Zusammensetzungen, die untereinander, aber auch mit anderen in der Lösung befindlichen Ionen in Wechselwirkung treten, hydrolysieren oder sogar anorganische Polymermoleküle bilden. Die Komplexe sind völlig verschieden voneinander, doch fallen ihre Trennung und Identifizierung sehr schwer. Die geradezu unerschöpfliche Vielfalt der Eigenschaften von Nitrosoverbindungen des Rutheniums ist der Grund dafür, dass die Chemiker und Technologen einem Dickicht kompliziertester Probleme gegenüberstehen.
Man kennt mehrere Verfahren zur Abtrennung der Spaltprodukte vom Plutonium und Uran. Eines dieser Verfahren ist der Ionenaustausch. Eine Lösung mit unterschiedlichen Ionen läuft durch ein System von Ionenaustauschern. Der Sinn dieser Operation besteht darin, dass Uran und Plutonium von den Ionenaustauscherharzen festgehalten werden, während die übrigen Elemente das Gesamtsystem ungehindert passieren. Ruthenium muss dabei natürlich wieder aus der Reihe tanzen. Ein gewisser Teil des Rutheniums verbleibt gemeinsam mit dem Uran in den Ionenaustauschern.
Bei einem anderen Verfahren, der Fällung, wird Uran unter Verwendung von Spezialreagenzien als Niederschlag ausgefällt; die Spaltprodukte bleiben in Lösung. Mit dem Uran gemeinsam fällt jedoch auch ein Teil des Rutheniums aus.
Arbeitet man nach den Extraktionsverfahren, dann wird Uran durch organische Lösungsmittel, z. B. durch Ester phosphororganischer Säuren, aus der wässrigen Lösung extrahiert. Die Spaltprodukte verbleiben in der wässrigen Phase; aber nicht alle – das Ruthenium geht z. T. gemeinsam mit dem Uran in die organische Phase über.

Man hat versucht, die Schwierigkeiten bei der Entfernung des Rutheniums aus Kernbrennstoff durch Anwendung trockener Verfahren zu umgehen, so dass keine Auflösung der Uranstäbe notwendig war. Statt mit Salpetersäure behandelte man sie nun mit Fluor. Man hoffte, das Uran würde dabei in sein flüchtiges Hexafluorid übergehen und so eine Trennung von den nichtflüchtigen Fluoriden der Spaltelemente erlauben. Doch Ruthenium hielt sich auch hier die Treue. Man fand, dass auch Ruthenium flüchtige Fluoride bildet.
Die Schwierigkeiten mit dem Ruthenium verfolgen die Technologen auch im Verlauf der sich anschließenden Arbeitsetappen an den spaltbaren Stoffen. Bei Abscheidung der Spaltstoffe aus den Abfalllösungen gelingt es, einen Großteil der Fremdelemente in den Niederschlag zu überführen, während Ruthenium wiederum in der Lösung verbleibt. Auch eine biologische Reinigung ist keine Garantie für seine Entfernung.
Werden rutheniumhaltige Abwässer in besondere abflusslose Reservoire geleitet, dann beginnt das Ruthenium allmählich in den Boden zu migrieren, wodurch noch in großer Entfernung vom Reservoir die Gefahr einer radioaktiven Verseuchung entsteht. Das gleiche geschieht bei Verbringung des Spaltmülls in tiefe Schächte. Da radioaktives Ruthenium in Gestalt seiner wasserlöslichen Nitrosoverbindungen eine außerordentliche Mobilität oder, richtiger gesagt, eine hervorragende Migrationsfähigkeit besitzt, vermag es mit dem Grundwasser große Entfernungen zurückzulegen.
Das Problem der Reinigung bzw. Desaktivierung von Gegenständen, Ausrüstungen, Bekleidungsstücken usw. hat, wenn es sich um radioaktives Ruthenium handelt, auch seine besondere Spezifik. Abhängig davon, in welchem chemischen Zustand sich das Ruthenium befand, lässt es sich entweder sehr leicht abwaschen und entfernen, oder die Desaktivierung gelingt nur unter größter Mühe.
Die Physiker, Chemiker, Technologen und besonders die Radiochemiker vieler Länder befassen sich intensiv mit Problemen der Entfernung von radioaktivem Ruthenium. Während der I. und II. Internationalen Konferenz über die friedliche Nutzung der Atomenergie in Genf behandelten mehrere Vorträge diese Problematik.
Bis heute haben wir leider keinen Grund, den Kampf mit dem Ruthenium als erfolgreich beendet anzusehen, und allem Anschein nach werden die Chemiker noch manche Mühe und Arbeit darauf verwenden müssen, damit dieses Problem unter der Rubrik »endgültig gelöst« abgelegt werden kann.

Das Problem Nummer 2 : Die weitere Erforschung der Chemie des Rutheniums und seiner Verbindungen

Die ungewöhnliche Aktualität des ersten Problems veranlasst die Forscher, immer tiefer in die Chemie des Rutheniums und seiner Verbindungen einzudringen. Die Entdeckung von radioaktivem Ruthenium in den Spaltprodukten der Kernbrennstoffe war ein entscheidender Anstoß für eine Vielzahl von Arbeiten zur Chemie des Rutheniums und hat diese zum Gegenstand lebhafter Aufmerksamkeit werden lassen.
1844 hatte der Chemieprofessor an der Universität Kasan Karl Karlowitsch Claus aus Rohplatin 6 g eines unbekannten, silberweißen Metalls erhalten, sein Atomgewicht sowie die wichtigsten physikalisch-chemischen Konstanten bestimmt und einzelne Eigenschaften einiger seiner Verbindungen ermittelt. Ruthenium wurde zum 57. Element, das die Chemiker kannten.
Mit der Bearbeitung von Einzelfragen der Rutheniumchemie befassten sich zu verschiedenen Zeiten viele bekannte Chemiker, Berzelius, Saint Ciaire Deville, Debre, Remy, Werner u. a. So wurde festgestellt, dass Ruthenium in Bezug auf einige chemische Eigenschaften dem Eisen nahesteht, nach anderen Eigenschaften dagegen dem Rhodium und besonders dem Osmium, dass es in mehreren Wertigkeitsstufen aufzutreten vermag und dass das stabile Rutheniumoxid die Formel RuO_2 hat.

Ruthenium ist ein seltenes und sehr dispergiertes Element. "Wir kennen nur ein einziges Mineral. Es handelt sich um den Laurith RuS_2, einen sehr festen und schweren Stoff von schwarzer Farbe, der äußerst selten in der Natur angetroffen wird. In einigen anderen natürlichen Verbindungen erscheint Ruthenium nur als isomorphe Komponente, deren Anteil in der Regel allenfalls einige Zehntel Prozent beträgt. Geringfügige Rutheniumverbindungsanteile wurden in Kupfer-Nickel-Erzen des kanadischen Vorkommens von Sudbury und später auch in anderen Bergwerken entdeckt.
Akademiemitglied A. J. Fersman fand Rutheniumspuren in sauren Eruptivgesteinen und in vielen anderen Mineralen. Aber das Problem der Dispergierung des Rutheniums bei Zerstörung von Gesteinen sowie seines weiteren Schicksals ist bis heute nicht endgültig erforscht. Die Lösung dieses Problems wird dadurch kompliziert, dass Ruthenium einerseits schwerlösliche Oxide liefert, die in den Rückständen von Gesteinen akkumuliert werden, dass aber andererseits Mineralquellen und Oberflächenwässer einen Teil des Rutheniums lösen, der nach Übergang in den gelösten Zustand dispergiert wird. Starke Adsorbentien und biochemische Faktoren vermögen Ruthenium erneut aus der Lösung anzureichern. So wurden im Mineral Pyrolusit MnO_2 erhöhte Rutheniumkonzentrationen gefunden. Auch einige Pflanzen haben die Fähigkeit, dieses Element zu akkumulieren, insbesondere gilt das für die Wurzeln der Hülsenfrüchte.
Eine der bemerkenswertesten chemischen Eigenschaften des Rutheniums ist die Vielzahl seiner Wertigkeitszustände. Die Leichtigkeit, mit der Ruthenium aus einem Wertigkeitszustand in einen anderen übergeht, und der Überfluss solcher Zustände führen zu der außerordentlichen Kompliziertheit und Eigenart der Chemie des Rutheniums, die bis heute ein »Überangebot« von »weißen Flecken« zeigt.
Werfen Sie nur einmal einen Blick auf die zahlreichen in der nachstehenden Übersicht angegebenen Rutheniumverbindungen, und sehen Sie selbst, wie viele von ihnen offenbar kompliziert und noch wenig erforscht sind (mit »M« sind einwertige Metalle bezeichnet)!

Wertigkeitszustand von Ru in den Verbindungen	Beispiele einiger Verbindungen
8	RuO_4; $RuO_4 \cdot PCl_3$
7	$M[RuO_4]$
6	$M4[RuO_4]$; $M_2[RuF_8]$; RuF_6
5	$M[RuF_6]$; RuF_5
4	$RuCl_4$; RuO_2; $M_2[RuCl_6]$
3	$RuCl_3$; $M_3[RuCl_6]$
2	$M_2[RuCl_4]$; $M_4[Ru(CN)_6]$
1	$Ru(CO)_nBr$
0	$Ru(CO)_n$

Nur sehr wenige Wissenschaftler haben sich systematisch mit der Chemie des Rutheniums beschäftigt. Von ihnen veröffentlichten einige ein oder zwei Arbeiten und befassten sich dann mit anderen Elementen, während andere – außerstande, mit der Lawine ständig neu entstehender Probleme fertig zu werden – ihre Arbeiten über das Ruthenium sogar unvollendet abbrachen. Das ist der Grund, warum wir uns für verpflichtet halten, hier an den sehr früh verstorbenen sowjetischen Wissenschaftler Sergej Michailowitsch Starostin zu erinnern, der sein ganzes Leben der Chemie des Rutheniums und seiner Verbindungen widmete. Er war es auch, der feststellte, dass die ungeheuren Schwierigkeiten bei der Abtrennung des Rutheniums von Plutonium und Uran mit der Entstehung und den Eigenschaften der Nitrosokomplexe des Rutheniums zusammenhängen.
Doch kehren wir zu den vielen Wertigkeitsstufen des Rutheniums zurück. In der Übersicht über die Rutheniumverbindungen haben wir gesehen, dass neun Wertigkeitsstufen – von null

bis acht – auftreten. Das sollte eigentlich genügen, ist aber noch längst nicht alles. Ruthenium ist auch zur Ausbildung von Verbindungen mit Mehrfachbindungen fähig, an deren Entstehung nicht nur ein, sondern mehrere Elektronenpaare beteiligt sind. Neben den kovalenten Bindungen, die durch Paarbildung aus dem freien Elektron des Rutheniums und einem Elektron eines beliebigen anderen Atoms entstehen, vermag dieses Element auch kompliziertere Bindungen – Dativbindungen sowie semipolare Doppelbindungen – einzugehen. So wurde beispielsweise festgestellt, dass die Bindung

$$Ru \leftarrow O \rightarrow Ru$$

($2 \cdot 0{,}18$ nm) in der Verbindung $K_4[Ru_2OCl_{10}) \cdot H_2O$ eine Mehrfachbindung ist. Diese Bindung ist kürzer und fester als die Einfachbindung Ru–O (0,23 nm).
An der Ausbildung von Rutheniumnitrosoverbindungen sind alle drei Bindungsarten beteiligt. Die Anwesenheit der Nitrosogruppe führt in diesen Verbindungen zu einer sehr stabilen 18-Elektronen-Konfiguration am Ruthenium, was der Edelgaskonfiguration des Kryptons entspricht. Das erklärt die ungewöhnlich hohe chemische und thermische Stabilität der Rutheniumnitrosokomplexe, also jener Verbindungen, die für die Kerntechnik von größter Wichtigkeit sind. Die Wertigkeit des Rutheniums in seinen Nitrosokomplexen ist gleich vier zu setzen, das ist die stabilste Wertigkeitsstufe des Rutheniums.
Zu allem übrigen vermag Ruthenium auch noch langkettige Polymermoleküle zu bilden. Dabei sind silikonartige Ketten charakteristisch (–Ru–O–Ru–O–Ru–O–). Einige Wissenschaftler sind der Meinung, dass es gelingen wird, auf der Basis von Rutheniumnitrosokomplexen auch anorganische Polymere zu erzeugen.
Vor einigen Jahrzehnten haben die Komplexverbindungen des Rutheniums der chemischen Theorie einen wichtigen Dienst geleistet, indem sie ein vortreffliches Modell abgaben, mit dessen Hilfe Werner seine berühmte Koordinationstheorie schuf. Vielleicht werden die Polymerverbindungen des Rutheniums in nicht allzu ferner Zukunft als Modell für die Schaffung einer Theorie anorganischer Polymere dienen.

Das Problem Nummer 3 : Gewinnung und Verwendung von Ruthenium

Ungeachtet der geringen Verbreitung des Rutheniums in der Natur und seiner sehr begrenzten Gewinnung (nach letzten Angaben werden in den kapitalistischen Ländern jährlich etwa 3 t Ruthenium erzeugt) kann man keinesfalls sagen, dass das Element »arbeitslos« wäre.
Ruthenium ist unter den Platinmetallen das unedelste, hat aber auch die meisten Eigenschaften der anderen Platinmetalle. Darüber hinaus besitzt es eine ganze Reihe spezifischer Eigenschaften. Mit jedem Jahr wächst das Anwendungsgebiet des Rutheniums. In diesem Zusammenhang entsteht das dritte Problem, das dem ersten diametral entgegengesetzt ist, wie die Rutheniumproduktion zu steigern ist, wie man neue effektivere Verfahren zur Gewinnung des Rutheniums aus den Halbfertigerzeugnissen der Kupfernickelproduktion finden kann, wo dieses Element gemeinsam mit anderen Edel- und Unedelmetallen auftritt. Zur effektiven Rutheniumgewinnung muss man auch mit der Chemie seiner Verbindungen vertraut sein wie mit den Besonderheiten seines Verhaltens in Lösungen sowie im Verlauf verschiedener Prozesse.
Unter Einsatz elektrochemischer Verfahren, durch Extraktion ebenso wie durch Fällung hat man inzwischen gelernt, Ruthenium von sämtlichen Begleitelementen abzutrennen.
Wo wird Ruthenium nun verwendet, und welches sind die Perspektiven seines Einsatzes?
Ebenso wie Platin und Palladium hat Ruthenium katalytische Eigenschaften, unterscheidet sich von den anderen beiden jedoch oftmals durch größere Selektivität. Bei der heterogenen Katalyse werden metallisches Ruthenium bzw. seine Legierungen eingesetzt. Die wirksamsten Katalysatoren erhält man durch Aufbringen von Ruthenium auf verschiedene Trägersubstanzen mit stark entwickelter Oberfläche. In vielen Fällen verwendet man Ruthenium gemeinsam mit Platin, um die katalytische Aktivität des letzteren zu steigern. Eine

Rhodium-Ruthenium-Platin-Legierung beschleunigt die Oxidation von Ammoniak bei der Salpetersäureproduktion. Man benutzt Ruthenium für die Synthese von Blausäure aus Ammoniak und Methan sowie zur Gewinnung gesättigter Kohlenwasserstoffe aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Im Ausland ist ein Verfahren zur Polymerisation von Ethen (C_2H_4) an einem Rutheniumkatalysator patentiert worden.
Große Bedeutung haben Rutheniumkatalysatoren für die Darstellung von Glycerin und anderen mehrwertigen Alkoholen aus Cellulose gewonnen. Der bekannte sowjetische Wissenschaftler, Akademiemitglied A. A. Balandin, und seine Mitarbeiter haben es verstanden, mit Hilfe von Ruthenium Sägespäne, Maisstrünke, die Schalen von Sonnenblumenkernen sowie Baumwollkapseln in wertvolle chemische Produkte zu verwandeln. Vor ganz kurzer Zeit war schließlich in der Presse eine Mitteilung zu lesen, wonach man einen Rutheniumkatalysator auch bei der Diamantsynthese erfolgreich verwendet habe.
Metallorganische Rutheniumverbindungen finden Verwendung in der homogenen Katalyse bei verschiedenen Hydrierungsreaktionen, wobei sie hier nach Selektivität und katalytischer Aktivität nicht hinter den »etablierten« Katalysatoren auf Rhodiumbasis zurückstehen.
Der Hauptvorzug des Rutheniums als Katalysator besteht in seiner hohen selektiven Fähigkeit. Sie ist es, die es den Chemikern erlaubt, Ruthenium zur Synthese der verschiedenartigsten organischen und anorganischen Produkte zu benutzen. So beginnt der Katalysator Ruthenium ein Konkurrent des Platins, Iridiums und Rhodiums zu werden.
Etwas geringer sind die Möglichkeiten des Elements Nummer 44 in der Metallurgie, doch Verwendung findet es auch hier. Geringfügige Rutheniumzusätze steigern gewöhnlich die Korrosionsfestigkeit, die mechanische Festigkeit und die Härte von Legierungen. Meist erfolgt, ein Rutheniumzusatz in Legierungen, aus denen man Kontakte für die Elektrotechnik und die Rundfunktechnik herstellt. Eine Ruthenium-Platin-Legierung fand Verwendung in den Brennstoffelementen einiger amerikanischer Erdsatelliten. Es wurde auch vorgeschlagen, anstelle des teuren Iridiums Ruthenium in die Legierungen einzuführen, aus denen die Kugeln und Spitzen der »ewigen« Füllfederhalter hergestellt werden. Legierungen von Ruthenium mit Lanthan, Cer, Scandium und Yttrium sind supraleitend. Thermoelemente aus einer Iridium-Ruthenium-Legierung sind zur Messung höchster Temperaturen geeignet.
Vom Einsatz dünner Rutheniumüberzüge auf verschiedenen Werkstoffen und Erzeugnissen lässt sich noch vieles erwarten. Diese Überzüge werden durch Plattieren aufgebracht; die Eigenschaften und die Güte des Erzeugnisses verändern sich dabei beträchtlich; die chemische Beständigkeit ebenso wie die mechanische Festigkeit nehmen zu, die Korrosionsbeständigkeit und die elektrischen Eigenschaften steigen. Dünne Überzüge aus Edelmetallen, darunter aus Ruthenium, gewinnen in den letzten Jahren zunehmende Bedeutung in verschiedenen Bereichen der Elektronik, Funktechnik, Elektrotechnik, chemischen Industrie sowie in der Goldschmiedekunst.
Die interessante Eigenschaft metallischen Rutheniums, Wasserstoff zu absorbieren und später wieder freizugeben, kann erfolgreich benutzt werden, um Wasserstoff aus einem Gasgemisch abzutrennen und anschließend superreinen Wasserstoff zu erhalten, wie er in der Halbleitertechnik benötigt wird.
Viele Rutheniumverbindungen zeigen nützliche Eigenschaften. Einige von ihnen werden als Glas- und Emaillezusätze verwendet, da sie sehr beständige Farbstoffe bilden; Rutheniumchloride beispielsweise intensivieren die Lumineszenz von Luminol, Rutheniumpolyamine zeigen Fluoreszenz, das Salz $Na_2[RuNO(NO_2)_4OH] \cdot 2\,H_2O$ ist ein Piezoelektrikum und RuO_4 ein extrem starkes Oxidationsmittel. Viele Rutheniumverbindungen sind biologisch aktiv. In bestimmten Fällen verursachen sie allergische Reaktionen und Ekzeme, doch sind auch Fälle beschrieben worden, in denen man sie zur Therapie von Hautkrankheiten und Hautkrebs verwendet hat. Auch die Annahme, dass

Rutheniumverbindungen in der belebten Natur als Katalysatoren bei der Bindung molekularen Luftstickstoffs zu Aminosäuren dienen, ist ausgesprochen worden.
Wer von der Anwendung des Rutheniums spricht, darf schließlich die Verwendung seiner radioaktiven Isotope bei Forschungsarbeiten nicht vergessen, insbesondere bei der Lösung strittiger Fragen im Bereich der Chemie des Rutheniums selbst. Das ist ein Fall, bei dem das Element Nummer 44 gegen sich selbst zum Kampf antritt. Denn der Weg zur endgültigen Lösung des Problems der Kernbrennstoffreinigung von radioaktivem Ruthenium sowie zur Entwicklung effektiver Rutheniumgewinnungsverfahren aus den Erzen verläuft über die vertiefte Erkenntnis der Eigenschaften und der Besonderheiten dieses komplizierten, ungewöhnlichen Elements.

Die »ewige« Feder

Füllhalterfedern sind einer ständigen Reibung am Papier ausgesetzt und schreiben sich daher ab. Um die Feder nun tatsächlich »ewig« halten zu lassen, wird an der Federspitze ein winziges Metallstück aufgelötet; manche der zu diesem Zweck verwendeten Legierungen enthalten auch Ruthenium. Außerdem sind in solchen Legierungen Wolfram, Cobalt und Bor enthalten.
Ruthenium verwendet man auch zur Herstellung von Legierungen für Lagerspitzen von Kompassnadeln. Solche Legierungen müssen fest, hart und elastisch sein. Von den natürlichen Mineralen hat nur das äußerst seltene Osmiridium die notwendigen Eigenschaften. Unter den künstlichen Werkstoffen dagegen enthalten die Lagerspitzen von Kompassnadeln neben Osmium und Iridium sowie gelegentlich einigen anderen Metallen auch das Element Nummer 44, Ruthenium.

Kontakt liegt an!

Seit langer Zeit verwendet man in der Elektrotechnik Kupfer zur Herstellung der Kontakte. Kupfer ist ein idealer Werkstoff für große Stromstärken. Was macht es schon, wenn sich die Kontakte nach einer gewissen Zeit mit Kupferoxid überziehen? Man kann sie mit Schmirgelleinen abreiben, und schon glänzen sie wieder wie neu. Anders sieht es dagegen in der Schwachstromtechnik aus. Hier kann auch die geringste Oxidhaut am Kontakt die Funktion des Gesamtsystems lahmlegen. Deshalb werden Kontakte für schwache Ströme aus Palladium oder einer Silber-Palladium-Legierung hergestellt. Diese Werkstoffe sind jedoch nicht hinreichend mechanisch fest. Geringe Rutheniumzusätze (1 bis 5 %) verleihen den Kontakten Härte und Festigkeit. Das gleiche gilt für Gleitkontakte, die sehr abriebfest sein müssen.

Rutheniumrot

Diese Bezeichnung trägt ein anorganischer Farbstoff, der einen Ammoniakkomplex von Rutheniumchlorid darstellt. Bisher sind bereits mehrere Formeln für ihn vorgeschlagen worden, doch keine gibt die Zusammensetzung exakt wieder. Zum Einfärben von Geweben wird dieser Farbstoff nicht verwendet; dafür ist er zu teuer. Rutheniumrot braucht man bei anatomischen und histologischen Untersuchungen. Eine Lösung des Farbstoffs färbt bei einer Verdünnung von 1 : 5000 die Pektinanteile sowie bestimmte Gewebearten rosa bis rot. So können die genannten Stoffe von anderen unterschieden und die unter dem Mikroskop betrachteten Schnitte analysiert werden.

Rhodium

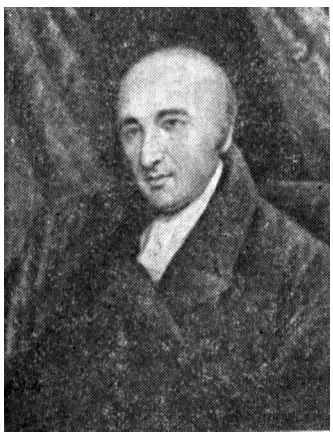
von W. N. Pitschkow & L. K. Schubotschkin



Vor einigen Jahren stand in einem Betrieb ein in seiner Art einmaliger Mörser, der gemeinsam mit dem Stößel etwa 30 kg wog. Äußerlich sah man dem Mörser nichts weiter an, doch sein Preis hätte gut und gern mit dem Preis der gesamten Fabrik konkurrieren können, denn zu seiner Herstellung mussten einige zehntausend Tonnen Erz verarbeitet werden.
Dieser erstaunliche Mörser bestand aus dem sehr seltenen und sehr wertvollen Metall Rhodium und diente zur Zerkleinerung von... Rhodium, das in diesem Werk gewonnen wurde.
Produktion und Verbrauch sind beim Rhodium gering, groß indessen der Wert und die Bedeutung dieses Elements.

Aus der Vergangenheit des Rhodiums

Das Element Nummer 45 wurde 1803 in England von dem seinerzeit sehr bekannten Wissenschaftler William Hyde Wollaston entdeckt. Bei der Untersuchung von gediegenem, südamerikanischem Platin fiel Wollaston die leuchtendrote Farbe des Filtrats auf, das er aus der Lösung von gediegenem Platin in Königswasser erhalten hatte. Diese Färbung erhielt die Lösung, nachdem Platin und Palladium ausgefällt worden waren. Wollaston schied aus der Lösung ein dunkelrotes Pulver ab, glühte es in Wasserstoffatmosphäre und bekam ein schweres, weißes Metall, das er nach der Farbe der Lösung Rhodium, das Rosenfarbene, nannte.
Der Rhodiumgehalt im gediegenen Platin betrug Bruchteile eines Prozents. Deshalb war Rhodium lange Zeit praktisch unzugänglich.



W. H. Wollaston (1766–1828) fand zwei neue Elemente, Palladium und Rhodium

In den Jahren von 1819 bis 1824 wurden im Ural außerordentlich reiche Seifen von gediegenem oder, wie man es auch nennt, »rohem« Platin entdeckt. Die Analyse dieses Platins, die Oberbergmeister Archipow und Oberbergprobierer Jakowlew vornahmen, deutete auf die Anwesenheit von Rhodium hin. 1828 förderte man im Ural eine zu jenen Zeiten unerhörte Menge von gediegenem Platin, über 1,5 t. Zur Verarbeitung kam das Metall aber

nach Petersburg, wo man relativ reines Platin daraus gewann. Rhodium dagegen landete ebenso wie die übrigen Edelmetalle der Platingruppe im Abfall.
Anfang der vierziger Jahre des vorigen Jahrhunderts begann sich K. K. Claus, Professor an der Universität Kasan, für das Platin aus dem Ural zu interessieren; in den Abfällen entdeckte er »eine nicht geringe Menge Iridium, Rhodium und Osmium sowie etwas Palladium«, und danach fand er das neue Platinmetall Ruthenium.
Wie aus Dokumenten jener Zeit hervorgeht, hatten sich 1843 in der Petersburger Münze etwa 1,5 t Abfallprodukte der Platinproduktion angehäuft. Da man damit jedoch nichts anzufangen wusste, verkaufte man sie praktisch für ein Butterbrot und ein Ei ins Ausland. Nachdem auch die Verarbeitung von Rohplatin in Russland eingestellt wurde (das geschah 1867), gelangte alles im Ural gewonnene gediegene Platin sogar zollfrei ins Ausland.
Der Metallwert wurde ausschließlich nach dem Platingehalt ermittelt, während die weitaus selteneren und wertvolleren Metalle Rhodium, Iridium und Osmium überhaupt nicht berücksichtigt und praktisch kostenlos exportiert wurden.
Bis zur Oktoberrevolution erfolgte in Russland, das nahezu alles Platin der Welt (90 % der Weltproduktion) gewann, keine Reinigung des gediegenen Metalls. Russland war gezwungen, Rhodium und die anderen Platinmetalle, die aus dem russischen Platin vom Ural stammten, für Riesensummen im Ausland zu kaufen. Im alten Russland gab es keine Fachleute für die Raffination der Metalle, die Eigenschaften des Rhodiums und seiner »Brüder« waren wenig erforscht, und die ausländischen Firmen hielten die Gewinnungs- und Reinigungsverfahren der Platinmetalle geheim.
Nach der Oktoberrevolution ergriff die Sowjetregierung entschiedene Maßnahmen zur Schaffung einer einheimischen Edelmetallindustrie. Zuerst mussten die wissenschaftlichen Grundlagen der Produktion der Platinmetalle geschaffen, d. h. ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften gründlich studiert werden. Deshalb nahm bereits im Mai 1918 das neu gegründete Institut für die Erforschung des Platins und der übrigen Edelmetalle seine Arbeit auf. 1934 wurde dieses Institut Bestandteil des N.-S.-Kurnakow-Instituts für allgemeine und anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR. Schon in den ersten Jahren wurden im Institut wichtige Untersuchungen zur Chemie, zur Raffination und zur Analyse des Rhodiums ausgeführt. 1925 erzeugte man aus dem Platin des Urals das erste einheimische Rhodium.
Das entscheidende Verdienst hieran gebührt dem hervorragenden Chemiker L. A. Tschugajew und seinen Schülern, den in der Folgezeit ebenfalls bekannt gewordenen Gelehrten T. I. Tschernjajew, W. W. Lebedinski und N. K. Pschenizyn.

Der rosa Niederschlag und das gelbe Salz

Die Gewinnung des Rhodiums sowie seine Reinigung von anderen edlen oder unedlen Metallen sind verknüpft mit außergewöhnlich komplizierten, langwierigen und arbeitsaufwendigen Operationen. Das ist unvermeidlich, weil Rhodium zu den seltensten Elementen gehört. Außerdem ist es sehr stark verteilt und besitzt keine eigenen Minerale. Man findet es vergesellschaftet mit gediegenem Platin und Osmiridium. Der Rhodiumgehalt darin ist jedoch gering. Er beträgt im gediegenen Platin gewöhnlich einige Prozentbruchteile und einige Prozent im Osmiridium. Allerdings gibt es auch eine äußerst seltene Spielart des Osmiridiums, den Rhodiumnewjanskit, der bis zu 11,3 % Rhodium enthält. Er ist das rhodiumreichste Mineral überhaupt.
Die Technologie der Rhodiumdarstellung hängt in erster Linie von der Art und Zusammensetzung des zur Verarbeitung gelangenden Rohstoffs ab. Als Beispiel wollen wir hier die Rhodiumgewinnung aus gediegenem Platin anführen.

Von den Fundstätten gelangt das Platin in die Scheideanstalt, wo die Edelmetalle von den unedlen Verunreinigungen befreit und die Edelmetalle voneinander getrennt werden. Das geschieht folgendermaßen:
Das Rohplatin wird in Porzellankessel gebracht und mit Königswasser behandelt. Dieser Prozess läuft unter Erwärmung ab und dauert vierundzwanzig Stunden. Das Rhodium und gemeinsam mit diesem nahezu alles Platin, Palladium, alle unedlen Metalle (Eisen, Kupfer u. a.) sowie teilweise Ruthenium und Iridium gehen in Lösung, während Osmiridium, Quarz, Chromeisenstein und andere mineralische Verunreinigungen im Rückstand verbleiben.
Da uns das Rhodium interessiert, verfolgen wir nur, was mit der Lösung geschieht. Zunächst wird sie mit Ammoniumchlorid behandelt, um das Platin zu fällen und abzutrennen. Die verbleibende Lösung wird eingedampft, wodurch ein Niederschlag aus mehreren Salzen entsteht. Darin sind bis zu 6 % Rhodium enthalten; außerdem finden sich hier Palladium, Ruthenium, Iridium, Platin (das mit Hilfe des NH_4C1 nicht vollständig abzutrennen ist) sowie unedle Metalle. Dieser Rückstand wird in Wasser gelöst und die Abtrennung des Platins nach dem gleichen Verfahren wiederholt. Die Lösung jedoch, in der Rhodium, Ruthenium, Iridium und Palladium zurückgeblieben sind, wird zunächst einmal zwischengelagert und dann chargenweise der Reinigung und Trennung zugeführt.
Rhodium wird nach verschiedenen Methoden daraus gewonnen. Nach einem von dem sowjetischen Wissenschaftler W. W. Lebedinski 1932 entwickelten Verfahren wird zunächst mit Natriumnitrit ($NaNO_2$) ein Niederschlag gefällt und von der Lösung abgetrennt, der die unedlen Metalle in Gestalt ihrer Hydroxide enthält; Rhodium bleibt dabei als $Na_3[Rh(NO_2)_6]$ in Lösung. Danach wird Rhodium aus dieser Lösung in der Kälte mit NH_4C1 abgeschieden; Rhodium fällt in Gestalt einer nur wenig löslichen Komplexverbindung der Formel $(NH_4)_2Na[Rh(NO_2)_6]$ aus. Aber gemeinsam mit dem Rhodium geht auch das Iridium in den Niederschlag; die anderen Platinmetalle dagegen – Ruthenium, Palladium und Platinreste – bleiben in Lösung. Was geschieht nun mit dem Niederschlag?
Er wird in verdünnter Natronlauge gelöst und daraus dann mit Ammoniak und NH_4C1 wiederum Rhodium gefällt, diesmal allerdings in Form einer anderen Komplexverbindung, $[Rh(NH_3)_3(NO_2)_3]$. Dieser neue Niederschlag wird abgetrennt und sorgfältig mit Ammoniumchloridlösung gewaschen.
Damit ist die Reinigung des Rhodiums immer noch nicht abgeschlossen. Der Niederschlag wird nun in einen Kessel mit Salzsäure gebracht und mehrere Stunden lang erwärmt. Dabei läuft folgende Reaktion ab:

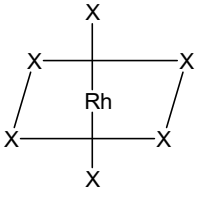
$$2\,[Rh(NH_3)_3(NO_2)_3] + 6\,HC1 \longrightarrow 2\,[Rh(NH_3)_3Cl_3] + 3\,NO_2 + 3\,NO + 3\,H_2O,$$

wobei eine neue, leuchtendgelb gefärbte, komplexe Rhodiumverbindung entsteht. Es ist das Rhodiumtriammintrichlorid. Dieser Niederschlag wird wiederum sorgfältig mit Wasser gewaschen, ehe man nun an die Darstellung des metallischen Rhodiums geht.
Man gibt das gewonnene Salz in einen Ofen und glüht es mehrere Stunden bei 800 bis 900 °C. Die Komplexverbindung spaltet sich auf, und es bildet sich ein pulverförmiges Produkt aus Rhodium und Rhodiumoxiden. Nach Abkühlung wird das Pulver nochmals sorgfältig mit verdünntem Königswasser gewaschen, um geringfügige Mengen unedler Metalle zu entfernen; dann gelangt das Pulver in einen Ofen, wo es durch Glühen in Wasserstoffatmosphäre bis zum Metall reduziert wird.
So lang und so kompliziert ist der Weg, an dessen Ende metallisches Rhodium steht.
Dabei darf man nicht außer Acht lassen, dass dieser Weg in unserem Bericht vereinfacht und abgekürzt dargestellt worden ist. Zweitrangige Produktionsstufen, die nicht am Chemismus im eigentlichen Sinn beteiligt sind, wurden weggelassen. Die Temperaturführung, die Konzentration der Reagenzien, die Dauer der Operationen, die Werkstoffe, aus denen die

Apparatur besteht – alles das ist außerdem noch wichtig. Die Beherrschung dieser Prozesse erfordert großes Wissen und Erfahrung.
Heute wird Rhodium gemeinsam mit anderen Platinmetallen sogar aus sulfidischen Kupfer-Nickel-Erzen gewonnen. Der Gehalt des Elements Nummer 45 wird in diesen Erzen in Milligramm je Tonne Erz angegeben. Darum gehen der eigentlichen Reinigung des Rhodiums komplizierte technologische Operationen zur Abtrennung der Hauptanteile an Buntmetallen voraus, so dass zunächst ein Edelmetallkonzentrat erhalten wird. Der weitere Ablauf folgt dann etwa der gegebenen Darstellung.

Rhodium mit den Augen dos Chemikers betrachtet

Äußerlich ist kompaktes Rhodium ein schönes, silbern glänzendes Metall mit leicht bläulichem Schimmer. Es schmilzt bei einer Temperatur von etwa 1980 °C und ist bis 2500 °C nur unbedeutend flüchtig. Zum Unterschied zu Gold und Platin lässt sich Rhodium nur schlecht mechanisch bearbeiten. Deshalb sind das Walzen des Rhodiums oder die Herstellung von Rhodiumdraht im Ziehverfahren nur bei 800 bis 900 °C möglich.
Das Element Nummer 45 bildet sehr leicht Legierungen mit Platin, Palladium, Kupfer und anderen Metallen.
Rhodium gehört nicht nur wegen seines eindrucksvollen Äußeren zu den Edelmetallen, es hat auch eine sehr hohe chemische Beständigkeit. Kompaktes Rhodium wird weder von Säuren noch von Basen angegriffen. Nur feinzerkleinertes Rhodium löst sich in siedendem Königswasser oder in konzentrierter Schwefelsäure langsam auf. Rhodium ist auch gegen den Angriff von Halogenen sehr beständig. Mit Chlor, Brom, ja sogar mit Fluor reagiert es erst nach längerem Erhitzen. Abhängig von der Reaktionstemperatur werden dabei Halogenide unterschiedlicher Zusammensetzung gebildet. Mit Chlor entstehen die Chloride von ein-, zwei- und dreiwertigem Rhodium: RhCl, $RhCl_2$ und $RhCl_3$. Bei hohen Temperaturen reagiert Rhodium langsam mit Schwefel und setzt sich zu den Sulfiden RhS, RhS_2 bzw. Rh_2S_5 um.
Eine der wichtigsten Besonderheiten des Rhodiums liegt im Charakter seiner Reaktion mit Sauerstoff bei hoher Temperatur. Beim Erhitzen von Rhodium in Sauerstoff entsteht das Oxid Rh_2O_3. Dieser Vorgang läuft jedoch sehr langsam ab. Um an der Luft einige zehntel Gramm feindispersen Rhodiums zu oxidieren, muss man es viele Stunden lang ohne Unterbrechung bei etwa 1000 °C im Ofen glühen.
Da Rhodium in der VIII. Gruppe des Periodensystems steht, ist es ein typischer Metallkomplexbildner. Die Chemie des Rhodiums ist eine Chemie seiner Komplexverbindungen.
Ausgangsverbindungen für die Synthese vieler hundert Rhodiumkomplexe sind gewöhnlich seine Chlorokomplexe. Zu ihrer Herstellung wird metallisches Rhodium zunächst bei 700 bis 1000 °C mit Bariumperoxid oder Natriumperoxid zusammengesintert, und die erhaltenen Produkte werden anschließend mit Salzsäure behandelt. Hierbei geht das Element Nummer 45 in Gestalt der leicht hydrolisierenden Komplexionen $[RhCl_6]^{3-}$ in Lösung. Rhodiumchlorokomplexe erhält man auch beim Chlorieren eines Gemisches von metallischem Rhodium und Kochsalz bei hoher Temperatur unter anschließendem Auflösen des erhaltenen Stoffes in Salzsäure. Das gleiche geschieht bei elektrolytischer Lösung des Metalls in HCl.
In seinen Komplexen ist das Rhodium gewöhnlich dreiwertig, und seine Moleküle zeigen oktaedrische Struktur:



Komplexes Molekül des Rhodiums
(Oktaeder bzw. tetragonal-bipyramidale Komplexstruktur)

Das Rhodiumatom ist im Mittelpunkt angeordnet, und die chemisch daran gebundenen Liganden X sitzen an den Spitzen des Oktaeders. Liganden können verschiedene Säurereste, aber auch neutrale Moleküle sein (Cl^-, Br^-, NO^-, CN^-, NH_3, H_2O, Pyridin, Amine sowie viele andere organische Stoffe). Die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen werden in beträchtlichem Maße durch die Natur und Anzahl der Liganden sowie durch ihre räumliche Anordnung zueinander bestimmt.
Wie wir gesehen haben, finden einige Komplexverbindungen Anwendung bei der Gewinnung und Reinigung des Rhodiums selbst.

Worin liegt der Wert des Rhodiums?

Die große Beständigkeit des Rhodiums gegen aggressive Medien und erhöhte Temperaturen erlaubt seinen Einsatz in den verschiedenartigsten Zweigen der modernen Industrie. Rhodium ist eines der teuersten Metalle; trotzdem eilt die Nachfrage der Produktion voraus. Deshalb wird Rhodium nur an solchen Stellen eingesetzt, wo sein Ersatz durch andere Metalle nicht möglich ist.
Der wichtigste Rhodiumverbraucher ist die chemische Industrie. Aus Platin-Rhodium-Legierungen worden Katalysatornetze gefertigt, an denen bei 800 bis 900 °C die Ammoniakoxidation zu Stickoxiden erfolgt, das entscheidende Stadium der Salpetersäureproduktion. Ein Rhodiumzusatz von 5 bis 10 % erhöht die mechanische Festigkeit des Netzes beträchtlich, und die Platinverluste im Verlauf des Produktionsprozesses vermindern sich auf 75 bis 50 %. Mehr noch, dieser Zusatz steigert die katalytische Aktivität. Die Produktion von Salpetersäure an Platin-Rhodium-Netzen beläuft sich heute auf viele Dutzend Millionen Tonnen jährlich und erfordert im gleichen Zeitraum einige hundert Kilogramm Rhodium.
Ein anderer Rhodiumgroßvorbrauchor ist die Glasindustrie. Aus Rhodium-Platin-Legierungen, die gewöhnlich 7 % Rh enthalten, stellt man Gefäße zum Schmelzen des Glasflusses her, aus dem feinste Glas- und Quarzfäden gezogen werden. Auch hier ist es das Rhodium, das die chemische und mechanische Festigkeit des Platins sprunghaft steigert, die Lebensdauer der Apparatur erhöht und außerdem die Schmelztemperatur des Platins beträchtlich anhebt.
Platinlegierungen mit 1 bis 3 % Rhodium werden zur Herstellung von Laborgeräten benutzt, die eine hohe chemische und thermische Beständigkeit sowie die Fähigkeit haben müssen, ihre Masse selbst bei längerem Glühen nicht zu verändern. Derartige Laborgeräte benutzt man bei den wichtigsten und exaktesten analytischen Untersuchungen, insbesondere bei der Mineralanalyse.
Die Stabilität der thermoelektrischen Eigenschaften und die hohe Schmelztemperatur haben das Rhodium zu einem außergewöhnlich wichtigen Werkstoff für Thermoelemente in der Hochtemperaturmesstechnik werden lassen. Ein Thermoelement aus Platin-Rhodium-Draht (1 bis 40 % Rh) erlaubt die Messung von Temperaturen bis 1800 °C.
Die Oberfläche von Rhodium zeigt für den sichtbaren Teil des Spektrums eine hohe Reflexionsfähigkeit (80 %). Zwar ist die Reflexionsfähigkeit des Rhodiums geringer als bei Silber (94 %), dafür ist seine Beständigkeit gegen den Angriff korrodierender Gase und hoher Temperaturen beträchtlich größer. Verrhodierte Oberflächen dunkeln selbst in der Atmosphäre des elektrischen Lichtbogens nicht nach. Deshalb werden Reflektoren von Scheinwerfern mit Rhodium beschichtet, desgleichen technische Spiegel für Präzisionsmessgeräte der unterschiedlichsten Zweckbestimmung. Schmuck erhält durch aufgebrachtes Rhodium besonderen Glanz und seltene Schönheit. Allerdings schränken der hohe technische Wert des Rhodiums, die Schwierigkeit seiner Darstellung und die Begrenztheit seiner Vorräte in der Natur die Verwendung dieses Metalls zur Herstellung von Luxusgegenständen ein.

Am Ende unseres Berichtes über das Rhodium wollen wir unterstreichen, dass die Eigenschaften des Elements – eines sehr seltenen und äußerst wertvollen Elements – längst nicht vollständig erforscht sind. Die Erkenntnis dieser Eigenschaften setzt sich fort, und weitere Untersuchungen des Rhodiums werden sicher der Wissenschaft viel Interessantes und der Industrie viel Nützliches bringen.

Möglichkeiten und Bedarf

Die bedeutendsten Rhodiumlagerstätten der Sowjetunion befinden sich im Ural sowie im Gebiet jenseits des Polarkreises. Außerhalb der Sowjetunion findet man Rhodium in Südafrika, in Kanada und in Kolumbien. In den letzten fünfzehn Jahren ist der Rhodiumbedarf um den Faktor 10 bis 13 angestiegen und nimmt mit jedem Jahr um etwa weitere 20 % zu.

Vorräte und Preise

Der Weltvorrat an Rhodium (ohne die UdSSR) wird auf nur wenige Tonnen geschätzt und die Jahresproduktion nach einigen hundert Kilogramm gemessen. Rhodium ist mehrfach teurer als Gold.

Explosives Rhodium

Kompaktes Rhodium ist außergewöhnlich stabil gegen beliebige chemisch aggressive Stoffe. Nimmt man jedoch eine Legierung von Rhodium und Zink oder Cadmium, löst sie in Salzsäure auf und filtriert den Rückstand ab, so erhält man feindisperses Rhodium, das fähig ist, an der Luft zu explodieren.

Palladium

von I. S. Rasina



Der doppelte Reinfall

Der in London wohlbekannte Mineralienhändler Mister Forster zeigte kein besonderes Erstaunen, als er an einem trüben Herbsttag des Jahres 1803 den Brief einer Person erhielt, die unbekannt zu bleiben wünschte. Auf kostbarem Briefpapier und mit gestochener Handschrift wurde darin die Bitte vorgebracht, Mister Forster möge den Versuch unternehmen, eine kleine Menge des neuen Metalls Palladium zu veräußern, das weder im Aussehen noch in seinen Eigenschaften hinter dem wertvollen Platin zurücksteht. Dem Brief lag ein kleiner, nicht allzu schwerer Barren bei.

Forster war einverstanden, denn das Metall war wirklich schön. Außerdem übt nichts auf den Menschen so große Anziehungskraft aus wie ungewöhnliche und geheimnisvolle Vorfälle. Der Kaufmann vermag daraus seinen Nutzen zu ziehen, wenn er nur etwas von Werbung versteht. Alsbald wurde die Mitteilung von dem im Geschäft Mister Forsters zum Verkauf stehenden Palladiumbarren in der Öffentlichkeit bekannt, und rings um das neue Metall entbrannten die Leidenschaften.

Da dieses Verfahren, von der Entdeckung eines neuen Metalls durch einen Händler Mitteilung zu geben, höchst ungewöhnlich war, witterten viele Wissenschaftler Englands einen Hinterhalt. Der Streit um das Palladium nahm immer schärfere Formen an.

Unter den englischen Analytikern jener Zeit, die in ihrer Mehrzahl aus Tradition schüchtern oder phlegmatisch waren, bildete Richard Chanawicks eine Ausnahme. Ire von Geburt, war er ein aufbrausender und unverträglicher Mensch, der geradezu danach lechzte, den »betrügerischen Schwindel« aufzudecken. Ohne den hohen Preis zu beachten, erwarb Chanawicks den Palladiumbarren und begann ihn zu analysieren. Doch die Voreingenommenheit war hier wie anderswo ein schlechter Ratgeber. Chanawicks kam sehr schnell zu der Überzeugung, dass das Palladium genannte Metall »kein neues Element sei, wie schändlicherweise erklärt worden war«, sondern nichts weiter als eine Legierung von Platin und Quecksilber. Diese Meinung äußerte Chanawicks denn auch sogleich, zunächst in einem Vortrag vor den Mitgliedern der Königlichen Gesellschaft, später auch in der Presse. Andere Chemiker vermochten bei aller Mühe weder Quecksilber noch Platin im Palladium zu finden.

Sekretär der Königlichen Gesellschaft (die bereits 1622 gegründet worden war und die Rolle der englischen Akademie der Wissenschaften spielte) war damals William Hyde Wollaston. Als leidenschaftlicher Gegner aller Routine und Schablone in der Wissenschaft griff er von Zeit zu Zeit in den inzwischen nun schon ziemlich lange dauernden Streit ein, um ihn geschickt mit neuer Schärfe entbrennen zu lassen. Die Leidenschaften um das Palladium flammten einmal auf, dann flauten sie wieder ab. Als das neue Element (oder Pseudoelement) schließlich allen schon überdrüssig zu werden begann, erschien in der bekanntesten wissenschaftlichen Zeitschrift Englands, dem »Nicholson's Journal«, eine anonyme Anzeige. Der Inserent schrieb über die Redaktion der Zeitschrift eine Prämie von 20 Pfund Sterling für denjenigen aus, der imstande wäre, innerhalb eines Jahres künstliches Palladium darzustellen. Das Interesse an dem neuen Metall nahm sprunghaft zu. Aber alle Versuche, Palladium künstlich darzustellen, endeten mit Misserfolgen.

Erst 1804 berichtete Wollaston der Königlichen Gesellschaft, dass er im Rohplatin Palladium und ein weiteres Edelmetall, Rhodium, entdeckt habe. Im Februar 1805 gestand Wollaston in

einem offenen Brief, der im »Nicholson's Journal» veröffentlicht wurde, dass auch das skandalumwitterte Geschehen um das Palladium das Werk seiner Hände sei. Er war es, der das neue Metall zum Verkauf angeboten und danach auch die Prämie für seine künstliche Darstellung ausgesetzt hatte. Die unwiderlegbaren Beweise indessen, dass Palladium und Rhodium tatsächlich neue Platinmetalle waren, befanden sich zu jener Zeit bereits in seiner Hand.

Über den Entdecker des Palladiums

Das Leben William Hyde Wollastons fiel in die Jahre, in denen England zum Land des klassischen Kapitalismus wurde. Die industrielle Revolution, die hier in den sechziger Jahren des 18. Jahrhunderts begonnen hatte, löste ein stürmisches Wachstum der Produktion aus. Die Annexion von Kolonien erreichte ein bislang unbekanntes Ausmaß. Die Bourgeoisie raffte unerhörte Reichtümer zusammen, aber jene, die Englands Größe schufen, die Werktätigen, lebten in grauenerregenden Verhältnissen. Der Londoner Arzt Wollaston hatte seine Praxis in den Arbeiterbezirken. Über Patientenmangel brauchte er sich nicht zu beklagen, allerdings hatten die Patienten kein Geld, um den Arztbesuch zu bezahlen; dafür schnellte die Patientenzahl unaufhaltsam empor. Doch die ärztliche Kunst ebenso wie die Arzneien, die er seinen Patienten freigebig zuteilte, blieben oft machtlos im Angesicht von Hunger, chronischen Krankheiten und Berufserkrankungen.
Von seiner Tätigkeit als Arzt enttäuscht, gab Wollaston die Medizin für immer auf und widmete sich ab 1800 ausschließlich der Erforschung des Platins. Für den Lebensunterhalt, für den Erwerb von Material sowie von Laborgeräten war jedoch Geld erforderlich. Hochbegabt und unternehmerisch entwickelte Wollaston ein Verfahren zur Herstellung von Platingeräten und -apparaturen, Retorten zum Eindampfen von Schwefelsäure, Gefäße zur Trennung von Silber und Gold, Eichmaße usw. Mehr noch, er führte dieses Verfahren – um in der Sprache von heute zu reden – auch rasch in die Praxis ein. Platingeräte aber wurden gerade in jenen Jahren zum notwendigen Inventar chemischer Laboratorien. Der hervorragende deutsche Chemiker Justus von Liebig wird das in seinen »Chemischen Briefen« etwas später folgendermaßen ausdrücken: »Ohne Platin wäre es in vielen Fällen unmöglich, eine Analyse von Mineralen auszuführen. Die Zusammensetzung der meisten Minerale wäre unbekannt.« Doch es ging nicht um die Minerale allein, das erste Viertel des 19. Jahrhunderts ist eine Zeit großer Veränderungen in der Chemie. Von den Fesseln der Phlogistontheorie befreit, begann die Chemie mit Siebenmeilenstiefeln voranzuschreiten. Es ist kein Zufall, dass an der Wende vom 18. zum 19. Jahrhundert rund zwanzig neue chemische Elemente entdeckt worden sind.
Wollastons Geschäft blühte. Die Erzeugnisse aus seiner Werkstatt waren in vielen Ländern außerordentlich gefragt, sie waren konkurrenzlos und brachten dem Unternehmer Wollaston beträchtliche Einkünfte. Seine geschäftlichen Erfolge stiegen ihm allerdings nicht zu Kopf. Wie wenige andere Wissenschaftler seiner Zeit verstand Wollaston, wie fruchtbar die Verbindung zwischen Wissenschaft und Praxis ist, und setzte diesen Gedanken konsequent in die Tat um. Bei der Arbeit an der weiteren Vervollkommnung seines Verfahrens zur Reinigung und Verarbeitung von Platin kam er auf den Gedanken, es könne möglich sein, dass noch andere platinartige Metalle existieren. Das handelsübliche Platin, mit dem Wollaston arbeitete, war durch Gold und Quecksilber verunreinigt. In seinem Bestreben, ein möglichst reines Metall zu erhalten, entfernte Wollaston diese und andere Verunreinigungen. Er löste das Rohplatin in Königswasser und fällte das Platin nunmehr allein mit hochreinem Ammoniumchlorid (NH_4Cl). Dabei bemerkte er, dass die nach Fällung des Platins zurückbleibende Lösung rosa gefärbt war. Mit den bekannten Verunreinigungen (Quecksilber und Gold) war diese Färbung nicht zu erklären.

Wollaston ließ die gefärbte Lösung mit Zink reagieren und bekam einen schwarzen Niederschlag. Nach dem Trocknen des Niederschlags versuchte Wollaston, ihn erneut in Königswasser zu lösen. Ein Teil des Pulvers löste sich auf, während ein anderer Teil ungelöst blieb. Über seine weiteren Untersuchungen schrieb er: »Nach Verdünnung dieser Lösung mit Wasser (um die Fällung geringfügiger in der Lösung verbliebener Platinmengen zu vermeiden) versetzte ich sie mit Kaliumcyanid, und es entstand ein reichlicher orangefarbener Niederschlag, der beim Erwärmen grau wurde. Anschließend wurde dieser Niederschlag zu einem Tröpfchen zusammengeschmolzen, dessen Dichte geringer als die Dichte von Quecksilber war. Ein Teil dieses Metalls löste sich in Salpetersäure und wies alle Eigenschaften des in den Verkauf gelangenden Palladiums auf.« Aus dem anderen, d. h. dem unlöslichen, Teil wurde ein weiteres Platinmetall, das Rhodium, abgetrennt.
Warum hat Wollaston den ersten der beiden von ihm entdeckten Platinbegleiter Palladium und den zweiten Rhodium genannt? Rhodium bedeutet soviel wie rosenrot; die Rhodiumsalze sind es, die die Lösung so färben. Die zweite Bezeichnung dagegen hat keine Beziehung zur Chemie. Sie zeugt nur von Wollastons Interesse für andere Wissenschaften, insbesondere für die Astronomie. Kurze Zeit vor Entdeckung des Palladiums und Rhodiums, 1802, hatte der deutsche Astronom Olbers einen neuen Asteroiden im Sonnensystem entdeckt und ihm zu Ehren der altgriechischen Göttin der Weisheit den Namen Pallas gegeben. Wollaston wiederum benannte eines »seiner« Elemente zu Ehren dieses Asteroiden, genauer, zu Ehren dieser astronomischen Entdeckung.

Über die Möglichkeiten zur Palladiumgewinnung: reale, aussichtsreiche und aussichtslose

Wollaston musste sein Palladium aus Rohplatin gewinnen, das beim Waschen von Goldsanden im fernen Kolumbien als Nebenprodukt anfiel. Gediegene Platinkörner waren damals das einzige bekannte palladiumhaltige Mineral.
Heute kennt man über dreißig Minerale mit diesem Element.
Wie alle übrigen Metalle der Platingruppe ist Palladium nur wenig verbreitet. Natürlich kommt es darauf an, welche Basis man für den Vergleich wählt. Man hat ausgerechnet, dass sich in der Erdrinde etwa 10^{-6} Ma.-% befinden, d. h. das Doppelte des Goldgehaltes. Die bedeutendsten Lagerstätten der Platinmetalle (in Gestalt von Seifen) und damit auch die bedeutendsten Palladiumlagerstätten liegen in der Sowjetunion (im Ural), in Kolumbien, Alaska und Australien. Geringfügige Palladiumanteile findet man häufig in goldhaltigen Sanden.
Zum Hauptlieferanten für dieses Metall sind heute jedoch Lagerstätten sulfidischer Nickel- und Kupfererze geworden. Es ist nur natürlich, dass man bei der Verarbeitung dieser Erze das kostbare Palladium als Nebenprodukt abtrennt. Ausgedehnte Lagerstätten davon wurden in Transvaal (Afrika) und in Kanada gefunden.
In den letzten Jahrzehnten sind im Gebiet jenseits des Polarkreises (Norilsk, Talnach) sehr reiche Kupfer-Nickel-Lagerstätten erkundet worden, die der weiteren Steigerung bei der Produktion von Platinmetallen, in erster Linie von Palladium, große Möglichkeiten eröffnen. Der Palladiumgehalt in diesen Erzen ist dreimal so hoch wie der Platingehalt, von den übrigen Palladiumbegleitern ganz zu schweigen.
Die Verfahren zur Gewinnung reinen Palladiums aus dem natürlichen Rohstoff fußen auf der Trennung von Verbindungen der Platinmetalle; sie sind sehr kompliziert und langwierig. Ausländische Firmen, die sich mit der Raffination, d. h. der Reinigung, von Palladium befassen, sind nicht sonderlich geneigt, ihre Produktionsgeheimnisse auszuplaudern. Unsere sowjetischen Verfahren wollen wir natürlich auch nicht preisgeben. Eine Technologie zu beschreiben, wie sie vor dreißig Jahren üblich war, ist wiederum nicht nur langweilig, sondern auch sinnlos. Lassen wir die Technologie darum beiseite, und gehen wir ausführlicher auf die Minerale ein.

Von den sechs Platinmetallen wird neben dem Platin selbst nur das Palladium in gediegener Form angetroffen. Seiner äußeren Beschaffenheit nach ist es nur unter Schwierigkeiten vom gediegenen Platin zu unterscheiden, aber es ist wesentlich leichter und weicher. Die chemische Analyse zeigt, dass das gediegene Palladium gewöhnlich Verunreinigungen enthält, und zwar in erster Linie Platin, gelegentlich auch Iridium, Silber und Gold. Aber gediegenes Palladium ist äußerst selten.
Minerale hingegen, die das Element Nummer 46 enthalten, stellen Verbindungen von Palladium mit Blei, Zinn (intermetallische Verbindungen), Arsen, Schwefel, Bismut und Tellur dar. Ungefähr ein Drittel dieser Minerale ist ungenügend erforscht und hat noch nicht einmal einen Namen. Das erklärt sich aus der Tatsache, dass sämtliche Minerale von Platinmetallen in ihren Erzen Mikroeinschlüsse und deshalb einer Untersuchung nur schwer zugänglich sind. Bei Entschlüsselung der Zusammensetzung einiger derartiger Mikroeinschlüsse kam uns ein ausgezeichnetes Gerät zu Hilfe, der Röntgenmikroanalysator. Damit kann die chemische Zusammensetzung von Proben mit einer Masse von nur 10^{-14} g ermittelt werden.
Eines der interessanten Minerale des Elements Nummer 46 ist das Allopalladium, dessen Natur gegenwärtig noch erforscht wird. Dieses silberweiße, mit metallischem Glanz ausgestattete Mineral ist sehr selten. Durch Spektralanalyse wurde nachgewiesen, dass es Quecksilber, Platin, Ruthenium und Kupfer enthält. Vorläufig ist die endgültige Enträtselung der Zusammensetzung dieses Minerals noch nicht gelungen.
In den Erzen von Norilsk wurde palladiumhaltiges Platin entdeckt. Wie man mit Hilfe des Mikroanalysators nachwies, befinden sich darin 40 % Palladium.
Bereits 1925 fand man in den Diamantseifen von Guinea das Mineral Potarit, dessen Zusammensetzung, PdHg, durch gewöhnliche chemische Analyse ermittelt wurde. Es ergab sich ein Gehalt von 34,8 % Pd und 65,2 % Hg. Möglich ist indessen auch die Existenz anderer Palladium-Quecksilber-Verbindungen, z. B. Pd_2Hg_8.
In Brasilien, im Staate Minas Gerais, wurde eine sehr seltene und bislang ungenügend erforschte Spielart von gediegenem Gold, das Palladiumgold (oder Porpezit), gefunden. Sie enthält nur 8 bis 11 % Palladium. Äußerlich ist dieses Mineral von reinem Gold nur schwer zu unterscheiden.
Soviel also zu einigen Palladiummineralen. Übrigens hat man Palladium auch in Meteoriten entdeckt. 1,2 bis 7,7 g/t bei Eisenmeteoriten und bis 3,5 g/t bei Steinmeteoriten entfallen auf dieses Element. Auf der Sonne schließlich wurde es gleichzeitig mit dem Helium bereits 1868 nachgewiesen.

Über das leichteste der Platinmetalle und über die »Schwärze«, die den Fortschritt fördert

Das silberweiße Palladium ähnelt äußerlich dem Silber mehr als dem Platin. Im Grunde genommen sehen diese drei Metalle ziemlich gleich aus, doch steht das Palladium in seiner Dichte (12,02 g/cm^3) dem Silber (10,49 g/cm^3) näher als dem Platin (21,40 g/cm^3). Palladium ist das leichteste unter den Platinmetallen und auch das am leichtesten schmelzende, seine Schmelztemperatur beträgt nur 1552 °C. Der Siedebeginn von flüssigem Palladium liegt dagegen erst bei 3980 °C. Vor dem Schmelzen tritt eine Erweichung ein. Erhitztes Palladium lässt sich gut schmieden und schweißen. Übrigens ist es auch bei Zimmertemperatur recht weich und leicht bearbeitbar.
Palladium ist auf seine Art schön, ausgezeichnet polierfähig, dunkelt nicht nach und korrodiert nicht. Edelsteine kommen in einer Palladiumfassung besonders gut zur Geltung.
Im Ausland sind Uhren sehr populär, deren Gehäuse aus Weißgold bestehen. Der Begriff »Weißgold« ist im direkten Sinn zu verstehen. Es handelt sich tatsächlich um Gold, das durch einen Palladiumzusatz entfärbt worden ist. Palladium ist Imstande, nahezu die sechsfache Goldmenge zu »bleichen«.

Für die Technik ist die Inkonstanz der wichtigsten mechanischen Parameter des Palladiums von großer Bedeutung. Nach Bearbeitung im kalten Zustand nimmt die Härte des Palladiums beispielsweise sprunghaft um den Faktor 2 bis 2,5 zu. Sehr stark werden seine Eigenschaften auch durch Zusätze verwandter Metalle beeinflusst. Gewöhnlich liegt die Zugfestigkeit von Palladium bei 18,5 kp/mm^2. Versetzt man es jedoch mit 4 % Ruthenium und 1 % Rhodium, dann verdoppelt sich die Zugfestigkeit. Eine Legierung dieser Zusammensetzung wird übrigens von den Goldschmieden verwendet.
Erzeugnisse aus Palladium werden meist durch Pressen und Kaltwalzen hergestellt. Nahtlos gezogene Rohre jeder gewünschten Länge und jedes gewünschten Durchmessers lassen sich aus diesem Metall verhältnismäßig leicht ziehen. Nicht weniger interessant sind die chemischen Eigenschaften des Elements Nummer 40. In erster Linie muss festgestellt werden, dass es sich um das einzige Metall mit einer sehr weit aufgefüllten Elektronenhülle handelt. Die Palladiumatome tragen auf der äußeren Elektronenschale achtzehn Elektronen. Bei diesem Atombau muss das Element chemisch einfach außerordentlich beständig sein. So ist es kein Zufall, dass Palladium bei Normaltemperatur selbst vom alleszerstörenden Fluor nicht angegriffen wird.
Doch die »vornehme Zurückhaltung« des Palladiums hat – wie bei den übrigen Edelmetallen – ihre Grenze. Bei 500 °C und darüber vermag Palladium nicht nur mit Fluor, sondern auch mit anderen starken Oxidationsmitteln zu reagieren. Es gibt zwei-, drei- und vierwertige Palladiumverbindungen, wobei die zweiwertigen am häufigsten sind. Wie alle Platinmetalle bildet Palladium eine Vielzahl von Komplexverbindungen. Komplexverbindungen des zweiwertigen Palladiums mit Aminen, Oximen, mit Thioharnstoff sowie vielen anderen organischen Stoffen zeigen eine flächenhafte, quadratische Struktur und unterscheiden sich dadurch von den Komplexverbindungen der übrigen Platinmetalle, bei denen räumliche, oktaedrische Komplexe vorherrschen.
Heute kennt man viele tausend Palladiumkomplexe. Einige unter ihnen sind von praktischer Bedeutung, und sei es nur bei der Gewinnung von Palladium selbst.
Wenn wir von der Chemie des Palladiums sprechen, dürfen wir einen Punkt nicht unerwähnt lassen: Wie alle übrigen Platinmetalle ist das Palladium ein ausgezeichneter Katalysator. In Gegenwart von Palladium beginnen und verlaufen etliche praktisch bedeutsame Reaktionen bereits bei niedrigen Temperaturen. Palladium beschleunigt die Hydrierung vieler organischer Produkte sogar besser als ein so erprobter Katalysator wie Nickel. Das Element Nummer 46 wird bei der Produktion von Ethin, bei der Herstellung vieler pharmazeutischer Präparate und für andere organische Synthesen eingesetzt.
In den Apparaten der chemischen Industrie verwendet. man das Palladium gewöhnlich als »Palladiumschwarz« oder »Palladiummohr« (in feindispersem Zustand ist Palladium wie alle Platinmetalle schwarz) oder in Gestalt des Oxids PdO (als Hydrierungskatalysator). Ein Katalysator auf der Basis von Palladiummohr wird wie folgt hergestellt: Ein poröser Stoff (Holzkohle, Bimsstein, Kreide) wird mit einer ammoniakalischen Palladiumchloridlösung getränkt. Dann wird das Chlorid durch Erhitzen im Wasserstoffstrom bis zum Metall reduziert, und das reine Palladium setzt sich in Form des feindispersen Palladiummohrs auf dem Träger ab.
Was ist der Grund dafür, dass Palladium Hydrierungsreaktionen so hervorragend beschleunigt? Wir nehmen an, dass die katalytischen Eigenschaften dieses Elements mit seiner erstaunlichen Absorptionsfähigkeit für Wasserstoff verknüpft sind. Möglicherweise ist ein Teil der Wasserstoffatome an das Palladium gebunden, so dass es gewissermaßen als Wasserstoffüberträger von einem Molekül zum anderen dient.
In Gegenwart eines Wasserstoffüberschusses nimmt bei Zimmertemperatur ein Volumenteil Palladium bis zu 850 Volumenteile Wasserstoff auf. Naturgemäß bläht sich das Palladium dabei auf und wird rissig. Palladium hat eine ausgesprochene Vorliebe für Wasserstoff;

andere Gase dagegen, wie etwa Sauerstoff, absorbiert es schlechter als Platin. Eine erhöhte Gasabsorption ist für die gesamte Gruppe der Platinmetalle charakteristisch.

Noch eine weitere, sehr wertvolle Eigenschaft

Diese »Eigenschaft« besteht darin, dass Palladium relativ billig ist. In den 1960er Jahren war es etwa zu einem Fünftel des Preises von Platin zu haben. Diese Eigenschaft lässt das Palladium wohl zum aussichtsreichsten Vertreter aller Platinmetalle werden. Bereits heute erreicht man durch Palladiumzusatz eine Verbilligung bestimmter Legierungen; das gilt beispielsweise für eine Legierung zur Herstellung von Zahnprothesen, die neben Palladium noch Kupfer, Silber, Gold und Platin enthält. Die Tatsache, dass Palladium überhaupt das zugänglichste unter allen Platinmetallen geworden ist, eröffnet diesem Metall den ungehinderten Zugang in die Technik.
Längst ist die Zeit vorüber, als man Palladium in geradezu lächerlich anmutenden Mengen gewann und überdies auch nur aus Rohplatin. Heute werden einige Dutzend Tonnen Palladium jährlich verbraucht. Das Element Nummer 46 verdrängt das Platin überall dort, wo es möglich ist. Die Hauptverbraucher sind in unseren Tagen die Elektrotechnik und die Chemie.

Die Wollaston-Gedenkmedaille

Unter den Auszeichnungen, mit denen die Arbeiten hervorragender Wissenschaftler aus aller Welt gewürdigt werden, gibt es auch die Wollaston-Medaille, die aus reinem Palladium besteht. Gestiftet wurde sie vor fast 150 Jahren von der Londoner Geologischen Gesellschaft. Zunächst war sie aus Gold geprägt. Dann gewann 1840 der bekannte Metallurg Johnson aus brasilianischem Palladiumgold reines Palladium, das ausschließlich zur Herstellung dieser Medaille bestimmt wurde.
Unter denen, die mit der Wollaston-Medaille ausgezeichnet wurden, befindet sich auch Charles Darwin. 1943 wurde Akademiemitglied Alexander Jewgenjewitsch Fersman für seine hervorragenden mineralogischen und geochemischen Untersuchungen damit geehrt. Heute wird dieses Exemplar der Medaille im Staatlichen Historischen Museum aufbewahrt.

Palladium zur Reinigung von Wasserstoff

Die Astrophysiker haben auf rechnerischem Wege nachgewiesen, dass die Wasserstoff menge in unserer Galaxis größer ist als die Menge aller übrigen Elemente zusammen. Auf der Erde dagegen beträgt die Wasserstoffmenge weniger als 1 %. Sämtliche Anwendungsgebiete dieses Elements hier aufzuzählen fiele schwer. Es genügt wohl, daran zu erinnern, dass Wasserstoff ein wichtiger Raketentreibstoff ist. Doch aller irdischer Wasserstoff liegt in gebundenem Zustand vor. So muss das leichteste der Gase in eigens dafür errichteten Werken gewonnen worden, z. B. durch Konvertierung aus Methan oder durch Elektrolyse von Wasser. Im einen wie im anderen Fall gelingt es nicht, absolut reinen Wasserstoff zu erhalten. Für die Reinigung von Wasserstoff ist Palladium (oder eine Palladium-Silber-Legierung) vorläufig unersetzbar. Die entsprechende Apparatur ist nicht einmal besonders kompliziert. Man nutzt dafür die einmalige Fähigkeit des Wasserstoffs, mit großer Geschwindigkeit durch eine dünne (bis 0,1 mm) Palladiumfolie zu diffundieren. Man lässt das Gas nun bei 600 °C durch einseitig verschlossene Palladiumrohre strömen. Während der Wasserstoff rasch durch das Palladium hindurchtritt, bleiben die Verunreinigungen (Wasserdampf, Kohlenwasserstoffe, O_2, N_2) in den Rohren zurück.

Aus dem »Gorny shurnal« des Jahres 1827

»1822 war G. Brean von der spanischen Regierung beauftragt worden, das gesamte im Laufe vieler Jahre in Amerika gewonnene Platin zu reinigen und in 'Barren zu gießen. Bei selbiger Gelegenheit trennte er während der Verarbeitung von 61 Pud Rohplatin (ca. 980 kg) auch 2,25 Pfund Palladium ab, ein Metall, das von Wollaston entdeckt worden ist und seiner außergewöhnlichen Seltenheit wegen fünfundeinhalbes Mal teurer geschätzt wird als Gold.«

Das erste sowjetische Palladium

1922 produzierte das Staatliche Raffinationswerk die erste Charge russischen raffinierten Palladiums. Damit wurde der Grundstein für die großtechnische Gewinnung von Palladium in der Sowjetunion gelegt. Heute steht die UdSSR nach den erkundeten Palladiumvorräten und nach der Palladiumerzeugung auf einem der ersten Plätze in der Welt.

Ein zuverlässiger Indikator

Kohlenmonoxid (CO) ist ein gefährliches Gift. Es besitzt weder Farbe noch Geschmack oder Geruch. Die Gegenwart von CO in der Luft kann mit Hilfe eines Papierstreifens nachgewiesen werden, der mit einer Palladiumchloridlösung getränkt ist. Der Nachweis ist absolut sicher. Sobald der CO-Gehalt der Luft den zulässigen Wort von 0,02 mg/L überschreitet, setzt eine Schwarzfärbung des Papiers ein; PdCl, wird zu Palladiummohr reduziert.

Wirklich Titan

Das Titan macht seinem Namen in fast allen Eigenschaften Ehre. Es besitzt hohe Festigkeit und verfügt über eine beträchtliche Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit. Titan wird weder von Salpetersäure noch Königswasser oder anderen Oxidationsmitteln angegriffen. Dafür korrodiert es allerdings unter dem Einfluss von Salz- und Schwefelsäure. Ein ganz geringer Palladiumzusatz indessen (bis 0,1 %) lässt das Titan auch zu einem schwefelsäure- und salzsäurefesten Metall werden. Auch einige Sorten von rostfreien und hochchromhaltigen Stählen werden durch Palladiumzusätze (bis 1 %) chemisch beständiger.

Das »universelle« Reagens

Die Metalle der 8. Gruppe des Periodensystems der Elemente werden in der Natur häufig gemeinsam angetroffen. Was ist nun aber zutun, wenn man im Labor Palladium allein aus einer Lösung abscheiden will (immer angenommen, wir wären imstande, jedes beliebige Mineral in Lösung zu überführen)? Das bekannte Nickelreagens nach Tschugajew, Diacetyldioxim, trennt Palladium von allen Platinmetallen ab, desgleichen von Eisen, Kupfer und sogar von Nickel. Unter sämtlichen Nebengruppenelementen bilden nur Nickel und Palladium unlösliche innere Komplexverbindungen mit dem Diacetyldioxim; während Nickel jedoch im alkalischen Bereich gefällt wird, geschieht das beim Palladium nur im sauren Bereich. Der entsprechende Palladiumkomplex ist gelb und fällt in nadelförmigen Kristallen aus.

Silber (argentum)

von B. I. Kasakow



Bei den meisten Elementen hatten wir zunächst über seinen Entdecker und die Umstände der Entdeckung berichtet. Diese Angaben stehen uns vom Element Nummer 47 nicht zur Verfügung. Keiner der hochberühmten Wissenschaftler war an der Entdeckung des Silbers beteiligt. Die Menschen begannen das Silber bereits zu einer Zeit zu nutzen, als es noch keine Wissenschaftler gab.
Die Erklärung dafür ist einfach. Ebenso wie Gold wurde Silber früher einmal verhältnismäßig häufig in gediegenem Zustand gefunden. Es musste nicht erst durch Verhüttung erschmolzen werden.
Mit der Entwicklung der Warenbeziehungen wurden das Silber wie das Gold zu einem Wertmaßstab. Wahrscheinlich hat das Silber in dieser Rolle mehr zur Entwicklung des Handels beigetragen als der »König der Metalle«. Silber war billiger als Gold. In den meisten alten Reichen stand der Preis beider Metalle im Verhältnis 1 : 10. Während der Großhandel sich unter Verwendung von Gold bequemer abwickeln ließ, brauchte der Klein- und Einzelhandel das Silber.

Zunächst zum Löten

Bei den Ingenieuren galt Silber lange Zeit, ähnlich wie Gold, als nutzloses Metall, das die Entwicklung der Technik lange Zeit hindurch praktisch nicht beeinflusst hat, oder, um genau zu sein, als fast nutzlos. Schon im Altertum wurde es zum Löten verwendet. Die Schmelztemperatur von Silber liegt nicht allzu hoch und ist mit 960,5 °C niedriger als von Gold (1063 °C) und Kupfer (1083,2 °C). Ein Vergleich mit anderen Metallen hat keinen Sinn, denn das im Altertum zur Verfügung stehende Sortiment war nun einmal sehr bescheiden. Selbst beträchtlich später glaubten die Alchemisten, dass »die Welt nach der Zahl der sieben Planeten auch sieben Metalle hervorgebracht habe«.
Öffnen wir heute ein modernes Handbuch der Werkstoffkunde, so finden wir auch dort noch einige Typen von Silberlot. Neben einem wechselnden Anteil von Silber enthält Silberlot als Hauptbestandteil Kupfer sowie etwa 1 % Zink. In der Technik nimmt Silberlot eine Sonderstellung ein, da eine Lötverbindung dieser Art nicht nur fest und dicht, sondern auch korrosionsbeständig ist. Natürlich wird niemand auf den Einfall kommen, mit diesem Lot Töpfe oder Eimer zu reparieren oder Konservendosen zu verschließen. Rohrleitungen auf Schiffen dagegen, Hochdruckkessel, Transformatoren, Leiterschienen und dergleichen sind auf Silberlot angewiesen.
Je höher die Anforderungen sind, die an die Festigkeit und die Korrosionsbeständigkeit der Lötverbindung gestellt werden, umso größer ist der Silberanteil, den das Lot aufweisen muss. In Einzelfällen verwendet man Silberlot, das 70 % Silber enthält. Zum Löten von Titan dagegen ist nur reines Silber geeignet.
Ein weißes Blei-Silber-Lot benutzt man nicht selten als Zinnersatz. Das »Metall der Konservenbüchsen« durch ein Münzmetall, also Silber, zu ersetzen erscheint auf den ersten Blick unsinnig. Dabei handelt es sich um eine reine Kostenfrage. Das gängigste Zinnlot enthält 40 % Zinn und etwa 60 % Blei. Ersetzt man es durch ein entsprechendes Silberlot, so

enthält es nur ganze 2,5 % Edelmetall, während die gesamte übrige Masse auf das Blei entfällt.
Die technische Bedeutung von Silberlot nimmt unaufhaltsam zu. Kürzlich veröffentlichte Angaben bestätigen das. Allein in den USA werden für diesen Zweck 840 t Silber jährlich aufgewendet.

Das Spiegelbild

Eine andere fast ebenso alte technische Nutzungsform des Silbers ist die Spiegelproduktion. Ehe man gelernt hatte, Glasscheiben und Glasspiegel herzustellen, wurden auf Hochglanz polierte Metallplatten als Spiegel benutzt.
Goldspiegel waren sehr teuer. Dieser Umstand war aber nicht der wesentlichste Hinderungsgrund für ihre Ausbreitung. Die Hauptursache war vielmehr der gelbliche Farbton, den das Bild bei goldenen Spiegeln erhielt. Bronzespiegel waren im Verhältnis dazu billig, zeigten jedoch den gleichen Mangel und wurden überdies rasch dunkel. Polierte Silberplatten dagegen gaben alle Züge des Gesichtes ohne Verfärbung wieder.
Die bereits im 1. Jahrhundert u. Z. aufkommenden Glasspiegel waren silberfrei. Die Glasscheibe wurde mit einer Blei- oder Zinnplatte kombiniert. Diese Spiegel verschwanden im Mittelalter und wurden wieder von Metallspiegeln verdrängt. Im 17. Jahrhundert entwickelte sich eine neue Technologie der Spiegelherstellung. Die Reflexionsfläche bestand aus Zinnamalgam. Noch etwas später kehrte das Silber in diesen Produktionszweig zurück und verdrängte diesmal sowohl das Quecksilber wie auch das Zinn. Der französische Chemiker Petitjean und der deutsche Chemiker Justus von Liebig erarbeiteten Rezepturen für Versilberungsbäder, die mit geringfügigen Veränderungen bis heute beibehalten worden sind. Das Versilbern erfolgt durch Reduktion von metallischem Silber aus einer ammoniakalischen Silbersalzlösung mit Glucose oder Methanal (Formaldehyd).
Hier könnte der Einwand kommen, was die Spiegelherstellung eigentlich mit der Technik zu tun hat.
In Millionen von Kraftfahrzeugscheinwerfern, aber auch in anderen Scheinwerfern wird das Licht der Glühlampen durch einen Hohlspiegel reflektiert. In einer Vielzahl optischer Geräte gibt es Spiegel. Auch Leuchttürme sind mit Spiegeln ausgerüstet.
Die Spiegel von Scheinwerfern waren es, die uns in den Jahren des Krieges halfen, den Feind zu Lande, zu Wasser und in der Luft aufzuspüren; gelegentlich wurden mit Hilfe von Scheinwerfern taktische und strategische Probleme gelöst. Beim Sturm auf Berlin benutzten die Truppen der Ersten Belorussischen Front 143 Scheinwerfer ungeheurer Lichtstärke zur Blendung der Hitlertruppen in ihrer Verteidigungslinie, was zur raschen Beendigung der Operation beitrug.
Der Silberspiegel dringt auch in den Kosmos vor, leider nicht nur als Bestandteil wissenschaftlicher Geräte. Am 7. Mai 1968 wurde ein Protest der Regierung von Kambodscha an den Sicherheitsrat geleitet, der sich gegen das amerikanische Projekt richtete, einen Spiegelsatelliten auf eine Umlaufbahn zu bringen. Dieser Satellit, sollte so etwas Ähnliches wie eine riesige Luftmatratze mit einer superleichten Metallbeschichtung darstellen. Auf der Umlaufbahn würde die »Matratze« mit Gas gefüllt und sich in einen gigantischen kosmischen Spiegel verwandeln, der – nach der Absicht seiner Schöpfer – Sonnenlicht zur Erde reflektieren und eine Fläche von 100.000 km^2 mit einer Lichtstärke beleuchten würde, die dem Licht zweier Vollmonde entspräche. Der Zweck des Projekts bestand in der Beleuchtung großer Territorien in Vietnam im Interesse der US-Army und ihrer Satelliten.
Bei Realisierung des Projektes wäre die Lichtbilanz der Pflanzen gestört worden, was zu Missernten und Hungersnöten in den Staaten der Halbinsel Indochina führen konnte. Wir

dürfen annehmen, dass der Protest seine Wirkung nicht verfehlte; die »Matratze« flog jedenfalls nicht in den Kosmos.

Plastizität und Glanz

Als »helle Körper, die man schmieden kann« charakterisierte Lomonossow die Metalle. Ein »typisches« Metall muss hohe Plastizität, metallischen Glanz, einen klingenden Ton, hohe Wärmeleitfähigkeit und hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen. In Bezug auf alle diese Forderungen ist Silber das Metall der Metalle.
Aus Silber kann man Blättchen von nur 0,25 µm Dicke herstellen.
Über seinen metallischen Glanz, seine Reflexionsfähigkeit also, haben wir weiter oben gesprochen. Wir können an dieser Stelle ergänzen, dass in neuerer Zeit auch Rhodiumspiegel Verbreitung gefunden haben, die gegen Feuchtigkeit und verschiedene Gase beständiger sind. Doch in der Reflexionsfähigkeit treten sie hinter den Silberspiegeln zurück. Die Werte betragen 75 bis 80 bzw. 95 bis 97 %. Deshalb hat man es für rationeller gehalten, die Spiegel mit einem Silberbelag zu versehen und auf diesen Silberbelag eine hauchdünne Rhodiumschicht aufzubringen, die das Silber vor, dem Nachdunkeln bewahrt.
Das Versilbern ist in der Technik sehr verbreitet. Man bringt eine außerordentlich dünne Silberschicht nicht nur (und nicht so häufig) wegen der hohen Reflexionsfähigkeit dieses Überzuges auf, sondern in erster Linie wegen der chemischen Beständigkeit und der verbesserten elektrischen Leitfähigkeit. Außerdem ist der Überzug sehr elastisch und haftet vortrefflich am Basismetall.
Auch hier könnte der Einwand kommen, von welcher chemischen Beständigkeit überhaupt die Rede sei, wenn im vorangegangenen Absatz gesagt worden ist, dass die Silberschicht durch eine Rhodiumüberschichtung geschützt werden muss. Wie seltsam das auch scheinen mag, hier liegt kein Widerspruch vor. Der Begriff »chemische Beständigkeit« ist sehr vielschichtig.
Besser als viele andere Metalle widersteht das Silber dem Angriff von Basen. Aus diesem Grund werden die Wandungen von Rohrleitungen, Autoklaven, Reaktoren und anderen Apparaten in der chemischen Industrie nicht selten mit einer Schutzschicht aus Silber versehen. Bei elektrischen Akkumulatoren mit einem alkalischen Elektrolyten sind viele Bauteile der Gefahr ausgesetzt, mit Kalium- oder Natriumhydroxid hoher Konzentration in Berührung zu kommen. Die gleichen Bauteile sollen überdies eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit haben. Ein besserer Werkstoff als Silber, der beständig gegen Basen wäre und eine so gute elektrische Leitfähigkeit besäße, ist einfach nicht zu finden. Von allen Metallen hat Silber die beste elektrische Leitfähigkeit. Nur der hohe Preis des Elements Nummer 47 ist es, der in vielen Fällen die Verwendung von silbernen Bauteilen nicht gestattet und nur versilberte Teile erlaubt. Silberne Überzüge besitzen außerdem noch den Vorzug, fest und dicht (porenfrei) zu sein.
In der elektrischen Leitfähigkeit bei Normaltemperatur findet Silber nicht seinesgleichen. Silberleiter sind in hochgenauen Geräten unersetzlich, dort also, wo ein Risiko unzulässig ist. Es war gewiss kein Zufall, dass in den Jahren des 2. Weltkrieges von der Staatskasse der USA etwa 40 t dieses Halbedelmetalls an das Verteidigungsministerium abgegeben wurden, und zu keinem anderen Zweck als dazu, Kupfer auszutauschen. Das Silber wurde vom »Manhattan-Project« benötigt. Erst später wurde bekannt, dass sich unter dieser Bezeichnung die Herstellung der ersten Atombombe verbarg.
Silber ist bei Normalbedingungen der beste elektrische Leiter. Im Unterschied zu vielen anderen Metallen und Legierungen wird Silber jedoch auch bei den tiefsten heute erreichbaren Temperaturen kein Supraleiter. Kupfer verhält sich übrigens genau so. Gerade diese beiden wegen ihrer elektrischen Leitfähigkeit geradezu berühmten Metalle werden bei ultraniedrigen Temperaturen als elektrische Isolatoren verwendet.

Die Maschinenbauer sagen im Scherz, dass die Erdkugel in Lagern läuft. Wenn das tatsächlich zuträfe, dann hätten die Konstrukteure für diese wichtige Baugruppe Mehrschichtlager verwendet, in denen eine oder mehrere Schichten aus Silber bestünden. Panzer und Flugzeuge waren die ersten Verbraucher derart kostbarer Lager. In den USA beispielsweise begann die Produktion von Lagern aus Silber im Jahre 1942, und damals wurden für ihre Produktion 311 t Silber zur Verfügung gestellt. Ein Jahr später war diese Zahl auf 778 t angestiegen.
Weiter oben haben wir vom Klingen der Metalle gesprochen. Auch nach seinem Klang unterscheidet sich das Silber merklich von allen übrigen Metallen. Es hat schon seinen Grund, wenn silberne Glöckchen in vielen Volksmärchen vorkommen. Die Glockengießer haben der Glockenbronze schon vor langer Zeit stets auch Silber zugegeben, um den »himbeerfarbenen« Klang zu erzeugen. Heute werden die Saiten bestimmter Musikinstrumente aus einer Legierung gefertigt, die 90 % Silber enthält.

Film und Foto

Die Fotografie und der Kinematograph entstanden im 19. Jahrhundert und eröffneten dem Silber ein weiteres Anwendungsfeld. Eine besondere Eigenschaft des Elements Nummer 47 besteht nämlich in der Lichtempfindlichkeit seiner Salze.
Der fotografische Prozess ist nun schon über hundert Jahre bekannt, aber die ihm zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen sind bis in unsere Zeit hinein nur sehr angenähert aufgeklärt.
Auf den ersten Blick sieht alles ganz einfach aus. Das Licht regt eine chemische Reaktion an, in deren Verlauf metallisches Silber aus Silbersalzen abgeschieden wird, z. B. aus Silberbromid, dem am meisten gebrauchten lichtempfindlichen Material.

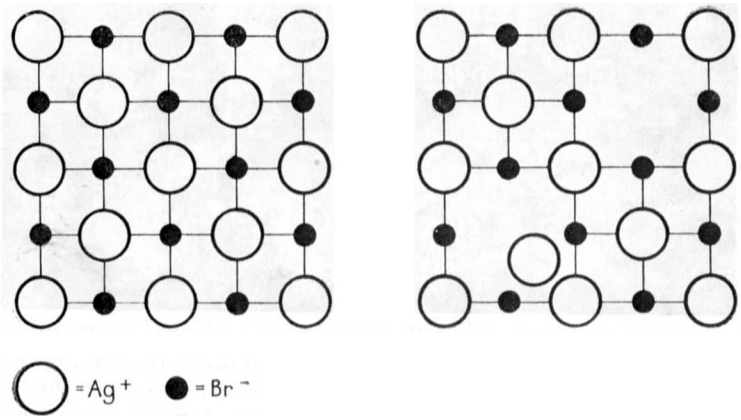


Der Franzose Daguerre erfand mit der Fotografie ein wichtiges Anwendungsgebiet von Silberverbindungen

In der auf Glas, Filmmaterial oder Papier aufgebrachten Gelatine ist dieses Salz in Form von Kristallen enthalten, die ein Ionengitter besitzen. Nun könnte man annehmen, dass ein Lichtquant, das in diesen Kristall einfällt, die Schwingungen eines Elektrons auf einer Umlaufbahn um das Brom-Ion verstärkt und so seinen Übergang zum Silber-Ion ermöglicht. Dabei würden folgende Reaktionen ablaufen (Siehe folgende Seite):

$Br^- + h\nu \longrightarrow Br + e^-$ und
$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$.

Dieser Vermutung steht der gewichtige Einwand entgegen, dass der Zustand »AgBr« erheblich stabiler ist als der Zustand »Ag + Br«. Außerdem hat sich herausgestellt, dass völlig reines Silberbromid überhaupt nicht lichtempfindlich ist.
Man fand, dass nur defekte AgBr-Kristalle, d. h. Kristalle mit Störstellen, lichtempfindlich sind. Das Gitter solcher mit Störstellen behafteter AgBr-Kristalle muss man sich so vorstellen, als enthielte es eine Art von Hohlräumen, die mit zusätzlichen Silber- oder Bromatomen gefüllt oder, richtiger gesagt, besetzt sind. Diese Atome sind beweglicher und spielen die Rolle von »Elektronenfallen«, da sie dem Elektron den Rückweg zum Brom erschweren. Sobald ein Elektron durch ein Lichtquant angeregt ist, wird es sogleich von einem der »Fremdatome« in Empfang genommen. Rings um diesen »Lichtempfindlichkeitskeim« werden die aus dem Gitter ausgeschiedenen Silberatome adsorbiert und festgehalten. Eine belichtete fotografische Platte unterscheidet sich äußerlich überhaupt nicht von einer unbelichteten. Das Bild wird erst beim Entwickeln sichtbar. Die Entwicklung verstärkt die Wirkung der »Lichtempfindlichkeitskeime«, und nach der Fixierung wird das Bild am Tageslicht haltbar. So kann man sich den fotografischen Prozess in seiner allgemeinsten Form vorstellen.



Kristallgitter von Silberbromid, rechts mit Störstellen

Die Film- und Fotoindustrie ist zum größten Silberverbraucher geworden. 1931 verbrauchte die USA beispielsweise für diesen Zweck 146 t des kostbaren Metalls, 1958 bereits 933 t.
Alte Fotos, die oft historischen Wert haben, verblassen mit der Zeit. Bis in die jüngste Zeit kannte man nur ein einziges Verfahren zu ihrer Wiederherstellung, die Reproduktion, d. h., die Aufnahme wurde erneut fotografiert, wobei es zu unvermeidlichen Qualitätsverlusten kam. Vor kurzem fand man nun ein anderes Verfahren zur Restaurierung alter Fotografien.
Man bestrahlt die Aufnahme mit Neutronen, und das Silber, mit dem die Aufnahme »gezeichnet« worden ist, verwandelt sich in sein kurzlebiges radioaktives Isotop. Für die Dauer einiger Minuten sendet dieses Silber Gammastrahlen aus. Legt man auf das Foto während dieser Zeit eine feinkörnige Platte oder einen feinkörnigen Film, so kann man ein Bild erhalten, das klarer ist als das Original.
Die Lichtempfindlichkeit von Silbersalzen wird nicht allein für die Fotografie oder den Film ausgenutzt. Vor einiger Zeit kam aus der DDR und aus den USA fast gleichzeitig die Nachricht, dass es gelungen sei, eine universelle Sonnenschutzbrille herzustellen. Die Gläser in diesen Brillen bestehen aus klar durchsichtigen Zelluloseestern, in denen eine kleine Menge von Silberhalogeniden gelöst ist. Bei normaler Belichtung zeigen solche Brillen eine Durchlässigkeit von etwa 50 %, d. h., sie absorbieren etwa die Hälfte aller einfallenden Lichtstrahlen. Steigt die Lichtstärke an, dann sinkt die Durchlassfähigkeit der Gläser auf 5 bis 10 %, da ein Teil des Silbers reduziert und das Glas naturgemäß weniger durchsichtig wird.

Nimmt die Lichtstärke dann wieder ab, findet die umgekehrte Reaktion statt, und die Gläser werden wieder heller.

Das Silber im Dienst der Kerntechnik

Kino und Fotografie gelangten im 20. Jahrhundert zur Blüte und wurden damit zu größeren Silberverbrauchern, als man sie vorher kannte. Im zweiten Viertel unseres Jahrhunderts meldete ein weiterer Anwärter seiner vorrangigen Ansprüche auf das Element Nummer 47 an. Im Januar 1934 wurde die künstliche Radioaktivität entdeckt, die dann auftritt, wenn nichtradioaktive Elemente mit α-Teilchen beschossen werden. Wenig später probierte Enrico Fermi andere »Geschosse«, Neutronen, aus. Dabei wurden die Intensität der entstehenden Strahlung registriert und die Halbwertszeiten der neuen Isotope ermittelt. Man bestrahlte nacheinander alle damals bekannten Elemente und kam zu folgendem Ergebnis: Unter dem Einfluss des Beschusses mit Neutronen erwarb Silber eine besonders hohe Radioaktivität, während die Halbwertszeit des dabei entstehenden Strahlers nicht größer als zwei Minuten war. Aus diesem Grunde wurde Silber für die weiteren Untersuchungen Fermis zum Arbeitsmaterial; in ihrem Verlauf entdeckte man die Neutronenbremsung, die große praktische Bedeutung besitzt.
Später benutzte man diese Besonderheit des Silbers zur Entwicklung eines Neutronenindikators, und 1952 kam das Silber schließlich auch mit den Problemen der thermonuklearen Synthese in Berührung. Die erste Neutronensalve aus dem »Plasmafaden« wurde mit Silberplatten registriert, die in Paraffin eingebettet waren.
Die Anwendung des Silbers in der Kerntechnik beschränkt sich nicht auf die reine Wissenschaft. Auch bei der Lösung sehr praktischer Probleme der Kernenergetik stoßen wir auf dieses Element.
Bei bestimmten modernen Reaktortypen dienen geschmolzene Metalle, insbesondere Natrium und Bismut, als Wärmeüberträger. Während die Entfernung des Bismuts aus dem Silber ein in der Metallurgie sehr geläufiger Prozess ist (Bismut lässt das Silber weniger plastisch werden), hat der umgekehrte Prozess, die Entfernung des Silbers aus dem Bismut, in der Kerntechnik große Bedeutung. Moderne Reinigungsverfahren erlauben die Gewinnung von Bismut, dessen Silberanteil minimal ist und höchstens drei Atome auf eine Million Atome beträgt. Wozu das? Falls Silber in die Kernreaktionszone gelangte, brächte es diese zum Erliegen. Die Kerne des stabilen Silberisotops ^{109}Ag (auf dessen Anteil im natürlichen Silber 48,65 % entfallen) fangen Neutronen ein und gehen dabei in den β-Strahler ^{110}Ag über. Der β-Zerfall wiederum führt, wie wir wissen, zur Zunahme der Ordnungszahl des Strahlers um eins. Damit aber verwandelt sich das Element Nummer 47 in das Element Nummer 48, also Cadmium; aber Cadmium ist eines der stärksten Kernreaktionsbremsmittel.
Es fällt schwer, alle modernen Einsatzgebiete des Elements Nummer 47 aufzuzählen. Die Maschinenbauer benötigen es ebenso dringend wie die Glasmacher, und die Chemiker können ebensowenig wie die Elektrochemiker auf seine guten Dienste verzichten. Nicht vergessen werden darf auch das nach wie vor bestehende Interesse der Goldschmiede am Silber. Schließlich wird ein Teil des Silbers zur Herstellung von Arzneimitteln benötigt. Der Hauptverbraucher für das Element Nummer 47 freilich ist die Technik von heute geworden. Es ist kein Zufall, wenn der Zeitpunkt, als die letzte als Zahlungsmittel dienende Silbermünze der Welt geprägt wurde, bereits einige Jahre zurückliegt. Zu wertvoll ist dieses Metall geworden, zu dringend wird es gebraucht, als dass es von Hand zu Hand gehen könnte.

Das Silber in der Medizin

Über die bakteriziden Eigenschaften von Silber und über die Heilkraft »gesilberten« Wassers ist viel geschrieben worden. In besonders großem Umfang wird Wasser auf Hochseeschiffen

»gesilbert«. In einer Spezialvorrichtung, dem Ionator, lässt man Wechselstrom durch das Wasser fließen. Als Elektroden dienen Silberplatten. Im Verlauf einer Stunde gehen bis zu 10 g Silber in Lösung. Diese Menge genügt, um 50 m^3 Trinkwasser zu entkeimen. Die Anreicherung des Wassers mit Silber-Ionen muss streng dosiert erfolgen, da Silber in hohen Dosen toxisch ist.
Die letztgenannte Tatsache ist natürlich auch den Pharmakologen bekannt. In der klinischen Medizin verwendet man eine Vielzahl von Präparaten, die das Element Nummer 47 enthalten. Dabei handelt es sich um organische Verbindungen, überwiegend Eiweißverbindungen, mit bis zu 25 % Silber.
Auch der Wirkungsmechanismus des Silbers auf Mikroorganismen wurde geklärt. Wie sich herausstellte, inaktiviert das Silber bestimmte Abschnitte in Enzymmolekülen, d. h., es wirkt als Enzymgift. Warum unterdrücken die gleichen Präparate dann nicht die Wirkung der Enzyme im menschlichen Organismus, wo doch auch die Steuerung des Stoffwechsels durch sie erfolgt? Alles hängt von der Dosierung ab. Die Stoffwechselprozesse laufen in Mikroorganismen weitaus intensiver ab als in komplizierteren Organismen. Darum kann man Silberverbindungskonzentrationen wählen, die dem Menschen nicht schaden, zur Vernichtung der Mikroben jedoch vollauf genügen.

Silberersatz

Das heute zu verzeichnende Silberdefizit ist nicht neu. Schon in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurde Silber zum Gegenstand eines Wettbewerbs, dessen Gewinner nicht nur beachtliche Preise erhalten, sondern die Technik auch um einige sehr wertvolle Legierungen bereichert haben. Man musste Legierungsrezepte finden, die geeignet waren, das Tafelsilber zu ersetzen. So entstanden Neusilber, Melchior, Argentan usw. In allen Fällen handelt es sich um Legierungen auf der Basis von Kupfer und Nickel mit verschiedenen Zusätzen (Zink, Eisen, Mangan und anderen Elementen).

Silber und Glas

Diese beiden Stoffe begegnen einander nicht nur dort, wo Spiegel produziert werden. Silber wird zur Herstellung von Signalgläsern und Filtern benötigt, besonders, wenn große Farbreinheit erforderlich ist. So kann Glas z. B. nach mehreren Verfahren gelb gefärbt werden, mit Eisenoxiden, mit Cadmiumsulfid oder auch mit Silbernitrat. Das letztgenannte Verfahren ist zugleich das Beste. Bei Verwendung von Eisenoxiden kann nur unter größten Schwierigkeiten eine gleichbleibende Einfärbung erreicht werden. Cadmiumsulfid erfordert eine nur schwer zu realisierende Technologie, denn unter dem Einfluss hoher Temperaturen setzt sich Cadmiumsulfid zum Cadmiumoxid um, wodurch das Glas undurchsichtig wird. Ein geringer Zusatz von Silbernitrat (0,15 bis 0,20 %) dagegen verleiht dem Glas eine intensive goldgelbe Färbung. Ein Trick ist allerdings auch dabei. Während der Glasherstellung bildet sich aus dem $AgNO_3$ feindisperses Silber und verteilt sich gleichmäßig in der Glasmasse. Dabei bleibt das Silber jedoch farblos. Die Färbung entsteht erst beim erneuten Erhitzen der bereits fertiggestellten Erzeugnisse. Besonders gut gelingt die Einfärbung hochwertiger Bleigläser mit Silber. Durch Verwendung von Silbersalzen können auch einzelne Abschnitte von Glaserzeugnissen mit goldgelber Farbtönung versehen werden. Bringt man Gold und Silber gleichzeitig in die Glasmasse ein, dann erhält man orangegefärbtes Glas.

Das bekannteste Salz

Am bekanntesten dürfte das Silbernitrat sein. Zur Zeit der Alchemisten trug dieses Salz den Namen lapis infernalis. Ins Deutsche übersetzt bedeutet diese Bezeichnung nichts anderes als Höllenstein, und unter diesem Namen kennen wir die Verbindung heute noch.
Höllenstein wirkt auf Körpergewebe stark ätzend, was mit Schwarzfärbung der betroffenen Partien einhergeht. Beides hat ihm seinen Namen eingetragen. Chemisch kommt es hierbei durch Reaktion mit den Gewebeeiweißen zur Bildung von Silbersalzen in Gestalt der sogenannten Albuminate. Wie jedes andere lösliche Silbersalz zeigt der Höllenstein bakterizide Wirkung. Er findet gelegentlich noch heute in der medizinischen Praxis Verwendung.
(Zusatz: Ein Tropfen einer 1 %igen $AgNO_3$ -Lösung wir allen Neugeborenen in die Augen appliziert, um einer Blennorrhoe-Infektion vorzubeugen. Diese hätte bei Ausbruch eine starke eitrige Bindehautentzündung mit Einschmelzung und Perforation der Hornhaut innerhalb weniger Stunden zur Folge.)

Cadmium

von W. W. Stanzo



1968 erschien in einer bekannten Zeitschrift eine Bemerkung unter der Überschrift »Cadmium und das Herz«. Darin wurde gesagt, dass Dr. Carrol, Mitarbeiter des Gesundheitsschutzes der USA, zwischen dem Cadmiumgehalt der Atmosphäre und der Häufigkeit von Todesfällen infolge Herz-Kreislauf-Erkrankungen einen Zusammenhang entdeckt habe. Nehmen wir an, in der Stadt A sei der Cadmiumgehalt der Luft größer als in der Stadt B, dann sterben die Herzkranken der Stadt A früher, als es der Fall wäre, wenn sie in der Stadt B lebten. Zu dieser Schlussfolgerung kam Carrol nach Analyse der Angaben aus achtundzwanzig Städten. In die Gruppe A fielen dabei solche bedeutenden Zentren wie New York, Chicago, Philadelphia usw.
Damit wird dieses Element ein weiteres Mal des Giftmordes angeklagt, das seinerzeit im Apothekerglas entdeckt worden ist.

Das Element aus dem Apothekerglas

Kaum jemand unter den Magdeburger Apothekern hat wohl den berühmten Satz von Gogols Stadthauptmann: »Ich habe Sie zu mir gebeten, meine Herren, um Ihnen eine unangenehme Mitteilung zu machen« gekannt, und doch hatten sie mit diesem einen Zug gemeinsam: Sie fürchteten den Revisor.
Der Kreisphysikus Roloff von Magdeburg war ein sehr ungemütlicher Herr. So hatte er 1817 angeordnet, alle zinkoxidhaltigen Präparate aus dem Verkauf zu entfernen, die in der Schönebecker Fabrik Hermann hergestellt wurden. Das Aussehen der Präparate hatte ihn auf den Verdacht gebracht, im Zinkoxid sei Arsen enthalten. Zinkoxid wird auch heute häufig bei Hauterkrankungen in Gestalt von Salben, Streupulvern und Emulsionen verwendet.
Um zu beweisen, dass er im Recht sei, löste der gestrenge Herr Revisor das verdächtigte Oxid in einer Säure auf und leitete Schwefelwasserstoff in die erhaltene Lösung ein; dabei entstand ein gelber Niederschlag. Auf dem gleichen Wege gebildete Arsensulfide sind ebenfalls gelb.
Der Fabrikbesitzer erhob Einspruch gegen Roloffs Entscheidung. Er war selbst Chemiker und konnte nach eigenhändiger Analyse seiner Erzeugnismuster keine Spur von Arsen entdecken. Er teilte seine Analysenergebnisse sowohl Roloff als auch den Behörden des Landes Hannover mit. Daraufhin forderten diese naturgemäß Proben an, um sie einem anerkannten Chemiker zur Analyse einzusenden. Man beschloss, dass Professor Friedrich Stromeyer, der an der Göttinger Universität seit 1802 den Lehrstuhl für Chemie innehatte und zugleich Generalinspekteur aller Hannoverschen Apotheken war, den Streit zwischen Roloff und Hermann entscheiden sollte.
Stromeyer erhielt nicht nur Zinkoxid, sondern auch andere Zinkpräparate aus Hermanns Fabrik, darunter $ZnCO_3$, aus dem das Oxid hergestellt wurde. Durch Glühen des Zinkcarbonats bekam Stromeyer ein Oxid, das jedoch keine weiße Farbe zeigte, wie es bei reinem Zinkoxid der Fall hätte sein müssen, sondern gelblich war. Der Fabrikinhaber erklärte diese Färbung mit einer Verunreinigung durch Eisen, doch Stromeyer gab sich mit dieser Erklärung nicht zufrieden. Er kaufte eine größere Menge von Zinkpräparaten und führte eine Vollanalyse aus. Dabei konnte er ohne große Mühe jenes Element abtrennen, das die Ursache der Gelbfärbung war. Die Analyse sagte zugleich eindeutig aus, dass es sich dabei weder um

Arsen (wie Roloff behauptete) noch um Eisen (so meinte Hermann) handelte. Vielmehr war es ein neues, bis dahin unbekanntes Metall, das in seinen chemischen Eigenschaften dem Zink sehr stark ähnelte. Nur sein Hydroxid war im Unterschied zu $Zn(OH)_2$ nicht amphoter, sondern zeigte stark ausgeprägte basische Eigenschaften.
In freier Form war das neue Element ein weißes, weiches und nicht sehr festes Metall, das sich an seiner Oberfläche rasch mit einer bräunlichen Oxidhaut überzog. Stromeyer bezeichnete dieses Metall als Cadmium, um seine Verwandtschaft mit dem Zink anzudeuten.



F. Stromeyer (1776–1835) entdeckte 1817 das Cadmium

1818 veröffentlichte Stromeyer einen ausführlichen Bericht über das neue Element, und fast augenblicklich begann man, ihm die Priorität streitig zu machen. Der erste Angriff kam von Roloff, der früher gemeint hatte, die Präparate aus der Hermannschen Fabrik enthielten Arsen. Kurze Zeit nach Stromeyer fand ein anderer deutscher Chemiker namens Kersten ein neues Element im schlesischen Zinkerz und bezeichnete es als Mellin wegen der Farbe des unter dem Einfluss von Schwefelwasserstoff entstehenden Niederschlags. Dabei handelte es sich um nichts anderes als um das bereits von Stromeyer entdeckte Cadmium. Später hat man für dieses Element noch zwei weitere Namen vorgeschlagen, Klaprothium – zu Ehren des bekannten Chemikers Martin Klaproth – und Junonium – zu Ehren des 1804 entdeckten Asteroiden Juno. Eingebürgert hat sich trotz allem jene Bezeichnung, die der Entdecker dem Element verlieh.

Sieben Farben des Regenbogens

Cadmiumsulfid (CdS) war vermutlich die erste Verbindung des Elements Nummer 48, für die sich die Industrie zu interessieren begann. CdS bildet kubische oder hexagonale Kristalle der Dichte 4,8 g/cm^3. Ihre Farbe reicht – je nach dem Darstellungsverfahren – von hellgelb bis orangerot. Das Sulfid ist in Wasser praktisch unlöslich und auch beständig gegen Basen und schwache Säuren. Die Darstellung von CdS ist dagegen recht einfach. Es genügt, Schwefelwasserstoff durch eine schwachsaure Lösung zu leiten, die Cd^{2+}-Ionen und Natriumacetat enthält, genau wie es Stromeyer und Roloff taten. Auch durch Reaktion eines gelösten Cadmiumsalzes, z. B. $CdSO_4$, mit irgendeinem löslichen Sulfid ist es darstellbar.
CdS ist ein wichtiges Mineralpigment, das auch als Cadmiumgelb bezeichnet wird. Über das Cadmiumgelb war in der ersten russischen »Technischen Enzyklopädie« Anfang des 20. Jahrhunderts folgendes zu lesen:
»Hellgelbe Farbtöne, beginnend bei zitronengelb, erhält man aus reinen schwachsauren und neutralen Lösungen von schwefelsaurem Cadmium, während bei Fällung (des Cadmiumsulfids) mittels einer Natriumsulfidlösung dunklere Gelbtöne erzielt werden. Eine nicht geringe Rolle bei der Produktion von Cadmiumgelb spielt die Anwesenheit anderer Metalle, z. B. Zink, in der Lösung. Liegt das letztere gemeinsam mit dem Cadmium in Lösung vor, so erhält man bei der Fällung schmutziggelbe Farbtöne mit weißlichem

Einschlag. So lassen sich nach verschiedenen Verfahren sechs Schattierungen von Cadmiumgelb erzeugen, die beim Zitronengelb beginnen und bis zum Orange reichen. Der Farbstoff hat in fertiger Gestalt eine sehr schöne glänzendgelbe Farbe. Er ist recht beständig gegen schwache Basen und Säuren und völlig unempfindlich gegen Schwefelwasserstoff; darum kann er im trockenen Zustand mit Ultramarin gemischt werden und gibt eine vortreffliche grüne Farbe, die im Handel als Cadmiumgrün bezeichnet wird.
Vermischt man ihn mit Firnis, so kann er als Ölfarbe im Malergewerbe verwendet werden. Die Farbe hat eine große Deckkraft, wird jedoch wegen des hohen Marktpreises in der Hauptsache als Künstlerfarbe, und zwar sowohl als Ölfarbe wie auch als Aquarellfarbe, verwendet, desgleichen für den Druck. Wegen ihrer hohen Feuerfestigkeit benutzt man sie auch in der Porzellanmalerei.«
Das Cadmiumgelb wurde später in größerem Maße in der Industrie und im Verkehr eingesetzt, weil diese Farbe neben anderen Vorzügen dem Rauch gut widersteht. Als Farbstoff diente Cadmiumsulfid auch in der Textilfärberei sowie in der Seifensiederei.
In den letzten Jahren greift die Industrie seltener auf reines Cadmiumsulfid zurück, da es noch immer recht teuer ist. Es wird durch billigere Stoffe, wie Kadmopone und Zink-Cadmium-Lithopone, verdrängt.
Die Reaktion zur Darstellung von Kadmopone ist ein klassisches Beispiel für die gleichzeitige Ausbildung zweier Niederschläge, wobei in der Lösung außer Wasser praktisch nichts zurückbleibt.

$CdSO_4$ + BaS (beide Salze sind wasserlöslich) $\longrightarrow$ CdS + $BaSO_4$ (fällt aus).

Kadmopone ist ein Gemisch aus Cadmiumsulfid und Bariumsulfat. Zink-Cadmium-Lithopone enthält außerdem noch Zinksulfid. Bei der Herstellung dieses Pigments gehen gleichzeitig drei Salze in den Niederschlag. Diese Lithopone ist creme- oder elfenbeinfarben.
Wie wir uns inzwischen überzeugen konnten, kann man bestimmte Gegenstände und Materialien mit Hilfe von Cadmiumsulfid in drei verschiedene Farben einfärben: orange, grün (Cadmiumgrün) sowie alle möglichen Schattierungen von gelb. Der Flamme dagegen verleiht Cadmiumsulfid eine gänzlich andere Farbe, nämlich blau. Diese Eigenschaft macht sich die Pyrotechnik zunutze.
So können durch eine einzige Verbindung des Elements Nummer 48 vier der sieben Regenbogenfarben erhalten werden. Nicht darstellbar bleiben lediglich Rot, Hellblau und Violett. Um eine hellblaue oder violette Flammenfärbung zu erzielen, genügt es, die durch das Cadmiumsulfid erzeugte Flammenfärbung durch bestimmte pyrotechnische Zusätze ein wenig zu verändern, was einem erfahrenen Pyrotechniker keinerlei Schwierigkeiten bereitet.
Rot schließlich ist eine andere Verbindung des Elements Nummer 48, sein Selenid. Man verwendet CdSe als äußerst wertvolle Künstlerfarbe. Mit Cadmiumselenid wird auch Rubinglas eingefärbt. Nicht Chromoxid, wie im Rubin selbst, sondern Cadmiumselenid ist es, dass die Sterne des Moskauer Kreml rubinrot erstrahlen lässt.
Trotz aller dieser Vorzüge ist die Bedeutung der Cadmiumsalze erheblich geringer als die des Metalls selbst.

Übertreibungen schaden dem Ansehen

Seit der Entdeckung des Elements Nummer 48 ist die Cadmiumproduktion ständig angestiegen, wobei der entscheidende »Sprung« in die 1940er Jahre fällt. Damals wurde aus dem Cadmium ein strategischer Werkstoff, denn die Regel- und Havariestäbe von Kernreaktoren bestehen aus diesem Metall.
In manchen populärwissenschaftlichen Veröffentlichungen findet man die Behauptung, ein Reaktor ohne diese Stäbe würde außer Kontrolle geraten und sich in eine Atombombe

verwandeln. Das ist nicht ganz so. Damit es zu einer Kernexplosion käme, müssten noch viele andere Bedingungen erfüllt sein. Ein Reaktor, in dem die Kettenreaktion außer Kontrolle geraten ist, muss keineswegs mit Notwendigkeit explodieren, allerdings kommt es in jedem Fall zu einer ernsten Havarie, die in der Regel mit ungeheuren materiellen Verlusten verbunden ist, zuweilen auch nicht nur mit materiellen. So ist die Rolle der Regel- und Havariestäbe auch ohne jede Übertreibung recht groß.
Ebenso ungenau ist die Behauptung, Cadmium sei zur Herstellung der erwähnten Stäbe und zur Regelung des Neutronenstroms der am besten geeignete Werkstoff. Erst wenn das Wort »Neutronen« noch mit dem Adjektiv »thermische« versehen wird, ist die Behauptung tatsächlich exakt.
Bekanntlich können sich die Neutronen nach ihrem Energieinhalt erheblich voneinander unterscheiden. Wir kennen energiearme Neutronen, die allenfalls 10 keV (Kiloelektronenvolt) vorweisen. Dann aber gibt es auch die schnellen Neutronen mit einer Energie von über 100 keV. Im Gegensatz zu den beiden erstgenannten Gruppen stehen zwei Arten sehr energiearmer Neutronen, die man als thermische bzw. als »kalte« Neutronen bezeichnet. Die Energie der ersteren wird nach einigen hundertstel Elektronenvolt gemessen, während sie bei den letzteren unter 0,005 eV liegt.
In den ersten Jahren war Cadmium vor allem darum der wichtigste »Stabwerkstoff« geworden, weil es thermische Neutronen gut absorbiert. Sämtliche Reaktoren aus der Anfangszeit des »Atomzeitalters« (den ersten Reaktor überhaupt hat Enrico Fermi 1942 gebaut) arbeiteten mit thermischen Neutronen. Erst viele Jahre später stellte sich heraus, dass Reaktoren mit schnellen Neutronen sehr viel aussichtsreicher sind, und zwar sowohl unter dem energetischen Aspekt als auch in Bezug auf die Gewinnung von Kernbrennstoff (Plutonium 239). Auf schnelle Neutronen hat Cadmium nicht den geringsten Einfluss; es vermag sie nicht aufzuhalten.
Das ist der Grund, weshalb man sich vor jeder Übertreibung der Rolle des Cadmiums beim Reaktorbau hüten sollte. Außerdem lassen die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieses Metalls (Festigkeit, Härte, Temperaturbeständigkeit– seine Schmelztemperatur beträgt nur 321 °C) manche Wünsche offen. Schließlich darf nicht vergessen werden, dass die Rolle, die das Cadmium in der Kerntechnik gespielt hat und nach wie vor spielt, auch ohne jede Übertreibung bedeutsam genug ist.
Cadmium war der erste Werkstoff, der bei der Herstellung von Regelstäben Verwendung fand. Erst später rückten Bor und seine Verbindungen auf.
Cadmium lässt sich leichter in großen Mengen darstellen als Bor. Man erhält es als Nebenprodukt bei der Zink- und Bleigewinnung. Bei der Verarbeitung von Polymetallerzen tritt Cadmium als Zinkanalogon stets überwiegend im Zinkkonzentrat auf. Die Reduktion von Cadmium wiederum ist leichter als beim Zink, und seine Siedetemperatur liegt niedriger (767 bzw. 907 °C). Deshalb sind Zink und Cadmium bei einer Temperatur von etwa 800 °C leicht voneinander zu trennen.
Cadmium ist weich, duktil und ohne Schwierigkeiten mechanisch bearbeitbar. Auch das hat sein Vordringen in der Kerntechnik gefördert. Die hohe Selektionsfähigkeit des Cadmiums, seine gezielt auf thermische Neutronen gerichtete »Empfänglichkeit« kam den Physikern zustatten. Hinsichtlich des »Hauptparameters« schließlich, des Einfangquerschnitts für thermische Neutronen, nimmt Cadmium mit 2400 barn (1 barn = 10^{-24} cm^2) einen der ersten Plätze unter sämtlichen Elementen des Periodensystems ein. Wir erinnern daran, dass unter dem Einfangquerschnitt die Fähigkeit zur »Aufnahme« von Neutronen verstanden wird, eine Fähigkeit, zu deren Messung man sich der Maßeinheit barn bedient.
Natürliches Cadmium besteht aus acht Isotopen mit den Massenzahlen 106, 108, 110, 111, 112, 113, 114 und 116. Der Einfangquerschnitt jedoch ist ein Kennwert, nach dem sich die Isotope eines Elements sehr stark voneinander unterscheiden können. Im natürlichen Isotopengemisch des Cadmiums ist sein Isotop mit der Massenzahl 113 der

»Hauptneutronenschlucker«. Sein »persönlicher« Einfangquerschnitt ist mit 25.000 barn riesengroß.
Durch Anlagerung eines Neutrons verwandelt sich das Cadmium 113 in das verbreitetste Isotop des Elements Nummer 48 (28,86 % im natürlichen Gemisch), Cd. Der Anteil von Cadmium 113 dagegen beträgt nur 12,26 %.
Leider ist es sehr viel schwieriger, die acht Cadmiumisotope voneinander zu trennen als die beiden Borisotope.
Die Regel- und Havariestäbe sind jedoch nicht der einzige Platz, auf dem das Element Nummer 48 »seinen atomaren Dienst versieht«. Seine Fähigkeit, Neutronen einer streng definierten Energie zu absorbieren, ist bei Untersuchung der Energiespektren von Neutronenbündeln nützlich. Mit Hilfe eines Cadmiumplättchens, das man in die Neutronenbahn bringt, kann man feststellen, wie homogen das Neutronenbündel (nach Energieinhalten) ist, welchen Anteil thermischer Neutronen es enthält usw.

Viel nicht – aber es reicht

Die Zahl der eigentlichen Cadmiumminerale lässt sich, wie man so sagt, an den Fingern einer Hand abzählen. Hinreichend gründlich erforscht ist nur ein einziges Cadmiummineral, der Greenockit CdS, ein seltenes Mineral, das keine Lagerstätten bildet. Zwei weitere Cadmiumminerale, Otavit $CdCO_3$ und Monteponit CdO, sind noch viel seltener. Aber alle Zinkminerale sowie Polymetallerze stellen eine hinreichend sichere Rohstoffbasis für die Cadmiumproduktion dar.

Vercadmen (Cadmieren)

Jedermann kennt verzinktes Blech, doch bei weitem nicht jeder weiß, dass man zum Schutz des Eisens vor Korrosion nicht nur das Verzinken, sondern auch das Vercadmen anwendet. Cadmiumüberzüge werden heutzutage ausschließlich auf elektrolytischem Wege aufgebracht, wobei man großtechnisch meist Cyanidbäder benutzt. Früher vercadmete man Eisen ebenso wie andere Metalle auch durch Eintauchen der Teile in geschmolzenes Cadmium.
Ungeachtet der ähnlichen Eigenschaften von Cadmium und Zink haben Cadmiumüberzüge einige Vorteile. Sie sind korrosionsbeständiger und lassen sich leichter eben und glatt ausführen. Überdies ist Cadmium im Unterschied zum Zink auch im alkalischen Bereich beständig. Cadmiertes Blech wird in recht beträchtlichem Umfang eingesetzt. Nur die Produktion von Verpackungen für Lebensmittel ist wegen der Toxizität von Cadmium verboten. Cadmiumüberzüge besitzen noch eine weitere interessante Besonderheit: In »ländlicher Atmosphäre« zeigen sie eine erheblich bessere Korrosionsfestigkeit als in Industriegebieten. Die Überzüge fallen besonders rasch aus, wenn der Gehalt an SO_2 oder SO_3 in der Luft erhöht ist.

Cadmium als Legierungselement

Für Legierungen wird etwa ein Zehntel der Weltcadmiumproduktion verbraucht. Cadmiumlegierungen werden hauptsächlich als Lager- und Lotmetalle verwendet. Eine Legierung uns 99 % Cd und 1 % Ni dient zur Herstellung von Lagern, die in Kraftfahrzeug-, Flugzeug- und Schiffsmotoren bei hohen Temperaturen eingesetzt werden. Da Cadmium ungenügend säurebeständig ist, insbesondere in Bezug auf die in den Schmierstoffen enthaltenen organischen Säuren, überzieht man Lagermetalle auf Cadmiumbasis gelegentlich mit Indium.
Lote, die das Element Nummer 48 enthalten, sind recht beständig gegen Temperaturschwankungen.

Das Legieren von Kupfer mit geringen Cadmiumzusätzen erlaubt die Herstellung verschleißfester Überleitungsdrähte. Kupfer mit einem Cadmiumzusatz unterscheidet sich hinsichtlich seiner elektrischen Leitfähigkeit fast nicht von reinem Kupfer, ist dafür jedoch erheblich fester und härter.

Der Nickel-Cadmium- Akkumulator und das Westonsche Normalelement

Unter den in der Industrie verwendeten chemischen Stromquellen nehmen die Nickel-Cadmium-Akkumulatoren einen hervorragenden Platz ein. Die negativen Platten solcher Akkumulatoren bestehen aus Eisengittern mit Cadmiumschwamm als aktiver Füllung. Die positiven Platten sind mit Nickeloxid überzogen. Als Elektrolyt dient Kalilauge. Die alkalischen Nickel-Cadmium-Akkumulatoren unterscheiden sich von den (sauren) Bleiakkumulatoren durch größere Zuverlässigkeit. Da sich diese Art Akkumulatoren sehr kompakt ausführen lässt, werden sie in Lenkraketen eingesetzt. Allerdings verwendet man hier nicht ein eisernes Basisgitter, sondern Gitter aus Nickel.
Das Element Nummer 48 und seine Verbindungen finden noch in einer weiteren chemischen Stromquelle Verwendung. Im Normalelement nach Weston werden sowohl Cadmiumamalgam als auch kristallines Cadmiumsulfat und schließlich die Lösung dieses Salzes eingesetzt.

Über die Toxizität von Cadmium

Die Angaben über die Toxizität des Cadmiums sind recht widersprüchlich. Die Tatsache, dass Cadmium giftig ist, steht außerhalb jeden Zweifels; der Streit der Gelehrten geht vielmehr um den Gefährdungsgrad, der dem Cadmium zuzuschreiben ist. Da tödlich verlaufene Vergiftungen durch Cadmiumdämpfe sowie durch Dämpfe von Cadmiumverbindungen bekannt sind, stellen solche Dämpfe ohne Zweifel eine ernst zu nehmende Gefahr dar. Auch wenn Cadmium in den Magen gelangt, ist es schädlich, doch Fälle einer tödlichen Vergiftung durch Cadmiumverbindungen, die mit der Nahrung in den Organismus gelangten, kennt die Wissenschaft nicht. Offenbar erklärt sich diese Tatsache aus der sofortigen Entfernung des Giftes aus dem Magen, die der Organismus selbst bewerkstelligt. Dennoch ist der Einsatz von Cadmiumüberzügen bei der Fertigung von Nahrungsmittelverpackungen in vielen Ländern durch Gesetz verboten.

Indium

von T. I. Moldawer & I. S. Lewin



Erstaunlich zerstreut

Sphalerit, Marmatit, Franklinit, Alunit, Kalamin, Rhodonit, Phlogopit, Mangantantalit, Siderit, Kassiterit, Wolframit und Samarskit – das ist eine längst nicht vollständige Liste der Minerale, die das Element Nummer 49, Indium, enthalten.
UdSSR, Finnland, Japan, Schweden, USA, BRD, Peru und Kanada – das wiederum ist eine unvollständige Aufzählung der Länder, die Indiumlagerstätten besitzen. Dessenungeachtet hatte noch 1924 der Weltvorrat an metallischem Indium eine Masse von lediglich 1 g.
Dafür gibt es einige Gründe. Das sind erstens die physikalisch-mechanischen Eigenschaften des Indiums. Indium ist sehr eigentümlich, unverwechselbar und – wie man damals glaubte – nutzlos. Zweitens ist es keine leicht zu lösende Aufgabe, das Indium aus den Mineralen zu gewinnen. Indium ist ein sehr zerstreut auftretendes Element.
In keinem der oben aufgezählten Minerale liegt der Indiumgehalt über wenigen zehntel Prozent. 1933 tauchte allerdings eine Mitteilung auf, dass in Pegmatiterzen des USA-Staates Utah 2,8 % Indium enthalten seien, aber diese Zahlen wurden in keiner späteren Arbeit über die Geochemie des Elements Nummer 49 bestätigt. So können wir sagen: Minerale, die Indium enthalten, gibt es viele, doch Indium enthalten sie alle nur sehr wenig.
Auch in gediegener Form kommt Indium nicht vor, obwohl es unter Normalbedingungen vom Luftsauerstoff nicht Oxidiert wird und überhaupt eine beträchtliche chemische Beständigkeit aufweist.
Der außerordentlich hohe Dispersionsgrad des Indiums ist auch der Grund dafür, dass es erst in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts entdeckt wurde. Beweisstücke für die Entdeckung des Elements waren auch weder Barren noch Körnchen, sondern nur eine charakteristische blaue Linie im Spektrum.

Zur Geschichte des Indiums

In der Mitte des vorigen Jahrhunderts gelangten die beiden hervorragenden deutschen Wissenschaftler Gustav Robert Kirchhoff und Robert Wilhelm Bunsen zu der Erkenntnis, dass die chemischen Elemente charakteristische Linienspektren besitzen, und begründeten damit die Spektralanalyse. Es war eines der ersten Verfahren zur Untersuchung chemischer Objekte mit physikalischen Mitteln.
Mit dieser Methode entdeckten Bunsen und Kirchhoff in den Jahren 1860 und 1861 Rubidium und Cäsium. Auch andere Wissenschaftler begannen sich dieses Verfahrens zu bedienen. 1862 fand der Engländer William Crookes bei der spektroskopischen Untersuchung von Bleikammerschlamm aus einer deutschen Schwefelsäurefabrik die Linien des neuen Elements Thallium. Ein weiteres Jahr später wurde Indium entdeckt; bei dieser Entdeckung haben das zu jener Zeit jüngste Analyseverfahren und das ebenfalls zu jener Zeit jüngste Element, eine erhebliche Rolle gespielt.
1863 unterzogen die deutschen Chemiker Reich und Richter Zinkblende aus der Umgebung von Freiberg der Spektralanalyse. Sie stellten aus diesem Mineral Zinkchlorid dar, brachten es in den Spektrographen und hofften, die für das Thallium charakteristische leuchtendgrüne Linie zu sehen. Ihre Hoffnung ging zwar in Erfüllung, doch diese Linie war es nicht, die Reich und Richter Weltruhm einbrachte.

Im Spektrum zeigte sich nämlich auch eine blaue Linie der Wellenlänge 451,1 nm. Das Blau erinnerte an den damals sehr bekannten Farbstoff Indigo. Kein einziges der bekannten Elemente wies diese Linie auf. So wurde das Indium aufgefunden und nach seiner charakteristischen Indigolinie im Spektrum benannt.
Bis zum Jahr 1870 hielt man Indium für ein zweiwertiges Element mit dem Atomgewicht 75,6 u. 1870 stellte Mendelejew jedoch fest, dass das Element dreiwertig ist und sein Atomgewicht 113 u beträgt. Das ergab sich aus den Gesetzmäßigkeiten des Periodensystems der Elemente. Zugunsten von Mendelejews Auffassung sprachen auch neuere Angaben über die Wärmekapazität des Indiums.





Links:
P. Reich (1799 - 1882) ist einer der Entdecker des Indiums

Rechts:
Der andere Entdecker des Indiums ist H. Richter (1824 - 1898)

Später wurde erkannt, dass natürliches Indium aus zwei Isotopen mit den Massenzahlen 113 und 115 besteht. Das schwerere Isotop überwiegt bei weitem; auf seinen Anteil entfallen 95,7 %.
Bis 1950 glaubte man, beide Isotope seien stabil. 1951 stellte sich aber heraus, dass Indium 115 ein β-Strahler ist und allmählich in Zinn 115 übergeht. Dieser Prozess läuft äußerst langsam ab, denn die Halbwertszeit der Kerne von Indium 115 beträgt $6 \cdot 10^{14}$ Jahre. Deswegen konnte die Radioaktivität von Indium auch nicht früher nachgewiesen werden. In den letzten Jahrzehnten ist es gelungen, neunzehn radioaktive Indiumisotope auf künstlichem Wege zu erhallen. Die größte Lebensdauer unter ihnen besitzt ^{114}In mit einer Halbwertszeit von 49 Tagen.

Wie man Indium erhält

Es heißt, in der Chemie gäbe es keine unnützen Abfälle. Als ein Beispiel für die Richtigkeit dieser Auffassung kann die Tatsache dienen, dass Indium aus Abfällen oder Zwischenprodukten der Gewinnung von Zink, Blei, Kupfer und Zinn erhalten wird. Man verwendet Stäube, Sublimate und Filterkuchen. In diesen Stoffen befindet sich nur sehr wenig Indium, einige tausendstel bis höchstens einige zehntel Prozent.
Es ist nur natürlich, dass die Abtrennung so geringer Mengen des Elements Nummer 49, d. h. seine Heraustrennung aus der Masse aller übrigen Elemente, wie Zink, Cadmium, Antimon, Kupfer, Arsen usw., eine sehr komplizierte Angelegenheit ist. Doch »der Einsatz lohnt sich«: Indium wird dringend benötigt.
Die Technologie der Indiumgewinnung besteht ebenso wie die Technologie vieler anderer Metalle gewöhnlich aus zwei Stadien. Man gewinnt zuerst das Konzentrat und dann das Rohmetall.
Im ersten Konzentrierungsstadium wird das Indium von Zink, Kupfer und Cadmium getrennt. Man erreicht das einfach durch Veränderung des pH-Wertes der Lösung. Cadmiumhydroxid fällt aus wässrigen Lösungen bei pH 8 aus, bei den Hydroxiden von Kupfer und Zink

geschieht das bei pH 6. Um Indiumhydroxid ausfallen zu lassen, muss der pH-Wert der Lösung auf 4 gebracht werden.
Obwohl alle technologischen Prozesse, denen Fällungen und Filtrationen zugrunde liegen, bereits seit langer Zeit bekannt sind und als gut beherrscht gelten, erlauben sie es nicht, alles Indium aus dem Rohmaterial zu gewinnen. Außerdem macht sich eine recht sperrige Ausrüstung erforderlich.
Aussichtsreicher ist das Flüssigextraktionsverfahren. Es handelt sich dabei um den selektiven Übergang einer oder mehrerer Komponenten eines bestimmten Gemisches aus der wässrigen Lösung in eine mit dieser nicht mischbaren Schicht eines organischen Lösungsmittels. Leider wandert in den meisten Fällen nicht nur ein Element, sondern mehrere in den »organischen Teil«. So müssen die Elemente mehrfach extrahiert und reextrahiert werden, d. h. das gewünschte Element muss zunächst aus dem Wasser in das organische Lösungsmittel, danach aus diesem Lösungsmittel erneut in Wasser, hieraus in ein weiteres Lösungsmittel usw. überführt werden, bis die vollständige Trennung erreicht ist.
Für einige Elemente, darunter auch für Indium, wurden jedoch Extraktionsmittel hoher Selektivität gefunden. Das erlaubt eine Steigerung der Konzentration von seltenen und zerstreut vorkommenden Elementen um den Faktor 100 oder 1000. Extraktionsvorgänge lassen sich leicht automatisieren, worin einer ihrer wichtigsten Vorzüge besteht.
Aus kompliziert zusammengesetzten schwefelsauren Lösungen, in denen beträchtlich weniger Indium als Zink, Kupfer, Cadmium, Eisen, Arsen, Antimon, Cobalt, Mangan, Thallium, Germanium und Selen vorliegt, wird Indium gut, d. h. selektiv, durch Alkylphosphorsäuren extrahiert. Gemeinsam mit dem Indium gehen in der Hauptsache dreiwertige Eisen- und Antimon-Ionen in das Extraktionsmittel über.
Das Eisen zu entfernen bereitet keine Schwierigkeiten. Die Lösung muss vor der Extraktion einer Behandlung unterzogen werden, bei der alle Fe^{3+}-Ionen zu Fe^{2+}-Ionen reduziert werden, und schon hört das Eisen auf, Weggefährte des Indiums zu sein. Komplizierter steht es um das Antimon. Seine Abtrennung erfolgt durch Reextraktion oder im Verlauf späterer Etappen der Gewinnung von metallischem Indium.
Das Verfahren der Flüssigextraktion von Indium mit Alkylphosphorsäuren (unter denen die Di-2-Ethylhexyl-phosphorsäure besonders wirksam ist) erlaubte eine beträchtliche Reduzierung des zur Herstellung dieses Metalls erforderlichen Zeitaufwandes und damit auch eine Verringerung der Selbstkosten.
Auf diese Art erhält man aber nur das Rohindium. Zu den Hauptverbrauchern des Elements Nummer 49 gehört jedoch die Halbleitertechnik (von der weiter unten die Rede sein wird). Also wird hochreines Indium benötigt. Das ist der Grund, warum das Rohindium unter Einsatz elektrochemischer oder chemischer Verfahren raffiniert wird. Superreines Indium schließlich erhält man durch Zonenschmelzen.

Wozu das Indium nicht taugt

Indium ist ein relativ schweres (Dichte 7,31 g/cm^3), schönes Metall von silberweißer Farbe. Seine Oberfläche wird von keiner Oxidhaut getrübt, und selbst geschmolzenes Indium zeigt strahlenden Glanz.
Trotzdem käme niemand auf den Gedanken, Schmuckstücke aus diesem Metall anzufertigen. Goldschmiede wie übrigens auch die meisten Konstrukteure lässt dieses Metall völlig kalt. Als Konstruktionswerkstoff ist Indium zu gar nichts nütze. Stäbe aus Indium lassen sich leicht biegen oder (mit dem Messer) in Stücke schneiden. Gewiss, auch Blei weist nicht gerade brillante Festigkeitsparameter auf und ist unter allen Metallen, die wir aus dem Alltag kennen, dasjenige mit der geringsten Festigkeit. Die Zugfestigkeit von Indium jedoch beträgt nur ein Sechstel des entsprechenden Wertes von Blei. Als Beispiele für sehr weiche und gut sichtbare Metalle werden gewöhnlich reines Gold oder Blei angeführt. Indium ist noch bedeutend

weicher. Von den zehn Mineralen, die die Härteskala nach Mohs aufbauen, ritzen neun (alle außer Talkum) das Indium.
Die ungenügende Härte und Festigkeit von Indium haben ihm den Zugang in viele Bereiche der Technik versperrt. Indium zeigt z. B. einen sehr guten Einfangquerschnitt für thermische Neutronen und hätte damit als Werkstoff für die Regelstäbe in Reaktoren dienen können. Im »Handbuch der seltenen Metalle« jedoch figuriert es nicht einmal unter den möglichen Konstruktionswerkstoffen der Kerntechnik, seine Festigkeit ist zu gering. (Es sind allerdings Nachrichten bekannt geworden, wonach man im Ausland versucht hat, Regelstäbe aus einer Legierung von Silber, Cadmium und Indium herzustellen.)

Wozu Indium taugt

Im 19. Jahrhundert fand das zerstreut vorkommende und so wenig feste Metall Indium keinerlei praktische Verwendung. Erst in den 1930er Jahren kamen großtechnische Verfahren zur Darstellung des Elements Nummer 49 auf. Das war eine Folge der Tatsache, dass die Ingenieure endlich begriffen hatten, wo und auf welche Weise die bemerkenswerten Eigenschaften des Indiums einzusetzen sind.
Zunächst benutzte man Indium hauptsächlich zur Herstellung von Lagern. Ein Indiumzusatz verbessert die mechanischen Eigenschaften von Lagermetallen, steigert ihre Korrosionsbeständigkeit ebenso wie ihre Benetzungsfähigkeit.
Stark verbreitet sind Bleisilberlager mit Indiumdeckschicht. Auf eine Stahlunterlage wird elektrolytisch eine dünne Silberschicht aufgebracht. Die Aufgabe dieser Schicht besteht darin, die Ermüdungsfestigkeit des Lagers zu erhöhen. Auf die Silberschicht kommt in der gleichen Weise eine plastische Bleischicht und darauf schließlich eine Schicht von noch plastischerem Indium.
Eine Legierung aus Blei und Indium ist fester und härter als jedes dieser Metalle für sich genommen. Deshalb erwärmt man das Vierschichtlager (vier Schichten, wenn man die Stahlunterlage dazurechnet), um die Diffusion des Indiums in die Bleischicht zu begünstigen. Natürlich findet auch der umgekehrte Prozess, d. h. die Bleidiffusion in die Indiumschicht, statt. Die Dicke der Indiumschicht wird so gewählt, dass die Arbeitsfläche des Lagers nach erfolgter Erwärmung wenn auch nicht völlig aus Indium besteht, dann doch stark mit diesem angereichert ist.
Solche Lager werden in Flugzeug- und Kraftfahrzeugmotoren eingebaut. Die Vierschichtkonstruktion ist gleichbedeutend mit einer Fünffachlebensdauer des Lagers im Vergleich zu gewöhnlichen Lagerkonstruktionen. In einigen Ländern Europas werden auch Bleibronzelager mit Indiumdeckschicht hergestellt.
Indium fand Verwendung in einigen besonders leichtschmelzenden Legierungen. So kennt man beispielsweise eine Indium-Gallium-Legierung (im Verhältnis 24 : 76 %), die bei Zimmertemperatur flüssig ist. Die Schmelztemperatur beträgt nur 16 °C. Eine andere Legierung, die neben Indium auch Bismut, Blei, Zinn und Cadmium enthält, schmilzt bei 46,5 °C und wird in der Brandsignalisation verwendet. Indium und seine Legierungen werden gelegentlich als Lot benutzt. In geschmolzenem Zustand haften sie sehr gut an vielen Metallen, an Keramik und an Glas und verbinden sich beim Erkalten damit. Lotmaterial auf dieser Basis wird in der Halbleitertechnik, aber auch auf anderen Gebieten eingesetzt.
Die Halbleiterindustrie ist zu einem der Hauptindiumverbraucher geworden. Einige Verbindungen des Elements Nummer 49 mit Elementen der 5. Hauptgruppe zeigen ausgeprägte Halbleitereigenschaften. Die größte Bedeutung hat Indiumantimonid (eine intermetallische Verbindung von Indium und Antimon), dessen elektrische Leitfähigkeit sich unter dem Einfluss infraroter Strahlung besonders intensiv ändert. So wurde das Indiumantimonid zur Grundlage der sogenannten Infrarotdetektoren. Das sind Geräte, die im Dunkeln warme Gegenstände (von der elektrischen Kochplatte bis zum Auspuffrohr eines

Panzers oder einer Zugmaschine) »sehen«. Die Darstellung dieser Verbindung ist denkbar einfach: Man erwärmt ein mechanisches Gemisch von Indium und Antimon. Praktiziert wird das Ganze aber unter Bedingungen, mit denen nicht einmal die Sterilität eines Operationssaales konkurrieren kann, in Quarzampullen und im Vakuum.
Indiumarsenid (InAs) wird ebenfalls bei Infrarotdetektoren sowie in Geräten zur Messung der magnetischen Feldstärke verwendet. Bei der Produktion von Quantengeneratoren, Sonnenbatterien, Transistoren und anderen Geräten dürfte Indiumphosphid in der Perspektive Bedeutung erlangen. Die Darstellung dieser Verbindung indessen ist äußerst schwierig. Sie schmilzt bei 1070 °C, und das unter gleichzeitiger Zersetzung. Aus dieser Zwickmühle kann man nur entkommen, wenn man im Reaktor einen hohen Phosphordampfdruck (in der Größenordnung einiger Dutzend Atmosphären) einstellt.
Das »Herz« der meisten Halbleiter ist der sogenannte pn-Übergang. Gemeint ist damit die Übergangsstelle zwischen einem p-Halbleiter mit sogenannter Leerstellenleitung und einem n-Halbleiter mit Elektronenleitung. Ein Indiumzusatz lässt Germanium zu einem Leerstellenleiter werden. Dieser Umstand liegt der Produktionstechnologie vieler Germaniumdiodentypen zugrunde. An ein n-Germaniumplättchen wird eine Kontaktnadel gedrückt, die mit einer Indiumschicht bedeckt ist; während der Formung wird das Indium in das Germanium eingeschmolzen und erzeugt hier einen p-Leitungsbereich. Schmilzt man hingegen zwei Indiumkügelchen von beiden Seiten in ein Germaniumplättchen ein, so erzeugt man sine pnp-Struktur, die Grundlage aller Transistoren.
Wo von den sonstigen Anwendungen des Elements Nummer 49 und seiner Verbindungen die Rede ist, werden sie gewöhnlich mit dem Hinweis »möglich« oder »potentiell« apostrophiert. Ihre Zahl ist nicht gering.
Das leichtschmelzende Indium könnte beispielsweise ein hervorragender Schmierstoff für Reibpaare sein, die bei Temperaturen über 160 °C, jedoch unter 2000 °C arbeiten; Temperaturen in diesem Intervall sind bei modernen Maschinen und Mechanismen häufig anzutreffen.
Sehr interessant sind Verbindungen, in denen Indium nicht seine traditionelle Wertigkeit von +3 aufweist, sondern die – für Indium – eigentlich ungewöhnlichen Wertigkeitsstufen +1 und +2.
Die Vielfalt der bereits bestehenden sowie der durchaus möglichen Anwendungen bestätigt eindeutig, dass das Metall Indium nie mehr »arbeitslos« wird.

Mendelejew über das Indium

(Auszug ans dem Artikel »Die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente«, 1871).
»Gesetzt, es sei ein Element gegeben, das ein einziges nicht höher Oxidierbares und nicht sehr energisches basisches Oxid, worin das Äquivalentgewicht des Elements = 38 ist (dabei darf nicht vergessen werden, dass diese Zahl einen gewissen unvermeidlichen Fehler einschließt). Gefragt sei, welches Atomgewicht dem Element bzw. welche Formel einem Oxid zuzuschreiben sei? Nimmt man für das Oxid die Zusammensetzung R_2O an, dann wäre R = 38, und das Element müsste in die 1. Gruppe gesetzt werden. Dort jedoch steht an dieser Stelle bereits K = 39; außerdem müsste – aus der Atomanalogie gefolgert – eine Base hier sowohl löslich als auch von recht energischer Wirkung sein. Nimmt man an, die Zusammensetzung des Oxids sei RO, dann wäre das Atomgewicht von R = 70, doch in der II. Gruppe ist für ein Element dieses; Atomgewichts kein Platz, denn Zn = 613 und Sr = 87; außerdem sind in dieser Gruppe alle Plätze von Elementen mit kleinen Atomgewichten besetzt... Nehmen wir an, das Oxid habe die Zusammensetzung R_2O_3, so erhalten wir für R das Atomgewicht 114 und müssen es der III. Gruppe zurechnen. In der Tat finden wir hier einen freien Platz zwischen Cd = 112 und Sn = 118 für ein Element mit dem ungefähren

Atomgewicht 114. Aus der Atomanalogie mit Al_2O_3 und Tl_2O_3) einerseits und CdO sowie SnO, andererseits muss sein Oxid eine schwache Base sein. Folglich können wir hier unser Element unterbringen. Gäben wir ihm dagegen die Formel RO_2, dann erhielten wir das Atomgewicht R = 152, doch ist in der IV. Gruppe kein Platz für ein solches Element. Der freie Platz, der dem Element mit dem Atomgewicht 102 entspricht, muss einem Element gehören, dessen Oxid eine sehr schwache Säure ist, schwächer als SnO_2 jedoch energischer als PbO_2. Für das Atomgewicht 152 gibt es einen freien Platz in der VIII. Gruppe, doch das Element auf diesem Platz, das die Mitte zwischen Pd und Pt einnähme, müsste eine Gesamtheit von Eigenschaften besitzen, die bei der Untersuchung des Körpers einfach nicht zu übersehen sind, und fehlen sie dort, dann passen weder dieser Platz noch das Atomgewicht zu unserem Untersuchungsobjekt. Angenommen schließlich, die Zusammensetzung des Oxids sei R_2O_5, dann hätten wir ein Atomgewicht von R = 190, doch gibt es in der V. Gruppe keinen Platz für das Element, denn Ta = 182 und Bi = 208, und außerdem sind die Elemente auf diesen Plätzen in der Form R_2O_5 Säuren.
Auch die Oxidformeln RO_3 und R_2O_7 sind für unser Element ebensowenig geeignet, und daher steht unserem Element einzig das Atomgewicht R = 114 zu Gesicht, und die Formel seines Oxids ist R_2O_3.
Doch genau dieses Element und kein anderes ist Indium. Nach Beobachtungen von Winkler ist sein Äquivalent = 37,8, und infolgedessen muss sein Atomgewicht geändert werden (bislang glaubte man, es sei = 75 und sein Oxid habe die Formel InO); richtig muss es heißen: In = 113, mit der Zusammensetzung des Oxids In_2O_3; seine Atomanaloga aus der III. Gruppe sind Al und Tl und jene aus der siebenten Periode Cd und Sn...
Um mich von der Richtigkeit der Veränderung in der Formel des Indiumoxids sowie im Atomgewicht des Indiums zu überzeugen, bestimmte ich seine Wärmekapazität und fand sie (0,055) wohl übereinstimmend mit jenem Schluss, der auf der Grundlage des Periodizitätsgesetzes gemacht worden war; zur gleichen Zeit indessen hat Bunsen bei der Erprobung seines brillanten kalorimetrischen Verfahrens ebenfalls die Wärmekapazität des Indiums bestimmt, und unsere Ergebnisse vereinbaren sich (Bunsen gibt die Zahl 0,057 an). So bleibt keinerlei Zweifel daran bestehen, dass sich durch Anwendung des Periodizitätsgesetzes die Möglichkeit zur Korrektur der Atomgewichte wenig erforschter Elemente bietet.«

Indium als Schutzheiliger

Die Verschleißfestigkeit eines Werkstoffs wird gewöhnlich dadurch gesteigert, dass man eine harte Legierung auf seine Oberfläche aufbringt. Der Funktionsmechanismus dieses Verfahrens leuchtet ein, denn die harte Deckschicht unterliegt bei etwaiger Reibung nur wenig dem Abrieb und schützt so den Basiswerkstoff vor Verschleiß. Die Verschleißfestigkeit lässt sich alter auch erhöhen, indem man weiches Indium aufträgt. Beim Indium liegt das Geheimnis der Wirkung darin, dass der Reibungskoeffizient herabgesetzt wird. Überzieht man beispielsweise Stahldüsen zum Ziehen von Aluminiumdrähten mit Indium, dann wird ihr Verschleiß im Vergleich zu nichtbehandelten Düsen um 25 % gesenkt. Indium verwendet man auch zum Schutz von Kontaktspitzen und Graphitbürsten in elektrischen Geräten.
Auf Eisen und Stahl darf Indium nicht unmittelbar aufgebracht werden. Daher muss man Gegenstände aus Eisen oder Stahl zunächst mit einer dünnen (bis 0,025 mm) Zink- oder Cadmiumschicht versehen. Danach wird Indium aufgetragen und der Gegenstand auf eine etwas über der Schmelztemperatur von Indium liegende Temperatur erwärmt. Hält man diese Temperatur einige Stunden hindurch aufrecht, dann diffundieren Indium und der Werkstoff der darunterliegenden Schicht ineinander. So entsteht ein fester, korrosions- und abriebbeständiger Überzug.

Leuchte, leuchte hell...

Man glaubt allgemein, das beste Verspiegelungsmaterial für Scheinwerferspiegel sei Silber. Obwohl Silber in der Tat eine hohe Reflexionsfähigkeit besitzt, dunkelt es doch an der Luft recht schnell nach. Hier hilft den Lichttechnikern das Indium, weil es an der Luft nicht nachdunkelt. Silberspiegel mit einer Indiumschicht verlieren ihre Reflexionsfähigkeit auch nach Ablauf eines Zeitraumes nicht, der beträchtlich länger ist als bei Silberspiegeln.
Indiumsalze werden auch bestimmten Leuchtstoffen zugesetzt. Sie beseitigen die Phosphoreszens des Leuchtstoffes nach abgeschalteter Erregung. Während eine gewöhnliche Leuchtstofflampe nach dem Ausschalten noch eine gewisse Zeit nachleuchtet, erlischt eine Lampe mit indiumsalzhaltigen Leuchtstoffen sofort.

Die »Seifenblase« aus Metall

Eine dünnwandige Hohlkugel oder eine anders geformte Hülle lässt sich am einfachsten folgendermaßen herstellen: Man gießt ein Teil der gewünschten Form aus einer leicht schmelzenden Indiumlegierung und überzieht es dann elektrolytisch mit dem gewünschten Metall. Anschließend wird das Erzeugnis erwärmt, die Indiumlegierung schmilzt, läuft aus, und in den Händen des Meisters bleibt die dünne Hülle zurück. Die Formulierung »in den Händen« ist wörtlich zu nehmen. Indium ist Bestandteil von Legierungen mit der sehr geringen Schmelztemperatur im Bereich von 45 bis 50 °C.

Indium und Glas

Metall kann durch einfaches Löten mit Glas verbunden werden, wenn man das bekannte Woodsche Metall (mit einem Zusatz von 18 % Indium) als Lot verwendet. Dieses Lot schmilzt bei 46,5 °C. Um Glas elektrisch leitfähig zu machen, bedeckt man es mit einer Indiumoxidschicht. Die Durchsichtigkeit des Glases wird davon praktisch nicht beeinträchtigt. Indiumfäden werden auch zum Aufbringen von Gittern auf Teleskopobjektive benutzt.

Zinn (stannum)

von B. I. Skirstymonskaja



Die Geschichte eines uralten Metalls

Zinn ist eines der wenigen Metalle, die der Mensch bereits seit sehr langen Zeiten kennt. Zinn und Kupfer wurden früher entdeckt als Eisen, und die Legierung beider, die Bronze, dürfte allem Anschein nach der allererste »Kunststoff« gewesen sein, der erste Werkstoff, der vom Menschen hergestellt worden ist.
Aus archäologischen Grabungen wissen wir, dass die Menschen bereits fünf Jahrtausende v. u. Z. imstande waren, das Zinn selbst zu erschmelzen. Bekannt ist auch, dass die alten Ägypter das Zinn zur Bronzeproduktion aus Persien einführten.
Unter der Bezeichnung trapu wird dieses Metall in der altindischen Literatur beschrieben. Die lateinische Bezeichnung für Zinn, stannum, stammt vom Sanskritwort sta, was soviel wie hart bedeutet. Auch bei Homer finden wir Zinn erwähnt. Fast zehn Jahrhunderte vor Beginn unserer Zeitrechnung brachten die Phönizier Zinnerz von den Britischen Inseln, die damals Kassiteriden hießen. Daher kommt der Name Kassiterit des wichtigsten Zinnminerals; seine Formel ist SnO_2. Ein anderes wichtiges Mineral ist das Stanuin oder der Zinnkies Cu_2FeSnS_4. Die übrigen vierzehn Minerale des Elements Nummer 50 sind weitaus seltener anzutreffen und haben weniger technische Bedeutung.
Übrigens besaßen unsere Vorfahren weitaus reichere Zinnerze als wir. Damals konnte das Metall unmittelbar aus Erzen erschmolzen werden, die an der Erdoberfläche zutage traten und im Verlauf natürlicher Verwitterungs- und Auswaschungsprozesse eine Anreicherung erfahren hatten. In unserer Zeit werden solche Erze nicht mehr gefunden. Heute stellt die Zinngewinnung einen vielstufigen, arbeitsaufwendigen Prozess dar. Die Erze, aus denen das Zinn jetzt dargestellt wird, sind kompliziert zusammengesetzt und enthalten neben dem Element Nummer 50 (in Gestalt seines Oxids oder Sulfids) gewöhnlich Silizium, Eisen, Blei, Kupfer, Zink, Arsen, Aluminium, Calcium, Wolfram und noch andere Elemente. Heute besitzen Zinnerze selten über 1 % Sn, Seifen noch weitaus weniger, 0,01 bis 0,02 %. Das bedeutet, dass man zur Erzeugung von 1 kg Zinn mindestens 10 t Erz abbauen und verarbeiten muss.

Wie Zinn aus seinen Erzen gewonnen wird

Die Produktion des Elements Nummer 50 aus Erzen und Seifen beginnt immer mit der Anreicherung, Dafür gibt es recht Verschiedenartige Verfahren. Insbesondere bedient man sich des Schwerkraftverfahrens, das auf der unterschiedlichen Dichte des Basisminerals und der Begleitminerale beruht. Dabei darf man aber nicht außer Acht lassen, dass die Begleitminerale bei weitem nicht immer taubes Gestein darstellen. Häufig enthalten sie wertvolle Metalle wie Wolfram, Titan oder Lanthaniden. In diesem Fall versucht, man, alle wertvollen Komponenten aus dem Zinnerz herauszuholen.
Die Zusammensetzung des erhaltenen Zinnkonzentrats hängt vom Rohstoff und davon ab, nach welchem Verfahren das Konzentrat gewonnen wurde. Der Zinngehalt im Konzentrat schwankt zwischen 40 und 70 %. Dieses Konzentrat gelangt nun in Röstöfen (das Rösten erfolgt bei 600 bis 700 °C), wo die Arsen- und Schwefelanteile als Oxide entfernt werden. Der größte Teil von Eisen, Antimon, Bismut sowie einigen anderen Metallen wird nach dem Rösten mit Salzsäure herausgelöst. Ist das geschehen, muss das Zinn nur noch von Sauerstoff

und Silizium befreit werden. Deshalb besteht das letzte Stadium der Rohzinnproduktion im Niederschmelzen mit Kohlenstoff und Flussmitteln in elektrischen Ofen oder Flammöfen. Physikochemisch betrachtet, ist dieser Prozess dem Hochofenprozess analog: Der Kohlenstoff »entzieht« dem Zinn den Sauerstoff, während die Flussmittel das Siliziumdioxid in eine zum Metall relativ leichte Schlacke überführen.
Im Rohzinn sind mit 5 bis 8 % noch verhältnismäßig viele Verunreinigungen enthalten. Um handelsfähiges Metall (mit 96,5 bis 99,9 % Zinn) zu bekommen, bedient man sich der Feuerraffination oder seltener der elektrolytischen Raffination. Das in der Halbleiterindustrie benötigte Sechs-Neunen-Zinn (genau 99,99985 % Sn) wird überwiegend durch Zonenschmelzen dargestellt.

Noch eine »Lagerstätte«

Zur Produktion von 1 kg Zinn bedarf es nicht notwendigerweise der Verarbeitung von 10 t Erz. Man kann auch anders verfahren. Es genügt, zweitausend alte Konservendosen um ihr Zinn zu »erleichtern«.
Jede Dose enthält nur 0,5 g Zinn. Multipliziert mit den Stückzahlen der anfallenden Dosen, verwandeln sich diese geringen Mengen in Dutzende von Tonnen. Der Anteil von »Sekundärzinn« in der Industrie der kapitalistischen Länder beträgt ungefähr ein Drittel der Gesamtproduktion. In der Sowjetunion sind etwa hundert großtechnische Anlagen zur Zinnwiedergewinnung in Betrieb.
Wie wird nun das Zinn aus dem Weißblech gewonnen? Man bedient sich des Unterschiedes in den chemischen Eigenschaften von Eisen und Zinn. Meist wird das Weißblech mit gasförmigem Chlor behandelt. Ohne Gegenwart von Wasser reagiert Eisen nicht mit Chlor, Zinn verbindet sich mit Chlor sehr leicht. Wir erhalten eine rauchende Flüssigkeit, das Zinnchlorid $SnCl_4$, das in der Chemie- und Textilindustrie Verwendung findet. Natürlich kann man das Zinnchlorid auch in eine Elektrolysezelle geben, um dort metallisches Zinn daraus herzustellen. Damit beginnt der Kreislauf von neuem: Mit diesem Zinn wird Stahlblech überzogen, um Weißblech zu erhalten. Aus dem Weißblech entstehen Büchsen, die Büchsen füllt man mit Nahrungsmitteln und verschließt sie. Später werden sie wieder geöffnet, die Konserven gegessen und die Büchsen weggeworfen. Schließlich gelangen sie (leider nicht alle) wieder in die »Sekundärzinn«-Betriebe.

Das Zinn in seinen Legierungen

Etwa die Hälfte der Weltzinnproduktion wandert »in die Konservenbüchsen». Die andere Hälfte geht in die Metallurgie und wird zur Herstellung verschiedener Legierungen verwendet. Über die bekannteste Zinnlegierung, die Bronze, werden wir hier nicht ausführlich sprechen, sondern verweisen die Leser auf den Artikel über das Kupfer, die andere entscheidende Komponente der Bronze. Das ist umso mehr gerechtfertigt, als es zwar zinnlose, aber keine kupferlosen Bronzen gibt.
Die Technik benötigt auch andere Zinnlegierungen. Sie werden zwar kaum als Konstruktionswerkstoffe verwendet, dafür sind sie nicht genügend fest und viel zu teuer. Sie haben aber andere Eigenschaften, die die Lösung wichtiger technischer Probleme bei verhältnismäßig geringem Materialaufwand ermöglichen.
Meist benutzt man Zinnlegierungen als Lagermetalle oder Lote. Mit den ersteren können Maschinen und Mechanismen länger betriebsfähig gehalten werden, während die durch Reibung eintretenden Verluste sinken. Die letzteren dagegen verbinden Metallteile.
Unter sämtlichen Lagermetallen haben die sogenannten Zinnbabbits mit bis zu 90 % Zinn die besten Eigenschaften. Die weichen und leichtschmelzenden Blei-Zinn-Lote benetzen die Oberfläche der meisten Metalle sehr gut, zeigen eine hohe Plastizität und eine große

Ermüdungsfestigkeit. Der Anwendungsbereich wird jedoch durch die ungenügende mechanische Festigkeit der Lötstellen begrenzt.
Zinn ist auch Bestandteil des sogenannten Letternmetalls. Schließlich werden Legierungen auf Zinngrundlage in der Elektrotechnik dringend benötigt. Ein für elektrische Kondensatoren sehr wichtiger Werkstoff ist Stanniol; dabei handelt es sich um nahezu reines, zu dünnen Folien verarbeitetes Zinn. Der Anteil anderer Metalle im Stanniol beträgt nicht über 5 %.
Übrigens sind viele Zinnlegierungen echte chemische Verbindungen des Elements Nummer 50 mit anderen Metallen. Beim Verschmelzen reagiert Zinn mit Calcium, Magnesium, Zirkon, Titan und vielen Seltenerdmetallen. Die dabei entstehenden Verbindungen sind durch vergleichsweise hohe Schmelztemperaturen ausgezeichnet. So schmilzt das Zirkoniumstannid (Zr_3Sn_2) erst bei 1985 °C. »Schuld« daran ist nicht etwa nur die hohe Schmelztemperatur des Zirkoniums, sondern auch der Charakter dieser Legierung, d. h. die chemische Bindung zwischen den beiden Komponenten.
Ein anderes Beispiel: Magnesium (Schmelzpunkt 650 °C) kann beim besten Willen nicht zu den schwerschmelzenden Metallen gerechnet werden. Zinn schmilzt bei einer noch niedrigeren Temperatur, bei 232 °C. Die Legierung beider Metalle jedoch, die Verbindung Mg2Sn, hat eine Schmelztemperatur von 778 °C.

Verbindungen mit Nichtmetallen

Die größte Bedeutung unter allen diesen Stoffen haben die Chloride. In Zinntetrachlorid ($SnCl_4$) sind Jod, Phosphor, Schwefel sowie viele organische Stoffe löslich. Deshalb verwendet man es in der Hauptsache als ein sehr spezifisches Lösungsmittel. Zinndichlorid ($SnCl_2$) dient als Beize beim Färben sowie als Reduktionsmittel bei der Synthese organischer Farbstoffe. Die gleichen Funktionen im Textilbereich erfüllt auch eine andere Verbindung des Elements Nummer 50, das Natriumstannat (Na_2SnO_3). Außerdem wird es als Beschwerungsmittel für Seide benutzt.
In begrenztem Maße bedient sich die Technik auch der Zinnoxide. SnO verwendet man zur Gewinnung von Rubinglas und SnO_2 zur Herstellung von weißer Glasur. Die goldgelben Zinndisulfidkristalle (SnS_2) bezeichnet man gelegentlich als Flittergold, mit dem Holz oder Gips »vergoldet« werden. Von den Zinnverbindungen ist der Einsatz von Bariumstannat ($BaSnO_3$) in der Rundfunktechnik als vorzügliches Dielektrikum außerordentlich wichtig. Ein bestimmtes Zinnisotop, ^{119}Sn, hat bei der Erforschung des Mößbauer-Effekts eine bemerkenswerte Rolle gespielt, bei der Erforschung einer Erscheinung, mit deren Hilfe ein neues Untersuchungsverfahren, die sogenannte Gamma-Resonanzspektroskopie, entwickelt wurde. Das ist nicht der einzige Fall, wo dieses Metall der Wissenschaft von heute einen Dienst erwiesen hat. Am Beispiel des grauen Zinns, einer Modifikation des Elements Nummer 50, wurde die Beziehung zwischen den Eigenschaften und der chemischen Natur von halbleitenden Stoffen geklärt. Übrigens dürfte das zugleich der einzige Fall sein, in dem das graue Zinn einen Nutzen brachte. Im übrigen hat es weitaus mehr Schaden als Nutzen verursacht.
Wir werden zu dieser Spielart des Elements Nummer 50 nochmals zurückkehren, nachdem wir über eine weitere große und bedeutsame Gruppe von Zinnverbindungen berichtet haben.

Über die zinnorganischen Verbindungen

Metallorganische Verbindungen, die Zinn enthalten, kennt man in großer Zahl. Die erste derartige Verbindung wurde bereits 1852 dargestellt.
Zu Beginn synthetisierte man Stoffe dieser Klasse nur nach einer einzigen Methode, durch Austauschreaktion mit anorganischen Zinnverbindungen im Grignardverfahren. Als Beispiel soll die folgende Gleichung dienen:

$SnCl_4 + 4\ RMgX \longrightarrow SnR_4 + 4\ MgXCl$
(R ist hier ein Kohlenwasserstoffradikal und X ein Halogen).

Verbindungen der Zusammensetzung SnR_4 haben keine große praktische Verwendung gefunden, aber aus ihnen wurden andere zinnorganische Stoffe gewonnen, deren Nutzen außerhalb jeden Zweifels liegt.
Zuerst wurden zinnorganische Verbindungen in den Jahren des ersten Weltkrieges interessant. Fast alle damals bekannten organischen Verbindungen des Zinns waren toxisch. Als Kampfstoffe wurden diese Verbindungen damals jedoch nicht eingesetzt; ihre Toxizität für Insekten, Schimmelpilze und schädliche Mikroben dagegen wurde erst später genutzt. Auf der Grundlage von Triphenylzinnacetat $(C_6H_5)_3SnOCOCH_3$ wurde ein wirksames Präparat zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten bei Kartoffeln und Zuckerrüben entwickelt. Wie sich später zeigte, besitzt dieses Präparat eine weitere nützliche Eigenschaft, es stimuliert das Wachstum und die Entwicklung der Pflanzen.
Zur Bekämpfung von Pilzen, die sich in den Apparaturen der Zellulose- und Papierindustrie entwickeln, verwendet man einen anderen Stoff: Tributylzinnhydroxid $(C_4H_9)_3SnOH$. Die Leistung der Apparatur wird dadurch beträchtlich gesteigert.
Viele »Berufe« hat das Dibutylzinndilaurat $(G_4H_9)_2 \cdot Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$. Man benutzt es in der Veterinärmedizin als Mittel gegen Eingeweidewürmer. Dieser Stoff wird auch in der chemischen Industrie oft und in großem Umfang als Polyvinylchloridstabilisator, als Stabilisator für andere Polymere sowie als Katalysator eingesetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Urethanbildung, d. h, der Monomeren für Polyurethankautschuke, nimmt in Gegenwart eines derartigen Katalysators um den Faktor 37.000 zu.
Auf der Basis zinnorganischer Verbindungen wurden hochwirksame Insektizide entwickelt. Zinnorganische Gläser schützen zuverlässig vor Röntgenstrahlung, und mit blei- und zinnorganischen Polymerlacken streicht man den Unterwasserteil von Schiffen, um den Muschelbesatz zu verhüten.
Alles das sind Verbindungen des vierwertigen Zinns. Der Rahmen dieses Artikels erlaubt uns leider nicht, von vielen anderen nützlichen Stoffen dieser Klasse zu berichten.
Organische Verbindungen des zweiwertigen Zinns hingegen sind vorläufig nur in geringer Zahl bekannt und finden, zumindest bisher, keine praktische Verwendung.

Über das graue Zinn

In einer frostklirrenden Winternacht des Jahres 1916 wurde eine Zinncharge mit der Eisenbahn aus dem Fernen Osten in den europäischen Teil Russlands versandt. Am Bestimmungsort jedoch trafen nicht die erwarteten silberweißen Barren, sondern überwiegend nur ein feiner, grauer Staub ein. Vier Jahre zuvor war die Katastrophe mit der Expedition des Polarforschers Robert Scott eingetreten. Die Expedition, die zum Südpol aufgebrochen war, verlor alle ihre Brennstoffvorräte, weil das öl aus den Blechbehältern ausgelaufen war. Man hatte die Nahtstellen mit Zinn gelötet.
Ungefähr um die gleiche Zeit wandte sich die Intendantur der russischen Armee an den bekannten russischen Chemiker W. W. Markownikow mit der Bitte um Klärung, was mit den feuerverzinnten Teekannen passiere, mit denen die russische Armee ausgestattet wurde. Der Teekessel, den man dem Gelehrten als Anschauungsbeispiel ins Labor gebracht hatte, war mit grauen Flecken und Auswüchsen bedeckt, die staubförmig herabfielen, wenn man nur leicht mit der Hand an den Kessel klopfte. Die Analyse zeigte, dass sowohl der Staub als auch die Auswüchse aus Zinn und nur aus Zinn bestanden, ohne Verunreinigungen, welcher Art auch immer.
Was geschah in allen diesen Fällen mit dem Metall?

Ebenso wie viele andere Elemente bildet Zinn mehrere allotrope Modifikationen, d. h., es kann in mehreren Zuständen vorliegen. Bei Normaltemperatur, d. h. bei Temperaturen über dem Gefrierpunkt, sieht Zinn so aus, dass niemand an seiner Zugehörigkeit zu den Metallen zweifelt – ein weißes, plastisches und duktiles Metall. Die Kristalle des weißen Zinns (das übrigens auch als β-Zinn bezeichnet wird) sind Tetragonal. Die Kantenlänge der elementaren Kristallzelle beträgt 0,582 und 0,318 nm. Bei einer Temperatur unter 13,2 °C ist der »normale« Zustand des Zinns ein anderer. Kaum wird diese Temperaturschwelle erreicht, beginnt in der Kristallstruktur des Zinnbarrens eine Umstrukturierung. Das weiße Zinn verwandelt sich in das pulverförmige, graue Zinn oder auch α-Zinn, und je niedriger die Temperatur ist, um so höher ist auch die Umwandlungsgeschwindigkeit. Ihr Maximum erreicht sie bei –39 °C.
Die Kristalle von grauem Zinn zeigen kubische Konfiguration; ihre Elementarzellen sind größer; die Kantenlänge beträgt 0,649 nm. Daher ist auch die Dichte von grauem Zinn beträchtlich kleiner als bei weißem Zinn, die Werte sind 5,70 bzw. 7,3 g/cm^3.
Gelegentlich bezeichnet man den Übergang von weißem in graues Zinn auch als Zinnpest. Die Flecken und Auswüchse an den Teekesseln, Eisenbahnwaggons, angefüllt mit Zinnstaub, flüssigkeitsdurchlässig gewordenen Kanisternahtstellen – sie alle sind die Folge dieser »Krankheit«.
Warum passiert heute nichts mehr dergleichen? Aus einem einzigen Grund: Man hat gelernt, die Zinnpest »zu heilen«. Nachdem man ihre physikalisch-chemische Natur erst einmal geklärt hatte, konnte auch festgestellt werden, wie bestimmte Zusätze die Empfänglichkeit des Metalls für die »Pest« beeinflussen. Dabei stellte sich heraus, dass Aluminium und Zink den Prozess begünstigen, während ihn Bismut, Blei und Antimon im Gegensatz dazu behindern.
Neben dem weißen und dem grauen Zinn wurde noch eine weitere allolrope Modifikation des Elements Nummer 50, das γ-Zinn, entdeckt, das nur bei einer Temperatur über 161 °C stabil ist. Die kennzeichnende Besonderheit dieses Zinns ist seine Sprödigkeit. Wie alle übrigen Metalle nimmt die Plastizität von Zinn mit steigender Temperatur zu; das gilt jedoch nur für den Temperaturbereich unter 161 °C. Oberhalb dieser Temperatur verliert Zinn seine Plastizität, geht in das γ-Zinn über und wird so spröde, dass man es zu Pulver zerreiben kann.

Noch ein Wort zum Zinnmangel

Die Artikel, die sich in diesem Buch mit den einzelnen Elementen befassen, enden oft mit Überlegungen des Verfassers über die Zukunft seines »Helden«. In der Regel erscheint diese in den rosigsten Farben. Der Verfasser des Artikels über das Zinn kann ihrem Beispiel leider nicht folgen. Die Zukunft des Zinns, eines ohne Zweifel außerordentlich nützlichen Metalls, ist unklar, unklar aus einem einzigen Grund. Vor einigen Jahren veröffentlichte das Bureau of Mines (das Amerikanische Büro für Bergbau) Berechnungen, aus denen hervorgeht, dass die erkundeten Vorräte am Element Nummer 50 allenfalls noch für fünfunddreißig Jahre ausreichen. Inzwischen wurden einige neue Lagerstätten entdeckt, darunter eine sehr reiche Lagerstätte in Europa auf dem Territorium der Volksrepublik Polen. Aber der Zinnmangel ist nach wie vor Gegenstand ständiger Sorge der Fachleute.

Die Isotope

Zinn ist eines der »isotopenreichsten« Elemente. Natürliches Zinn besieht aus zehn Isotopen mit den Massenzahlen 112, 114 bis 120, 122 und 124. Das verbreitetste Isotop ist 120; auf seinen Anteil entfallen etwa 33 % allen Zinns auf der Erde. ^{115}Sn dagegen ist das seltenste Isotop des Elements Nummer 50.

Weitere fünfzehn Zinnisotope mit den Massenzahlen 108 bis 111, 113, 121, 123, 125 bis 132 wurden künstlich dargestellt. Die Lebensdauer dieser Isotope ist sehr unterschiedlich. ^{123}Sn hat z. B. eine Halbwertszeit von 130 Tagen, ^{132}Sn dagegen nur von 2,2 Minuten.

Warum die Bronze Bronze heißt

Das Wort Bronze klingt in vielen europäischen Sprachen fast gleich. Seinen Ursprung bringt man mit dem Namen des kleinen italienischen Hafens an der Adriaküste Brindisi (früher Brundisium) in Verbindung. Im Altertum gelangte die Bronze über diesen Hafen nach Europa, deshalb bezeichnete man diese Legierung im alten Rom als ex brundisium – aus Brundisium.

Zu Ehren des Erfinders

Das lateinische Wort frictio bedeutet soviel wie Reibung. Daher kommt die Bezeichnung der sogenannten Antifriktionswerkstoffe, d. h. der Werkstoffe »gegen die Reibung«. Sie zeigen geringen Abrieb, sind weich und zäh. Ihr Hauptanwendungsgebiet ist die Fertigung von Lagerschalen. Die erste Antifriktionslegierung auf der Basis von Zinn und Blei wurde 1839 von dem Ingenieur Babbit vorgeschlagen. Nach ihm trägt eine große und sehr wichtige Gruppe von Antifriktionswerkstoffen den Namen Babbit-Metalle.

Blech für Konservendosen

Das Verfahren zur Langzeitlagerung von Nahrungsmittelprodukten durch Konservierung in Weißblechdosen wurde zuerst von dem französischen Koch F. Apper im Jahre 1809 entwickelt.

Antimon (stibium)

von W. S. Schestitko



Antimon ist ein Element mit einer interessanten Geschichte und interessanten Eigenschaften, ein Element, das seit langer Zeit und in recht großem Umfang genutzt wird, ein Element, dessen nicht nur die Technik allein, sondern auch die menschliche Kultur insgesamt bedarf. Geschichtswissenschaftler glauben, dass die Antimonproduktion erstmals im alten Orient vor nahezu 5000 Jahren aufkam.
Im vorrevolutionären Russland gab es keinen einzigen Betrieb, keine Werkstatt, wo Antimon erschmolzen worden wäre. Doch der Bedarf war vorhanden. In erster Linie benötigte man Antimon in der Polygraphie als Bestandteil des so genannten Letternmetalls sowie in der Färberei, bei der bestimmte Verbindungen des Elements Nummer 51 bis heute benutzt werden. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts importierte Russland jährlich etwa 1000 t Antimon.
Anfang der dreißiger Jahre entdeckten die Geologen Antimonerze auf dem Territorium der Kirgisischen SSR, und zwar im Ferganatal. An der Erkundung dieser Lagerstätte nahm der hervorragende sowjetische Wissenschaftler Akademiemitglied D. I. Stscherbakow teil. 1934 begann die Gewinnung von Antimontrisulfid aus den Erzen der Lagerstätte von Kadamdshaisk. Ein weiteres Jahr später wurde aus den Konzentraten dieser Lagerstätte noch im Versuchsbetrieb das erste sowjetische metallische Antimon erschmolzen. 1936 hatte die Antimonproduktion bereits einen Umfang erreicht, der das Land von Importen befreite. Die Entwicklung der Technologie und die Organisation der Produktion sowjetischen Antimons leiteten die Diplomingenieure N. P. Sashin und S. M. Melnikow, in der Folgezeit bekannte Wissenschaftler und Leninpreisträger.
Zwanzig Jahre später wurde sowjetisches metallisches Antimon auf der Weltausstellung in Brüssel als reinstes Antimon der Welt anerkannt.

Die Geschichte des Antimons und seines Namens

Neben Gold, Quecksilber, Kupfer sowie sechs weiteren gehört Antimon zu den am längsten bekannten Elementen. Der Name seines Entdeckers ist uns nicht überliefert worden. Man weiß nur, dass bereits die Babylonier um 3000 v. u. Z. Gefäße daraus herstellten. Der lateinische Name des Elements stibium findet sich in den Werken von Plinius d. Ä. Doch das griechische Wort, worauf dieser Name zurückgeht, betraf ursprünglich nicht das Antimon selbst, sondern sein verbreitetstes Mineral, den Grauspießglanz.
In den Ländern des alten Europa kannte man nur dieses Mineral. Erst im Mittelalter lernte man daraus den »Antimonregulus« zu erschmelzen, der für ein Halbmetall gehalten wurde. Der bedeutendste Metallurg des Mittelalters, Georgius Agricola (1494–1555), schrieb: »Fügt man dem Blei eine gewisse Portion Antimon zu, indem man beide zusammenschmilzt, so erhält man eine typographische Legierung, aus der die Schrift hergestellt wird, welche jene verwenden, die die Bücher drucken.« So ist auch eines der heutigen Hauptanwendungsgebiete des Elements Nummer 51 bereits viele Jahrhunderte alt.
Eigenschaften und Darstellungsverfahren von Antimon, seinen Präparaten und Legierungen wurden in Europa in dem bekannten Buch »Triumphwagen Antimonii« ausführlich beschrieben, das 1604 erschien. Lange Jahre hindurch glaubte man, sein Verfasser sei der

Alchemist und Benediktinermönch Basilius Valentinus gewesen, der angeblich zu Beginn des 15. Jahrhunderts lebte. Im vorigen Jahrhundert konnte jedoch festgestellt werden, dass es unter den Mönchen des Benediktinerordens niemals einen Mönch dieses Namens gab. Deshalb kamen die Wissenschaftler zu dem Schluss, dass Basilius Valentinus das Pseudonym eines unbekannten Wissenschaftlers oder sogar mehrerer Gelehrter sein müsse, der sein Traktat frühestens in der Mitte des 16. Jahrhunderts geschrieben hat. Die Bezeichnung Antimon, die jener Verfasser für das natürliche Antimonsulfid verwendete, leitet der Historiker Lippmann vom griechischen Wort für Blümlein ab, und zwar wegen des Aussehens der Kristallnadelverwachsungen von Grauspießglanz, die bestimmten Korbblütlern ähneln.
Der Name Antimon galt lange nur für dieses Mineral. Metallisches Antimon hingegen bezeichnete man in der Vergangenheit als regulus antimoni. 1789 nahm Lavoisier das Antimon in seine Liste der einfachen Stoffe auf und nannte es antinoine; diese Bezeichnung wird im Französischen bis heute als Name des Elements Nummer 51 verwendet. Die englische Bezeichnung lautet ganz ähnlich, antimony.
Es gibt aber auch noch eine andere Version. Sie hat weniger namhafte Anhänger, dafür finden wir unter ihnen aber den Schöpfer des »Schwejk«, Jaroslav Hasek.
In seinen freien Stunden zwischen Gebeten und den Bemühungen um die wirtschaftlichen Belange suchte der Abt des Klosters von Stahlhausen in Bayern, Pater Leonardus, den Stein der Weisen. In einem seiner Versuche Vermischte er im Tiegel die Asche eines verbrannten Ketzers mit der Asche von dessen ebenfalls verbranntem Kater und der doppelten Menge Erde vom Ort der Verbrennung. Dieses »höllische Gemisch« begann der Mönch zu erwärmen.
Nach dem Eindampfen entstand ein schwerer, dunkler Stoff mit metallischem Glanz. Das war sowohl unerwartet als auch interessant; trotzdem war Pater Leonardus verärgert. In einem Buch, das dem verbrannten Ketzer gehörte, hieß es, der Stein der Weisen müsse gewichtslos und durchsichtig sein. Pater Leonardus warf den erhaltenen Stoff in den Klosterhof.
Nach einiger Zeit bemerkte er mit Erstaunen, dass die Schweine an dem »Stein« leckten, den er da weggeworfen hatte, und dabei rasch Fett ansetzten. Deshalb meinte Pater Leonardus, ein Nahrungsmittel entdeckt zu haben, das auch für Menschen geeignet sei. So bereitete er eine neue Portion vom »Stein des Lebens« zu, zerstieß sie im Mörser und gab das Pulver in den Brei, von dem sich seine dürren Brüder in Christo ernährten.
Am nächsten Tag starben alle vierzig Mönche des Klosters von Stahlhausen unter schrecklichen Qualen. Voller Reue über seine Tat verfluchte der Abt seine Experimente und nannte den »Stein des Lebens« nun Antimonium, d. h. ein Mittel gegen Mönche.
Für die Richtigkeit der Einzelheiten dieses Berichts kann man sich schwerlich verbürgen, doch genau diese Version ist in der Erzählung »Stein des Lebens« von J. Hasek dargestellt.

Metall oder Nichtmetall?

Die »Metallurgen« und »Chemiker« des Mittelalters kannten sieben Metalle, Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei, Eisen und Quecksilber. Zink, Bismut und Arsen, die damals entdeckt worden waren, ordnete man gemeinsam mit dem Antimon in die Sondergruppe der »Halbmetalle« ein. Sie ließen sich schlechter schmieden, und die Schmiedefähigkeit galt als Hauptmerkmal eines Metalls. Außerdem war jedes Metall – nach alchemistischen Vorstellungen – mit einem bestimmten Himmelskörper verknüpft. Solche Körper aber kannte man sieben, die Sonne (ihr wurde das Gold zugeordnet), den Mond (Silber), den Merkur (Quecksilber), die Venus (Kupfer), den Mars (Eisen), den Jupiter (Zinn) und den Saturn (Blei).
Für das Antimon fehlte ein Himmelskörper, und aus diesem Grund wollten die Alchemisten nicht glauben, dass es sich hier um ein echtes Metall handelte. Sie hatten z. T. sogar Recht,

was sich leicht bestätigen lässt, wenn man die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Antimons analysiert.
Antimon (genauer, seine verbreitetste graue Modifikation) sieht wie ein gewöhnliches Metall aus. Es hat die herkömmliche silberweiße Farbe mit leicht bläulichem Schimmer. Dieser Schimmer ist umso stärker, je mehr Verunreinigungen das Antimon enthält. Das Metall ist mäßig hart und extrem spröde, es lässt sich in einem Porzellanmörser und mit einem Porzellanstößel leicht zu Pulver zerreiben. Elektrizität und Wärme leitet Antimon erheblich schlechter als die meisten gewöhnlichen Metalle. Bei 0 °C beträgt seine elektrische Leitfähigkeit nur 3,76 % der elektrischen Leitfähigkeit von Silber. Man könnte auch andere Parameter nennen, doch ändern sie das insgesamt widersprüchliche Bild nicht. Die metallischen Eigenschaften sind im Antimon relativ schwach ausgeprägt, doch auch die Eigenschaften eines Nichtmetalls besitzt das Antimon längst nicht im vollen Maße.
Auch eine ins Einzelne gehende Analyse der chemischen Eigenschaften des Antimons ergab keine Möglichkeit, es endgültig aus der Abteilung »weder Fisch noch Fleisch« herauszunehmen. Die äußere Elektronenschale des Antimonatoms besteht aus fünf Valenzelektronen: s^2p^3. Drei dieser Elektronen (die p-Elektronen) sind nicht paarweise gekoppelt, zwei dagegen (die *s*-Elektronen) bilden ein Elektronenpaar. Die ersteren können leicht vom Atom getrennt werden und sind die Ursache für die charakteristische Betätigung der Wertigkeit +3 des Antimons, Bei Betätigung dieser Wertigkeit befindet sich das nichtentkoppelte Valenzelektronenpaar s^2 gewissermaßen in Reserve. Wird diese Reserve jedoch »angerissen«, dann wird das Antimon fünfwertig. Antimon betätigt dann die gleiche Wertigkeitsstufe wie sein Gruppenhomolog, das Nichtmetall Phosphor.
Verfolgen wir nun einmal, wie sich Antimon in chemischen Reaktionen mit anderen Elementen, z. B. mit Sauerstoff, verhält und welchen Charakter seine Verbindungen aufweisen.
Beim Erhitzen an der Luft geht Antimon leicht in das Oxid Sb_2O_3, einen festen, weißen und nahezu wasserunlöslichen Stoff, über. Die gelegentlich anzutreffende Auffassung, es handele sich hierbei um das Anhydrid der antimonigen Säure, ist falsch. Als Anhydrid bezeichnet man säurebildendes Oxid, während beim $Sb(OH)_3$, dem Hydrat des Sb_2O_3, die basischen Eigenschaften offenkundig Vorrang vor den sauren haben. Die Eigenschaften des Oxids der niedrigeren Wertigkeitsstufe des Antimons deuten darauf hin, dass es sich um ein Metall handelt. Das Oxid seiner höheren Wertigkeitsstufe dagegen, Sb_2O_5, ist in der Tat ein Anhydrid mit klar ausgeprägten sauren Eigenschaften. Ist Antimon also trotzdem ein Nichtmetall? Schließlich gibt es noch ein drittes Oxid, Sb_2O_4. Darin ist ein Antimonatom dreiwertig, das andere dagegen fünfwertig, und dieses Oxid ist zugleich das beständigste. Bei seinen Reaktionen mit den übrigen Elementen beobachten wir die gleiche Zwiespältigkeit, und die Frage, ob Antimon nun ein Metall oder ein Nichtmetall ist, bleibt offen. Warum also erscheint es in sämtlichen Nachschlagewerken als Metall? Nun, vor allem aus Gründen der Klassifikation. Irgendwo muss man es schließlich einsortieren, und äußerlich ähnelt es wirklich einem Metall.

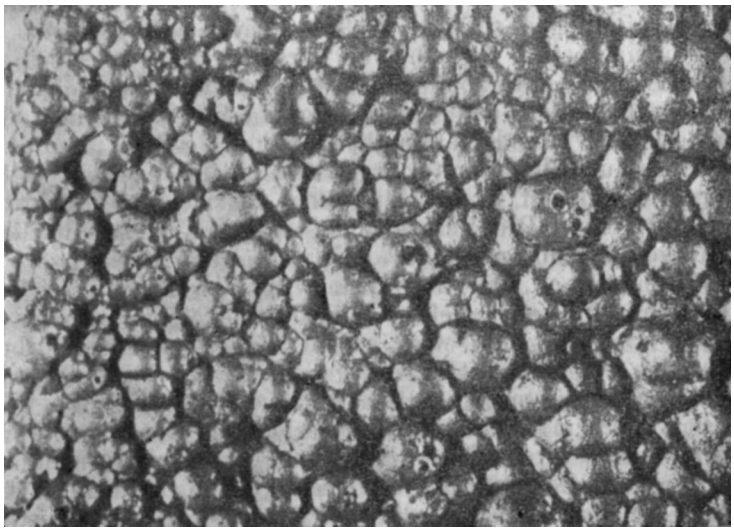
Wie Antimon gewonnen wird

Antimon ist ein vergleichsweise seltenes Element und findet sich in der Erdrinde zu höchstens $4 \cdot 10^{-5}$ %. Trotzdem existieren in der Natur über hundert Minerale, die das Element Nummer 51 enthalten. Das verbreitetste Antimonmineral, das auch die größte Bedeutung für die Industrie besitzt, ist der Grauspießglanz oder Stibnit Sb_2S_3. Antimonerze unterscheiden sich in ihrem Metallgehalt deutlich voneinander; dieser schwankt zwischen 1 und 60 %. Die Gewinnung von metallischem Antimon unmittelbar aus Erzen mit einem Gehalt unter 10 % Sb ist unvorteilhaft. Deshalb werden arme Erze stets angereichert, so dass das Konzentrat bereits 30 bis 50 % Antimon enthält. Das wird dann zu elementarem Antimon aufgearbeitet.

Die Gewinnung erfolgt entweder nach pyro- oder hydrometallurgischen Verfahren. Im ersten Fall finden alle Reaktionen in der Schmelze unter dem Einfluss hoher Temperaturen statt, im zweiten dagegen in wässrigen Lösungen von Antimonverbindungen sowie den Verbindungen anderer Elemente. Die Tatsache, dass das Antimon bereits seit langer Zeit bekannt ist, erklärt sich aus der leichten Darstellbarkeit des Metalls aus Sb_2S_3 durch Erhitzen. Beim Glühen an der Luft verwandelt sich diese Verbindung in das leicht mit Kohle reagierende Trioxid. Im Ergebnis entsteht metallisches Antimon, das allerdings durch verschiedene Inhaltsstoffe des Erzes stark verunreinigt ist. Heute wird Antimon in Reflexionsöfen oder in elektrischen Öfen erschmolzen. Zur Reduktion von Antimon aus Sulfiden benutzt man Eisen- oder Stahlspäne. Die Affinität von Eisen zu Schwefel ist größer als beim Antimon. So verbindet sich der Schwefel mit dem Eisen, während das Antimon zum elementaren Zustand reduziert wird.
Beträchtliche Antimonmengen gewinnt man nach hydrometallurgischen Verfahren, mit deren Hilfe ärmere Erze verarbeitet werden können. Außerdem besteht hier die Möglichkeit, aus Antimonerzen andere wertvolle Metalle zu gewinnen, die darin gewissermaßen als Verunreinigung enthalten sind. Prinzipiell liegt allen diesen Verfahren die Behandlung des Erzes bzw. des Konzentrates mit einem Lösungsmittel zugrunde, um das Antimon in Lösung zu bringen und anschließend durch Elektrolyse abzuscheiden. Die Überführung von Antimon in den gelösten Zustand ist aber keine einfache Aufgabe, die meisten natürlichen Antimonverbindungen sind in Wasser nahezu unlöslich.
Nur nach einer Vielzahl von Versuchen, die in verschiedenen Ländern unternommen wurden, fand man das geeignete Lösungsmittel. Es ist eine wässrige Lösung von Natriumsulfid (120 g/L) und Natriumhydroxid (30 g/L).
Doch auch »hydrometallurgisches« Antimon enthält viele Verunreinigungen, in der Hauptsache Eisen, Kupfer, Schwefel und Arsen. Die Verbraucher dagegen – z. B. die Metallurgen – benötigen 99,5%iges Antimon. Deshalb wird das Rohantimon, das nach jedem der Verfahren zunächst erhalten wird, anschließend einer Feuerraffination unterzogen. Das Antimon wird erneut eingeschmolzen, wobei den Ofen zugleich mit Zuschlägen beschickt wird, die mit den Verunreinigungen reagieren. Schwefel »bindet« man mit Eisen, Arsen mit Soda oder Pottasche. Das Eisen wiederum entfernt man durch Zusatz einer genau berechneten Antimon-Sulfidmenge. So gehen die Verunreinigungen in die Schlacke über, während man das raffinierte Antimon in gusseiserne Kokillen gießt.
Traditionsgemäß müssen auf dem Weltmarkt Antimonbarren der höheren Güteklassen eine deutlich ausgeprägte »gestirnte« Oberfläche haben. Diese wird beim Schmelzen mit »gestirnter« Schlacke erhalten, die aus Natriumantimonaten ($m\ Sb_2O_3 \cdot n\ Na_2O$) besteht. Diese Schlacke bildet sich durch Reaktion von Antimon- und Natriumverbindungen, die der Ofenbeschickung zugesetzt werden. Allerdings beeinflusst die Schlacke nicht nur die Oberflächenstruktur, sondern schützt das Metall auch vor Oxidation.
Für die Halbleiterindustrie erhält man durch Zonenschmelzen noch reineres, nämlich 99,999%iges Antimon.

Wofür Antimon benötigt wird

Metallisches Antimon wird wegen seiner Sprödigkeit selten verwendet. Da es aber die Härte vieler Metalle (Zinn, Blei usw.) erhöht und unter Normalbedingungen nicht oxidiert, führen die Metallurgen Antimon oftmals in verschiedene Legierungen ein. Die Anzahl von Legierungen, die das Element Nummer 51 enthalten, liegt nahe bei zweihundert. Die bekanntesten Antimonlegierungen sind Hartblei, Letternmetall und Lagermetalle.



Kathodenantimon

Lagermetalle sind Legierungen aus Antimon, Zinn, Blei und Kupfer, gelegentlich auch mit Zink und Bismut. Diese Legierungen schmelzen relativ leicht, so dass man die Lagerschalen durch Gießen herstellen kann. Die verbreitetsten Legierungen dieser Gruppe, die so genannten Babbits, enthalten 4 bis 15 % Antimon. Babbits werden im Maschinenbau, im Eisenbahn- und Automobilbau angewendet. Lagermetalle sind hinreichend hart, sehr abriebfest und hochkorrosionsbeständig.
Antimon gehört zu den wenigen Metallen, die sich beim Erstarren ausdehnen. Dank dieser Eigenschaft füllt Letternmetall, eine Legierung aus Blei (82 %), Zinn (3 %) und Antimon (15 %), die Formen beim Letternguss gut aus; aus diesem Metall gegossene Zeilen liefern scharfe Abdrücke. Das Antimon verleiht dem Letternmetall Härte, Schlagfestigkeit und Verschleißfestigkeit.
Blei, das mit 5 bis 15 % Antimon legiert ist, kennen wir unter der Bezeichnung Hartblei. Schon ein Zusatz von nur 1 % Sb lässt die Härte von Blei stark ansteigen. Hartblei wird im Chemieanlagenbau verwendet, desgleichen zur Herstellung von Rohren, die der Förderung aggressiver Flüssigkeiten dienen. Man stellt daraus die Ummantelungen von Telegrafen-, Telefon- und Stromkabeln her sowie Elektroden und Akkumulatorplatten. Das letztgenannte Erzeugnis ist, übrigens eines der wichtigsten Anwendungsgebiete des Elements Nummer 51. Auch Blei, das zur Produktion von Schrot und Kugeln dient, erhält einen Antimonzusatz.
Umfangreich ist die Anwendung von Antimonverbindungen in der Technik. Antimontrisulfid wird in der Streichholzproduktion sowie in der Pyrotechnik gebraucht. Antimonpentasulfid benutzt man zum Vulkanisieren von Kautschuk. Gummischläuche mit Sb_2S_5 besitzen jene charakteristische rote Farbe und eine hohe Elastizität. Die Hitzebeständigkeit von Antimontrioxid nutzt man zur Produktion von feuerfesten Farben und Geweben.
Intermetallische Verbindungen von Antimon und Aluminium, Gallium und Indium haben Halbleitereigenschaften. Antimon verbessert auch die Eigenschaften eines der wichtigsten Halbleiter, des Germaniums. So kann man feststellen: Antimon, eines der ältesten Metalle, das die Menschheit überhaupt kennt, wird auch heute benötigt.

Der chemische Räuber

In den mittelalterlichen Büchern wurde das Antimon durch einen Wolf mit aufgerissenem Rachen symbolisiert. Wahrscheinlich erklärt sich dieses »räuberische« Symbol aus der Tatsache, dass Antimon fast alle übrigen Metalle auflöst (»frisst«).

Heilkräftiges Antimon

Im 15. und 16. Jahrhundert wurden einige Antimonpräparate häufig als Arzneimittel verwendet, hauptsächlich als Auswurf- und Brechmittel. Um Erbrechen zu bewirken, verabreichte man dem Patienten Wein, der einige Zeit in einem Antimongefäß gestanden hatte. Eine Antimonverbindung, $KC_4H_4O_6(SbO) \cdot H_2O$, heißt daher auch Brechweinstein.
Antimonverbindungen werden auch heute in der Medizin zur Therapie bestimmter Infektionskrankheiten bei Mensch und Tier verwendet. Insbesondere setzt man sie zur Therapie der Schlafkrankheit ein.

Überall, nur auf der Sonne nicht

Ungeachtet der Tatsache, dass der Antimongehalt in der Erdrinde äußerst geringfügig ist, findet man seine Spuren jedoch in vielen Mineralen. Gelegentlich kann Antimon auch in Meteoriten gefunden werden. Das Wasser des Meeres sowie das Wasser einiger Flüsse und Bäche enthalten ebenfalls Antimon. Im Sonnenspektrum dagegen konnten die Antimonlinien nicht gefunden werden.

Das Antimon und die Farben

Viele Antimonverbindungen dienen als Farbpigmente. Natriummetaantimonat ($NaSbO_2$) wird unter der Bezeichnung Leukonin als Oberflächenmaterial von Küchengeschirr sowie bei der Produktion von Emaillen und weißem Milchglas benutzt. Die berühmte Farbe Neapelgelb ist nichts anderes als Bleiantimonat. Verwendet wird es in der Malerei als Ölfarbe, aber auch zur Farbgebung bei Keramik und Porzellan. Selbst metallisches Antimon wird in Gestalt eines sehr feinen Pulvers als Farbe benutzt. Dieses Pulver ist die Grundlage der bekannten Farbe Eisenschwarz.

Tellur

von T. I. Moldawer



Entdeckt wurde das Tellur vor mehr als zwei Jahrhunderten. 1782 untersuchte der Berginspektor Franz Joseph Müller, der spätere Baron von Reichenstein, ein goldhaltiges Erz, das im Siebenbürgen im damaligen Österreich-Ungarn, gefunden worden war. Die Entschlüsselung der Zusammensetzung des Erzes war jedoch so schwierig, dass man ihm den Namen aurum problematicum, zweifelhaftes Gold, gab. Aus diesem »Gold« nun isolierte Müller ein neues Metall, ohne jedoch völlig sicher zu sein, dass es wirklich neu war. Später stellte sich heraus, dass sich Müller in einem anderen Punkt irrte. Das von ihm entdeckte Element war neu, konnte jedoch nur bedingt zu den Metallen gerechnet werden. Um die Zweifel zu zerstreuen, wandte sich Müller an einen bekannten Fachmann, den schwedischen Mineralogen und Analytiker Bergman, und bat ihn um seine Hilfe. Bedauerlicherweise starb der Wissenschaftler, ohne die Analyse des übersandten Stoffes beenden zu können. Die Analysenverfahren waren damals schon recht genau, doch beanspruchten sie sehr viel Zeit.
Auch andere Wissenschaftler bemühten sich, das von Müller entdeckte Element zu untersuchen, aber erst sechzehn Jahre nach seiner Entdeckung bewies Martin Heinrich Klaproth, einer der bedeutendsten Chemiker jener Zeit, unwiderlegbar, dass dieses Element in der Tat neu sei, und schlug dafür den Namen Tellur vor.
Wie stets ging man nach der Entdeckung des Elements daran, auch Anwendungsmöglichkeiten dafür zu suchen. Ausgehend von dem alten noch aus der Zeit der Iatrochemie stammenden Prinzip, dass die Welt eine Apotheke sei, Versuchte der Franzose Fournier, mit Tellur verschiedene schwere Krankheiten, insbesondere die Lepra, zu heilen.



M. H. Klaproth entdeckte mehrere neue Elemente und untersuchte die Verbindungen des Tellurs

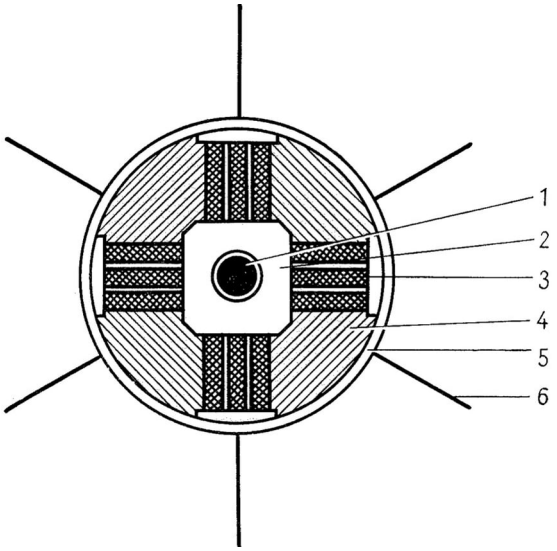
Diese Versuche waren jedoch erfolglos. Erst viele Jahre später vermochte das Tellur, den Medizinern einige »geringe Dienste« zu erweisen. Allerdings handelte es sich nicht um das Tellur selbst, sondern um die beiden Salze der tellurigen Säure, K_2TeO_3 und Na_2TeO_3, die man in der Mikrobiologie als Farbstoffe einzusetzen begann, um Bakterien eine bestimmte Färbung zu verleihen. So lassen sich beispielsweise mit Hilfe von Tellurverbindungen aus der Masse aller übrigen Bakterien die Diphterieerreger sicher hervorheben. Andererseits vergrößert dieses Element – und in noch höherem Maße einige seiner Verbindungen – die Sorgen der Ärzte. Tellur ist recht toxisch. In der UdSSR beträgt die höchstzulässige Tellurkonzentration in der Luft 0,01 mg/m^3. Unter den Tellurverbindungen ist der

Tellurwasserstoff H_2Te, ein farbloses, giftiges Gas von unangenehmem Geruch, am gefährlichsten. Der unangenehme Geruch erklärt sich übrigens ganz natürlich. Tellur ist ein Schwefelhomolog, und damit muss das H_2Te dem Schwefelwasserstoff ähnlich sein. Es reizt die Bronchien und schädigt das Nervensystem. Diese unangenehmen Eigenschaften haben das Tellur auf seinem Weg in die Technik jedoch nicht behindert, so dass es heute erfolgreich in vielen »Berufen tätig ist«.
Die Metallurgen interessieren sich für das Element, weil bereits geringe Tellurzusätze die Festigkeit und chemische Beständigkeit von Blei stark erhöhen. Tellurlegiertes Blei wird in der Kabelindustrie und in der chemischen Industrie verwendet. So ist die Lebensdauer von Apparaten für die Schwefelsäureproduktion doppelt so groß, wenn sie innen mit einer Blei-Tellur-Legierung (bis 0,5 % Te) beschichtet sind wie bei den gleichen, jedoch nur verbleiten Apparaten. Ein Tellurzusatz zu Kupfer und Stahl erleichtert deren mechanische Bearbeitung.
Bei der Glasherstellung benutzt man das Tellur zur Braunfärbung von Glas und zur Erhöhung des Brechungsindex. In der Gummiindustrie schließlich wird es als Schwefelhomolog gelegentlich zur Vulkanisierung von Kautschuk.

Das Tellur als Halbleiter

Der sprunghafte Anstieg des Preises und der Nachfrage für das Element Nummer 52 erfolgte aber wegen des Einsatzes von Tellur auf einem anderen Gebiet. Der Sprung fand zu Beginn der sechziger Jahre des 20. Jahrhunderts statt. Tellur ist ein typischer Halbleiter, und zwar ein technologisch günstiger Halbleiter. Im Unterschied zu Germanium und Silizium schmilzt es relativ leicht (die Schmelztemperatur beträgt 449,8 °C) und lässt sich auch leicht verdampfen (es siedet bei einer Temperatur von etwas unter 1000 °C). Infolgedessen können aus Tellur ohne Mühe dünne, halbleitende Filme erzeugt werden, für die sich die Mikroelektronik von heute stark interessiert.
Reines Tellur wird jedoch nur im begrenzten Umfang als Halbleiter eingesetzt, und zwar zur Fertigung von einigen Feldeffekttransistortypen sowie in Geräten zur Messung der Intensität von Gammastrahlung.
Außerdem wird ein Tellurzusatz absichtlich in Galliumarsenid, den in der Bedeutung nach dem Silizium und dem Germanium an dritter Stelle stehenden Halbleiter, eingeführt, um darin Elektronenleitung (vgl. Bausteine der Erde 2, Germanium) zu erzeugen.
Sehr viel umfangreicher ist das Anwendungsgebiet einiger Telluride d.h. von Verbindungen zwischen Tellur und Metallen Bismuttellurid Bi_2Te_3 und Antimontellurid Sb_2Te_3 sind für thermoelektrische Generatoren die wichtigsten Werkstoffe geworden. Um zu erklären, wie es dazu kam, wollen wir uns eine kleine Abschweifung in das Gebiet der Physik und der Geschichte erlauben.
Bereits vor fast zwei Jahrhunderten, 1821, stellte der deutsche Physiker Seebeck fest, dass in einem geschlossenen elektrischen Kreis, bestehend aus verschiedenen Werkstoffen, deren Lötsteilen unterschiedliche Temperatur haben, eine elektromotorische Kraft entsteht, die als Thermo-EMK bezeichnet wird. Zwölf Jahre später entdeckte der Schweizer Gelehrte Peltier einen Effekt, der die Umkehrung der von Seebeck beobachteten Erscheinung darstellt. Fließt ein elektrischer Strom in einem aus verschiedenen Werkstoffen aufgebauten Kreis, dann wird an den Lötstellen neben der gewöhnlichen Jouleschen Wärme (abhängig von der Stromrichtung) eine gewisse Wärmemenge abgegeben oder aufgenommen.
Ungefähr hundert Jahre lang blieben diese Entdeckungen lediglich interessante Tatsachen und weiter nichts. Das »neue Leben« dieser beiden Effekte begann, nachdem der Held der sozialistischen Arbeit, Akademiemitglied A. F. Ioffe mit seinen Mitarbeitern eine Theorie für die Anwendung von Halbleiterwerkstoffen zur Herstellung von Thermoelementen entwickelte. Schon bald nahm diese Theorie in realen Thermoelektrogeneratoren und Thermoelektrokühlschränken unterschiedlicher Zweckbestimmung Gestalt an.

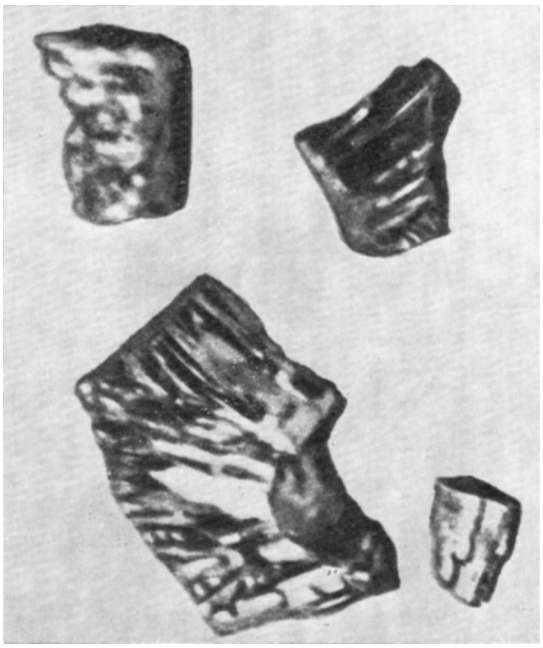
Insbesondere sind es Thermoelektrogeneratoren auf der Grundlage von Bismut-, Blei- und Antimontelluriden, die künstliche Erdsatelliten, Navigations- und Wetterdienstanlagen sowie Anlagen für den kathodischen Schutz von großen Rohrleitungen mit Energie versorgen. Die gleichen Werkstoffe tragen dazu bei, in vielen elektronischen und mikroelektronischen Geräten die erforderliche Temperatur aufrechtzuerhalten.
In den letzten Jahren hat noch eine weitere chemische Verbindung des Tellurs mit Halbleitereigenschaften, das Cadmiumtellurid CdTe, großes Interesse ausgelöst. Dieser Werkstoff wird zur Herstellung von Sonnenbatterien, Lasern, Photowiderständen sowie Zählgeräten für radioaktive Strahlung verwendet. Cadmiumtellurid ist auch dadurch bekannt geworden, dass es sich hier um einen der wenigen Halbleiter handelt, bei dem der Gunn-Effekt merklich in Erscheinung tritt. Das Wesen des letzteren besteht darin, dass die bloße Einführung einer kleinen Platte des entsprechenden Halbleiters in ein hinreichend starkes elektrisches Feld zur Erzeugung hochfrequenter Radiostrahlung führt. Der Gunn-Effekt hat bereits in der Funkortungstechnik Verwendung gefunden.
Abschließend lässt sich sagen, dass der »Hauptberuf« des Tellurs, jedenfalls quantitativ betrachtet, im Legieren von Blei und anderen Metallen besteht. Qualitativ am bedeutsamsten ist jedoch ohne Zweifel der Einsatz des Tellurs und der Telluride als Halbleiter.



Schematischer Querschnitt durch eine Radionuklidbatterie.
1 Brennstoffkapsel,
2 Brennstoffblock,
3 Thermoelemente,
4 Wärmedämmung,
5 Außenhülle,
6 Flossen für Wärmeabstrahlung (nach Mielke)

Die nützliche Verunreinigung

Im Periodensystem der Elemente von Mendelejew steht das Tellur in der 6. Hauptgruppe unter dem Selen bzw. dem Schwefel. Diese drei Elemente ähneln sich in den chemischen Eigenschaften und begleiten einander häufig in der Natur. Doch der Schwefelanteil in der Erdrinde beträgt 0,03 %, der des Selens nur 10^{-5} %, und der des Tellurs schließlich liegt mit 10^{-6} % noch eine Größenordnung darunter. Deshalb trifft man Tellur ebenso wie das Selen meist als Verunreinigung in den natürlichen Schwefelverbindungen an. Außerdem kommt Tellur auch vergesellschaftet mit Gold (denken Sie nur an das Mineral, in dem Tellur entdeckt wurde), Silber, Kupfer und anderen Elementen vor. Auf unserem Planeten wurden über hundert Lagerstätten von vierzig Tellurmineralen entdeckt. Gewonnen wird es jedoch stets gemeinsam mit Selen, Gold oder anderen Metallen.



Tellur in reiner Form

In der Sowjetunion sind die kupfer-nickel-tellurhaltigen Erze von Petschenga und Montschegorsk, die tellurhaltigen Blei-Zink-Erze des Altai und noch eine Reihe weiterer Lagerstätten bekannt.
Aus dem Kupfererz wird das Tellur bei der Reinigung des Rohkupfers durch Elektrolyse abgetrennt. Am Boden der Elektrolysezelle setzt sich ein Rückstand ab, der sogenannte Elektrolyseschlamm. Es handelt sich dabei um ein sehr teures Zwischenprodukt. Zur Illustration wollen wir die Zusammensetzung des Elektrolyseschlamms aus einem kanadischen Werk anführen: 49,8 % Kupfer, 1,976 % Gold, 10,52 % Silber, 28,42 % Selen und 3,83 % Tellur. Alle hier genannten Schlammkomponenten sind äußerst wertvoll und müssen voneinander getrennt werden. Dafür gibt es mehrere Verfahren, von denen eins erläutert werden soll. Der Elektrolyseschlamm wird in einem Ofen eingeschmolzen und Luft durch die Schmelze geblasen. Außer Gold und Silber werden alle Metalle oxidiert und gehen in die Schlacke. Auch Selen und Tellur oxidieren, jedoch zu flüchtigen Oxiden, die in Waschtürmen (Skrubbern) aufgefangen, dabei in Wasser gelöst und in die entsprechenden Säuren, selenige Säure H_2SeO_3 und tellurige Säure H_2TeO_3, verwandelt werden. Leitet man Schwefeldioxid SO_2 durch diese Lösung, so laufen folgende Reaktionen ab:

$$H_2SeO_3 + 2\ SO_2 + H_2O \longrightarrow Se\downarrow + 2\ H_2SO_4 \text{ und}$$
$$H_2TeO_3 + 2\ SO_2 + H_2O \longrightarrow Te\downarrow + 2\ H_2SO_4.$$

Tellur und Selen fallen gleichzeitig aus, was sehr unerfreulich ist, denn wir möchten sie ja getrennt haben. Deshalb werden die Prozessbedingungen so gewählt, dass zunächst vorzugsweise Selen reduziert wird. Dazu trägt eine optimale Salzsäurekonzentration der Lösung bei.
Anschließend wird das Tellur gefällt. Natürlich enthält das graue Pulver, das dabei in den Niederschlag geht, noch eine gewisse Menge Selen und außerdem Schwefel, Blei, Kupfer, Natrium, Silizium, Aluminium, Eisen, Zinn, Antimon, Bismut, Silber, Magnesium, Gold, Arsen und Chlor. Von all diesen Elementen muss das Tellur zunächst chemisch und dann durch Destillation oder Zonenschmelzen gereinigt werden.

Tellur ist schädlich

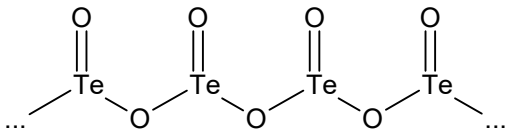
Tellur wird in immer größerem Umfang verwendet, und damit steigt die Zahl der Personen, die mit Tellur umgehen müssen. Wir hatten bereits im ersten Teil unseres Berichtes über das Element Nummer 52 seine Toxizität ebenso wie die seiner Verbindungen erwähnt. Nun wollen wir uns diesem Problem ausführlicher widmen.
Sowohl Tellur selbst als auch seine Verbindungen können zu Schädigungen unterschiedlichen Ausmaßes führen.
Sie bewirken beispielsweise Haarausfall, beeinflussen die Zusammensetzung des Blutes und blockieren verschiedene Enzymsysteme. Symptome einer chronischen Vergiftung durch elementares Tellur sind Brechreiz, Schläfrigkeit und Abmagerung; die ausgeatmete Luft erhält durch Alkyltelluride einen widerlichen knoblauchartigen Geruch.
Bei akuten Tellurvergiftungen erfolgt intravenöse oder perorale Verabreichung von Vitamin C in hoher Dosierung. Zur Prophylaxe verwendet man ebenfalls Ascorbinsäure. Die wichtigsten Vorbeugungsmaßnahmen jedoch sind eine zuverlässige Abdichtung der Apparate und die Automatisierung der Prozesse, an denen Tellur bzw. seine Verbindungen beteiligt sind.
Das Element Nummer 52 ist sehr nützlich und verdient schon deshalb unsere Aufmerksamkeit. Der Umgang mit ihm erfordert jedoch Vorsicht, Genauigkeit und konzentrierte Aufmerksamkeit.

Tellur von außen betrachtet

Kristallines Tellur ähnelt am meisten dem Antimon. Die Farbe ist silberweiß, und die Kristalle sind hexagonal. Die Atome bilden in diesen Kristallen spiralförmige Ketten und sind durch kovalente Bindungen mit ihren nächsten Nachbarn verknüpft. Deshalb kann elementares Tellur als anorganisches Polymer aufgefasst werden. Kristallines Tellur zeigt metallischen Glanz, obwohl es nach seinen chemischen Eigenschaften insgesamt eher den Nichtmetallen zuzuordnen ist. Tellur ist spröde und kann verhältnismäßig einfach pulverisiert werden. Die Frage, ob auch eine amorphe Modifikation des Tellurs existiert, ist nicht eindeutig geklärt. Bei Reduktion von Tellur aus telluriger Säure oder Tellursäure fällt ein Niederschlag aus, von dem aber bis heute nicht klar ist, ob es sich dabei wirklich um amorphe Partikeln oder nur um sehr kleine Kristalle handelt.

Ein zweifarbiges Anhydrid

Wie es sich für ein Schwefelhomolog gehört, betätigt Tellur die Wertigkeiten -2, +4 sowie +6 und beträchtlich seltener +2. Tellurmonoxid TeO kann nur in gasförmiger Gestalt existieren und wird leicht zum TeO_2 oxidiert. Das ist ein weißes, nicht hygroskopisches und durchaus beständiges kristallines Material, das ohne Zersetzung bei 733 °C schmilzt. Es hat Polymerstruktur, seine Moleküle sind folgendermaßen aufgebaut:



In Wasser ist Tellurdioxid fast unlöslich. Nur ein Teil TeO_2 auf anderthalb Millionen Teile Wasser geht in Lösung. So entsteht eine Lösung der schwachen tellurigen Säure H_2TeO_3 in verschwindend geringer Konzentration. Ebenso schwach ausgeprägt sind die Säureeigenschaften der Orthotellursäure H_6TeO_6. Diese Formel (und nicht H_2TeO_4) hat man der Verbindung zuerkannt, nachdem Salze der Zusammensetzung aus Ag_6TeO_6 und Hg_3TeO_6

erhalten worden sind, die sich in Wasser gut lösen. Das Anhydrid TeO_3, das die Bildung der Tellursäure bewirkt, ist in Wasser praktisch unlöslich. Es existiert in zwei Modifikationen von gelber und grauer Farbe, α-TeO_3 und β-TeO_3. Das graue Tellursäureanhydrid ist sehr beständig. Selbst beim Erhitzen wird es weder von Säuren noch von konzentrierten Alkalien angegriffen. Zur Abtrennung der gelben Modifikation genügt es, die graue Modifikation mit konzentrierter Kalilauge zu mischen und zu kochen.

Die zweite Ausnahme

Bei der Entwicklung seines Periodensystems ordnete Mendelejew Tellur und das ihm benachbarte Iod (ebenso wie später Argon und Kalium) nicht entsprechend ihren Atomgewichten in die 6. und 7. Hauptgruppe ein, sondern gerade umgekehrt. In der Tat beträgt das Atomgewicht des Tellurs 127,61 und das von Iod 126,91. So müsste Iod eigentlich nicht nach dem Tellur, sondern vor diesem stehen. Mendelejew zweifelte jedoch nicht an der Richtigkeit seiner Überlegungen, denn er nahm an, die Atomgewichte dieser Elemente seien ungenügend genau bestimmt worden. Ein enger Freund Mendelejews, der tschechische Chemiker Bohuslav Brauner, überprüfte die Atomgewichte von Tellur und Iod sehr sorgfältig, doch seine Ergebnisse fielen mit den früher erhaltenen Werten zusammen. Die Berechtigung dieser die Regel bestätigenden Ausnahmen konnte erst festgestellt werden, als man dem Periodensystem nicht länger die Atomgewichte, sondern die Kernladungen zugrunde legte und als die isotope Zusammensetzung beider Elemente bekannt wurde. Im Unterschied zum Iod überwiegen beim Tellur die schweren Isotope.
Noch ein Wort zu den Isotopen. Wir kennen heute zweiundzwanzig Isotope des Elements Nummer 52. Acht von ihnen mit den Massenzahlen 120, 122, 123, 124, 125, 126, 128 und 130 sind stabil. Die letztgenannten beiden Isotope sind zugleich die verbreitetsten. Auf sie entfallen 31,79 bzw. 34,48 %.

Tellurminerale

Obwohl es erheblich weniger Tellur auf der Erde gibt als Selen, kennt man doch mehr Minerale des Elements Nummer 52. Nach ihrer Zusammensetzung kann man die Tellurminerale in zwei Gruppen einteilen. Es handelt sich entweder um Telluride oder um Produkte, die durch Oxidation von Telluriden in der Erdrinde entstanden sind. Zur ersten Gruppe gehören der Calaverit $AuTe_2$ und der Krennerit $(Au, Ag)Te_2$, die in einigen natürlichen Goldverbindungen enthalten sind. Bekannt sind auch natürliche Telluride von Bismut, Blei und Quecksilber. Sehr selten trifft man in der Natur auf gediegenes Tellur. Noch vor der Entdeckung des Elements fand man es gelegentlich in sulfidischen Erzen, konnte es jedoch nicht richtig identifizieren. Praktische Bedeutung haben die Tellurminerale nicht. Alles technisch genutzte Tellur wird bei der Verarbeitung anderer Erze als Nebenprodukt gewonnen.

Iod

von J. W. Kasakow & Sh. I. Kasakowa



Die erste Bekanntschaft

Iod wurde 1811 durch den französischen Salpetersieder Bernard Courtois (1777–1838) entdeckt. Salpeter wurde damals in so genannten Salpeterplantagen gewonnen. Dabei handelte es sich um Haufen, die aus pflanzlichen und tierischen Abfällen bestanden und mit Bauschutt, Kalk und Mergel vermischt waren. Der bei der Fäulnis frei werdende Ammoniak wurde von Mikroorganismen zunächst zu salpetriger Säure HNO_2 und danach zu Salpetersäure HNO_3 oxidiert, die mit dem Calciumcarbonat reagierte. Dabei entstand Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$. Dieses löste man mit heißem Wasser aus dem Gemisch und versetzte die Lösung mit Pottasche. Dabei lief folgende Reaktion ab:

$$Ca(NO_3)_2 + K_2CO_3 \longrightarrow 2\ KNO_3 + CaCO_3\downarrow.$$

Die Kaliumnitratlösung wurde vom Niederschlag abgegossen, eingedampft, und die erhaltenen Kalisalpeterkristalle wurden durch Umkristallisieren gereinigt.
Courtois war kein einfacher Handwerker. Nachdem er drei Jahre in einer Apotheke gearbeitet hatte, war ihm die Erlaubnis erteilt worden, Chemievorlesungen zu hören und im Laboratorium der Technischen Hochschule in Paris bei dem berühmten Fourcroy zu praktizieren. Seine Kenntnisse verwandte er auf die Untersuchung der Salze von Meeresalgen, die damals der Sodagewinnung dienten. Courtois stellte fest, dass der Kupferkessel, in welchem man die Salzlösungen eindampfte, sehr rasch zerstört wurde. In der Mutterlauge blieben nach dem Eindampfen und Ausfällen der kristallinen Sulfate von Natrium und Kalium deren Sulfide zurück und offenbar noch irgendetwas. Beim Versetzen der Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure bemerkte Courtois die Entwicklung violetter Dämpfe. Es ist nicht ausgeschlossen, dass auch manchen Kollegen und Zeitgenossen Courtois' etwas Ähnliches auffiel, aber er war es, der als erster von den Beobachtungen zu Untersuchungen überging und aus seinen Untersuchungen Schlüsse zog.
Hier sind diese Schlüsse (wir zitieren einen von Courtois verfassten Artikel): »In der Mutterlauge, welche man aus Algen erhält, ist eine hinreichend große Menge eines ungewöhnlichen und interessanten Stoffes enthalten. Seine Abtrennung ist leicht. Es genügt, die Mutterlauge mit Schwefelsäure zu versetzen und dann in einer Retorte, die mit einer Vorlage verbunden ist, zu erhitzen. Der neue Stoff scheidet sich in Gestalt eines schwarzen Pulvers ab, das sich bei Erwärmen in Dampf von wunderbarer violetter Farbe verwandelt. Der Dampf kondensiert in Form glänzender kristalliner Plättchen, deren Glanz an den Glanz kristallinen Bleisulfids erinnert. Die erstaunliche Färbung der Dämpfe dieses neuen Stoffs erlaubt es, ihn von allen bislang bekannten Stoffen zu unterscheiden; überdies sind an diesem Stoff noch andere bemerkenswerte Eigenschaften zu beobachten, was seine Entdeckung von größtem Interesse werden lässt.«
1813 erschien die erste wissenschaftliche Veröffentlichung über diesen Stoff, und die Chemiker verschiedener Länder, darunter solche bekannten Wissenschaftler wie Joseph Gay-Lussac und Humphry Davy, gingen an seine Untersuchung. Ein Jahr später hatten diese Wissenschaftler nachgewiesen, dass es sich bei dem von Courtois entdeckten Stoff um ein

Element handelt, und Gay-Lussac bezeichnete es nach dem griechischen Wort für dunkelblau oder violett als Iod.

Gewöhnliche und ungewöhnliche Eigenschaften

Iod ist ein chemisches Element der 7. Hauptgruppe des Periodensystems mit der Ordnungszahl 53 und dem Atomgewicht 126,9044. Es ist ein Halogen. Unter den allgemein bekannten Halogenen ist es das schwerste, nur das radioaktive kurzlebige Astat ist schwerer. Praktisch handelt es sich bei allem natürlichen Iod um Atome eines einzigen Isotops mit der Massenzahl 127. Das radioaktive Iod mit der Massenzahl 125 entsteht bei der spontanen Uranspaltung.
Von den künstlichen Iodisotopen sind ^{131}I und ^{133}I am wichtigsten; sie werden in der Medizin verwendet.
Wie bei den übrigen Halogenen besteht das Iodmolekül aus zwei Atomen. Iod ist das einzige Halogen, das sich unter Normalbedingungen im festen Zustand befindet. Die schönen dunkelgrauen Iodkristalle ähneln am ehesten noch dem Graphit. Die deutlich ausgeprägte Kristallstruktur, die Fähigkeit, den elektrischen Strom zu leiten – alle diese »metallischen« Eigenschaften sind für reines Iod charakteristisch.
Doch im Unterschied zu Graphit und den meisten Metallen geht Iod sehr leicht in den gasförmigen Zustand über. Es lässt sich sogar leichter verdampfen als verflüssigen.
Um Iod zu schmelzen, braucht man nur eine relativ niedrige Temperatur (+113,5 °C). Außerdem muss der Partialdruck der Ioddämpfe über den schmelzenden Kristallen mindestens eine Atmosphäre betragen. Mit anderen Worten, Iod lässt sich zwar in einem Enghalskolben schmelzen, in einem offenen Labortiegel dagegen nicht. In diesem Fall kann der notwendige Ioddampfdruck nicht entstehen, und das Iod sublimiert bei Erwärmung, d. h., es geht unter Umgehung des flüssigen Zustandes in den gasförmigen über. Übrigens liegt die Siedetemperatur von Iod nur wenig über seiner Schmelztemperatur, sie beträgt 184,35 °C.
Freilich tritt Iod im Vergleich zu den übrigen Elementen nicht nur durch die Leichtigkeit hervor, mit der es sich in den gasförmigen Zustand überführen lässt.
Sehr merkwürdig ist auch seine Wechselwirkung mit dem Wasser.
Die Löslichkeit von elementarem Iod in Wasser ist nicht groß. Bei 25 °C sind es nur 0,3395 g/L. Trotzdem kann man eine beträchtlich stärker konzentrierte wässrige Lösung des Elements Nummer 53 erhalten, indem man den gleichen im Grunde primitiven Trick benutzt, den auch die Mediziner verwenden, wenn sie Iodtinktur (eine 3- oder 5%ige alkoholische Iodlösung) längere Zeit aufbewahren wollen. Damit sich das Iod aus der Iodtinktur nicht verflüchtigt, versetzt man die Lösung mit einer kleinen Menge Kaliumiodid KI. Dieser Stoff ermöglicht auch die Herstellung iodreicher wässriger Lösungen; man mischt Iod mit einer nicht allzu sehr verdünnten Kaliumiodidlösung.
In wässriger Lösung sind die Iodid-Ionen in der Lage, elementares Iod anzulagern, wodurch das rotbraune Kaliumtriiodid entsteht. Kaliumiodid kann auch noch eine größere Zahl von Iodmolekülen anlagern, wobei sich verschiedene Verbindungen bis hin zum KI_9 bilden. Man bezeichnet diese Stoffe als Polyiodide. Polyiodide sind instabil. Darum enthalten ihre Lösungen stets auch elementares Iod.
In vielen organischen Lösungsmitteln wie Schwefelkohlenstoff, Kerosin, Alkohol, Benzol, Ether, Chloroform ist Iod leichtlöslich. Allerdings ist die Färbung von Iodlösungen in organischen Lösungsmitteln uneinheitlich. In Schwefelkohlenstoff löst sich Iod mit violetter Farbe, in Alkohol dagegen mit brauner.
Wie ist das zu erklären?
Offenbar enthalten violett gefärbte Lösungen das Iod in Gestalt von I_2-Molekülen. Ist dagegen eine anders gefärbte Lösung entstanden, muss logischerweise die Existenz von Verbindungen zwischen dem Iod und dem Lösungsmittel angenommen werden. Diese Auffassung teilen

jedoch nicht alle Chemiker. Zum Teil findet man die Meinung, dass die Farbunterschiede von Iodlösungen durch die Existenz verschiedener Arten von Kräften zu erklären seien, die die Lösungsmittelmoleküle mit den Molekülen des gelösten Stoffs verbinden.
Violettgefärbte Iodlösungen leiten den elektrischen Strom, da die I_2-Moleküle teilweise in I^+- und I^--Ionen dissoziieren. Diese 2 Auffassungen widersprechen den Vorstellungen von den möglichen Wertigkeiten des Iods nicht. Seine Hauptwertigkeiten sind –1 (solche Verbindungen heißen Iodide), +5 (Iodate) und +7 (Periodate). Bekannt sind allerdings auch Iodverbindungen, in denen es die Wertigkeiten +1 und +3 betätigt und so in der Rolle eines einwertigen bzw. dreiwertigen Metalls auftritt. Es gibt auch eine Iodsauerstoffverbindung, in der das Element Nummer 53 achtwertig ist, IO_4.
Meist jedoch betätigt Iod, wie es sich für ein Halogen gehört (das auf der äußeren Elektronenschale mit sieben Elektronen bestückt ist), die Wertigkeit –1. Ebenso wie die anderen Halogene ist es recht aktiv und reagiert mit den meisten Metallen unmittelbar. Selbst das edle Silber ist gegen die Wirkung von Iod nur bei einer Temperatur bis 50 °C beständig. Allerdings steht es hinter dem Chlor und dem Brom zurück, vom Fluor ganz zu schweigen. Einige Elemente wie Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und Selen gehen keine unmittelbare Reaktion mit Iod ein.

Es gibt weniger Iod auf der Erde als Lutetium

Iod ist ein recht seltenes Element. Sein Massenanteil an der Erdrinde beträgt nur $3 \cdot 10^{-5}$ %. Es gibt davon weniger als von den schwerstzugänglichen Elementen aus der Gruppe der Lanthaniden, Thulium und Lutetium.
Noch eine weitere Besonderheit hat das Iod, die es den seltenen Erden verwandt erscheinen lässt, seine extreme Zerstreuung in der Natur. Obwohl längst nicht das verbreitetste Element, ist Iod doch buchstäblich allgegenwärtig. Selbst in den, wie man meinen sollte, superreinen Kristallen des Bergkristalls findet man Mikroverunreinigungen in Gestalt von Iod. In den klar durchsichtigen Kalziten erreicht der Gehalt des Elements Nummer 53 $5 \cdot 10^{-6}$ %. Iod gibt es im Boden, im See- und Flusswasser, in pflanzlichen Zellen und in den Organismen der Tiere. Iodreiche Minerale dagegen gibt es sehr wenige. Das bekannteste ist der Lautarit $Ca(IO_3)_2$. Technisch verwertbare Lautaritlagerstätten jedoch finden sich auf der Erde nicht.
Um Iod zu erhalten, müssen natürliche Lösungen aufkonzentriert werden, die dieses Element enthalten, z. B. das Wasser von Salzseen oder das mit dem Erdöl anfallende Wasser. Außerdem besteht die Möglichkeit, Tange als natürliche Iodkonzentratoren zu verarbeiten. In einer Tonne Braunalgen (Laminaria) sind bis zu 5 kg Iod enthalten, während in einer Tonne Seewasser nur ganze 20 bis 30 mg zu finden sind.
Wie die meisten lebenswichtigen Elemente vollzieht auch das Iod in der Natur einen Kreislauf. Da viele Iodverbindungen gut wasserlöslich sind, wird es aus magmatischen Gesteinen ausgelaugt und in die Meere und Ozeane getragen. Das verdampfende Seewasser reißt große Massen elementaren Iods mit in die Luft. Nein, kein Irrtum, es ist wirklich elementares Iod gemeint: Die Verbindungen des Clements Nummer 53 werden in Gegenwart von Kohlendioxid leicht durch Sauerstoff zum I_2 oxidiert. Die Winde, die die Luftmassen vom Ozean zum Kontinent transportieren, befördern auch das Iod, das dann gemeinsam mit atmosphärischen Niederschlägen zur Erde fällt, in den Boden, in das Grundwasser und schließlich in lebende Organismen gelangt. Diese reichern Iod an, führen es jedoch, wenn sie abgestorben sind, in den Boden zurück, wo eine erneute Auslaugung erfolgt. So kommt das Iod schließlich wieder in den Ozean, verdampft, und alles beginnt von neuem. Das ist nur eine ganz allgemeine Prinzipdarstellung, in der alle Einzelheiten weggelassen sind, insbesondere auch alle chemischen Umsetzungen, die während der verschiedenen Etappen dieser ewigen Umwälzungen unvermeidlich eintreten. Der Iodkreislauf ist sehr gründlich untersucht worden,

weil die Rolle, die geringe Spuren dieses Elements im Leben der Pflanzen, der Tiere und des Menschen spielen, zu groß ist, als dass man daran vorübergehen könnte.

Die biologischen Funktionen des Iods

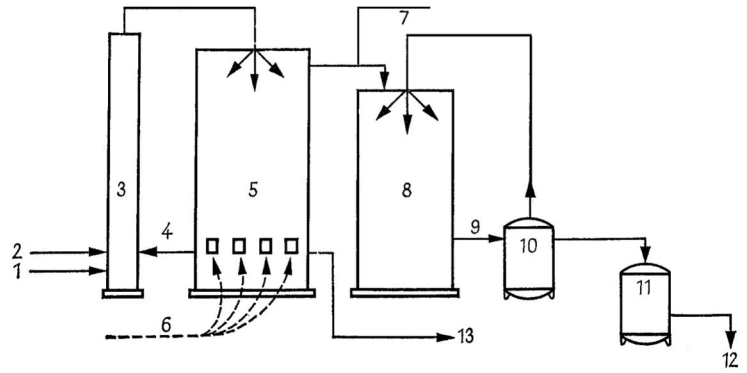
Die Rolle des Iods im Leben der Pflanzen wollen wir hier nicht ausführlich behandeln, obwohl es eins der wichtigsten Spurenelemente ist; wir beschränken uns auf seine Bedeutung im Leben des Menschen.
Bereits 1854 hatte der Franzose Chatin, ein hervorragender Analytiker, festgestellt, dass die Verbreitung des Kropfes vom Iodgehalt der Luft, des Bodens und der von den Menschen gebrauchten Nahrungsmittel direkt abhängig ist. Chatins Kollegen widersprachen seinen Ergebnissen; mehr noch, die französische Akademie der Wissenschaften stellte fest, dass sie schädlich seien. Was den Ursprung des Kropfes betraf, so glaubte man damals, dass er von insgesamt zweiundvierzig Ursachen hervorgerufen werden könne; Iodmangel stand nicht auf der Liste.
Es verging nahezu ein halbes Jahrhundert, ehe die Autorität der deutschen Gelehrten Baumann und Oswald die französischen Wissenschaftler zwang, ihren Fehler zuzugeben. Baumanns und Oswalds Versuche zeigten, dass die Schilddrüse erstaunlich viel Iod enthält und iodhaltige Hormone produziert. Anfangs führt Iodmangel nur zu einer geringen Vergrößerung der Schilddrüse, doch mit Fortschreiten der Entwicklung schädigt diese Krankheit, der endemische Kropf, viele Systeme des Organismus. Im Ergebnis werden der Stoffwechsel gestört und das Wachstum verlangsamt. In einzelnen Fällen kann der endemische Kropf zu Taubheit und Kretinismus führen. Diese Krankheit ist in gebirgigen Gegenden stärker verbreitet, ebenso an Orten, die sehr weit vom Meer entfernt liegen.
In der Sowjetunion, deren Territorium größtenteils weit vom Meer entfernt ist, wird der Kampf gegen den endemischen Kropf ständig geführt, und zwar in erster Linie mit den Mitteln der Prophylaxe. Das einfachste und sicherste Mittel ist es, das Kochsalz mit Iodidspuren zu versehen.
Interessant ist die Tatsache, dass die Geschichte der therapeutischen Verwendung von Iod weit in die Vergangenheit zurückreicht. Die Heilwirkung von iodhaltigen Stoffen war schon 3000 Jahre vor dem Zeitpunkt bekannt, an dem das Element entdeckt wurde. Ein chinesischer Kodex aus dem Jahre 1567 v. u. Z. empfiehlt zur Heilung des Kropfes Meeresalgen.

Rein praktisch

Nicht nur die Mediziner interessieren sich für das Iod. Auch Geologen und Botaniker ebenso wie Chemiker und Metallurgen beschäftigen sich damit.
Ähnlich den anderen Halogenen bildet Iod eine Vielzahl iodorganischer Verbindungen, die auch in einigen Farbstoffen enthalten sind.
Iodverbindungen werden in der Film- und Fotoindustrie zur Herstellung bestimmter Spezialemulsionen bzw. des entsprechenden Plattenmaterials verwendet.
Als Katalysator benutzt man Iod bei der Produktion aller Synthesekautschukarten.
Bei der Herstellung höchstreiner Werkstoffe (Silizium, Titan, Hafnium, Zirkonium u. a.) kommt man ohne dieses Element ebenfalls nicht aus. Das Aufwachsverfahren zur Darstellung reiner Metalle wird verhältnismäßig häufig angewendet.
Iodpräparate dienen auch als Trockenschmierstoffe für Reibungsflächen aus Stahl und Titan.
In der Ungarischen Volksrepublik gibt es ein Werk zur Herstellung von Glühlampen bis 10 kW. Der Glaskolben dieser Lampen ist nicht mit einem inerten Gas gefüllt, sondern mit Ioddämpfen, die bei hoher Temperatur selbst Licht emittieren.

Iod und seine Verbindungen werden in der Laborpraxis zur Analyse sowie in chemotronischen Geräten, deren Wirkung auf den Redoxreaktionen des Iods beruht, gebraucht.
Viel Arbeit müssen Geologen, Chemiker und Technologen darauf verwenden, neue Ausgangsstoffe zur Iodgewinnimg zu erkunden bzw. Verfahren zur Darstellung des Iods zu entwickeln. In den 1860er Jahren waren Algen die einzige Quelle der technischen Iodgewinnung.

Prinzipdarstellung der Iodgewinnung aus Bohrwasser durch Luftdesorption.



1 Bohrwasser,
2 Säure,
3 Turm zum Ansäuern und Oxidieren (Chlorator),
4 Chlor,
5 Turm zum Verblasen des elementaren Iods (Desorber),
6 Luft,
7 Schwefeldioxid,
8 Auffangvorrichtung für Iod (Adsorber),
9 unteriodige Säure und Schwefelsäure (Sorbent),
10 Sammler für den Sorbenten,
11 Kristallisator, in dem das Iod aus dem Sorbenten abgeschieden wird,
12 Rohiod,
13 iodfreies Bohrwasser

1868 begann man, Iod aus Abfällen der Salpeterproduktion herzustellen, die Natriumiodat und Natriumiodid enthalten. Der praktisch kostenlos anfallende Rohstoff und die einfache Gewinnung des Iods aus Salpetermutterlaugen ließen das chilenische Iod in aller Welt große Verbreitung finden. Während des ersten Weltkrieges hörte die Lieferung von Chilesalpeter und chilenischem Iod auf, und bald machte sich der Iodmangel im allgemeinen Zustand der pharmazeutischen Industrie der europäischen Länder bemerkbar. Man suchte nur nach rentablen Verfahren zur Iodgewinnung. In den Jahren der Sowjetmacht begann die Iodgewinnung in der Sowjetunion aus bestimmten Grundwässern sowie dem Erdölbegleitwasser des Kuban, worin der russische Chemiker A. L. Potylizin bereits 1882 Iod entdeckt hatte. Später wurden ähnliche Wässer auch in Turkmenien und Aserbaidshan gefunden. Aber der Iodgehalt von Grundwässern und dem bei der Erdölgewinnung anfallenden Begleitwasser ist sehr gering. Darin bestand auch die Hauptschwierigkeit bei der Entwicklung ökonomisch gerechtfertigter technischer Iodgewinnungsverfahren. Man musste einen »chemischen Köder« finden, der mit Iod eine hinreichend feste Verbindung eingehen und dieses anreichern sollte. Zunächst diente Stärke als »Köder«, später dann Kupfer- und Silbersalze, die das Iod in Gestalt unlöslicher Verbindungen banden. Man versuchte, auch Kerosin zu benutzen, in dem sich Iod gut löst. Alle diese Verfahren waren jedoch teuer bzw. (im letztgenannten Fall) außerdem feuergefährlich.
1930 entwickelte der sowjetische Ingenieur W. P. Denissowitsch das Kohleverfahren zur Extraktion von Iod aus dem Erdölbegleitwasser, und dieses Verfahren war dann recht lange die Basis der sowjetischen Iodproduktion. Im Verlauf eines Monats wurden in einem Kilogramm Kohle bis zu 40 g Iod akkumuliert.
Auch andere Verfahren wurden erprobt. In neuerer Zeit fand man heraus, dass Iod von hochmolekularen Ionenaustauschern selektiv aufgenommen wird. Die Iodindustrie Japans bedient sich mit Erfolg des Ionenaustauschverfahrens. Auch in der Sowjetunion versuchte man, es anzuwenden, doch der niedrige Iodgehalt in den natürlichen Wässern gestattet die vollständige Extraktion des Iods nicht. Man benötigt Ionenaustauscher, die in Bezug auf Iod

eine noch stärker selektive Wirkung zeigen und zugleich ein größeres »Fassungsvermögen« aufweisen. Dann werden neue Produktionen entstehen, von denen sich vorläufig nur träumen lässt.
Ein solcher Traum ist ein Schiff, das seinen Kurs über die Meere steuert und »seinen eigenen Geschäften nachgeht«. Der Unterwasserteil des Schiffes jedoch ist mit Ionenaustauschern bestückt, die das Iod aus dem Seewasser »herausangeln«. Ähnliche »Iodfallen« auf Ionenaustauscherbasis sind in den Rohrleitungen von Betrieben und Wärmekraftwerken installiert, wo sie das in der Steinkohle, dem Torf und dem Erdöl enthaltene Iod sammeln.
Wieviel Vorzüge lassen uns diese vorläufig noch phantastischen Projekte ahnen: billiger Rohstoff sowie keine umfangreiche technologische Ausrüstung. Dann brauchte man die ungeheuren Massen iodhaltiger Begleitwässer von Erdöl- und Erdgasvorkommen nicht mehr aus dem Erdinnern herauszupumpen, wie es gegenwärtig in den Iodgewinnungsbetrieben geschieht. Anschließend müssen diese unterirdischen Meere ja wieder in ihre Lagerschicht zurückgepumpt werden, was vom Standpunkt der zukünftigen Technologie ein ungerechtfertigter Energieaufwand ist! Man wird anders verfahren: Beim Bohren werden »iodsüchtige« Stoffe – oberflächenaktive Stoffe, flüssige Ionenaustauscher, Extraktoren, die eine selektive Extraktion von Iod bewirken,– in die Erdölbohrlöcher eingebracht und dann zusammen mit dem Erdöl wieder herausgepumpt.
Vorläufig ist das Phantasie. Doch sie ist nicht unbegründet. Ihr liegen die Ergebnisse der Chemie von heute und die Kenntnis der Eigenschaften und Besonderheiten des Elements Nummer 53 zugrunde.

Das Iod und der Mensch

Der menschliche Organismus benötigt nicht nur große Iodmengen, sondern hält im Blut auch eine bestimmte Iodkonzentration (von 10^{-5} bis 10^{-6} %) mit erstaunlicher Konstanz aufrecht, den sogenannten Iodspiegel. Von der Gesamtiodmenge im Organismus, die etwa 25 mg beträgt, befindet sich mehr als die Hälfte in der Schilddrüse. Nahezu alles in dieser Drüse enthaltene Iod ist Bestandteil verschiedener Thyroxinderivate (Thyroxin ist das Schilddrüsenhormon), und nur ein unbedeutender Anteil, etwa 1 %, liegt als anorganisches Iod I^- vor.
Große Dosen von elementarem Iod sind gefährlich, eine Dosis von 2 bis 3 g ist tödlich. Andererseits kann Iod als Iodid in beträchtlich größeren Mengen eingenommen werden.
Führt man dem Organismus mit der Nahrung eine beträchtliche Menge anorganischer Iodsalze zu, dann steigt seine Konzentration im Blut auf das Tausendfache, doch schon vierundzwanzig Stunden später erreicht der Iodspiegel wieder die Norm. Der Wert des Iodspiegels gehorcht den Gesetzen des inneren Stoffwechsels streng und ist von den Versuchsbedingungen praktisch unabhängig.
In der medizinischen Praxis werden iodorganische Verbindungen in der Röntgendiagnostik verwendet. Die verhältnismäßig schweren Atomkerne des Iods absorbieren die Röntgenstrahlen. Durch Einführung entsprechender Verbindungen, die als Röntgenkontrastmittel bezeichnet werden, erhält man außerordentlich klare Röntgenaufnahmen bestimmter Gewebe und Organbereiche.

Das Iod und die kosmische Strahlung

Akademiemitglied W. I. Wernadski war der Auffassung, dass die kosmische Strahlung bei der Entstehung des Iods in der Erdrinde eine große Rolle spielt. Die kosmische Strahlung bewirkt in der Erdrinde Kernreaktionen, d. h. die Umwandlung bestimmter Elemente in andere. Dank dieser Umwandlungen können in Gesteinen sehr kleine Mengen neuer Atome, darunter auch Iodatome, gebildet werden.

Iod als Schmierstoff

Nur 0,6 % Iod als Zusatz zu Ölen auf Kohlenwasserstoffbasis reduzieren die Reibungsarbeit in Lagern aus rostfreiem Stahl und Titan auf einen Bruchteil. Dadurch kann die Belastung der Reibungspaare auf mehr als das Fünfzigfache vergrößert werden.

Das Iod und das Glas

Iod wird zur Herstellung von Polaroidglas verwendet. In das Glas werden Iodsalzkriställchen eingeführt, die sich streng gesetzmäßig darin verteilen. Nun können die Lichtschwingungen das Material nicht mehr in allen Richtungen passieren. So erhält man ein so genanntes Polaroidfilter, das z. B. einen blendenden Lichtstrom stark schwächt. Solches Glas wird bei Kraftfahrzeugen verwendet. Kombiniert man einige Polaroidfilter oder lässt man Polaroidgläser rotieren, dann kann man außergewöhnlich farbenfreudige Effekte erreichen. Diese Erscheinung wird in der Kinotechnik sowie im Theater genutzt.

Wussten Sie schon, dass

der Iodgehalt im menschlichen Blut von der Jahreszeit abhängt? Vom September bis zum Januar nimmt die Iodkonzentration im Blut ab, während im Februar ein neuer Anstieg beginnt, so dass der Iodspiegel im Mai/Juni seinen höchsten Stand erreicht. Die Schwankungen haben eine verhältnismäßig geringe Amplitude, und ihre Ursachen sind bis heute rätselhaft.

– unter den Nahrungsmitteln Eier, Milch und Fisch viel Iod enthalten?
– die erste Iodfabrik in Russland 1915 in Jekaterinoslaw (heute Dnepropetrowsk) errichtet wurde, in der man das Iod aus der Asche von Schwarzmeeralgen gewann? In den Jahren des ersten Weltkrieges konnten in diesem Betrieb 200 kg Iod erzeugt werden.
– man durch »Impfen« einer Gewitterwolke mit Silberiodid oder Bleiiodid die Bildung von feinkörnigen Schneegraupeln anstelle von Hagelkörnern veranlassen kann? Die mit diesen Salzen »geimpfte« Wolke entlädt sich als Regen und schadet den Saaten nicht.

Xenon

von A. O. Safronow



Die Edelgase wurden 1894 in der Atmosphäre entdeckt. Nachdem man Helium, Neon, Argon und Krypton gefunden hatte, die die ersten vier Perioden des Periodensystems von Mendelejew abschlossen, zweifelte man nicht mehr daran, dass auch die fünfte und sechste Periode von einem Edelgas abgeschlossen werden müssten. Ihre Entdeckung zögerte sich jedoch hinaus. Daran ist nichts Verwunderliches. In 1 m^3 Luft sind 9,3 L Argon, aber nur 0,08 mL Xenon enthalten.

Dank den Bemühungen der Wissenschaftler jener Zeit, in erster Linie Hampsons und Lindes, konnte man flüssige Luft in großen Mengen erhalten. Sogar flüssiger Wasserstoff war zugänglich geworden. Durch diesen Umstand war Ramsay gemeinsam mit Travers in der Lage, die am schwersten flüchtige Fraktion der Luft zu untersuchen, die nach dem Abtreiben von Helium, Wasserstoff, Neon, Sauerstoff, Stickstoff und Argon verblieb. Der Rückstand enthielt Rohkrypton. Doch auch nach dem Abpumpen des Kryptons zeigte sich im Gefäß stets ein Gasbläschen. Dieses Gas leuchtete in der elektrischen Entladung mit bläulichem Schein und lieferte ein merkwürdiges Spektrum mit Linien, die vom Orange bis zum Violett reichten. Charakteristische Spektrallinien sind oft die Visitenkarte eines Elements. Ramsay und Travers hatten allen Grund zu der Annahme, sie hätten ein neues Edelgas entdeckt. Man gab ihm den Namen Xenon, was in der Übersetzung aus dem Griechischen soviel wie das Fremde bedeutete. In der Kryptonfraktion der Luft wirkt es tatsächlich etwas fremdartig.



M. W. Travers arbeitete gemeinsam mit W. Ramsay an der Entdeckung des Xenons

Bei der Suche nach dem neuen Element sowie der Aufklärung seiner Eigenschaften verarbeiteten Ramsay und Travers etwa 100 t flüssige Luft. Dass Xenon wirklich ein neues chemisches Element war, wiesen sie nach, obwohl ihnen nur 0,2 cm^3 des Gases zur Verfügung standen. Eine für jene Zeit ungewöhnliche experimentelle Leistung!

Der Xenongehalt der Luft ist zwar extrem gering, aber nur sie stellt die praktisch einzige und unerschöpfliche Xenonquelle dar, unerschöpflich deshalb, weil nahezu alles Xenon in die Atmosphäre zurückkehrt.

Das Verfahren zur Abtrennung der Edelgase aus der Luft ist schon wiederholt beschrieben worden. Die zuvor von Kohlendioxid und Feuchtigkeit gereinigte Luft wird verflüssigt.

Danach beginnt man, sie wieder zu verdampfen. Zuerst »flüchten« die leichtesten Gase. Nach dem Verdampfen der Hauptmasse der Luft »sortiert« man dann die zurückbleibenden schweren Edelgase.
Bemerkenswert ist der Umstand, dass Xenon, vom Standpunkt des Chemikers betrachtet, sich später tatsächlich als »Fremdling« unter den Edelgasen erwies. Xenon war das erste Edelgas, das eine chemische Reaktion einging und eine beständige Verbindung bildete.

Xenon reagiert

Es ist noch nicht lange her, dass die Wortfolge »Chemie des Xenons« einfach absurd erschien. Trotzdem war schon vielen Wissenschaftlern der Gedanke gekommen, ob Xenon nicht mit den Halogenen stabile Verbindungen bilden könne. So ist bereits 1924 die Idee ausgesprochen worden, dass einige Verbindungen schwerer Edelgase (insbesondere die Xenonfluoride und -chloride) thermodynamisch durchaus stabil seien und unter Normalbedingungen existieren könnten. Neun Jahre später wurde dieser Gedanke von dem bekannten Theoretiker Pauling aufgegriffen und weiterentwickelt.
Die Untersuchung der Elektronenstruktur der Krypton- und Xenonhülle im Lichte der Quantenmechanik führte zu dem Schluss, dass diese Gase imstande sein müssten, stabile Verbindungen mit Fluor einzugehen. Nun fanden sich auch Experimentatoren, die sich die Überprüfung dieser Hypothese vornahmen. Doch die Zeit verging, ein Versuch folgte auf den anderen, aber Xenonfluorid kam nicht zustande. Bald wurden nahezu sämtliche Arbeiten auf diesem Gebiet eingestellt, und die Meinung bezüglich des absolut inerten Verhaltens der Edelgase bestätigte sich scheinbar endgültig.
1961 stellte aber Bartlett, Mitarbeiter an einer kanadischen Universität, bei Untersuchungen über die Eigenschaften von Platinhexafluorid, einer Verbindung, die an chemischer Aktivität sogar das Fluor selbst übertrifft, fest, dass das Ionisierungspotential des Xenons geringer ist als das des Sauerstoffs (die Werte betragen 12,13 bzw. 12,20 eV). Mit Sauerstoff jedoch bildet Platinhexafluorid Verbindungen der Zusammensetzung O_2PtF_6. Bartlett unternahm den Versuch und erhielt bei Zimmertemperatur aus gasförmigem Platinhexafluorid und gasförmigem Xenon einen festen, orangegelben Stoff, das Xenonhexafluoroplatinat $XePtF_6$, dessen Verhalten sich nicht vom Verhalten gewöhnlicher chemischer Verbindungen unterschied. Beim Erhitzen im Vakuum sublimierte $XePtF_6$ ohne Zersetzung und hydrolysierte in Wasser unter Freisetzung von Xenon:

$$2\ XePtF_6 + 6\ H_2O \longrightarrow 2\ Xe + 2\ PtO_3 + 12\ HF.$$

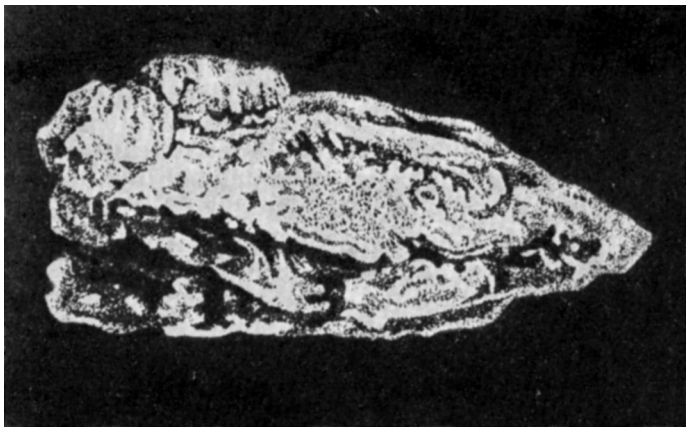
Im Verlauf seiner anschließenden Arbeiten konnte Bartlett nachweisen, dass Xenon abhängig von den Reaktionsbedingungen zwei Verbindungen mit dem Platinhexafluorid eingeht, $XePtF_6$ und $Xe(PtF_6)_2$. Bei Hydrolyse beider Verbindungen werden die gleichen Endprodukte freigesetzt.
Nachdem sich Bartlett davon überzeugt hatte, dass Xenon tatsächlich mit Platinhexafluorid in Reaktion gegangen war, hielt er darüber einen Vortrag und veröffentlichte 1962 in der Zeitschrift »Proceedings of the Chemical Society« einen Artikel. Dieser Artikel löste ungeheures Interesse aus, obwohl ihn viele Chemiker mit unverhülltem Misstrauen aufnahmen. Doch schon drei Wochen später wiederholte eine Gruppe amerikanischer Forscher unter der Leitung von Chernick in den Argonne National Laboratories Bartletts Experiment. Außerdem synthetisierte diese Gruppe zum ersten Mal die analogen Verbindungen von Xenon mit Ruthenium-, Rhodium- und Plutoniumhexafluorid. So wurden die ersten fünf Xenonverbindungen, $XePtF_6$, $Xe(PtF_6)_2$, $XeRuF_6$, $XeRhF_6$ und $XePuF_6$, entdeckt, und die Vorstellung vom inerten Verhalten des Xenons wurde widerlegt.

Die Xenonfluoride

Nun war die Zeit gekommen, die Richtigkeit der Hypothese von einer direkten Wechselwirkung zwischen Xenon und Fluor zu überprüfen. Man brachte das Gasgemisch (ein Teil Xenon und fünf Teile Fluor) in ein Nickelgefäß (da Nickel gegen Fluor am beständigsten ist) und erhitzte es unter verhältnismäßig geringem Druck. Eine Stunde später kühlte man das Gefäß rasch ab. Das verbliebene Gas wurde abgepumpt und analysiert. Es handelte sich um Fluor. Alles Xenon war in Reaktion gegangen! Im Gefäß befanden sich farblose Kristalle von XeF_4.
Das Xenontetrafluorid ist eine durchaus stabile Verbindung; seine Moleküle haben die Form eines Quadrats, an dessen Ecken sich Fluorionen befinden, während das Xenon im Zentrum angeordnet ist. Xenontetrafluorid fluoriert Quecksilber:

$$XeF_4 + 2\ Hg \longrightarrow Xe + 2\ HgF_2.$$

Auch Platin wird von diesem Stoff fluoriert, doch nur dann, wenn das XeF_4 in Fluorwasserstoff gelöst ist.
Interessant an der Chemie des Xenons ist der Umstand, dass man durch Änderung der Reaktionsbedingungen nicht nur XeF_4, sondern auch andere Fluoride, XeF_2 und XeF_6, erhalten kann.



Kristallines Xenondifluorid

Die sowjetischen Chemiker W. M. Chutorezki und W. A. Schpanski zeigten, dass zur Synthese von Xenondifluorid absolut keine harten Bedingungen erforderlich sind. Nach dem von ihnen vorgeschlagenen Verfahren wird ein Gemisch von Xenon und Fluor (im Molverhältnis 1 : 1) in ein Gefäß aus Nickel oder rostfreiem Stahl gegeben, und bei Druckerhöhung auf 35 Bar beginnt die spontane Reaktion.
XeF_2 ist das einzige Xenonfluorid, das man ohne Verwendung von elementarem Fluor erhalten kann. Es entsteht unter dem Einfluss elektrischer Entladungen aus einem Gemisch von Xenon und Kohlenstofftetrafluorid CF_4. Möglich ist natürlich auch die Direktsynthese. Sehr reines XeF_2 wird dargestellt, wenn man ein Xenon-Fluor-Gemisch mit UV-Licht bestrahlt. Die Löslichkeit des Difluorids in Wasser ist unbedeutend; dafür stellt seine wässrige Lösung ein extrem starkes Oxidationsmittel dar. Es zersetzt sich allmählich, und zwar ebenfalls spontan in Xenon, Sauerstoff und Fluorwasserstoff. Besonders rasch verläuft die Zersetzung im alkalischen Bereich. Das Difluorid besitzt einen scharfen charakteristischen Geruch.
Von großem theoretischem Interesse ist das Syntheseverfahren für Xenondifluorid, das auf der Behandlung des erwähnten Gasgemisches mit Ultraviolettstrahlung beruht (die Wellenlänge der Strahlung liegt in der Größenordnung von 250 bis 350 nm). Diese Strahlung spaltet die Fluormoleküle (F_2) in freie Atome. Darin liegt die Ursache der Entstehung des Difluorids: Atomares Fluor ist sehr reaktionsfreudig.

Zur Herstellung von XeF_6 sind härtere Bedingungen erforderlich : 700 °C und 200 Bar. Unter diesen Bedingungen setzt sich in einem Xenon-Fluor-Gemisch (im Verhältnis von 1 : 4 bis 1 : 20) praktisch alles Xenon in XeF_6 um.
Das Xenonhexafluorid ist außergewöhnlich aktiv und zerfällt explosionsartig. Mit Alkalimetallfluoriden (LiF ausgenommen) reagiert es leicht nach der Formel

$$XeF_6 + RbF \longrightarrow RbXeF_7,$$

doch bei 50 °C erfolgt die Zersetzung dieses Salzes:

$$2\ RbXeF_7 \longrightarrow XeF_6 + Rb_2XeF_8.$$

Auch die Synthese des höchsten Fluorids, XeF_8, wurde mitgeteilt. Doch gelang es nicht, den Versuch zu reproduzieren. Dafür gelang die Herstellung anderer Verbindungen von achtwertigem Xenon: XeO_4, Na_4XeO_6 u. a.

Aus Fluoriden entstanden

Ohne Beteiligung von Fluor oder einigen seiner Verbindungen ist es vorläufig nicht gelungen, Xenon zum Reagieren zu bringen. Alle bislang bekannten Xenonverbindungen wurden aus Fluoriden dargestellt. Sie haben eine höhere Reaktionsfähigkeit. Am besten ist die Wechselwirkung zwischen Xenonfluoriden und Wasser erforscht.
Die Hydrolyse von XeF_4 im sauren Bereich führt zur Bildung von Xenonoxid XeO_3 in Gestalt farbloser, an der Luft zerfließender Kristalle. Das XeO_3-Molekül hat die Struktur einer gestauchten Pyramide mit dreieckiger Grundfläche und einem Xenonatom an der Spitze. Diese Verbindung ist extrem instabil; bei ihrer Zersetzung wird eine Explosionsstärke erreicht, die der von Trotyl nahekommt. Einige Hunderte Milligramm XeO_3 genügen, um einen Exsikkator in tausend Stücke zerspringen zu lassen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass Xenontrioxid im Laufe der Zeit als Explosivstoff mit zerkleinernder Wirkung Verwendung findet. Vorläufig ist es für diesen Zweck aber noch zu teuer, denn die Atmosphäre enthält weniger Xenon als das Meerwasser Gold, und die Abtrennung ist zu arbeitsaufwendig. Es sei nochmals daran erinnert, dass man zur Herstellung von 1 m^3 Xenon 11 Millionen m^3 Luft aufarbeiten muss.
Die dem Trioxid entsprechende instabile Säure des sechswertigen Xenons, H_6XeO_6, entsteht durch Hydrolyse von XeF_6 bei 0 °C:

$$XeF_6 + 6\ H_2O \longrightarrow 6\ HF + H_6XeO_6.$$

Wird den Reaktionsprodukten rasch $Ba(OH)_2$ zugesetzt, so fällt ein weißer, amorpher Niederschlag der Formel Ba_3XeO_6 aus. Bei 125 °C zerfällt er in Bariumoxid, Xenon und Sauerstoff. Auch analoge Salze, Ammoniumxenonat, Natriumxenonat und Kaliumxenonat, wurden erhalten.
Lässt man auf eine Lösung von XeO_3 in einmolarer Natronlauge Ozon einwirken, dann entsteht das Natriumsalz der Perxenonsäure, Na_4XeO_6. Natriumperxenonat kann man als farbloses Kristallhydrat der Formel $Na_4XeO_6 \cdot 6\ H_2O$ abtrennen. Zur Bildung von Perxenonaten führt auch die Hydrolyse von XeF_6 in Natrium- bzw. Kaliumhydroxid. Bei Behandlung des festen Salzes Na_4XeO_6 mit einer Lösung von Blei-, Silber- oder Uranylnitrat bilden sich die entsprechenden Perxenonate $PbXeO_6$ und$(UO_2)_2XeO_6$ (beide sind gelb) sowie Ag_4XeO_6 (schwarz). Analoge Salze liefern Kalium, Lithium, Cäsium und Calcium.
Das der Perxenonsäure entsprechende Oxid erhält man durch Reaktion von Na_4XeO_6 mit wasserfreier, gekühlter Schwefelsäure. Es handelt sich dabei um das Xenontetroxid XeO_4. Die

Wertigkeit des Xenons entspricht darin ebenso wie im Oktafluorid 8. Bei einer Temperatur über 0 °C zersetzt sich das feste Tetroxid in Xenon und Sauerstoff, während gasförmiges Xenontetroxid in Xenontrioxid, Xenon und Sauerstoff zerfällt. Das XeO_4-Molekül ist tetraederförmig und enthält ein Xenonatom im Zentrum.
Abhängig von den Bedingungen kann die Hydrolyse des Xenonhexafluorids auf zwei Wegen verlaufen. In einem Fall entsteht Xenonoxitetrafluorid $XeOF_4$, im anderen Fall das Dioxidifluorid XeO_2F_2. Die Direktsynthese aus den Elementen führt zur Bildung des Xenonoxidifluorids. In allen Fällen handelt es sich um farblose Feststoffe, die unter gewöhnlichen Bedingungen stabil sind.
Sehr interessant ist die Reaktion zwischen Xenondifluorid und wasserfreier $HClO_4$. Im Ergebnis dieser Reaktion wurde eine neue Xenonverbindung, das $XeClO_4$, dargestellt, ein extrem starkes Oxidationsmittel, das stärkste unter allen Perchloraten.
Es wurden auch Sauerstofffreie Xenonverbindungen synthetisiert. Überwiegend handelt es sich dabei um Doppelsalze, um Produkte, die durch Reaktion von Xenonfluoriden mit den Tetra- und Pentafluoriden der Elemente der 4. bis 8. Hauptgruppe entstehen: $XeF_2 \cdot 2\ SbF_5$, $XeF_6 \cdot AsF_3$, $XeF_6 \cdot BF_3$ und $XeF_2 \cdot 2\ TaF_5$ u. a. Insgesamt sind gegenwärtig etwa 150 echte chemische Verbindungen des Xenons bekannt.

Im Dienste des Menschen

Viele Volkswirtschaftszweige können nicht ohne Xenon, diesem schweren und passiven Gas, auskommen. Seine Anwendungsgebiete sind vielfältig und liegen dort, wo man sie zuweilen nicht erwartet. Der Mensch bedient sich sowohl seines inerten Verhaltens als auch seiner vortrefflichen Fähigkeit, mit Fluor zu reagieren.
In der Lichttechnik haben Hochdruckxenonlampen allgemeine Anerkennung gefunden. Solche Lampen erzeugen ihr Licht durch eine Bogenentladung in Xenon, das unter einem Druck von einigen Dutzend Atmosphären steht. Das Licht der Xenonlampen flammt unmittelbar nach dem Einschalten auf; es ist hell und besitzt ein kontinuierliches Spektrum, das vom Ultraviolett bis zum nahen Infrarot reicht. Die Lichtfarbe ist fast weiß und zeigt nur eine geringfügige Gelbschattierung. Eine unmittelbare Betrachtung von Xenonlampen ist nur durch einen Filter möglich. Unsere Augen könnten das grelle Licht sonst nicht ertragen. Xenonlampen werden überall dort verwendet, wo eine farbrichtige Beleuchtung notwendig ist, bei Filmaufnahmen und in Filmprojektoren, zur Ausleuchtung von Bühnen und Fernsehstudios sowie in der Textil- und Farbenindustrie.
Das Kollektiv des Moskauer Elektrolampenwerks hat die Xenonlampe »Sirius« entwickelt. Das Licht wird bei ihr durch eine kontinuierliche elektrische Entladung in einem Gefäß aus Quarzglas erzeugt, das mit Xenon (unter hohem Druck) gefüllt ist. Zwischen den Doppelwänden des Gefäßes strömt Kühlwasser. Die Leistung der »Sirius«-Lampe beträgt 300 kW. Eine einzige Lampe dieser Konstruktion kann einen großen städtischen Platz ausleuchten. Es dürfte sich um die leistungsfähigste Lampe der Welt handeln.
Xenon wird auch von den Medizinern verwendet, und zwar bei Röntgenuntersuchungen des Gehirns. Xenon absorbiert die Röntgenstrahlung (genau wie der Kontrastbrei, den wir vor dem Magen- oder Darmröntgen schlucken müssen) und lässt verletzte Stellen leichter auffinden. Dabei ist Xenon völlig unschädlich. Das aktive Isotop des Elements Nummer 54, das Xenon 133, wird zur Untersuchung der Lungen- und Herzfunktion benutzt.
Die Industrie beginnt auch Xenonfluoride, vor allem Monoisotope, einzusetzen. Die Xenonisotope ^{133}Xe und besonders ^{135}Xe haben einen sehr großen Einfangquerschnitt für thermische Neutronen, was große Bedeutung für die Kernenergetik besitzt. Feste Verbindungen dieser Isotope mit Fluor sind sehr aussichtsreich. Andererseits ist auch die Möglichkeit interessant, radioaktives Xenon, das bei Betrieb eines Kernreaktors entsteht, mittels Fluor zu binden. Mit Hilfe von Xenonfluoriden wäre eine Lagerung des extrem

aggressiven Fluors, aber auch eine Speicherung des Xenons selbst möglich. Feste Fluoride beanspruchen wenig Raum, und durch Zersetzung lassen sich leicht elementares Fluor und Xenon darstellen. Xenonfluoride könnten als Oxidationsmittel in Düsentriebwerken geeignet sein. Die Xenonate und Perxenonate dürften wahrscheinlich als starke Oxidationsmittel in der chemischen Technologie Verwendung finden.
Die kühnen Prognosen der Wissenschaftler, die sich mit Edelgasverbindungen befassen, sind nicht etwa »blanke Phantasie«. Dieser Bereich der Chemie kann sich wie viele andere neue Wissenschaftsgebiete sowohl für die Technik als auch für die Technologie als höchst fruchtbar erweisen. Schon bald dürfte sich niemand mehr über den Gedanken eines Raketentriebwerkes mit einem Oxidator auf Xenonfluoridbasis wundern. Xenonverbindungen werden unaufhaltsam Eingang in unser Leben finden.

Isotope

Natürliches Xenon besteht aus neun Isotopen mit den Massenzahlen 124, 126, 128, 129, 130, 131, 132, 134 und 136. 1946 wies der sowjetische Wissenschaftler W. G. Chlopin mit seinen Mitarbeitern erstmals Xenon in den Bruchstücken nach, die bei der spontanen Uranspaltung entstehen. In der Gesamtsumme solcher Spaltprodukte fällt viel Xenon, nämlich 19 %, an. Radiogenes Xenon bildet sich nicht nur aus dem Uran selbst, sondern auch aus bestimmten Uranspaltprodukten. So verwandelt sich beispielsweise radiogenes Tellur über einen doppelten β-Zerfall in Xenon. Durch Neutroneneinfang werden β-aktive Tellurisotope zunächst zu Iod und danach zu Xenon.
Auch Xenon besitzt künstliche radioaktive Isotope, insbesondere das Isotop mit der Massenzahl 125. Man erhält es durch Bestrahlung des festen Tetrafluorids von ^{124}Xe mit langsamen Neutronen.

Klathratverbindungen

1896 wurde eine Entdeckung gemacht, die lange Zeit hindurch absurd erschien. Villard teilte mit, dass er Argonhydrat $Ar \cdot 6\ H_2O$ synthetisiert habe. Danach vergingen fast dreißig Jahre, ohne dass die Herstellung analoger Verbindungen anderer Edelgase gelang.
Erst 1925 entdeckte de Forcrand, dass bei Wechselwirkung zwischen Xenon und Eis unter Druck das Xenonhydrat $Xe \cdot 6\ H_2O$ entsteht. Der bekannte sowjetische Chemiker B. A. Nikitin schließlich erzeugte 1940 bei Kristallisation von Phenol unter einem Druck von 40 Bar und in Gegenwart von Xenon die Verbindung $Xe \cdot 3\ C_6H_6OH$. Alle diese so genannten Klathratverbindungen oder auch Einschlussverbindungen enthalten keine chemischen Bindungen. Sie entstehen durch Einführung »fremder« Moleküle in Hohlräume, die bereits existieren oder sich unter bestimmten Bedingungen im Kristallgitter mancher Stoffe bilden. Größe und Form der Hohlräume sowie Größe und Form der einzuführenden Atome müssen nur übereinstimmen.

Im Zyklotrontandem

Heute zweifeln die Physiker nicht länger daran, dass man die fernen Transurane nur bei Kernreaktionen unter Beteiligung schwerer Ionen erhalten kann, wobei der entstehende Kern um so schwerer sein muss, je schwerer die beschleunigten Partikeln sind. Dabei kann die Lebensdauer unermesslich kurz sein; die Bildung der Kerne neuer Elemente ist nicht nur durch Verschmelzungs-, sondern auch durch Zerfallsreaktionen möglich! Beim Zerfall überschwerer Kerne können auch überschwere Bruchstücke und damit ebenfalls neue Kerne entstehen. Möglicherweise werden dabei Atomkerne der vorläufig noch hypothetischen

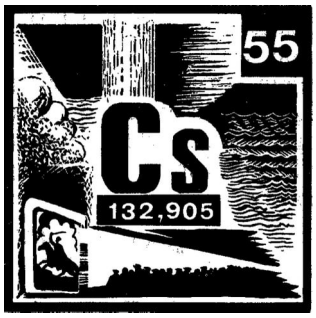
»Stabilitätsinsel« im Bereich der Elemente mit den Ordnungszahlen 114 und 126 gebildet. So ist beispielsweise folgende Reaktion interessant:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{129}_{54}\mathrm{Xe} \longrightarrow {}^{367}146.$$

Die Wissenschaftler hoffen, unter den Spaltprodukten dieses Kerns auch Kerne des Elements Nummer 114 mit 184 Neutronen zu finden, die den Berechnungen der Theoretiker zufolge eine relativ große Lebensdauer haben müssten.
Die Versuche zur Beschleunigung schwerer Xenonionen begannen 1971 in Dubna im Vereinigten Kernforschungsinstitut. Dabei zeigte sich, dass selbst die Leistung des großen Dubnaer Zyklotrons U-300 nicht ausreicht, um so schweren »Geschossen« die notwendige Energie zu vermitteln (außerdem muss das erzeugte Teilchenbündel auch hinreichend intensiv sein). Der Ausweg bestand in einem Umgehungsmanöver. Zunächst wurden die Xenonionen beschleunigt und »geschunden« (d. h., sie büßten ihre Elektronen ein). Das geschah im großen Zyklotron. Anschließend führte man sie über eine Ionenleitung in das kleine Zyklotron, wo sie die erforderliche Energie und Ladung erhielten. So ist es nicht ausgeschlossen, dass Xenon auch bei der Synthese neuer chemischer Elemente von Nutzen sein wird.

Cäsium

von F. M. Perelman



Wer einen »biographischen Roman« über das Cäsium schreiben wollte, müsste vielleicht so beginnen:
»Vor verhältnismäßig kurzer Zeit, 1860, in den Mineralwässern der bekannten Heilquellen des Schwarzwaldes (Baden-Baden usw.) entdeckt, hat das Cäsium innerhalb eines historisch kurzen Zeitraumes einen kometenhaften Aufstieg erfahren und sich von einem seltenen, völlig unbekannten chemischen Element zu einem Metall von strategischer Bedeutung emporgearbeitet. Es stammt aus der Arbeiterfamilie der Alkalimetalle, doch fließt in seinen Adern auch das blaue Blut dessen, der der letzte seines Stammes ist. Doch das hindert das Cäsium in keiner Weise daran, Umgang mit anderen Elementen zu pflegen, selbst dann, wenn sie weniger berühmt sind; Cäsium ist auch hier kontaktfreudig und geht feste Bindungen ein. Gegenwärtig ist es gleichzeitig in mehreren Zweigen beschäftigt: in der Elektronik und der Automatik, in der Funkortung und beim Film, in Atomreaktoren und auf Raumschiffen.«
Lässt man den scherzhaften Ton außer Acht ebenso wie einige Übertreibungen, die wir der dichterischen Freiheit zugute halten wollen, so darf man diese Lebensbeschreibung durchaus als das nehmen, was sie ist, »eine Geschichte, die das Leben schrieb«. Auch der Hinweis auf das »blaue Blut« des Cäsiums ist nicht gegenstandslos; es wurde auf Grund zweier heller Linien im blauen Teil des Spektrums entdeckt, und das lateinische Wort caesius, wovon sein Name stammt, bedeutet so viel wie himmelblau. Unbestreitbar ist auch die Feststellung, dass Cäsium praktisch der letzte Vertreter in der Reihe der Alkalimetalle ist. Freilich hatte bereits Mendelejew in seinem Periodensystem vorsorglich noch ein freies Fach für das »Ekacäsium« freigelassen, das in der 1. Hauptgruppe auf das Cäsium folgen sollte. 1939 wurde auch dieses Element, das Francium, entdeckt. Doch Francium existiert nur in Gestalt rasch zerfallender radioaktiver Isotope mit Halbwertszeiten von einigen Minuten, Sekunden oder sogar nur tausendstel Sekunden. Schließlich entspricht es auch der Wahrheit, dass Cäsium in einigen äußerst wichtigen Gebieten der modernen Technik und Wissenschaft verwendet wird.

Die Verbreitung des Cäsiums in der Natur und seine Produktion

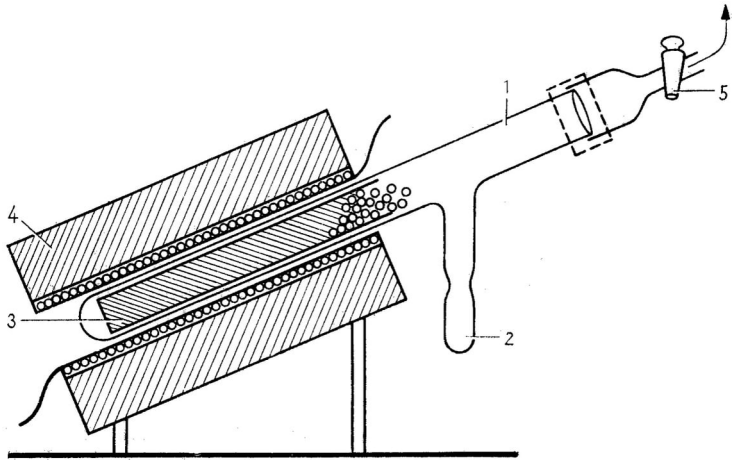
In der Literatur findet man keine exakten Angaben darüber wie viel Cäsium es auf dem Erdball gibt. Man weiß nur, dass es zu den seltenen chemischen Elementen gehört. Sein Anteil in der Erdrinde ist sicher noch mehrhundertfach geringer als der von Rubidium und beträgt allenfalls $7 \cdot 10^{-4}$ %. Cäsium wird im extrem zerstreuten Zustand (in der Größenordnung von einigen tausendstel Prozent) in vielen Gesteinen angetroffen; verschwindend geringe Mengen dieses Metalls entdeckte man auch im Seewasser. In großen Konzentrationen (bis zu einigen zehntel Prozent) ist es in gewissen Kalium- und Lithiummineralen, hauptsächlich im Lepidolith, enthalten. Wesentlich ist allerdings die Tatsache, dass Cäsium im Unterschied zu Rubidium und den meisten anderen seltenen Elementen eigene Minerale, Polluzit, Avogadrit und Rhodizit, bildet. Rhodizit ist sehr selten; außerdem rechnen ihn manche Mineralogen zu den Lithiummineralen, da er gewöhnlich mehr Lithium als Cäsium enthält (die Formel von Rhodizit lautet: $R_2O \cdot 2\ Al_2O_3 \cdot 3\ B_2O_3$; darin ist R_2O die Summe der Alkalimetalloxide). Der Avogadrit (K, Cs)$[BF_4]$ ist ebenfalls selten, und

auch Polluzite trifft man nicht häufig an. Die Lagerstätten sind geringmächtig. Dafür enthalten die Minerale jedoch mindestens 20 %, gelegentlich aber auch bis zu 35 % Cäsium. Die größte praktische Bedeutung haben Polluzite in den USA (South Dakota und Maine), in Südwestafrika, in Schweden und in der Sowjetunion (Kasachstan und andere Gebiete). Polluzite sind Alumosilikate, komplizierte und äußerst stabile Verbindungen. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $(Cs, Na)[AlSi_2O_6] \cdot n\ H_2O$ angegeben, und obwohl Cäsium darin verhältnismäßig reichlich enthalten ist, fällt seine Darstellung daraus schwer. Um das Mineral »aufzuschließen« und die wertvollen Bestandteile in lösliche Form zu überführen, behandelt man es unter Erhitzen mit konzentrierten Mineralsäuren (Flusssäure oder Salzsäure und Schwefelsäure). Danach befreit man die Lösung von allen schweren und leichten Elementen sowie von den besonders schwierig zu entfernenden ständigen Begleitern des Cäsiums, den Alkalimetallen Kalium, Natrium und Rubidium.
Die modernen Verfahren zur Cäsiumgewinnung aus Polluziten beruhen auf dem vorherigen Niederschmelzen der Konzentrate mit einem Überschuss an Kalk und einer kleinen Menge Flussspat. Wird der Prozess bei 1200 °C geführt, so sublimiert nahezu alles Cäsium in Gestalt des Oxids Cs_2O. Das Sublimat ist natürlich durch andere Alkalimetalle verunreinigt, dafür ist es aber in Mineralsäuren löslich, und das vereinfacht die weiteren Operationen.
Aus Lepidolithen werden Cäsium und Rubidium gemeinsam als Nebenprodukte der Lithiumgewinnung dargestellt. Auch hier erfolgt zunächst ein Niederschmelzen (oder Sintern) der Lepidolithe bei einer Temperatur um 1000 °C unter Zusatz von Gips oder Kaliumsulfat sowie Bariumcarbonat. Unter diesen Bedingungen gehen alle Alkalimetalle in leichtlösliche Verbindungen über, die mit heißem Wasser ausgelaugt werden können. Nach Abtrennung des Lithiums müssen die erhaltenen Filtrate aufgearbeitet werden. Auch hier besteht die schwierigste Operation in der Abtrennung des Cäsiums vom Rubidium sowie dem ungeheuren Kaliumüberschuss. Als Ergebnis erhält man ein Cäsiumsalz (Chlorid, Sulfat oder Carbonat). Damit ist die Arbeit jedoch nur halb getan, da das Cäsiumsalz nun noch in metallisches Cäsium umgewandelt werden muss. Um die Kompliziertheit dieser letzten Etappe anschaulich zu machen, genügt wohl der Hinweis, dass es dem Entdecker des Cäsiums, dem hervorragenden deutschen Chemiker Bunsen, nicht gelang, das Element Nummer 55 im freien Zustand darzustellen. Alle Verfahren, die zur Reduktion anderer Metalle geeignet sind, lieferten nicht das gewünschte Ergebnis. Metallisches Cäsium wurde erst zwanzig Jahre später, 1882, durch den schwedischen Chemiker Setterberg mittels Schmelzflusselektrolyse eines Gemisches von Cäsium- und Bariumcyanid im Verhältnis 4 : 1 erhalten. Der Bariumcyanidzusatz erfolgte zur Schmelzpunktverringerung. Das Barium verunreinigte jedoch das Endprodukt, die Handhabung der Cyanide war wegen ihrer extremen Giftigkeit schwierig, und auch die Cäsiumausbeute war denkbar klein. Ein rationelleres Verfahren fand der bekannte russische Chemiker N. N. Beketow im Jahre 1890. Er schlug vor, Cäsiumhydroxid mit metallischem Magnesium im Wasserstoffstrom bei erhöhter Temperatur zu reduzieren. Der Wasserstoff füllt das Gerät und verhütet die Oxidation des Cäsiums, das in eine besonders ausgebildete Vorlage überdestilliert wird. Doch auch in diesem Fall erreicht die Cäsiumausbeute höchstens 50 %.
Die günstigste Lösung dieses schwierigen Problems wurde 1911 durch den französischen Chemiker Hackspill entwickelt. Beim Hackspill-Verfahren, das bis heute das verbreitetste geblieben ist, wird Cäsiumchlorid im Vakuum mit metallischem Calcium reduziert, wobei die Reaktion:

$$2\ CsCl + Ca \longrightarrow CaCl_2 + 2\ Cs$$

praktisch bis zum Ende abläuft. Der Prozess wird in einem eigens dafür angefertigten Gerät ausgeführt (das im Labor aus Quarz oder schwerschmelzbarem Glas besteht). Das Gerät ist mit einem Ansatz versehen. Wird der Druck im Gerät bei höchstens 0,001 Torr gehalten, dann

kann die Temperatur unter 675 °C bleiben. Das freigesetzte Cäsium verdampft und destilliert in den Ansatz über, während das Calciumchlorid vollständig im Reaktionsgefäß zurückbleibt, da die Flüchtigkeit dieses Salzes unter den erwähnten Bedingungen verschwindend gering ist (die Schmelztemperatur von $CaCl_2$ beträgt 773 °C, liegt also um hundert Grad unter der Prozesstemperatur). Durch eine zweite Destillation im Vakuum entsteht reines metallisches Cäsium.
In der Literatur sind noch viele andere Verfahren zur Herstellung von metallischem Cäsium aus seinen Verbindungen beschrieben, doch können sie sich in der Regel keiner besonderen Vorzüge rühmen. Ersetzt man das metallische Calcium beispielsweise durch sein Carbid, dann muss die Reaktionstemperatur auf 800 °C erhöht werden, und das Endprodukt wird noch stärker verunreinigt. Man kann auch Cäsiumazid zersetzen oder Cäsiumdichromat mit Zirkonium reduzieren, doch besteht bei beiden Reaktionen Explosionsgefahr. Es ist auch möglich, das Cäsiumdichromat durch Cäsiumchromat zu ersetzen, um den Reduktionsprozess ruhig ablaufen zu lassen; dabei destilliert ein sehr reines metallisches Cäsium über, aber die Ausbeute beträgt höchstens 50 %. Dieses Verfahren ist zur Darstellung kleiner Mengen des Metalls in einem Vakuumgerät geeignet.
Die Weltcäsiumproduktion ist extrem gering und beträgt allem Anschein nach nur wenige hundert Kilogramm im Jahr. Der Preis des Metalls ist dafür sehr beachtlich.



Prinzipdarstellung der Vorrichtung von Hackspill zur Herstellung von metallischem Cäsium durch Reduktion seines Chlorids.

**1 Glasrohr von 30–35 cm Länge,
2 Stutzen als Vorlage für das metallische Cäsium,
3 einseitig verschlossenes Eisenrohr mit Cäsiumchlorid und metallischem Ca,
4 elektrischer Ofen,
5 Vakuumanschluss**

Die Eigenschaften des Cäsiums

Die glänzende Oberfläche von metallischem Cäsium zeigt eine blasse, goldgelbe Farbe. Cäsium ist eins der leichtestschmelzenden Metalle; sein Schmelzpunkt liegt bei 28,5 °C und sein Siedepunkt bei 705 °C (unter Normalbedingungen) bzw. 330 °C (im Vakuum). Die leichte Schmelzbarkeit vereinigt sich mit sehr geringer Dichte. Trotz des relativ großen Atomgewichts (132,905), das dieses Element aufweist, beträgt seine Dichte bei 20 °C nur 1,87 g/cm^3. Cäsium hat damit nur einen Bruchteil der Dichte seiner Nachbarn im Periodensystem. Das Lanthan beispielsweise, das fast das gleiche Atomgewicht besitzt, übertrifft es in der Dichte um mehr als das Sechsfache. Cäsium ist nur doppelt so schwer wie Natrium, aber ihre Atomgewichte verhalten sich wie 6 : 1. Offenbar liegt der Grund dafür in der eigentümlichen Elektronenstruktur der Cäsiumatome. Jedes Cäsiumatom enthält 65 Protonen, 78 Neutronen und 55 Elektronen, doch alle diese Elektronen sind verhältnismäßig locker gepackt; der Ionenradius ist mit 0,165 nm sehr groß. Der Ionenradius von Lanthan dagegen liegt bei nur 0,128 nm, obwohl es 57 Protonen, 82 Neutronen und 57 Elektronen enthält.
Die wichtigste Eigenschaft des Cäsiums ist jedoch seine außerordentliche Reaktivität. Hinsichtlich der Lichtempfindlichkeit übertrifft es alle übrigen Metalle. Eine Cäsiumkathode

emittiert selbst unter der Einwirkung von Infrarotstrahlung mit einer Wellenlänge von 0,80 µm einen Elektronenstrom. Außerdem tritt die größte Elektronenemission beim Cäsium, die den normalen photoelektrischen Effekt um das Mehrhundertfache übertrifft, bei Belichtung mit grünem Licht ein, während sich bei den anderen lichtempfindlichen Metallen dieses Maximum erst bei Einwirkung violetter oder ultravioletter Strahlung bemerkbar macht.
Lange Zeit hindurch hofften die Wissenschaftler, radioaktive Cäsiumisotope in der Natur zu finden, weil sowohl Rubidium als auch Kalium solche Isotope besitzen. Im natürlichen Cäsium jedoch konnte man außer dem durchaus stabilen ^{133}Cs überhaupt keine anderen Isotope entdecken. Auf künstlichem Wege allerdings wurden 22 radioaktive Cäsiumisotope mit den Atomgewichten von 123 bis 144 erhalten. In der Mehrzahl der Fälle sind sie kurzlebig; die Halbwertszeiten zählen nach Sekunden und Minuten, seltener sind es einige Stunden oder Tage. Drei von ihnen zerfallen jedoch nicht so rasch; es sind ^{134}Cs, ^{137}Cs und ^{135}Cs, deren Halbwertszeiten 2,07, 26,6 und $3 \cdot 106$ Jahre betragen. Alle drei Isotope entstehen beim Zerfall von Uran, Thorium und Plutonium in Kernreaktoren. Ihre Beseitigung aus den Reaktoren ist recht schwierig.
Cäsium zeichnet sich durch ungewöhnliche Reaktionsfreudigkeit aus. Seine Reaktion mit Sauerstoff verläuft so schnell, dass es an der Luft nicht nur augenblicklich aufflammt, sondern imstande ist, selbst geringste Sauerstoffspuren im Hochvakuum zu binden. Wasser wird von Cäsium bereits bei Zimmertemperatur stürmisch zersetzt, und die dabei entstehende Wärmemenge ist so groß, dass der bei dieser Reaktion aus dem Wasser verdrängte Wasserstoff sich sogleich entzündet. Selbst mit Eis von –116 °C reagiert Cäsium. Seine Aufbewahrung erfordert deshalb beträchtliche Vorsichtsmaßnahmen.
Cäsium verbindet sich auch mit Kohlenstoff. Nur die vollkommenste Kohlenstoffmodifikation, der Diamant, ist imstande, seinem »Ansturm« standzuhalten. Geschmolzenes Cäsium bzw. seine Dämpfe lockern Ruß, Holzkohle und sogar Graphit, dringen zwischen die Kohlenstoffatome und bilden eigentümliche, recht stabile Verbindungen von goldgelber Farbe, deren Zusammensetzung im Grenzfall offenbar C_8Cs_5 ist. Sie entzünden sich an der Luft, verdrängen den Wasserstoff aus dem Wasser und zersetzen sich bei Erwärmung unter Abgabe allen absorbierten Cäsiums. Selbst bei normalen Temperaturen erfolgt die Reaktion von Cäsium mit Fluor, Chlor und anderen Halogenen unter Entflammung, mit Schwefel und Phosphor hingegen explosionsartig. Beim Erwärmen reagiert Cäsium mit Wasserstoff, Stickstoff und anderen Elementen, und bei 300 °C zerstört es Glas und Porzellan. Das Hydrid und das Deuterid entflammen an der Luft ebenso leicht wie in einer Atmosphäre aus Fluor und Chlor. Instabile und gelegentlich auch feuergefährliche bzw. explosible Verbindungen bildet es mit Stickstoff, Bor, Silizium und Germanium sowie mit Kohlenmonoxid. Im Gegensatz dazu sind die Cäsiumsalze der meisten Säuren sehr stabil und beständig. Die Aktivität des Cäsiums macht sich hier allenfalls in der guten Löslichkeit der Mehrzahl aller Salze bemerkbar. Außerdem setzen sie sich leicht in kompliziertere Komplexverbindungen um.
Die Legierungen und intermetallischen Cäsiumverbindungen schmelzen stets relativ leicht.
Cäsium hat noch eine sehr wichtige Eigenschaft, die eng mit seiner Elektronenstruktur verknüpft ist. Es gibt sein einziges Valenzelektron leichter ab als irgendein anderes Metall. Die erforderliche Energie ist sehr gering und beträgt nur 3,89 eV. Deshalb ist zur Herstellung von Cäsiumplasma erheblich weniger Energie notwendig als bei Benutzung eines beliebigen anderen chemischen Elements.

Wozu Cäsium verwendet wird

Es ist kein Wunder, dass die bemerkenswerten Eigenschaften des Cäsiums ihm schon seit langem Zutritt zu den verschiedenen Sphären der menschlichen Tätigkeit verschafft haben.

Vor allem fand es Verwendung in der Funktechnik. Vakuumphotozellen mit einer komplizierten Silber-Cäsium-Photokathode sind in der Funkortung besonders wichtig. Sie zeigen nicht nur für sichtbares Licht, sondern auch für die unsichtbare Infrarotstrahlung Empfindlichkeit und arbeiten im Unterschied zu Selenzellen trägheitslos. Im Fernsehen und im Tonfilm sind Antimon-Cäsium-Vakuumzellen allgemein verbreitet; selbst nach einer Betriebsdauer von 250 Stunden sinkt ihre Empfindlichkeit nur um 5 bis 6 %, und sie funktionieren zuverlässig in einem Temperaturbereich von –30 bis +90 °C Sie werden zu so genannten mehrstufigen Photozellen kombiniert; hier kommt es unter dem Einfluss von Elektronen, die durch Lichtstrahlen in einer der Kathoden ausgelöst wurden, zu einer Sekundäremission. Von den weiteren Photokathoden des Geräts werden Elektronen emittiert. Im Ergebnis wird der in der Photozelle entstehende Gesamtstrom mehrfach verstärkt. Eine Verstärkung des Stromes ebenso wie eine Anhebung der Empfindlichkeit lassen sich auch mit Cäsiumphotozellen erreichen, die mit einem Edelgas (Argon oder Neon) gefüllt sind.
In der Optik und Elektrotechnik werden Bromide, Iodide und einige andere Salze des Cäsiums in großem Umfang verwendet. Versetzt man die Zinksulfidkristalle, die zur Herstellung fluoreszierender Bildschirme für Fernsehgeräte und wissenschaftliche Apparaturen verwendet werden, mit etwa 20 % Cäsiumiodid, dann tritt eine bessere Absorption der Röntgenstrahlen ein, und die Schirme leuchten im Elektronenstrahl heller auf.
Während der Internationalen Chemieausstellung 1965 in Moskau wurden in der Halle der UdSSR Szintillationsgeräte mit thalliumaktivierten Cäsiumiodidmonokristallen vorgeführt. Diese Geräte – sie dienen zur Registrierung schwerer geladener Partikeln – haben von allen Geräten dieser Zweckbestimmung die höchste Empfindlichkeit.
Cäsiumbromid- und -iodidkristalle sind für Infrarotstrahlung der Wellenlängen 15 bis 30 µm (CsBr) und 24 bis 54 µm (CsI) durchlässig. Gewöhnliche Natriumchloridprismen lassen nur Strahlung der Wellenlänge 14 µm durchtreten, während die Wellenlänge bei Kaliumchlorid 25 µm beträgt. Der Einsatz von Cäsiumbromid und -iodid hat so die Aufnahme der Spektren komplizierter Moleküle im ferneren Infrarot ermöglicht.
Sehr lichtempfindlich sind Cäsiumverbindungen der Zinnsäure (die Orthostannate) sowie des Zirkoniumoxids (die Metazirkonate). Leuchtstoffröhren auf der Basis dieser Verbindungen zeigen im UV-Bereich oder bei Bestrahlung mit Elektronen grüne Lumineszenz.
Die Aktivität vieler Cäsiumverbindungen macht sich in ihrer katalytischen Wirkung bemerkbar. So wurde nachgewiesen, dass bei der Syntholgewinnung aus Wassergas, bei der Darstellung von Styren aus Ethylbenzen sowie bei einigen anderen Synthesen die Einführung einer geringen Cäsiumoxidmenge in den Katalysator (anstelle von Kaliumoxid) die Ausbeute am Endprodukt erhöht und den Prozessverlauf begünstigt. Cäsiumhydroxid ist ein vorzüglicher Katalysator für die Synthese von Ameisensäure. Bei Verwendung dieses Katalysators verläuft die Reaktion bei 300 °C und ohne Druckerhöhung. Die Ausbeute ist sehr groß und beträgt 91,5 %. Die Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe wird durch metallisches Cäsium stärker beschleunigt als durch die anderen Alkalimetalle.
Insgesamt gesehen jedoch wurden die katalytischen Eigenschaften des Cäsiums wenig erforscht und sein günstiger Einfluss mehr qualitativ als quantitativ abgeschätzt. Es ist wahrscheinlich, dass sich das aus der ungenügenden Aktualität des Problems erklärt, da die Nachfrage nach Cäsium in einer Reihe anderer wichtiger Zweige sehr groß ist. Dazu gehört insbesondere die Medizin. Das Isotop ^{137}Cs, das in allen Kernreaktoren entsteht (im Mittel werden aus hundert Urankernen sechs Kerne von ^{137}Cs gebildet), hat bei den Radiologen Interesse gefunden. Dieses Isotop zerfällt relativ langsam und verliert im Jahr nur 2,4 % seiner ursprünglichen Aktivität. Man fand, dass dieses Isotop zur Therapie bösartiger Geschwülste geeignet ist und im Vergleich zu dem radioaktiven Cobalt 60 etliche Vorzüge besitzt. Die Halbwertszeit ist größer (26,6 Jahre im Vergleich zu 5,27 Jahren) und die Gammastrahlung energieärmer. Deshalb haben Präparate auf der Grundlage von ^{137}Cs eine längere Lebensdauer, und der Strahlungsschutz an den Geräten ist weniger aufwendig.

Übrigens werden diese Vorzüge nur unter der Voraussetzung real, dass ^{137}Cs radiochemisch absolut rein ist und insbesondere keine ^{134}Cs-Verunreinigungen enthält, deren Halbwertszeit kürzer und deren Gammastrahlung härter ist.
Doch nicht nur das radioaktive, sondern auch das stabile metallische Cäsium gewinnt zunehmend an Bedeutung. Es dient zur Herstellung von Gleichrichtern, die die Quecksilbergleichrichter in vieler Beziehung übertreffen. In der Militärtechnik werden mit Cäsium bedampfte Vakuumröhren zur Infrarotsignalisation und -Überwachung verwendet. Noch größere Aufmerksamkeit wird in neuester Zeit dem Cäsiumplasma, der allseitigen Untersuchung seiner Eigenschaften und den Bedingungen seiner Entstehung gewidmet. Vielleicht könnte es zum »Brennstoff« von Plasmatriebwerken der Zukunft werden. Außerdem sind die Arbeiten zur Erforschung des Cäsiumplasmas sehr eng mit dem Problem der gesteuerten thermonuklearen Synthese verknüpft. Viele Wissenschaftler glauben, dass es zweckmäßig wäre, unter Benutzung der Hochtemperaturwärmeenergie von Atomreaktoren Cäsiumplasma zu erzeugen, d. h. diese Wärmeenergie unmittelbar in elektrische Energie zu verwandeln.

Schon bald nach der Entdeckung

Bekanntlich war Cäsium das erste durch Spektralanalyse entdeckte Element. Allerdings hatten die Wissenschaftler schon eine erste Bekanntschaft mit ihm geschlossen, ehe Bunsen und Kirchhoff ihr neues Untersuchungsverfahren entwickelten. 1846 stellte der deutsche Chemiker Plattner bei der Analyse des Minerals Polluzit fest, dass die Summe seiner bekannten Komponenten nur 93 % beträgt. Er war jedoch nicht imstande, exakt festzustellen, welches Element (oder welche Elemente) noch in diesem Mineral enthalten war. Erst 1864, also bereits nach Bunsens Entdeckung, fand der Italiener Pisani Cäsium im Polluzit und stellte fest, dass es tatsächlich Verbindungen dieses Elements waren, die Plattner nicht identifizierte.

Cäsium unter Druck

Alle Alkalimetalle verändern sich erheblich unter dem Einfluss von hohem Druck. Cäsium reagiert darauf jedoch am ausgeprägtesten. Bei einem Druck von 100.000 Bar reduziert sich sein Volumen fast auf ein Drittel, d. h. stärker als bei den übrigen Alkalimetallen. Außerdem wurden unter hohem Druck zwei neue Modifikationen von elementarem Cäsium entdeckt. Der elektrische Widerstand aller Alkalimetalle nimmt mit wachsendem Druck zu; beim Cäsium ist diese Eigenschaft besonders deutlich.

Die Atomuhr

Der Kern des Cäsiumatoms und sein Valenzelektron haben eigene Magnetmomente. Sie können parallel oder antiparallel orientiert sein. Die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen ist konstant, und der Übergang von einem Zustand in den anderen bewirkt naturgemäß Schwingungen mit streng konstanten Parametern (Wellenlänge 3,26 cm). Unter Ausnutzung dieser Eigenschaft haben Wissenschaftler die Cäsiumatomuhr entwickelt, die wohl die genaueste Uhr der Welt ist.

Barium

von A. A. Gusowski



1774 untersuchten der schwedische Chemiker Karl Wilhelm Scheele und sein Freund Johann Gottlieb Gähn eines der schwersten Minerale, den Schwerspat $BaSO_4$. Es gelang ihnen, daraus eine noch nicht bekannte »schwere Erde« herzustellen, der sie den Namen Baryth gaben. Vierunddreißig Jahre später elektrolysierte Humphry Davy feuchte Barytherde und gewann daraus ein neues Element, das Barium. Im gleichen Jahr, also 1808, stellte Jons Jakob Berzelius mit seinen Mitarbeitern die Amalgame von Calcium, Strontium und Barium dar. So tauchte das Element Barium auf. Warum aber wurde es nicht schon früher entdeckt, denn sein Hauptmineral, $BaSO_4$, war bereits seit dem 17. Jahrhundert bekannt? Dieses Mineral »aufzuschließen«, daraus eine »Erde«, d. h. ein Oxid, herzustellen, ging über die Kräfte der Vorgänger von Scheele und Gähn. Bereits in den sechziger Jahren des 17. Jahrhunderts hatten die Chemiker $BaSO_4$ mit Holz oder Holzkohle geglüht und phosphoreszierende »Bologneser Leuchtsteine« erhalten. Chemisch stellen diese Leuchtsteine jedoch nicht BaO, sondern Bariumsulfid BaS dar.
Interessanterweise leuchtet das Bariumsulfid in reiner Form nicht. Dazu sind Spuren von Aktivierungsstoffen, Salze von Bismut, Blei, Molybdän und anderen Metallen, erforderlich.

Barium um uns

Die Erdrinde enthält 0,05 % Barium. Das ist relativ viel, jedenfalls beträchtlich mehr als z. B. Blei, Zinn, Kupfer oder Quecksilber. In reiner Form allerdings kommt es in der Erde nicht vor. Barium ist sehr reaktionsfreudig (es gehört zur Gruppe der Erdalkalimetalle) und in den Mineralen naturgemäß ziemlich fest gebunden.
Die wichtigsten Bariumminerale sind der bereits erwähnte Schwerspat BaSO4 (der auch häufig als Baryth bezeichnet wird) sowie der Witherit $BaCO_3$, der nach dem Engländer William Withering (1741–1799), dem Entdecker des Minerals (1782), benannt ist. In geringer Konzentration sind Bariumsalze Bestandteil vieler Mineralwässer sowie des Meerwassers. Ein geringer Gehalt ist in diesem Fall als »Plus« und nicht als »Minus« zu werten, weil alle Bariumsalze (ausgenommen das Sulfat) giftig sind.
Der berühmte polnische Schriftsteller und Philosoph Stanisław Lem hat in seinem Buch »Summa technologiae« den Gedanken ausgesprochen, dass die Natur keineswegs der angeblich so geniale Konstrukteur ist, als der sie von vielen Wissenschaftlern immer wieder hingestellt wird. Nun, das trifft vielleicht wirklich zu, doch kann man der Natur eins nicht absprechen – ausgeprägte Pedanterie. Bei Schaffung der belebten Materie hat sie unter den über hundert uns heute bekannten Elementen nur etwa zwanzig (einschließlich der Spurenelemente) ausgewählt. Barium »hat dabei Glück gehabt«. Es gelangte unter die »Auserwählten«, im Grunde genommen aber nur als Calciumbegleiter. So finden wir Barium in den Stengeln von Meerespflanzen und im Kalkpanzer von Seetieren sowie in Holzasche bzw. Pflanzenasche.

Reines Barium und Barythwasser

Barium kann auf verschiedenen Wegen dargestellt werden, insbesondere durch Elektrolyse einer Schmelze von Bariumchlorid und Calciumchlorid. Doch auch der aluminothermische Weg der Reduktion aus seinem Oxid ist möglich. Zu diesem Zweck wird Witherit mit Kohle gebrannt, so dass man Bariumoxid erhält:

$BaCO_3 + C \longrightarrow BaO + 2\ CO\uparrow$.

Anschließend wird ein Gemisch aus BaO mit Aluminiumpulver im Vakuum auf 1250 °C erhitzt. Das Barium wird reduziert, und der Dampf kondensiert in den kalten Teilen des Rohres, indem die Reaktion abläuft:

$3\ BaO + 2\ Al \longrightarrow Al_2O_3 + 3\ Ba$.

Interessant ist, dass die so genannte Zündkirsche für aluminothermische Sätze häufig Bariumperoxid BaO_2 enthält.
Aus dem Witherit durch einfaches Glühen Bariumoxid darzustellen ist schwierig, denn Witherit zersetzt sich erst bei über 1800 °C. Leichter ist BaO zu erhalten, indem man Bariumnitrat $Ba(NO_3)_2$ glüht:

$2\ Ba(NO_3)_2 \longrightarrow 2\ BaO + 4\ NO_2\uparrow + O_2\uparrow$.

Sowohl bei der Elektrolyse als auch bei der Reduktion mittels Aluminium entsteht ein weiches (härter als Blei, doch weicher als Zink), glänzendes, weißes Metall. Es schmilzt bei 710 °C, siedet bei 1638 °C, und seine Dichte beträgt 3,76 g/cm^3.
Das entspricht der Stellung des Bariums innerhalb der Erdalkaligruppe vollauf.
Wir kennen sieben natürliche Bariumisotope. Das verbreitetste unter ihnen ist Barium 138 mit einem Anteil von über 70 %.
Barium ist sehr reaktionsfreudig. Bei Schlag oder Stoß kommt es zur Selbstentzündung, und Wasser wird durch Barium unter Bildung des löslichen Bariumhydroxids leicht zersetzt:

$Ba + 2\ H_2O \longrightarrow Ba(OH)_2 + H_2\uparrow$.

Eine wässrige Lösung von Bariumhydroxid heißt Barythwasser. Dieses »Wasser« benutzt man in der analytischen Chemie zur Bestimmung von CO_2 in Gasgemischen. Metallisches Barium dagegen findet nahezu keinerlei praktische Verwendung. In höchst unbedeutenden Mengen wird es Lagermetallen und Letternmetallen zugesetzt. Eine Barium-Nickel-Legierung kommt in Rundfunkröhren zum Einsatz. Heines Barium dient nur in der Vakuumtechnik als Getter. Getter sind Stoffe zur Aufzehrung von Restgasen in Vakuumgefäßen, z. B. Elektronenröhren. Barium wird als so genannte Getterpille in das Vakuumgefäß eingeführt und durch induktive Erwärmung verdampft. Dabei schlägt es sich als Getterspiegel auf der Innenwand des Vakuumgefäßes nieder.

Vom Nutzen der Bariumsalze

Wichtiger sind die Barium Verbindungen. Bariumcarbonat $BaCO_3$ wird Glasflüssen zugesetzt, um den Brechungsindex des Glases zu erhöhen. Bariumsulfat verwendet man in der Papierindustrie als Füllstoff. Die Papiergüte wird auch durch das Papiergewicht bestimmt, und der Baryth $BaSO_4$ lässt das Papier schwerer werden. Alle teuren Papiersorten enthalten stets Bariumsulfat. Außerdem dient Bariumsulfat in großen Mengen zur Herstellung eines

weißen Pigments, der Lithopone, ein Produkt, das bei der Reaktion einer Bariumsulfidlösung mit Zinksulfat entsteht:

$$BaS + ZnSO_4 \longrightarrow BaSO_4\downarrow + ZnS\downarrow.$$

Beide Salze haben weiße Farbe, fallen als Niederschlag aus, und das Wasser bleibt übrig. Das so erhaltene weiße Pigment in Gestalt von feinkristallinem Bariumsulfat und Zinksulfid ist ungiftig und besitzt eine gute Deckkraft.
Beim Anlegen tiefer Erdöl- und Erdgasbohrungen wird als Spülflüssigkeit zum Bohren immer häufiger eine Suspension von Bariumsulfat in Wasser eingesetzt.
Noch ein Bariumsalz hat ein bedeutsames Anwendungsgebiet gefunden. Es handelt sich dabei um das Bariumtitanat $BaTiO_3$, eines der wichtigsten Seignetteelektrika, die als äußerst wertvolle elektrotechnische Werkstoffe gelten. Ihren Namen haben die Seignetteelektrika nach dem französischen Apotheker Seignette erhalten, der um 1655 das Kaliumnatriumtartrat entdeckte. Seignette dachte nicht im Traum daran, dass sein Salz irgendwelche besonderen physikalischen Eigenschaften besitzt, und lange Jahre wurde es ausschließlich als Abführmittel benutzt. Erst 1918 bemerkte der amerikanische Physiker Andersen, dass dieses Salz im Temperaturbereich –15 bis +22 °C eine ungewöhnliche Dielektrizitätskonstante besitzt. Damals entstand auch der Begriff einer neuen Stoffklasse, die heute mit Seignetteelektrika bezeichnet wird.
1944 wurde diese Klasse durch das Bariumtitanat bereichert, dessen seignetteelektrische Eigenschaften der sowjetische Physiker B. M. Wul entdeckt hatte. Die Besonderheit des Bariumtitanats besteht darin, dass es seine seignetteelektrischen Eigenschaften innerhalb eines großen Temperaturbereichs behält; das Temperaturintervall reicht etwa vom absoluten Nullpunkt bis +125 °C. Dieser Umstand ebenso wie die hohe mechanische Festigkeit und Feuchtigkeitsbeständigkeit des Bariumtitanats haben dazu beigetragen, dass es zu einem der wichtigsten Seignetteelektrika überhaupt geworden ist. Seine Herstellung ist verhältnismäßig einfach. Witherit $BaCO_3$ reagiert bei 700 bis 800 °C mit Titandioxid TiO_2, und man erhält genau das, was man haben möchte:

$$BaCO_3 + TiO_2 \longrightarrow BaTiO_3.$$

Bariumtitanat hat wie alle Seignetteelektrika auch piezoelektrische Eigenschaften. Unter Druck verändert es seine elektrischen Parameter. In einem elektrischen Wechselfeld treten in Bariumtitanatkristallen mechanische Schwingungen auf. So kann man sie in funktechnischen Schaltungen und automatischen Systemen einsetzen. So fand Bariumtitanat auch bei Versuchen zum Nachweis von Gravitationswellen Verwendung.
Auf die Frage, ob das bescheidene Element Nummer 56 in der Volkswirtschaft irgendeine neue Verwendungsmöglichkeit finden wird, kann man heute wohl kaum antworten. Allerdings sollte man nicht allzu viel von ihm erwarten. Barium hat keine besonders spezifischen Eigenschaften, ist relativ zerstreut und schon deshalb nicht billig. Außerdem ist die Produktionstechnologie für viele Bariumverbindungen sehr arbeitsaufwendig und verlangt einen großen Energieeinsatz. Aber wir glauben, dass die Menschen noch nicht alle nützlichen Eigenschaften des Bariums und seiner Verbindungen kennen. Es ist kein Zufall, wenn das wichtigste Bariumsalz, sein Titanat, den Menschen erst ein Vierteljahrhundert dient.

Grünfeuer

Taucht man einen Glasstab in eine Bariumsalzlösung und bringt ihn danach in die Flamme eines Brenners, dann färbt sich diese sogleich grün. Das ist eine der charakteristischen qualitativen Nachweisreaktionen für das Element Nummer 56.

Die grüne Flammenfärbung ist gewissermaßen die Visitenkarte des Bariums selbst dort, wo es nur in Spuren vorliegt. Grüne Raketen oder grünes bengalisches Feuer enthalten stets auch Bariumsalze, meistens $Ba(NO_3)_2$ und $BaCl_2$.

Wie man einst Sauerstoff gewann

Beim Glühen von Bariumoxid beginnt es bei 500 bis 600 °C Luftsauerstoff aufzunehmen, wobei es in Bariumperoxid BaO_2 übergeht. Setzt man die Erwärmung jedoch fort (über 700 °C hinaus), dann wird der Sauerstoff wieder vom Bariumperoxid abgespalten, so dass sich erneut das Bariumoxid bildet. Im 19. Jahrhundert benutzte man diese Reaktionen zur Sauerstoffdarstellung. Man setzte Bariumoxid zum Peroxid um, erhitzte dieses dann und erhielt Sauerstoff. Dieses Verfahren verwendete man bis in die neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts, bis das Verfahren zur Sauerstoffgewinnung aus flüssiger Luft entdeckt war.

Barium in der Röntgenoskopie

Ein altes arabisches Sprichwort sagt: »Alles Unglück im Leben kommt vom Magen.« In der Tat bereiten Magenkrankheiten den Ärzten manchen Ärger – und den Patienten noch mehr. Hier haben sie im Barium einen Bundesgenossen gefunden. Das Bariumsulfat wird zur Diagnose von Magenerkrankungen benutzt. Man rührt $BaSO_4$ mit Wasser im und gibt dem Patienten diesen Brei zu essen. Bariumsulfat ist für Röntgenstrahlen undurchlässig, und darum bleiben jene Abschnitte des Magen-Darm-Traktes, die vom »Bariumbrei« passiert werden, auf dem Bildschirm dunkel. So gewinnt der Arzt eine Vorstellung von der Form des Magens und der Därme und ermittelt die Lage eines eventuellen Geschwürs.

Barium und Strahlung

In den letzten Jahren hat das Element Nummer 56 auch in der Kerntechnik Verwendung gefunden. Erstens absorbiert Barium sowohl Röntgen- als auch Gammastrahlung recht gut und wird daher zur Herstellung von Werkstoffen für den Strahlungsschutz gebraucht. Zweitens benutzt man Bariumtetracyanoplatinat $Ba[Pt(CN)_4]$ zur Herstellung von Leuchtschirmen. Unter dem Einfluss von Röntgen- oder Gammastrahlung emittieren die Bariumtetracyanoplatinatkristalle helles, grüngelbes Licht. Drittens verwendet man Bariumverbindungen als Trägermaterial bei der Gewinnung von Radium aus Uranerzen.

Lanthan

von W. W. Stanzo

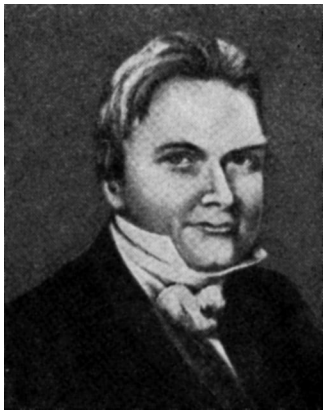


Das Bemerkenswerteste am Element Nummer 57 ist ohne Zweifel die Tatsache, dass es an der Spitze einer Gruppe von vierzehn Elementen steht, die sich in ihren Eigenschaften außerordentlich ähneln, die Lanthaniden. Lanthan und die Lanthaniden treten immer vergesellschaftet auf, in den Mineralen, in unserer Vorstellung und als Metalle. Auf der Weltausstellung 1900 in Paris wurden zum ersten Mal Proben einiger, wie man damals glaubte, reiner Lanthaniden gezeigt. Doch unabhängig von dem Etikett, das sie trugen, enthielten alle Muster auch Lanthan und Cer, Neodym mit dem Praseodym sowie auch die seltensten Lanthaniden Thulium, Holmium und Lutetium.
Erst in den letzten Jahrzehnten haben Wissenschaft und Technik so einen Stand erreicht, dass die Menschheit auch die individuellen Eigenschaften eines jeden Lanthanids in ihren Dienst nehmen konnte, obwohl heute wie einst das Hauptprodukt und zugleich das billigste Erzeugnis aus den seltenen Erden ein Mischmetall ist, die »natürliche Legierung« aus Lanthan und den Lanthaniden.
So ist es nur natürlich, wenn wir die Hälfte dieses Berichts dem Element Nummer 57 im eigentlichen Sinn, die andere Hälfte aber den Seltenerdmetallen insgesamt widmen. Wir wollen nicht missverstanden werden. Jedes Lanthanid ist ein chemisches »Individuum« und verdient im Grunde einen eigenen Bericht. Hier jedoch wollen wir über ihren »Anführer« und über die Gemeinsamkeiten mit den übrigen Lanthaniden berichten.

Lanthan ohne die Lanthaniden

Der »Held« unseres Berichtes ist ein ausgesprochener »Durchschnittsbürger«. Es ist ein Metall von ganz gewöhnlichem Aussehen (silberweiß mit einer grauen Oxidhaut) und durchschnittlichen physikalischen Eigenschaften (Schmelztemperatur 920 °C, Siedetemperatur 3469 °C; in Bezug auf Festigkeit, Härte, elektrische Leitfähigkeit und alle anderen Eigenschaften finden wir das Metall Lanthan stets »in der Mitte der Tabellen«). Nicht weniger unauffällig ist Lanthan in seinen chemischen Eigenschaften. In trockener Luft verändert es sich nicht, denn die Oxidhaut schützt es zuverlässig vor einer Oxidation im Inneren. Ist die Luft jedoch feucht (und das ist unter den gewöhnlichen Bedingungen auf der Erde fast stets der Fall), dann entsteht aus dem metallischen Lanthan allmählich das Hydroxid. $La(OH)_3$ ist eine Base von mittlerer Stärke.
Was lässt sich noch über die chemischen Eigenschaften von Lanthan sagen? Bei Erwärmung auf 450 °C verbrennt Lanthan im reinen Sauerstoff mit heller Flamme, wobei ziemlich viel Wärme freigesetzt wird. Glüht man Lanthan dagegen in einer Stickstoffatmosphäre, so entsteht das schwarzgefärbte Nitrid. Im Chlorstrom flammt Lanthan bereits bei Zimmertemperatur auf, während es mit Brom und Iod nur bei Erwärmung reagiert. In Mineralsäuren ist es gut löslich; von Laugen wird es dagegen nicht angegriffen. In allen seinen Verbindungen betätigt Lanthan die Wertigkeit +3. Es ist also ein gewöhnliches Metall wie den physikalischen, so auch den chemischen Eigenschaften nach.
Die wohl einzige »Eigenart«, die das Lanthan besitzt, besteht in der Art seiner Reaktion mit Wasserstoff. Die Reaktion zwischen Wasserstoff und Lanthan beginnt bereits bei

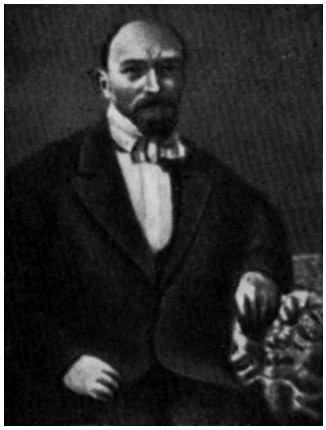
Zimmertemperatur und läuft unter Freisetzung von Wärme ab. Dabei entstehen Hydride wechselnder Zusammensetzung, da das Lanthan gleichzeitig auch Wasserstoff absorbiert, und zwar umso intensiver, je höher die Temperatur ist. Die gleiche Reaktion mit Wasserstoff zeigen auch die Lanthaniden. Eines von ihnen, das Cer, wird sogar als Getter in der Vakuumtechnik sowie zur Entgasung von Metallschmelzen in der Metallurgie verwendet. Damit haben wir zugleich einen der wichtigsten Abschnitte unseres Berichts, das Thema »Lanthan und Cer«, und zugleich die Entdeckungsgeschichte des Lanthans berührt.
Nach seiner Verbreitung in der Natur ebenso wie nach Produktion und Einsatzbreite tritt das Lanthan hinter seinem nächsten Homolog, dem ersten unter den Lanthaniden, zurück. »Stammvater« und »ewiger Zweiter« – diese Stellung nimmt das Lanthan in seiner »Sippe« ein. Als man seinerzeit daran ging, die Seltenerdmetalle nach der Gesamtheit ihrer Eigenschaften in zwei Untergruppen zu trennen, kam das Lanthan in die Untergruppe, die ihren Namen nach dem Cer erhielt. Auch entdeckt wurde das Lanthan nach dem Cer, und zwar als Verunreinigung im Cer im Mineral Zerit.
1803 untersuchte der damals vierundzwanzigjährige schwedische Chemiker Jons Jakob Berzelius gemeinsam mit seinem Lehrer Hisinger ein Mineral, das wir heute unter der Bezeichnung Zerit kennen. In diesem Mineral wurden die 1794 von Gadolin entdeckte Yttererde und noch eine weitere seltene Erde gefunden, die der Yttererde sehr ähnlich war. Man bezeichnete sie als Zeriterde. Fast gleichzeitig mit Berzelius fand auch der berühmte deutsche Chemiker Martin Klaproth die Zeriterde.
Zur Beschäftigung mit diesem Stoff kehrte Berzelius nach vielen Jahren zurück, als er bereits ein namhafter Wissenschaftler war. 1826 untersuchte Carl Mosander, Schüler und Assistent sowie ein enger Freund von Berzelius, die Zeriterde und stellte fest, dass sie inhomogen ist und neben dem Cer noch ein, und vielleicht auch nicht nur ein, weiteres neues Element enthält. Um diese Annahme zu überprüfen, brauchte man aber viel Zerit. Mosander gelang der Nachweis, dass die Zeriterde aus verschiedenen Komponenten besteht, erst 1839.
Interessant ist nun der Umstand, dass der in Chemikerkreisen unbekannte Student Erdmann ein Jahr vorher in Norwegen ein neues Mineral gefunden und ihm zu Ehren seines Lehrers Mosander den Namen Mosanderit gegeben hatte. Auch aus diesem Mineral wurden zwei seltene Erden isoliert, und zwar Cer sowie eine neue seltene Erde.
Das neue Element, das im Zerit und im Mosanderit entdeckt worden war, erhielt auf Vorschlag von Berzelius den Namen Lanthan.



J. J. Berzelius gab dem Lanthan den Namen

Lange Zeit glaubte man, Lanthan sei zweiwertig, sei ein Homolog des Calciums und der anderen Erdalkalimetalle; sein Atomgewicht sollte 90 bis 94 betragen. An der Richtigkeit dieser Zahlen zweifelte man bis zum Jahre 1869 nicht. Mendelejew dagegen sah, dass für die Seltenerdmetalle in der zweiten Gruppe des Periodensystems kein Platz war, und stellte sie in die dritte Gruppe, wobei er dem Lanthan zugleich ein Atomgewicht von 138 bis 139 zuordnete. Die Berechtigung dieser Umsetzung musste aber erst noch bewiesen werden.

Mendelejew begann eine Untersuchung der Wärmekapazität von Lanthan. Der Wert, den er dabei erhielt, deutete unmittelbar darauf hin, dass dieses Element dreiwertig sein musste.
Metallisches Lanthan – natürlich noch längst nicht in reiner Form – wurde erstmals von Mosander durch Erhitzung von Lanthanchlorid mit Kalium dargestellt.
Heute wird Lanthan großtechnisch mit über 99%iger Reinheit gewonnen. Lassen sie uns einmal verfolgen, wie dies geschieht. Zunächst aber wollen wir Bekanntschaft mit den wichtigsten Lanthanmineralen schließen sowie die ersten Stufen der so außerordentlich komplizierten Auftrennung der Seltenerdmetalle kennen lernen.
Wir hatten bereits erwähnt, dass Lanthan und die Lanthaniden einander in den Mineralen stets begleiten. Zwar existieren »selektive« Minerale, in denen der Anteil des einen oder anderen Seltenerdmetalls größer als gewöhnlich ist. Doch gibt es kein einziges reines Lanthanmineral und kein reines Cermineral, von den übrigen Lanthaniden ganz zu schweigen. Als Beispiel für ein »selektives« Lanthanmineral kann der Davidit dienen, der bis 8,3 % La_2O_3 und nur 1,3 % Ceroxid enthält. Gewonnen wird Lanthan hingegen überwiegend aus Monazit und Bastnäsit wie übrigens auch das Cer und alle übrigen Elemente der Zeriterden.



C. G. Mosander entdeckte das Lanthan

Monazit ist ein schweres, glänzendes Mineral von gewöhnlich gelbbrauner Farbe; man trifft jedoch auch andere Farbtöne an, weil seine Zusammensetzung nicht sehr konstant ist. Seine Zusammensetzung lässt sich am besten durch folgende merkwürdige Formel beschreiben: $(SEM)PO_4$. Sie bedeutet, dass Monazit ein Seltenerdmetallphosphat darstellt. Monazit enthält gewöhnlich 50 bis 68 % SEM-Oxide und 22 bis 31,5 % P_2O_5. Außerdem befinden sich im Monazit noch bis 7 % Zirkoniumdioxid, im Mittel 10 % Thoriumdioxid und 0,1 bis 0,3 % Uran. Diese Zahlen lassen deutlich werden, wie eng in unseren Tagen die Wege der Seltenerdindustrie und der Kerntechnik miteinander verschlungen sind.
Die aus den seltenen Erden erhaltene Metallmischung, das so genannte Mischmetall, und das Gemisch der Oxide begannen Ende des vorigen Jahrhunderts Verwendung zu finden, und zu Beginn unseres Jahrhunderts waren sie Gegenstand eines bemerkenswerten Musterbeispiels von internationalem Diebstahl. Deutsche Frachtschiffe, deren Bestimmungsort Brasilien war, füllten ihre Frachträume mit Sand von den Küsten dieses Landes, wobei sie bestimmte Stellen bevorzugten. Die Kapitäne erklärten, dass es sich bei dem Sand um bloßen Ballast handele, der zur Verbesserung der Stabilität des Schiffes notwendig sei. In Wahrheit aber stahlen sie im Auftrag deutscher Industrieller einen wertvollen Mineralstoff, denn die Küstensande des brasilianischen Bundesstaates Espirito Santo sind monazitreich.
Monazitseifen sind an den Ufern von Flüssen, Seen und Meeren auf vielen Kontinenten verbreitet. Zu Beginn unseres Jahrhunderts entfielen 92 % der Weltausbeute an Seltenerdrohstoffen, vor allem an Monazit, auf Brasilien. Zehn Jahre später hatte sich das Schwergewicht um einige tausend Kilometer verlagert, und zwar nach Indien. Nach 1950 wurden die Vereinigten Staaten von Nordamerika zur führenden Macht unter den kapitalistischen Ländern bei der Gewinnung und Verarbeitung von Seltenerdrohstoffen. Diese Tatsache erklärt sich aus der Entwicklung der Atomindustrie.

Natürlich mussten auch die UdSSR und die übrigen Länder des sozialistischen Lagers ihre Seltenerdindustrie immer weiterentwickeln und eigene Rohstoffressourcen erkunden.
Verfolgen wir in allgemeinen Zügen den Weg vom Monazitsand bis zum Lanthan.
Obwohl der Sand als Monazitsand bezeichnet wird, enthält er nur wenig Monazit, Bruchteile eines Prozents. In den bekannten Monazitseifen von Idaho (USA) befinden sich in einer Tonne Sand lediglich 330 g Monazit. Also wird zuerst ein Monazitkonzentrat hergestellt.
Das erste Stadium der Anreicherung erfolgt bereits auf dem Schwimmbagger. Die Dichte von Monazit ist 4,9 bis 5,3 g/cm^3, während sie bei gewöhnlichem Sand im Mittel 2,7 g/cm^3 beträgt. Bei einer so beträchtlichen Gewichtsdifferenz bereitet eine Trennung unter Ausnutzung der Schwerkraft keine besonderen Schwierigkeiten. Neben dem Monazit enthalten die gleichen Sande aber auch andere schwere Minerale. Um deshalb ein Monazitkonzentrat von 92 bis 96%iger Reinheit zu bekommen, setzt man einen ganzen Komplex von gravitativen, magnetischen und elektrostatischen Anreicherungsverfahren ein. Als Ergebnis erhält man Konzentrate von Ilmenit, Rutil, Zirkon und anderen wertvollen Stoffen.
Wie jedes andere Mineral muss auch der Monazit »aufgeschlossen« werden. Meist wird das Monazitkonzentrat zu diesem Zweck mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Die entstehenden Sulfate der Seltenerdmetalle sowie des Thoriums werden mit Wasser ausgelaugt. Sobald sie in Lösung gegangen sind, bleiben im Niederschlag nur Kieselerde (SiO_2) sowie ein Teil des Zirkons zurück, der im Verlauf der vorangehenden Stufen nicht abgetrennt worden ist.
Während der anschließenden Trennungsstufen gewinnt man das kurzlebige Mesothorium (Radium 228) und dann das Thorium selbst, manchmal zusammen mit dem Cer und manchmal für sich allein. Die Abtrennung des Cers vom Lanthan sowie dem Lanthanidengemisch ist nicht sehr kompliziert. Im Unterschied zu diesem ist das Cer imstande, die Wertigkeit +4 zu betätigen; deshalb fällt es in Gestalt des Hydroxids $Ce(OH)_4$ als Niederschlag aus, und seine dreiwertigen Homologe bleiben in Lösung.
Nach Abtrennung des Cers ist die mengenmäßig größte Komponente in der Lösung nunmehr das Lanthan in Form seines Nitrats $La(NO_3)_3$, da die Schwefelsäure auf einer Zwischenstufe durch Salpetersäure ersetzt worden ist, um die weitere Auftrennung zu erleichtern. Aus dieser Lösung gewinnt man das Lanthan durch Zusatz von Ammoniak, Ammoniumnitrat und Cadmiumnitrat. In Gegenwart von $Cd(NO_3)_2$ verläuft die Trennung am vollständigsten. Mit Hilfe der genannten Stoffe werden alle Lanthaniden in den Niederschlag überführt, während im Filtrat nur Cadmium und Lanthan zurückbleiben. Cadmium fällt man mittels Schwefelwasserstoff, trennt den Niederschlag ab und reinigt die Lanthannitratlösung noch einige Male durch fraktionierte Kristallisation von Verunreinigungen mit Lanthaniden.
Im Endeffekt erhält man gewöhnlich Lanthanchlorid $LaCl_3$. Die Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids liefert ein Lanthan, das einen Reinheitsgrad bis 99,5 % aufweist. Noch reineres Lanthan (99,79 % und darüber) bekommt man nach dem calciumthermischen Verfahren.
Das ist die klassische herkömmliche Technologie.
Die Gewinnung von elementarem Lanthan ist demnach eine recht komplizierte Angelegenheit.
Die Auftrennung der Lanthaniden vom Praseodym bis zum Lutetium erfordert einen noch größeren Aufwand an Zeit, Kraft und Mitteln. Chemiker und Technologen vieler Länder der Welt haben daher in den letzten Jahrzehnten versucht, neue vollkommenere Trennungsverfahren für diese Elemente zu entwickeln. Zu diesen Verfahren gehören die Extraktion und der Ionenaustausch. Bereits zu Beginn der sechziger Jahre erreichte man in Ionenaustauschanlagen eine 95%ige Ausbeute an Seltenerdprodukten mit einer Reinheit bis 99,9 %.

1965 konnten die Außenhandelsorganisationen der UdSSR ihren Kunden sämtliche Lanthaniden in Gestalt von Metallen mit einer Reinheit von über 99 % anbieten, das Promethium natürlich ausgenommen, obwohl radioaktive Präparate dieses Elements (Produkte des Kernzerfalls von Uran) ebenfalls zugänglich geworden sind.

Über die Verwendung des Lanthans und seiner Verbindungen

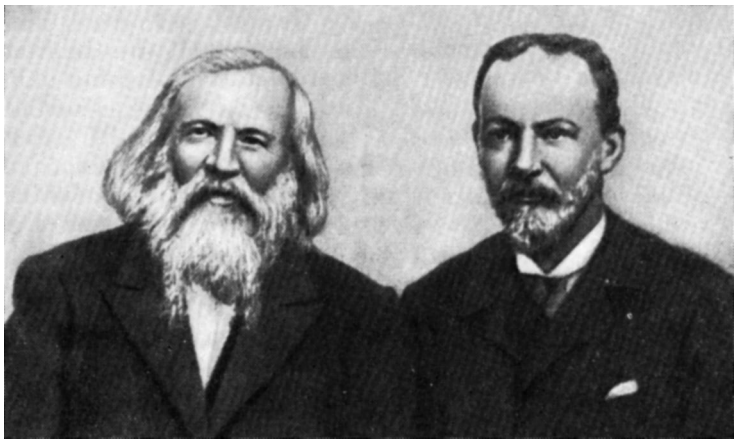
Als Legierungsmetall wird reines Lanthan fast überhaupt nicht verwendet; dafür benutzt man das billigere und zugänglichere Cer bzw. das Mischmetall, da die Legierungswirkung von Lanthan einerseits und den Lanthaniden andererseits praktisch gleich ist.
Weiter oben wurde bereits gesagt, dass man Lanthan gelegentlich durch Extraktion aus Gemischen abtrennt und sich dabei die unterschiedliche Löslichkeit bestimmter (hauptsächlich komplexer) Seltenerdmetallverbindungen in organischen Lösungsmitteln zunutze macht. Es kommt allerdings auch vor, dass das Element Nummer 57 selbst als Extraktionsmittel dient. Mittels geschmolzenem Lanthan extrahiert man Plutonium aus flüssigem Uran. So finden wir hier einen weiteren Berührungspunkt zwischen der Kernenergetik und der Seltenerdindustrie.
In wesentlich größerem Umfang wird Lanthanoxid La_2O_3 eingesetzt. Dieses weiße, amorphe, nicht wasser-, dafür aber säurelösliche Pulver ist zu einem wichtigen Bestandteil optischer Gläser geworden. Durch Lanthanzusätze konnte die Größe des Objektivs bei gleicher Lichtstärke vermindert und die Farbbildqualität wesentlich verbessert werden.
In letzter Zeit wird Lanthanglas auch zur Laborgeräteherstellung benutzt. Lanthanoxid verleiht dem Glas nicht nur wertvolle optische Eigenschaften, sondern auch eine hohe thermische Festigkeit und Säurebeständigkeit.

Das Lanthan und die Lanthaniden

Wir wissen heute, dass es vierzehn Lanthaniden gibt. Zu Beginn unseres Jahrhunderts wurde allerdings fast ein halbes Hundert »Lanthanidenkandidaten« beschrieben. Unter den »fehlentdeckten« Elementen sind »Pseudolanthaniden« am häufigsten.
Eine endgültige Klärung der Verhältnisse wurde erst möglich, nachdem dem Periodensystem der Elemente nicht mehr das Atomgewicht, sondern die Kernladungszahl als Ordnungsprinzip zugrunde gelegt wurde. Danach war klar, dass zwischen dem Lanthan und dem Tantal insgesamt fünfzehn Elemente Platz hatten, wobei das letzte Element ein Homolog des Zirkoniums sein musste. Dieses Element – das Hafnium – wurde 1923 von Coster und Hevesy entdeckt. Das in der Reihenfolge der Ordnungszahlen letzte Lanthanid, das Lutetium, fand man dagegen früher, im Jahre 1907.
Es ist nur natürlich, den Grund für die ähnlichen Eigenschaften von Lanthan und den Lanthaniden im Aufbau der Elektronenschalen ihrer Atome zu suchen.
Nach den Gesetzen der Quantenmechanik können die Elektronen nicht auf beliebigen Bahnen um die Kerne rotieren. Sie verteilen sich vielmehr, gewissermaßen schichtweise, auf sogenannte Elektronenschalen. Das Fassungsvermögen der Schalen, d. h. die darin jeweils höchstzulässige Elektronenzahl, ergibt sich aus der Formel

$$e = 2\,n^2;$$

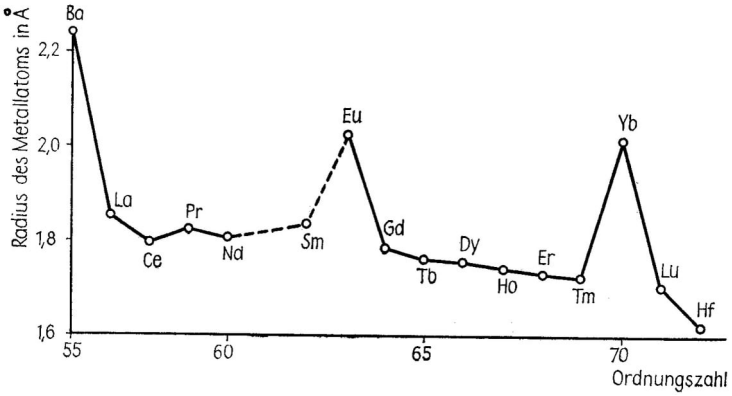
darin ist e die Elektronenzahl und n die Schalennummer, vom Kern aus gerechnet. Daraus folgt, dass die erste Schale nur zwei Elektronen fassen kann, die zweite dagegen acht, die dritte achtzehn, die vierte zweiunddreißig usw.



Der tschechische Chemiker B. F. Brauner (rechts), ein Freund D. I. Mendelejews (links), schlug vor, die Lanthaniden als eine separate Gruppe des Periodensystems auszugliedern

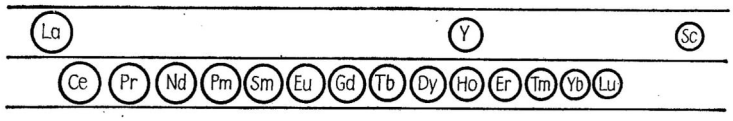
Bereits in der 4. Periode des Periodensystems von Mendelejew gelangen die »nächsten« Elektronen – beginnend mit dem Scandium – nicht in die äußerste, d. h. vierte Schale, sondern in die darunterliegende. Das ist der Grund dafür, dass der Unterschied in den Eigenschaften der Elemente mit den Ordnungszahlen 12 bis 30 nicht so ausgeprägt ist wie bei den leichteren Elementen. Das gleiche Bild ist in der 5. Periode zu beobachten. Auch hier füllen die neuen Elektronen – beginnend mit dem Yttrium – nicht die fünfte, sondern die vorletzte, d. h. vierte Schale, auf, wodurch eine weitere Gruppe der so genannten Nebengruppenelemente entsteht.
Überträgt man die hier geschilderten Verhältnisse analog auf die 6. Periode, so wäre es nur logisch, anzunehmen, dass auch hier – beginnend mit dem Lanthan (das ein Homolog des Scandiums und des Yttriums ist) – das gleiche stattfinden muss. Die Elektronen nehmen auf unsere Logik allerdings keine Rücksicht und füllen hier nicht die vorletzte, sondern die drittletzte Schale auf, weil es darin noch »freie Stellen« gibt. Gemäß der Formel $e = 2\ n^2$ kann die vierte Elektronenschale (ab Atomkern gerechnet) zweiunddreißig Elektronen aufnehmen. Hierhin also gelangen, von seltenen Ausnahmen abgesehen, die »neuen« Elektronen der jeweils folgenden Lanthaniden. Da die chemischen Eigenschaften eines Elements jedoch in erster Linie von der Struktur der äußeren Elektronenschalen abhängen, ähneln die Eigenschaften der Lanthaniden einander noch mehr als die Eigenschaften der Nebengruppenelemente.
Wie es sich für Elemente der dritten Nebengruppe gehört, sind die Lanthaniden gewöhnlich dreiwertig. Allerdings können einige von ihnen auch andere Wertigkeitsstufen betätigen. Cer, Praseodym und Terbium treten auch in der Wertigkeitsstufe +4, Samarium, Europium und Ytterbium dagegen in der Wertigkeitsstufe +2 auf.
Die anormalen Wertigkeitsstufen der Lanthaniden hat der deutsche Chemiker Wilhelm Klemm erforscht und erklärt.
Anhand der Röntgenspektren ermittelte er die wichtigsten Kristallparameter und ihre Atomvolumina. In der Kurve der Atomvolumina sind zwei Maxima deutlich ausgeprägt (Europium, Ytterbium) und, weniger deutlich, zwei Minima (Cer, Terbium). Praseodym und Samarium fallen auch aus der Reihe heraus, die durch die gleichmäßig abfallende Kurve definiert wird, jedoch nicht so stark. Deshalb »zieht« das erstere zu den geringvolumigen Elementen Cer und Terbium, das zweite dagegen zu den fülligeren Elementen Europium und Ytterbium. Die Lanthaniden mit den größeren Atomvolumina halten ihre Elektronen stärker fest und treten daher nur drei- oder auch zweiwertig auf. Bei den kleinvolumigen Lanthanidenatomen ist eins der inneren Elektronen im Gegensatz dazu nicht genügend fest in der Schale eingebaut, und deshalb können die Atome von Cer, Praseodym und Terbium auch vierwertig sein.
In den Arbeiten von Klemm wird auch eine physikalische Begründung für die seit langem üblich gewordene Unterteilung der seltenen Erden in die Zeriterden und die Yttererden gegeben. In die erste Gruppe gehören das Lanthan und die Lanthaniden vom Cer bis zum

Gadolinium und in die zweite das Yttrium und die Lanthaniden vom Terbium bis zum Lutetium. Die Unterschiede zwischen den Elementen beider Gruppen liegen in der Spinrichtung der Elektronen, die das für die Lanthaniden entscheidende 4*f*-Niveau füllen.



Atomradien der Elemente der Lanthanidengruppe

Unter dem Spin versteht man die Eigendrehmomente der Elektronen; bei den ersteren haben die 4*f*-Elektronen alle das gleiche Vorzeichen; bei den letzteren hingegen ist die eine Hälfte der 4*f*-Elektronen mit einem Spin des einen Vorzeichens und die andere mit dem Spin des anderen Vorzeichens behaftet. Doch lassen wir es mit den Anomalien genug sein, die sich nur mit Hilfe der Quantenmechanik erklären lassen.



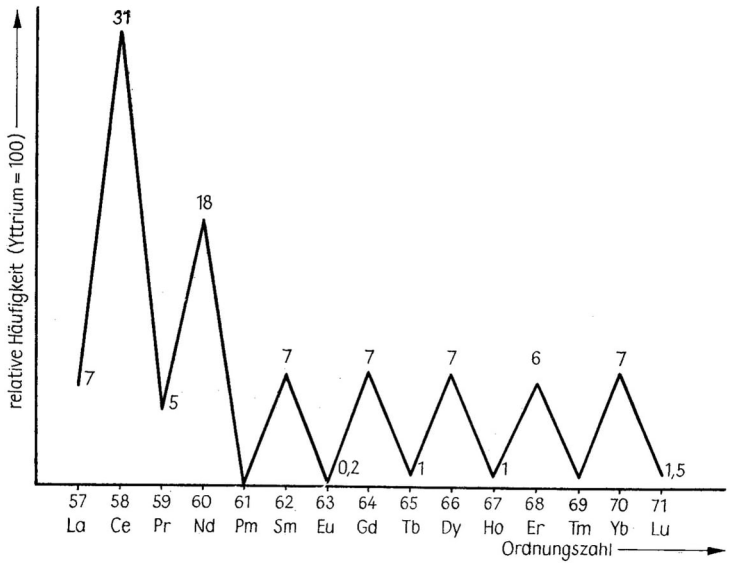
Die Lanthanidenkontraktion. Im Bild werden die relativen Größen der dreiwertigen Ionen von Seltenerdmetallen dargestellt

Wenn von den Lanthaniden die Rede ist, dann scheinen zuweilen sogar die Gesetzmäßigkeiten unlogisch zu sein. Ein Beispiel dafür ist die Lanthanidenkontraktion.
Als Lanthanidenkontraktion bezeichnet man eine von dem norwegischen Geochemiker Goldschmidt entdeckte gesetzmäßige Verminderung der Größe der dreiwertigen Seltenerdmetall-Ionen vom Lanthan zum Lutetium. Man sollte eigentlich denken, es müsste sich genau umgekehrt verhalten. Der Atomkern von Cer enthält ein Proton mehr als der Atomkern des Lanthans; der Kern des Praseodyms ist größer als der Cerkern usw. Entsprechend nimmt auch die Zahl der Elektronen zu, die um den Kern rotieren. Wenn man sich das Atom tatsächlich so vorstellen wollte, wie man es gewöhnlich in der schematischen Darstellung der Lehrbücher findet, d. h. in Gestalt einer kleinen Scheibe, die von den elliptischen Bahnen der unsichtbaren Elektronen umgeben ist, und zwar von Bahnen unterschiedlichen Durchmessers, dann muss ein Elektronengewinn offenkundig auch die Größe des Atoms insgesamt zunehmen lassen. Lässt man dagegen die Außenelektronen weg, deren Zahl wechseln kann, dann muss die gleiche Gesetzmäßigkeit auch für die Größe der dreiwertigen Ionen des Lanthans und der Lanthaniden zu beobachten sein.
Die wahre Sachlage illustriert unser Diagramm der Lanthanidenkontraktion. Der Radius des dreiwertigen Lanthan-Ions beträgt 0,122 nm; für das ebenfalls dreiwertige Lutetium-Ion beträgt er aber nur 0,099 nm.
Den physikalischen Sinn der Lanthanidenkontraktion zu begreifen, fällt jedoch auch ohne die Quantenmechanik nicht schwer, wenn man nur die Grundgesetze des Elektromagnetismus im Auge behält.
Die wachsende Kernladungszahl bewirkt für jedes einzelne Elektron (unabhängig von seiner Lage relativ zum Kern) eine Zunahme der Anziehungskraft. Da der Elektroneneinbau bei den Lanthaniden in der drittletzten Schale erfolgt, werden die unter den Elektronen einer Schale wirksamen Abstoßungskräfte auf der letzten und vorletzten Schale nicht durch den Einbau neuer Elektronen (und damit durch die Verminderung der Abstände) verstärkt. So kann sich

die drittletzte Schale (in der also im Unterschied zu der letzten und vorletzten Schale Elektronen eingebaut und die mittleren Abstände der Elektronen untereinander verringert werden) der durch die wachsende Kernladungszahl bedingten zunehmenden Anziehungskraft, relativ gesehen, am besten »widersetzen«; die letzte und vorletzte Schale dagegen geben nach und »rutschen nach innen«. Dieser Effekt heißt Lanthanidenkontraktion.
Die Ähnlichkeit der Ionenradien und der chemischen Eigenschaften sind die Hauptgründe für das gemeinsame Auftreten der Lanthaniden in den Mineralen.

Über Seltenerdminerale

Den Monazit als Hauptvertreter haben wir bereits weiter oben besprochen. Das in der Rangliste zweitwichtigste Seltenerdmineral, der Bastnäsit, ähnelt dem Monazit in vielem. Bastnäsit ist ebenfalls schwer, glänzt ebenfalls und zeigt ebenfalls wechselnde Färbung (meistens hellgelb). Chemisch ist er mit dem Monazit jedoch nur wegen des hohen Gehalts an Lanthan und Lanthaniden verwandt. Während Monazit ein Phosphat darstellt, ist der Bastnäsit ein Fluorocarbonat seltener Erden; seine Formel wird gewöhnlich mit (La, Ce)FCO_3 angegeben.
Diese Formel des Minerals zeigt seine Zusammensetzung allerdings nur unvollständig, was bei Mineralen häufig vorkommt. In unserem Fall deutet sie nur die beiden Hauptbestandteile an. Bastnäsit enthält 36,9 bis 40,5 % Ceroxid und nahezu ebensoviel Oxide von Lanthan, Praseodym und Neodym zusammen. Natürlich befinden sich im Bastnäsit außerdem auch noch alle übrigen Lanthaniden.



Relative Häufigkeit der Elemente der Lanthanidengruppe

Neben dem Bastnäsit und dem Monazit werden noch einige Seltenerdminerale praktisch genutzt, wenn auch nur im beschränkten Umfang. Das gilt insbesondere für den Gadolinit mit 32 % Seltenerdoxiden (Ceriterden) und 22 bis 50 % Yttererden. In einigen Ländern werden Seltenerdmetalle bei der komplexen Verarbeitung von Loparit und Apatit gewonnen.
Insgesamt kennt man rund siebzig Seltenerdminerale im eigentlichen Sinn und dazu noch etwa zweihundert Minerale, in denen diese Elemente als Verunreinigung vorkommen. Daraus folgt, dass die seltenen Erden so selten gar nicht sind und dass die altertümliche Sammelbezeichnung für Scandium, Yttrium und Lanthan mit den Lanthaniden nicht mehr ist als ein Zeichen unserer Ehrerbietung von der Vergangenheit. Sie sind nicht selten! Es gibt mehr Cer in der Erdrinde als Blei, und auch die seltensten unter den Seltenerdmetallen sind in der Erdrinde beträchtlich stärker verbreitet als Quecksilber. Der Haken liegt in der Zerstreuung dieser Elemente und in der komplizierten Auftrennung. Außerdem sind die Lanthaniden in der Natur natürlich nicht gleich häufig. Die Elemente mit geraden

Ordnungszahlen trifft man bedeutend häufiger an als ihre ungeradzahligen Nachbarn. Dieser Umstand hat naturgemäß Folgen für den Produktionsumfang und die Preise von Seltenerdmetallen. Die schwerzugänglichen Lanthaniden Terbium, Thulium und Lutetium (beachten Sie bitte, dass diese Lanthaniden alle ungerade Ordnungszahlen haben) sind teurer als Gold und Platin. Der Umfang, in dem Seltenerdmetalle eingesetzt werden, ist den Preisen proportional.

Die Lanthaniden in der Praxis

Im Herbst 1970 trat der Wissenschaftliche Rat des Instituts für Mineralogie, Geochemie und Kristallchemie der seltenen Elemente der Akademie der Wissenschaften der UdSSR zu einer erweiterten Sitzung mit recht ungewöhnlicher Tagesordnung zusammen. Zur Beratung standen die Möglichkeiten der Seltenerdmetalle »im Lichte der Probleme der Landwirtschaft«.
Die Frage nach dem Einfluss dieser Elemente auf lebende Organismen war nicht zufällig aufgekommen. Einerseits ist bekannt, dass die seltenen Erden häufig als Verunreinigung in den für die Agrochemie so wichtigen Mineralen wie dem Phosphorit und dem Apatit enthalten sind. Andererseits hat man Pflanzen gefunden, die imstande sind, als biochemische Indikatoren für Lanthan und seine Homologen zu fungieren. So entdeckte man beispielsweise in der Asche der Blätter des Hickorynussbaums bis 2,5 % Seltenerdmetalle. Eine erhöhte Konzentration dieser Elemente wurde auch in der Zuckerrübe und in der Lupine festgestellt. Der Gehalt an Seltenerdmetallen im Boden der Tundren erreicht fast 0,5 %.
Es ist wenig wahrscheinlich, dass diese verbreiteten Elemente keinen Einfluss auf die Entwicklung der Pflanzen und möglicherweise auch anderer Organismen hätten, die auf anderen Stufen der Evolutionsleiter stehen. Bereits in der Mitte der dreißiger Jahre hatte der sowjetische Wissenschaftler A. A. Drobkow den Einfluss der seltenen Erden auf verschiedene Pflanzen untersucht. Er experimentierte mit Erbsen, Kohlrüben sowie anderen Kulturen und verabreichte dabei die seltenen Erden zusammen mit Bor, Mangan oder auch ohne sie. Die Versuchsergebnisse sprachen dafür, dass zur normalen Entwicklung der Pflanzen seltene Erden erforderlich sind. Aber es vergingen etwa fünfundzwanzig Jahre, ehe diese Elemente relativ zugänglich wurden. Die endgültige Antwort auf die Frage nach der biologischen Rolle des Lanthans und der Lanthaniden muss erst noch gegeben werden.
In dieser Beziehung haben die Metallurgen die Agrochemiker erheblich überholt. Das Lanthan und die Lanthaniden sind mit einem der wichtigsten Ereignisse in der Schwarzmetallurgie während der letzten Jahrzehnte verknüpft.
Hochfestes Gusseisen wurde gewöhnlich durch Modifizierung mit Magnesium hergestellt. Der physikalische Sinn dieses Zusatzes wird klar, wenn man daran denkt, dass das Gusseisen 2 bis 4,5 % Kohlenstoff in Gestalt von Schuppengraphit enthält, der zugleich auch schuld am technischen Hauptmangel des Gusseisens, seiner Sprödigkeit, ist. Der Magnesiumzusatz veranlasst den Graphit, die im Metall gleichmäßiger verteilte kugelförmige oder auch globulare Form anzunehmen. Im Ergebnis werden die Struktur und mit ihr die mechanischen Eigenschaften des Gusseisens beträchtlich verbessert. Allerdings erfordert das Legieren von Gusseisen mit Magnesium zusätzliche Aufwendungen. Die Reaktion verläuft sehr stürmisch, das flüssige Metall spritzt nach allen Seiten auseinander. Darum mussten zur Realisierung dieses Prozesses besondere Kammern errichtet werden.
Die Seltenerdmetalle wirken auf Gusseisen ähnlich. Sie »beseitigen« oxidische Verunreinigungen, binden und entfernen den Schwefel und tragen zum Übergang des Graphits in seine globulare Form bei. Besondere Kammern sind dazu auch nicht erforderlich, denn die Reaktion verläuft ruhig.
Und das Ergebnis?

Je Tonne Gusseisen werden nur 4 kg (das sind 0,4 %) Ferrozer legiert mit Magnesium zugegeben, und die Festigkeit des Gusseisens verdoppelt sich. Dieses Gusseisen kann man in vielen Fällen anstelle von Stahl verwenden, insbesondere bei der Kurbelwellenfertigung. Damit nicht genug: Hochfestes Gusseisen ist um 20 bis 25 % billiger als Stahlgussrohlinge, und der Preis beläuft sich nur auf ein Drittel bis ein Viertel des Preises von Schmiedestücken aus Stahl. Die Abriebfestigkeit der Lagerzapfen dieser Wellen betrug das Zwei- bis Dreifache der entsprechenden Werte von Stahlteilen. Kurbelwellen aus hochfestem Gusseisen werden bereits in Dieselloks, Traktoren und anderen Erzeugnissen des Schwermaschinenbaus eingesetzt.
Die Seltenerdmetalle (in Gestalt von Mischmetall und Ferrozer) werden auch verschiedenen Stahlsorten zugesetzt. In allen Fällen hat dieser Zusatz die Wirkung eines starken Desoxidationsmittels, eines hervorragenden Entgasungs- und Entschwefelungsmittels. In einigen Fällen werden legierte Stähle mit Seltenerdmetallen legiert. Chromnickelstähle lassen sich schwer walzen, aber nur 0,03 % Mischmetall verbessern die Plastizität des Stahls beträchtlich. Das erleichtert das Walzen, die Herstellung von Schmiedestücken und die spangebende Metallbearbeitung.
Seltenerdmetalle werden auch Leichtmetallegierungen zugesetzt. Bekannt ist beispielsweise eine warmfeste Aluminiumlegierung mit 11 % Mischmetall. Zusätze von Lanthan, Cer, Neodym und Praseodym erlaubten es, die Erweichungstemperatur von Magnesiumlegierungen auf etwas mehr als das Dreifache anzuheben und gleichzeitig ihre Korrosionsfestigkeit zu stärken.
Später begann man, Magnesiumlegierungen mit Seltenerdmetallen zur Fertigung von Bauteilen für Überschallflugzeuge sowie für die Hüllen von künstlichen Erdsatelliten zu verwenden.
Seltenerdmetallzusätze verbessern auch die Eigenschaften anderer wichtiger Metalle wie Kupfer, Chrom, Vanadium und Titan. So ist es kein Wunder, wenn die Metallurgen Seltenerdmetalle von Jahr zu Jahr in immer größer werdendem Umfang einsetzen.
Das Lanthan und seine Homologen fanden auch in andere Bereiche der modernen Technik Eingang. In der chemischen und petrolchemischen Industrie treten sie (und ihre Verbindungen) als hochwirksame Katalysatoren in Erscheinung, in der Glasindustrie dagegen als Farbstoffe oder als Stoffe, die dem Glas ganz bestimmte Eigenschaften verleihen. Vielfältig ist die Anwendung der Lanthaniden in der Kerntechnik und in den Industriezweigen, die mit ihr in Verbindung stehen. Darüber jedoch später in den Abschnitten, die jedem der Lanthaniden im einzelnen gewidmet sind. Hier möge der Hinweis genügen, dass selbst das künstlich geschaffene Promethium Verwendung gefunden hat. Man nutzt die Zerfallsenergie von Promethium 147 in elektrischen Atombatterien.

Lanthan als Reaktorgift

Natürliches Lanthan besteht aus zwei Isotopen mit den Massenzahlen 138 und 139, wobei das erste (dessen Anteil nur ganze 0,089 % beträgt) radioaktiv ist. Es zerfällt unter K-Einfang mit einer Halbwertszeit von $3{,}2 \cdot 10^{11}$ Jahren. Das Isotop Lanthan 139 ist stabil. Übrigens entsteht es auch in den Atomreaktoren beim Uranzerfall (6,3 % der Masse aller Bruchstücke). Dieses Isotop gilt als Reaktorgift, da es thermische Neutronen recht eifrig einfängt, was übrigens auch für die Lanthaniden charakteristisch ist. Unter den künstlichen Lanthanisotopen ist das ^{140}La mit einer Halbwertszeit von 40,22 Stunden am interessantesten. Dieses Isotop wird als radioaktiver Indikator bei der Erforschung von Auftrennungsvorgängen für Lanthan und die Lanthaniden verwendet.

Die »neue Blüte «

In der Geschichte des Lanthans und der Lanthaniden kann man zwei Zeitabschnitte unterscheiden, die besonders reich an Entdeckungen und Streitigkeiten waren. Der erste Zeitabschnitt war am Ende des 19. Jahrhunderts, als man die Lanthaniden so häufig entdeckte und dann wieder aus dem Verkehr zog, dass es zu guter Letzt langweilig wurde. Die zweite »Sturm- und Drangzeit« lag in den fünfziger Jahren des 20. Jahrhunderts, als die Entwicklung der Kerntechnik die Gewinnung großer Mengen seltener Erden ermöglichte und neue Untersuchungen auf diesem Gebiet stimulierte. Damals begann sich die Tendenz abzuzeichnen, die Seltenerdmetalle nicht länger als Gemisch darzustellen und anzuwenden, sondern jedes für sich unter Nutzung seiner spezifischen Eigenschaften.

Als Stärke getarnt

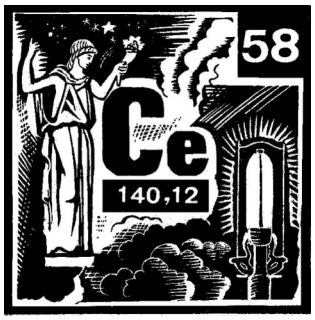
Eine Lanthanverbindung, sein basisches Azetat, verhält sich bei Iodzusatz wie Stärke. Das weiße Gel nimmt eine leuchtendblaue Färbung an. Diese Eigenschaft nutzen die Analytiker gelegentlich zum Nachweis von Lanthan in Mischungen und Lösungen.

Nur formal zweiwertig

Man hat festgestellt, dass das Lanthan in allen seinen Verbindungen immer nur die Wertigkeit +3 betätigt. Wie aber kann dann die Existenz des grauschwarzen Lanthandihydrids LaH_2 und des gelben Sulfids LaS erklärt werden? Man fand, dass LaH_2 ein relativ beständiges Zwischenprodukt der Bildungsreaktion von LaH_3 ist und dass das Lanthan in beiden Hydriden dreiwertig auftritt. Im Dihydridmolekül liegt eine metallische Bindung »La–La« vor. Mit dem Sulfid erklärt sich alles noch einfacher. Dieser Stoff besitzt eine große elektrische Leitfähigkeit; wir müssen daher annehmen, dass er La^{3+}-Ionen und freie Elektronen enthält. Übrigens leitet LaH_2 den Strom ebenfalls gut, während LaH_3 ein Halbleiter ist.

Cer

von W. W. Stanzo



Dem Cer wird allgemein eine große Zukunft vorausgesagt. Dafür gibt es auch allen Grund, denn schon in der Gegenwart wird dieses Metall vielseitiger als jedes seiner Homologen eingesetzt. Wir wollen jedoch mit der Vergangenheit, mit der Entdeckungs- und Erzeugungsgeschichte des Cers, beginnen.

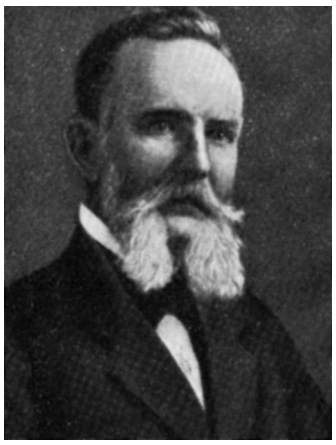
Zu Ehren des größten unter den kleinen Planeten

Cer ist nicht das einzige Element, dessen Name auf einen Himmelskörper zurückgeht. Selen, Uran, Neptunium, Plutonium und Palladium haben ihre Namen ebenfalls nach Himmelskörpern erhalten. Cer stellt in diesem Sinn keine Ausnahme dar.
Zu Beginn unseres Jahrhunderts wurde das Periodensystem der Elemente oft mit dem Sonnensystem verglichen, wobei man die Elemente den Planeten gleichsetzte. In dieser Analogie fiel den Lanthaniden die Rolle der Asteroiden zu. Cer wurde zu Ehren des Asteroiden Ceres, des größten unter den Asteroiden, benannt. Doch auch unter den chemischen »Asteroiden« war dieses Element nun das »größte«, das verbreitetste, das in den vergleichsweise größten Mengen erzeugte und – zumindest heute – das wichtigste.
Klaproth übrigens, der die Ceriterde fast gleichzeitig mit seinen schwedischen Kollegen Hisinger und Berzelius entdeckte, widersetzte sich der Bezeichnung Cer. Wenn schon zu Ehren der Ceres, dann sollte das Element Ceresium heißen. Berzelius jedoch bestand auf dem Namen und meinte, der von Klaproth für das neue Element vorgeschlagene Name sei zu schwierig auszusprechen.
Die Ceriterde wurde 1803 gefunden und 1839 erstmals von Mosander in reiner Form dargestellt, doch erst 1875 gelang die Darstellung von metallischem Cer. Dieses Problem löste der amerikanische Chemiker William Francis Hillebrand gemeinsam mit seinem Mitarbeiter Norton. Cer wurde durch Elektrolyse von sorgfältig gereinigtem Certetrachlorid $CeCl_4$ erhalten. Es war ein helles, lanthanähnliches Metall und sah ebenso gewöhnlich aus wie das Lanthan. Doch es vergingen nicht einmal zehn Jahre, bis ein Patent auf die erste praktische Verwendung von Cer, genauer seines Oxids, erteilt wurde.

Es begann mit den Glühstrümpfen

Der österreichische Chemiker Auer von Welsbach (1858 bis 1928) war ein bedeutender Fachmann auf dem Gebiet der seltenen Erden. Er entdeckte vier neue Lanthaniden, von denen allerdings nur zwei im Periodensystem Eingang fanden, und zwar das Neodym und das Praseodym. Das Aldebaranium dagegen, das nach dem Aldebaran, dem Hauptstern im Sternbild des Stiers, benannt wurde, war identisch mit dem einige Monate früher entdeckten Ytterbium. Auch das Cassiopeium (zu Ehren des Sternbilds Cassiopeia) hatte ebenfalls einige Monate vor Auer von Welsbach der Franzose Urbain gefunden und Lutetium genannt.
Auer von Welsbach war nicht nur ein Forscher, dem hinsichtlich der Forderungen, die er an sich selbst stellte, hohes Lob gebührt; sondern auch jene Seite der wissenschaftlichen Arbeit, die wir heute als »Verbindung mit der Produktion« bezeichnen, war bei ihm wesentlich besser

organisiert als bei vielen seiner Kollegen und Zeitgenossen. So ist es nicht verwunderlich, dass gerade er 1884 ein Patent für die Verwendung von Ceroxid in Gasglühlichtlampen erhielt. Damals konnte die Gasbeleuchtung noch mit dem elektrischen Licht konkurrieren.
Setzte man die so genannten Auerstrümpfe auf die Gasflammen, dann wurde es gleich heller im Haus. Besonders nützlich waren solche Glühstrümpfe in großen Räumen, den Vestibülen von Theatern, auf Bahnhöfen und in Ausstellungshallen. Die trübe Flamme der Gasleuchten wurde deshalb heller, weil die netzartigen Auerstrümpfe mit Thorium- und Ceroxid getränkt waren. Natürlich erscheint uns diese Anwendung des Elements Nummer 58 heute archaisch, doch der Bericht darüber war nicht nur eine Verbeugung vor der Vergangenheit. In einer ähnlichen Rolle tritt das Cer gelegentlich auch in unseren Tagen in Erscheinung. Das Kino von heute kann weder bei der Aufnahme noch bei der Vorführung von Filmen ohne helle Bogenlampen auskommen. Um ihr Licht noch heller zu gestalten, setzt man den Kohlen, zwischen denen der Lichtbogen gezündet wird, Certrifluorid CeF_3 zu.



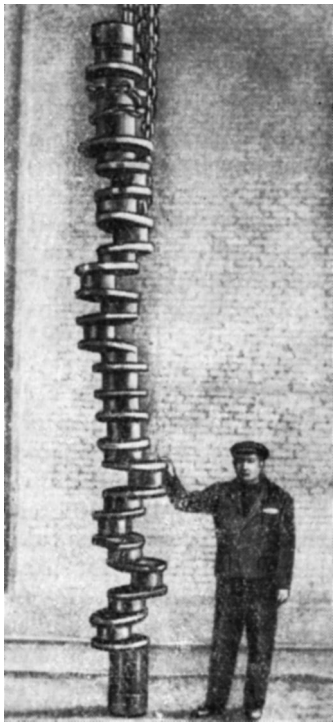
W. F. Hillebrand stellte als erster elementares Cer in kompakter Form her

Es gibt noch ein althergebrachtes Anwendungsgebiet für das Element Nummer 58. Selbst ein relativ modernes Gasfeuerzeug kann nicht ohne Feuerstein funktionieren. Doch der Feuerstein unserer Feuerzeuge ist längst nicht mehr der Feuerstein von einst. Die spröden, silberweißen, zylindrischen »Feuersteine«, die wir am Tabakwarenkiosk kaufen, bestehen aus einer pyrophoren Legierung von Eisen und Seltenerdmetallen, unter denen das Cer den Hauptanteil ausmacht. Die gleiche Legierung wird auch in Leuchtspurgeschossen verwendet. Ein Spezialaufsatz, der von außen auf das Geschoss aufgesteckt wird, besteht aus dem gleichen Material, und die Rolle des geriffelten Metallrades, das im Feuerzeug Funken aus dem Stein schlägt, übernimmt hier die Luft. Bei großen Geschwindigkeiten reicht die Reibung des Aufsatzes an der Luft aus, um die pyrophore Legierung zur Funkenbildung zu veranlassen.

Cer in der Metallurgie

In der modernen Technik wird die Fähigkeit des Cers (ebenso wie die der anderen Lanthaniden), Legierungen zu modifizieren, in großem Umfang ausgenutzt. Es können Legierungen auf der Basis von Eisen, Magnesium, Aluminium, Kupfer, Niob und Titan sein. Das Legieren von Baustählen mit Cer erhöht ihre Festigkeit beträchtlich. Hier verhält sich Cer insgesamt analog wie Lanthan. Da jedoch Cer und seine Verbindungen billiger und zugänglicher sind als Lanthan, ist auch die Bedeutung von Cer als Legierungszusatz größer. Ein Bericht über die qualitative Seite des Zusatzes von Cer und seinen Seltenerdhomologen zu Legierungen lohnt sich nicht, da er im Grunde genommen nichts anderes als eine Wiederholung des entsprechenden Teils im Artikel »Lanthan« wäre. Angebracht hingegen ist die Frage nach der Menge. Wie sehen die optimalen Seltenerdanteile in Legierungen aus?
Der Einfluss unterschiedlicher Cerdosen auf die Struktur und die Eigenschaften von gegossenem und geschmiedetem Stahl wurde vor einigen Jahren durch das Zentrallabor des

Traktorenwerkes in Tscheljabinsk erforscht. Dazu heißt es z. B. im Bericht über ein Untersuchungsergebnis: »Die Menge der Cerzusätze hängt von der Stahlzusammensetzung ab. Je stärker der Stahl legiert ist, umso kleiner ist der optimale Wert des Ceranteils. Für besonders anspruchsvolle Gussstücke aus Kohlenstoffstahl beträgt dieser Wert 0,2 bis 0,3 %; bei nickellegierten Stählen sind 1,5 bis 3 % und bei chrom- und siliziumlegierten Stählen 0,10 bis 0,15 % angebracht. In allen Fällen ist ein Cerrestgehalt im Stahl von über 0,1 % zu vermeiden, d. h. also der Übergang vom mikro- zum makrolegierten Stahl.«



Kurbelwelle aus cermodifiziertem Gusseisen für die Diesellokomotive D-100

Kleine Cerzusätze reinigen den Stahl von schädlichen nichtmetallischen Einschlüssen, vor allem von Schwefel und Gasen. Große Anteile hingegen erzeugen ihrerseits eigene oxidische Einschlüsse, die nicht immer nützlich sind. So kann Cer unter Umständen die Zunderfestigkeit eines Stahls verschlechtern. Meist wird Cer als Mischmetall oder als Ferrozer (eine Legierung von Cer und Eisen) in den Stahl eingeführt.
Seit 1954 hat man damit begonnen, Stählen Mikromengen von Seltenerdmetalloxiden bzw. anderen Seltenerdmetallverbindungen als Legierungskomponenten zuzugeben, da sie billiger als die Metalle selbst sind.

Cer als Katalysator

In der chemischen Industrie und in der Erdölindustrie wird Cerdioxid CeO_2 als Katalysator verwendet. Insbesondere beschleunigt CeO_2 die Reaktion zwischen Wasserstoff und Kohlenmonoxid, die von großer praktischer Bedeutung ist.
Gut und zuverlässig funktioniert Cerdioxid auch in Apparaten zur Dehydrierung von Alkoholen. Eine andere Verbindung des Elements Nummer 58, sein Sulfat $Ce(SO_4)_2$, gilt als aussichtsreicher Katalysator für die Schwefelsäureproduktion. Die Oxidationsreaktion von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid wird erheblich beschleunigt.
Zu Beginn der 1960er Jahre wurde die katalytische Wirksamkeit von Cerverbindungen auf recht ungewöhnliche Weise demonstriert. Man versah die Kolbenköpfe des Chevrauletmotors mit einem Überzug aus einem keramischen Werkstoff, der zu 80 % aus Verbindungen der Seltenerdmetalle bestand. Wie mitgeteilt wurde, herrschte darunter Ceroxid vor. In allen übrigen Eigenschaften war der Versuchsmotor mit dem Serienmotor identisch. Bei Betrieb

dieses Motors jedoch wurden nur die Hälfte unverbrannter Kohlenwasserstoffe und 10 bis 20 % weniger Kohlenmonoxid abgegeben. Als die erste Veröffentlichung über diesen Versuch erschien, versicherten die Verfasser, dass das Ergebnis noch besser gewesen wäre, wenn man auch die Zylinderköpfe mit einem Seltenerdkatalysator überzogen hätte.
Noch früher hatte man versucht, keramische Werkstoffe mit einem Zusatz von seltenen Erden als Wärmeschutz in Atomreaktoren einzusetzen. Hier jedoch trennten sich die Wege des Cers und seiner Homologen. Während Verbindungen der übrigen Lanthaniden, in erster Linie des Samariums, Europiums und Gadoliniums, dadurch interessant sind, dass sie thermische Neutronen sehr wirksam einfangen, sind Cerverbindungen bei fast den gleichen chemischen Eigenschaften im Prinzip als Werkstoff der heißen Zone geeignet. Der Einfangquerschnitt für thermische Neutronen ist bei den Ceratomen sehr klein und beträgt nur ein Drittel des entsprechenden Wertes der Eisenatome und den sechzigtausendsten Teil der Gadoliniumatome.

Cer und Glas

In der Kerntechnik werden auch cerhaltige Gläser in großem Umfang verwendet. Sie dunkeln unter Strahlungseinfluss nicht nach. Übrigens ist der Zusatz von Cerverbindungen in Sonderglasrezepturen nur eine der vielen Rollen, die das Cer in der Glasindustrie spielt. Sein Dioxid wird als Klärmittel und gelegentlich auch als schwachgelber Farbstoff in das Glas eingeführt. Die gleiche Verbindung ist jedoch der Hauptbestandteil des Polirits, eines wirksamen Pulvers zum Polieren von Optik- und Spiegelgläsern. Polirit ist ein braunes Pulver, das aus Seltenerdmetalloxiden besteht. Es enthält mindestens 45 % Ceroxid. Die Poliergüte erhöht sich mit dem Übergang zu Polirit beträchtlich. In einem sowjetischen Werk beispielsweise verzehnfachte sich die Produktion an Spiegelglas der höchsten Gütestufe durch den Einsatz von Polirit. Auch die Produktivität der Fließstraße stieg, da Polirit in der gleichen Zeit etwa die doppelte Materialmenge abträgt wie andere Poliermittel.

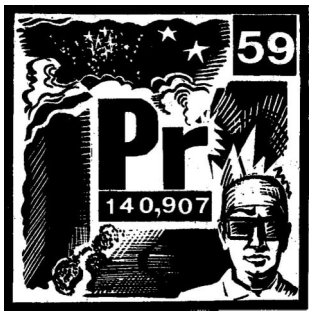
Die doppelte Wertigkeit

Es wurde bereits gesagt, dass Cer in seinen Verbindungen zur Betätigung zweier Wertigkeitsstufen, +3 und +4, neigt. Im letztgenannten Fall gibt das Cer neben den drei Elektronen, deren Abgabe bei einem Element der 3. Nebengruppe »üblich« ist, offenbar auch das zweite Elektron aus seiner vierten Elektronenschale (vom Kern aus gerechnet) ab, die gewöhnlich mit dem lateinischen Buchstaben n bezeichnet wird. Häufig gibt Cer vier Elektronen sogar bereitwilliger ab als drei.
In trockener Luft entzündet sich Cer bei 320 °C und verwandelt sich sogleich in ein gelbes Pulver, das Cerdioxid CeO_2. Ce_2O_3, also das Oxid des dreiwertigen Cers, darzustellen ist wesentlich schwieriger. Aus dem CeO_2 erhält man es nur durch starkes Glühen im Wasserstoffstrom. Im alkalischen Medium wird dreiwertiges Cer leicht zum vierwertigen oxidiert; im sauren Bereich sind hingegen gerade die vierwertigen Cerverbindungen wenig beständig. Sie wirken unter diesen Umständen wie recht starke Oxidationsmittel. Die »nichtstandardgerechte« Wertigkeit erleichtert die Abtrennung des Cers aus einem Gemisch von Lanthan und den Lanthaniden.
In der Regel unterscheiden sich Cerverbindungen nach ihren Eigenschaften nur wenig von den analogen Lanthanverbindungen. Auch das Cer selbst ähnelt – alle Eigenschaften zusammen genommen – dem Lanthan sehr. Eine interessante Einzelheit gibt es aber. Die Eigenschaften vom metallischen Cer sind stark druckabhängig.
Wird Cer mit 7000 Bar belastet, dann wandelt sich sein Kristallgitter nicht um. Das Volumen des Cerprüflings vermindert sich dabei jedoch beträchtlich stärker als das eines gleichartigen Prüflings aus Lanthan oder Neodym, ungefähr um ein Viertel. Noch stärker sinkt hierbei der

elektrische Widerstand des Cers. Man nimmt an, dass die Ursache solcher Perturbationen Elektronenübergänge sind. Von der 4*f*-Schale geht ein Elektron auf die 5*d*-Schale über. Bestand das Metall vor der Kompression aus Ce^{3+}-Ionen und Elektronen, so sind jetzt vierwertige Ionen von einer Elektronenwolke umgeben.
Das chemische Porträt des Cers wäre unvollständig, wenn man seine Komplexverbindungen nicht erwähnte. Die Komplexbildung ist charakteristisch für sämtliche Lanthaniden und von großem Nutzen. Die Komplexverbindungen der Seltenerdmetalle sind es gerade, die man an Ionenaustauschersäulen trennt. Doch auch hier steht das Cer an erster Stelle; seine Komplexe sind am gründlichsten erforscht.

Praseodym

von W. W. Stanzo



Als der Schwede Carl G. Mosander 1839 die Ceriterde untersuchte, stellte er fest, dass sie aus drei Komponenten besteht. Einer dieser Komponenten gab er den Namen Didym, was soviel wie Zwilling oder Paar bedeutet. Didym war tatsächlich ein Zwilling. 1882 teilte Brauner nach sorgfältigen spektroskopischen Untersuchungen des Didymoxids mit, dass es sich dabei um einen uneinheitlichen Stoff handele. Drei Jahre später vermochte Auer von Welsbach das Didym analytisch in zwei Elemente aufzutrennen. Er nannte sie Praseodym, vom griechischen Wort für hellgrün, und Neodym, d. h. das neue Didym.

Tatsächlich sind die meisten Praseodymsalze hellgrün, während sich das Element selbst äußerlich von Lanthan oder Cer nicht unterscheidet; es ist ein weißes, mit einer Oxidhaut bedecktes Metall. Das Praseodymoxid allerdings ähnelt den Oxiden von Cer und Lanthan nicht, weder äußerlich noch in der Struktur. Die Oxidation des Elements Nummer 59 führt zur Ausbildung eines dunkelgrauen, nahezu schwarzen Pulvers der Zusammensetzung Pr_6O_{11} mit dem Molekulargewicht 1021,5.

Ein Glasfluss dagegen wird von diesem grauen Pulver in der beim Praseodym gewohnten hellgrünen Farbe eingefärbt. Die Produktion bestimmter hochwertiger Gläser ist zu einem der wenigen Verbraucher des Elements Nummer 59 geworden. Warum die Zahl der Verbraucher nur klein ist, werden wir noch erklären. Hier sei nur festgestellt, dass sich auch viele »Brüder« des Praseodyms in diesem Industriezweig unentbehrlich gemacht haben. Sein Nachbar zur Linken, das Cer, verleiht dem Glas hellgelbe Farbe.

Die Analogie zwischen Praseodym und Cer wird noch größer, wenn man sich daran erinnert, dass das Praseodym ebenso wie das Cer dazu neigt, neben der für alle Lanthaniden üblichen Wertigkeit +3 auch die Wertigkeitsstufe +4 zu betätigen.

Bekannt ist eine recht große Zahl von Verbindungen des vierwertigen Praseodyms, beispielsweise das gelbe Sulfat $Pr(SO_4)_2$, das durch Reaktion von PrO_2 mit konzentrierter Schwefelsäure in einem trockenen Sauerstoffstrom dargestellt wird. Andere einfache Verbindungen, etwa das Chlorid und das Nitrat, vom vierwertigen Praseodym konnten jedoch bis heute in reiner Form nicht erhalten werden. Das Nitrat $Pr(NO_3)_4$ bildet sich nur im Gemisch mit $Pr(NO_3)_3$, und an der Luft stabile chlorhaltige Verbindungen vom vierwertigen Praseodym werden vorläufig nur durch die beiden Salze Cs_2PrCl_6 und Rb_2PrCl_6 repräsentiert. Beide Salze sind genau wie das oben erwähnte Sulfat gelb. Wie wir sehen, führt der Verlust eines weiteren Elektrons auch zur Veränderung der dominierenden Farbe.

Offenbar ist die Herstellung vierwertiger Praseodymverbindungen recht kompliziert, jedenfalls sehr viel komplizierter als die analoger Cerverbindungen. Die Ähnlichkeit beider Elemente ist aber trotzdem sehr groß. Andererseits ähnelt das Praseodym auch seinem anderen Nachbarelement, dem Neodym. Die Konstanten und die Eigenschaften der meisten dreiwertigen Praseodymverbindungen und der dreiwertigen Neodymverbindungen liegen außerordentlich nahe beieinander.

Da beide Nachbarn des Elements Nummer 59 im Periodensystem weitaus stärker verbreitet sind als dieses, wird es auch viel seltener verwendet, und zwar gewöhnlich im Gemisch mit Neodym oder Cer. Obwohl Didym als Element bereits im vorigen Jahrhundert offiziell »aus dem Verkehr gezogen« wurde, kann man diesem Begriff auch heute noch begegnen. Das

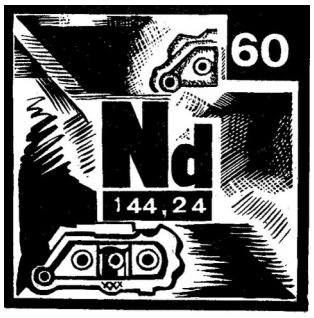
natürliche Gemisch aus Neodym und Praseodym heißt noch immer so, wie Mosander es einst benannt hat. Didymgläser, die ultraviolettes Licht gut absorbieren, werden in Schutzbrillen eingesetzt. Diese Gläser sind übrigens nahezu farblos. Zur Verbesserung der Eigenschaften bestimmter Legierungen wird in der Buntmetallurgie ebenfalls Didym benutzt.

Nach der Zahl seiner natürlichen Isotope ähnelt Praseodym dem Terbium, Holmium und Thulium. Jedes dieser Lanthaniden besitzt nur ein stabiles Isotop. Die Massenzahl des natürlichen Praseodymisotops ist 141. Radioaktive Isotope des Elements Nummer 59 entstehen sowohl in der Natur als auch in Atomreaktoren bei der Spaltung von Urankernen. Übrigens bildet sich in den Reaktoren auch das stabile Praseodym 141, eins der »Reaktorgifte«. Es ist aber kein sehr starkes »Gift«; nach seinem Einfangquerschnitt für thermische Neutronen steht ^{141}Pr weit hinter den Isotopen der anderen Lanthaniden (Cer ausgenommen).

Die künstlichen radioaktiven Praseodymisotope sind kurzlebig. Das schwerste von ihnen (mit der Massenzahl 148) besitzt eine Halbwertszeit von zwölf Minuten. Noch kürzer ist sie beim leichtesten Isotop, dem Praseodym 133, das in den Jahren 1968/69 im Vereinigten Kernforschungsinstitut in Dubna erstmals hergestellt wurde.

Neodym

von W. W. Stanzo



Der »neue Zwilling« steht nach seiner Verbreitung unter den Lanthaniden an zweiter Stelle. Sein Gehalt in der Erdrinde ist sogar größer als der von Lanthan selbst, die Werte betragen $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ bzw. $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ %. Es existiert sogar ein selektives Neodymmineral, der Aeschynit. Dieses Mineral enthält die Oxide von Calcium, Thorium, Tantal, Niob, Yttrium, Lanthan sowie den Lanthaniden, unter denen Cer und Neodym am häufigsten sind.

Natürliches Neodym besteht aus sieben Isotopen mit den Massenzahlen 142 bis 146 sowie 148 und 150. Am verbreitetsten ist Neodym 142. Danach kommt das schwach radioaktive Isotop Neodym 144 mit der Halbwertszeit von $5 \cdot 10^{15}$ Jahren, ein Wert, der um viele Größenordnungen höher liegt als das Alter unseres Planeten. Im Gegensatz dazu haben die künstlich gewonnenen Neodymisotope eine sehr kurze Lebensdauer. Sie beträgt günstigstenfalls einige Tage.

Viele Neodymverbindungen sind sehr gründlich erforscht, ihre Farbe ist uneinheitlich. Das Neodymoxid Nd_2O_3 ist beispielsweise blau, das Nitrat, Bromid und Iodid dagegen sind fliederfarben. Das letztere zersetzt sich allerdings im Licht und wird unter Freisetzung von elementarem Iod zunehmend braun. Das rosafarbene Neodymtrifluorid ist in Wasser und in der Kälte auch in Säuren unlöslich. Das Sulfid Nd_2S_3 ist grün, das Carbid goldbraun und das Hexaborid NdB_6 schließlich dunkelblau. Vielleicht ist das der Grund dafür, dass Gläser mit einem Mindestgehalt von 4,3 % Neodymoxid den so genannten Alexandriteffekt zeigen? Ebenso wie der Edelstein Alexandrit ändert Neodymglas seine Farbe abhängig von der Beleuchtung. Kunstgegenstände aus hochwertigem Neodymglas sowjetischer Produktion wurden wiederholt mit Erfolg auf internationalen Ausstellungen vorgeführt.

Neodymglas wird aber nicht nur zur Herstellung schöner Vasen und anderer Kunstgegenstände benutzt. Es findet auch in der Lasertechnik Verwendung. Das Nd^{3+}-Ion liefert im Infrarotbereich des Spektrums Laserstrahlung. Für Sondergläser wird Neodymoxid extrem großer Reinheit (99,996 % Nd_2O_3) gewonnen.

Es ist im Grunde nicht erstaunlich, dass von allen Verbindungen des Elements Nummer 60 sein Oxid Nd_2O_3 am wichtigsten geworden ist. Es besitzt einen ganzen Komplex hervorragender physikochemischer Eigenschaften und ist außerdem hinreichend zugänglich. Unter anderem benutzt man Neodymoxid in elektrischen Geräten als ein Dielektrikum, das sich durch einen minimalen Wärmedehnungskoeffizienten auszeichnet.

Die Nutzungsbereiche der anderen Verbindungen des Elements Nummer 60 beschränken sich auf die Produktion von Glas, Keramik und Glasuren.

Von den Lanthaniden wirkt Neodym am günstigsten auf die Eigenschaften von Magnesium-, Aluminium- und Titanlegierungen. In der Sowjetunion sind hochfeste Magnesiumlegierungen mit Neodym und Zirkonium entwickelt worden, deren Dauerfestigkeit bei erhöhten Temperaturen sehr viel besser ist als bei Magnesiumlegierungen mit anderen Elementen. Was die Ursachen dieser hervorragenden Wirkung des Neodyms betrifft, so wollen wir aus einer wissenschaftlichen Arbeit über das Legieren mit Neodym zitieren:

»1. Neodym zeigt in Magnesium die größte Löslichkeit, was zur maximalen Verfestigung der Legierung im Ergebnis thermischer Behandlung beiträgt.

2. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Neodym in Magnesium ist im Vergleich zu anderen erforschten Seltenerdmetallen am geringsten, was als Ursache für die geringere Festigkeitsabnahmegeschwindigkeit der Legierung bei erhöhten Temperaturen und damit folgerichtig für die höhere Warmfestigkeit anzusehen ist.«

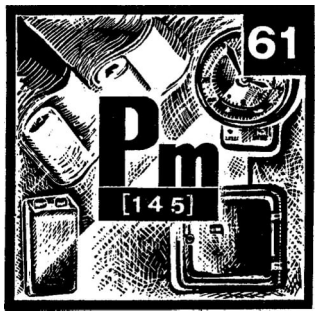
Beim Legieren von Aluminium mit Neodym gehen beide Partner eine chemische Reaktion ein. Es entstehen Verbindungen der Zusammensetzung $NdAl_4$ und $NdAl_2$. Im Ergebnis verdoppelt ein 5%iger Neodymzusatz die Festigkeit des Aluminiums, und die Härte der Legierung steigt um ein Mehrfaches. Das sind Ergebnisse aus der Arbeit des Instituts für Metallurgie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR.

Ähnlich beeinflusst Neodym auch die Eigenschaften von Titan. Ein Zusatz von 1,2 % Cer erhöht die Titanfestigkeit von 32 auf 38 bis 40 kp/mm^2, ein Neodymzusatz ungefähr gleicher Größe dagegen auf 48 bis 50 kp/mm^2.

Nochmals zu betonen, wie wichtig Magnesium-, Aluminium- und Titanlegierungen in unserer Zeit sind, dürfte wahrscheinlich überflüssig sein. Der günstige Einfluss des Neodyms auf diese so wichtigen Metalle ist die Haupteigenschaft, durch die das Element mit der Ordnungszahl 60 heute für die Metallurgen interessant ist. Die Chemiker dagegen fühlen sich in letzter Zeit in zunehmendem Maße von zweiwertigen Neodymverbindungen angezogen. Vorläufig haben diese Verbindungen noch keine praktische Verwendung gefunden, doch es bleibt abzuwarten, was die nächste Zukunft bringt.

Promethium

von W. W. Stanzo



Das Element Nummer 61 gehört zu den vier künstlichen Elementen, die keine Transurane darstellen. In der Natur entsteht dieses Element im Ergebnis des radioaktiven Zerfalls der Kerne schwerer Elemente. Allerdings gelang sein Nachweis in der Erdrinde erst, nachdem man es auf künstlichem Wege dargestellt hatte.
Promethium wurde mehrfach entdeckt und wieder »aus dem Verkehr gezogen«, ehe es die amerikanischen Forscher Marinsky, Glendenin und Coryell 1947 tatsächlich unter den im Kernreaktor beim Uranzerfall gebildeten Produkten fanden.
Heute kennen wir vierzehn Promethiumisotope. Sie sind ausnahmslos radioaktiv. Das längstlebige von ihnen ist Promethium 145 mit einer Halbwertszeit von etwa achtzehn Jahren. Von praktisch größter Bedeutung ist das Promethium 147 (Halbwertszeit 2,64 Jahre), das in miniaturisierten Atombatterien verwendet wird. Solche Batterien können einige Jahre lang elektrische Energie abgeben. Man setzt sie in Raumschiffen, Lenkgeschossen, Funkgeräten, Uhren, ja sogar in Hörapparaten ein.

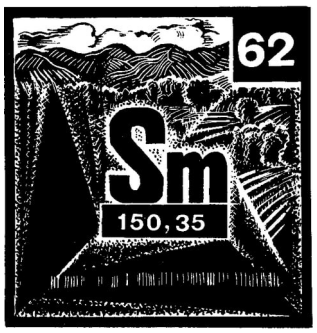


C. Coryell ist einer der Entdecker des Promethiums

Im Promethium einer Atombatterie findet eine zweifache Energieumwandlung statt. Zunächst bringt die Promethiumstrahlung lumineszierende Stoffe (Phosphore) zum Leuchten, und diese Lichtenergie wird dann in einer Siliziumzelle in elektrische Energie umgewandelt. Für eine Minibatterie werden nur 5 mg Promethiumoxid (von Promethium 147) verbraucht. Die Besonderheit des Promethiums 147 besteht darin, dass es praktisch keine Gammastrahlen liefert, sondern nur die weiche Betastrahlung, die bereits von der dünnen lumineszierenden Schicht sowie dem Batteriegehäuse aufgehalten wird.

Samarium

von W. W. Stanzo



Mitte des vorigen Jahrhunderts fand man im Ural ein schwarzes, glänzendes Mineral. In vielen Büchern zur Wissenschaftsgeschichte wird gesagt, dieses Mineral sei von dem russischen Bergingenieur W. J. Samarski entdeckt worden. Im Gegensatz dazu stellen P. R. Taube und J. I. Rudenko, Verfasser des populärwissenschaftlichen Buches »Vom Wasserstoff bis... ?«, folgendes fest: »In der Mitte des vorigen Jahrhunderts war der Ingenieur W. J. Samarski im Altai und im Ural Bergaufseher. Man kann nicht sagen, dass er sich durch besondere Talente auszeichnete. Arbeiter brachten ihm eines Tages ein unbekanntes Mineral von sehr schöner samtschwarzer Farbe, das in den Ilmen-Bergen gefunden worden war. Ein gerade anwesender katzbuckelnder Bürokrat schlug vor, das Mineral zu Ehren des Bergaufsehers Samarskit zu nennen. Der Einfallsreichtum des Bürokraten fand Gnade, das Mineral wurde getauft und der Sammlung einverleibt. Nach der Bezeichnung des Minerals, in dem Lecoq de Boisbaudran ein neues Element entdeckte, nannte er dieses Samarium. So ging der Name des Ingenieurs Samarski in die Geschichte ein.«

Das ist eine unterhaltsame Geschichte, aber von A bis Z erfunden. Tatsächlich war alles ganz anders, wie Professor S. A. Pogodin erläuterte. Bereits 1816 hatte Berzelius eine Analyse über ein in Schweden gefundenes schwarzes Mineral veröffentlicht, das Yttererde, Tantalpentoxid sowie die Oxide von Wolfram, Uran und einigen anderen Elementen enthielt. Dreiundzwanzig Jahre später beschrieb der deutsche Mineraloge Gustav Rose ein ähnliches Mineral aus den Ilmen-Bergen des Ural und bezeichnete es als Uranotantal. Weitere sieben Jahre später, 1846, taufte der Moskauer Chemiker R. I. German das Mineral in Yttroilminit um, da es seiner Meinung nach das neue Element Ilmenium enthielt. Doch es verging nicht einmal ein ganzes Jahr, bis der Chemieprofessor an der Universität Berlin Heinrich Rose (der Bruder von Gustav Rose) nachwies, dass im Uranotantal einerseits nicht Tantal, sondern das dem Tantal ähnliche Niob überwiegt, während andererseits die »Ilmeniumsäure« von German nichts anderes sei als ein Gemisch von Niobpentoxid mit Wolframtrioxid. Er hielt daher beide früher vorgeschlagenen Bezeichnungen des Minerals für falsch.

Am Schluss seiner Mitteilung über die von ihm erhaltenen neuen Ergebnisse schlug Rose vor, den Namen des Uranotantals in Samarskit abzuändern, zu Ehren von Oberst Samarski, dessen freundliche Unterstützung ihm ermöglicht hatte, seine Beobachtungen durchzuführen.

Erklärend sei dazu gesagt, dass Wassili Jewgrafowitsch Samarski-Bychowez (1803–1870) von 1845 bis 1861 Chef des Stabes der Bergingenieuranstalt war. Er hatte Rose Proben des schwarzen Minerals aus dem Ural für seine Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

So ist das erste Kapitel in der Geschichte des Elements Samarium mit Russland verbunden, das zweite dagegen mit Frankreich. 1878 trennte der französische Chemiker Delafontaine aus dem Samarskit das Didymoxid ab. Zu jener Zeit stellte die Spektralanalyse die Hauptmethode der »Elementenjäger« dar. Im Spektrum des aus Samarskit gewonnenen Didyms entdeckte Delafontaine zwei neue, blaue Linien. In der Annahme, dass sie einem neuen Element gehören, gab er diesem sogleich den Namen Decipium. Schon bald tauchten noch andere Mitteilungen über ungewöhnliche Spektrallinien im Didymoxid auf. Die Inhomogenität dieses Stoffs wurde dann schließlich von einem der »Befestiger des Periodensystems«, dem Entdecker des Galliums, Lecoq de Boisbaudran, endgültig bestätigt. Er fand ebenso wie

Delafontaine zwei neue, blaue Linien, die sich jedoch von den Linien des Decipiums unterschieden.
Lecoq de Boisbaudran nannte das neue Element Samarium, um daran zu erinnern, dass es aus dem Samarskit gewonnen worden war. Das war 1879.
Ein Jahr später fand der Schweizer Chemiker Marignac bei Untersuchung des Samarskits zwei Fraktionen, von denen eine genau das gleiche Spektrum lieferte wie das von Lecoq de Boisbaudran entdeckte Element. So wurde die Entdeckung des Samariums bestätigt. Die andere Fraktion enthielt dagegen, wie die Spektralanalyse zeigte, ein neues Element. Zu Ehren eines der ersten Forscher, die sich mit den seltenen Erden befasst hatten, Johan Gadolins, nannte er dieses Element Gadolinium. Das Decipium hingegen erwies sich als ein Gemisch aus Samarium und anderen Seltenerdmetallen, hauptsächlich Neodym und Praseodym.
Anfang des 20. Jahrhunderts wurde elementares Samarium dargestellt, doch noch einige Jahrzehnte hindurch fand das Element Nummer 62 keine Anwendung. Heute ist es ebenso wie seine Verbindungen für die Kernenergetik recht wichtig. Samarium besitzt einen großen Einfangquerschnitt für thermische Neutronen (etwa 6500 barn). Das ist mehr als bei den herkömmlichen Werkstoffen für die Regelstäbe in Atomreaktoren aus Bor und Cadmium. Keramische Werkstoffe mit Samariumoxid (ein schwach cremefarbenes Pulver) werden neuerdings als Schutzwerkstoffe im Reaktorbau verwendet.
In den letzten Jahren haben Wissenschaftler und Praktiker ihre besondere Aufmerksamkeit der intermetallischen Verbindung von Samarium und Cobalt $SmCo_5$ geschenkt, weil sie sich als großartiger Werkstoff für starke Permanentmagneten bewiesen hat. Außerdem ist Samarium Bestandteil von Gläsern, die lumineszieren und Infrarotstrahlung absorbieren.
Doch das Samarium ist nicht nur nützlich. In unseren Notizen über die Lanthaniden haben wir bereits wiederholt von den so genannten Reaktorgiften gesprochen, d. h. Produkten der Uranspaltung, die die Entwicklung der Kernkettenreaktion behindern oder sie sogar zum Stillstand bringen.
Die Physiker sind der Meinung, dass unter den radioaktiven Isotopen das Xenon 135 als Reaktorgift am gefährlichsten ist, während unter den stabilen Isotopen das Samarium mit der Massenzahl 149 genannt werden muss. Der Einfangquerschnitt für thermische Neutronen ist bei Samarium 149 außerordentlich groß und beträgt 66.000 barn. Nur bei zwei Gadoliniumisotopen ist er noch größer. Doch im Reaktor entsteht mehr Samarium als Gadolinium. Im Durchschnitt entfallen auf Samarium 149 (die übrigen Isotope dieses Elements nicht gerechnet) 1,3 % aller Bruchstücke und auf Gadolinium 155 gemeinsam mit dem Gadolinium 157 0,5 %.
Reaktorgifte werden auf verschiedene Weise bekämpft. Gelegentlich muss der Reaktor sogar zeitweise stillgelegt werden, damit die Kerne der radioaktiven Gifte Zeit finden, um zu zerfallen. Bei dem stabilen Isotop Samarium 149 wäre die Stillsetzung des Reaktors dagegen nutzlos, ja sogar schädlich. Die Akkumulation dieses Isotops würde auch bei abgeschaltetem Reaktor fortgesetzt, da ein anderes »Bruchstück« des Kernzerfalls, Promethium 149, sich in dieses Isotop umwandelt. Der in Betrieb befindliche Reaktor dagegen zeigt eine Art Selbstreinigung. Samarium 149 geht unter Neutronenabsorption in das Samarium 150 über, das langsame Neutronen sehr viel schlechter absorbiert. Für Reaktionen mit schnellen Neutronen ist Samarium 149 dagegen ungefährlich, denn schnelle Neutronen werden von seinen Kernen nicht eingefangen.
Um unseren Bericht über die Isotope zum Ende zu bringen, wollen wir schließlich noch erwähnen, dass natürliches Samarium aus sieben Isotopen mit den Massenzahlen 144, 147, 148, 149, 150, 152 (das verbreitetste Isotop) und 154 besteht. Samarium 147 ist ein α-Strahler mit einer Halbwertszeit von 10^{11} Jahren.
Das schöne Mineral Samarskit ist jedoch nicht nur des Samariums 147 wegen radioaktiv. Es enthält neben den seltenen Erden, Sauerstoff, Eisen, Tantal und Niob auch Uran.

Nur wenige Samariumverbindungen sind für die Praxis (selbst dann, wenn man die rein wissenschaftliche Praxis betrachtet) interessant. Die gewöhnlichen dreiwertigen Verbindungen dieses Elements unterscheiden sich kaum von den entsprechenden Verbindungen anderer leichter zugänglicher Seltenerdmetalle. Eine Ausnahme bildet wohl nur das Samariumtribromid $SmBr_3$; es ist unter den Seltenerdbromiden der am leichtesten schmelzende Stoff.
Bekannt sind auch Verbindungen, in denen das Element Nummer 62 die Wertigkeit +2 betätigt. Insbesondere handelt es sich dabei um das wenig wasserlösliche Difluorid SmF_2 und das orangefarbene kristalline Sulfat $SmSO_4$. Die letztgenannte Verbindung verdient insofern Interesse, als bei ihrer Auflösung in verdünnten Säuren Wasserstoff freigesetzt wird.
Zusammenfassend können wir feststellen, dass Samarium vorläufig für die Technik wichtiger ist als alle seine Verbindungen zusammengenommen. Das gilt allerdings nur, wenn die Legierung mit Cobalt nicht gerechnet wird.

Europium

von W. W. Stanzo



Das letzte Seltenerdelement unter den Ceriterden, das Europium, gehört ebenso wie seine Nachbarn im Periodensystem zu den stärksten Absorptionsmitteln für thermische Neutronen. Darauf gründet sich seine Verwendung in der Kerntechnik sowie in der Strahlenschutztechnik.

Als Neutronenschutzwerkstoff ist das Element Nummer 63 deswegen interessant, weil seine natürlichen Isotope ^{151}Eu und ^{153}Eu durch Neutronenabsorption in Isotope übergehen, deren Einfangquerschnitt für thermische Neutronen fast ebenso groß ist.

In Atomreaktoren gewonnenes radioaktives Europium wurde zur Therapie einiger Krebsformen benutzt.

Große Bedeutung gewann Europium als Aktivierungsmittel für Luminophore. Insbesondere werden das Oxid, das Oxisulfid und das Orthovanadat YVO_4 des Yttriums, die zur Erzeugung der roten Farbkomponente bei Fernsehbildschirmen dienen, durch Europiumspuren aktiviert. Auch andere europiumaktivierte Luminophore haben praktische Bedeutung. Ihre Basis bilden Zinksulfid und Strontiumsulfid, Natriumfluorid und Calciumfluorid sowie Calciumsilikat und Bariumsilikat.

Bekannt ist auch, dass man den Versuch unternommen hat, bestimmte Sonderlegierungen (insbesondere auf der Basis von Zirkonium) mit Europium herzustellen, das von den übrigen Lanthaniden abgetrennt worden war.

Doch das Element Nummer 63 ähnelt den anderen Seltenerdmetallen nicht in allen Eigenschaften. Europium ist das leichteste Element unter den Lanthaniden; seine Dichte beträgt nur 5,245 g/cm^3, und unter sämtlichen Lanthaniden hat es den größten Atomdurchmesser. Mit diesen »Anomalien« bringen einige Forscher die Tatsache in Verbindung, dass das Europium von den Seltenerdmetallen die geringste Korrosionsbeständigkeit in feuchter Luft bzw. in Wasser aufweist.

Bei der Reaktion mit Wasser bildet Europium die lösliche Verbindung $Eu(OH)_2 \cdot 2\ H_2O$. Sie ist gelb, wird jedoch während der Aufbewahrung allmählich weiß. Offenbar erfolgt hier eine weitere Oxidation durch Luftsauerstoff zum Eu_2O_3.

Wie wir bereits wissen, tritt Europium in seinen Verbindungen zwei- und dreiwertig auf. Die Mehrzahl seiner Verbindungen ist weiß, gewöhnlich mit einem Stich ins Creme-, Rosa- oder Hellorangefarbene. Europiumverbindungen mit Chlor und Brom sind lichtempfindlich.

Bekanntlich können die dreiwertigen Ionen vieler Lanthaniden, ähnlich dem Cr^{+3}-Ion im Rubin, zur Anregung von Laserstrahlung eingesetzt werden. Doch nur das Eu^{+3}-Ion liefert eine Strahlung, die in dem Bereich des Spektrums liegt, der vom menschlichen Auge wahrgenommen wird. Der Strahl des Europiumlasers ist orangefarben.

Woher der Name des Elements Nummer 63 stammt ist nicht schwer zu begreifen. Was aber seine Entdeckungsgeschichte betrifft, so war sie mühevoll und langwierig. 1886 trennte der französische Chemiker Demarcay aus dem Samariumoxid ein neues Element ab, das anscheinend unreines Europium gewesen ist. Es gelang jedoch nicht, seinen Versuch zu reproduzieren. Im gleichen Jahre hatte der Engländer Crookes im Spektrum des Samarskits eine neue Linie entdeckt. Sechs Jahre später trat Lecoq de Boisbaudran mit einer analogen

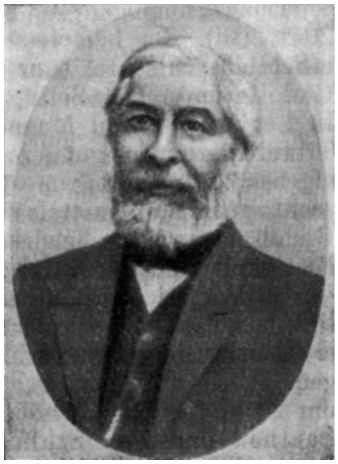
Mitteilung an die Öffentlichkeit. Doch alle Angaben über das neue Element waren mehr oder weniger unzuverlässig.
Demarcay forschte weiter. Zur Abtrennung des neuen Elements aus dem Samariumoxid verwandte er einige Jahre und gewann schließlich (unterdessen war das Jahr 1896 herangekommen) ein reines Präparat, das klar und deutlich die Spektrallinie des neuen Elements lieferte. 1901 erhielt das Element dann nach einer ganzen Reihe von Kontrollversuchen seine heutige Bezeichnung. Metallisches Europium wurde allerdings erst 1937 dargestellt.

Gadolinium

von W. W. Stanzo



Das Element Gadolinium wurde 1880 durch den Schweizer Chemiker Jean Charles Galissard de Marignac (1817–1894) entdeckt. Er hatte lange Zeit in Frankreich gearbeitet. Gemeinsame wissenschaftliche Interessen – die seltenen Erden einerseits und die Spektralanalyse andererseits – verbanden ihn mit Lecoq de Boisbaudran. Dieser Wissenschaftler war es auch, der die von Marignac entdeckte neue Erde mit dessen Einverständnis als Gadoliniumerde bezeichnete. Zwei Jahre nach dem Tod Marignacs wurde auch elementares Gadolinium in relativ reiner Form dargestellt. Übrigens war das der erste Fall in der Wissenschaftsgeschichte, dass ein chemisches Element seinen Namen zum Andenken an einen Wissenschaftler erhielt. Johan Gadolin war einer der ersten Erforscher der seltenen Erden.



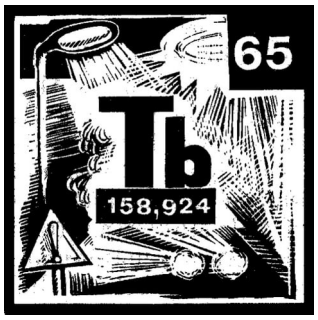
1880 fand J. C. Galissard de Marignac das Gadolinium

Auf den ersten Blick unterscheidet sich Gadolinium in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften nicht von den anderen Seltenerdmetallen. Es ist ein helles, an der Luft nur unwesentlich oxidierendes Metall, das sich in Bezug auf Säuren und andere Reagenzien ebenso wie Lanthan und Cer verhält. Mit dem Gadolinium beginnt jedoch die Untergruppe der Yttererden innerhalb der Seltenerdmetalle, und das bedeutet (wie wir aus dem Artikel über das Lanthan bereits wissen), dass es im 4*f*-Niveau seiner Atome bereits Elektronen mit antiparallelem Spin geben muss. Im Vergleich zum Atom des vorhergehenden Elements – des Europiums– ist im Gadoliniumatom nur ein einziges Elektron dazugekommen. Doch dieses zusätzliche Elektron gelangte in die zweite Elektronenschale von außen in das 5*d*-Niveau, und in allen anderen Haupt- und Nebenquantenzahlen sind Europium und Gadolinium gleich aufgebaut. Nur ein Elektron also und im Kern ein weiteres Proton; doch wie verwandeln sie einige Eigenschaften des nächsten Lanthanids? In erster Linie ist zu sagen, dass Gadolinium von allen Elementen den größten Einfangquerschnitt für thermische Neutronen besitzt. Für das natürliche Gemisch der Gadoliniumisotope beträgt dieser Wert 46.000 barn. Gadolinium 157 (sein Anteil im natürlichen Gemisch beträgt 15,68 %) hat einen Einfangquerschnitt über 150.000 barn. Damit ist Gadolinium der »Rekordhalter« unter den stabilen Isotopen.

Ein so großer Einfangquerschnitt gibt die Möglichkeit, Gadolinium zur Steuerung der Kettenreaktion in Kernreaktoren sowie zum Schutz gegen Neutronen einzusetzen. Allerdings »brennen« die einfangaktiven Gadoliniumisotope (^{157}Gd und ^{155}Gd) in den Reaktoren verhältnismäßig rasch »aus« und verwandeln sich in »benachbarte« Kerne, deren Einfangquerschnitt um viele Größenordnungen niedriger liegt. Deshalb können in den Konstruktionen von Regelstäben auch andere Seltenerdmetalle, vor allem Samarium und Europium, mit dem Gadolinium konkurrieren.
Das Element Nummer 64 hat nicht nur einen großen Einfangquerschnitt, sondern es ist auch gut verträglich mit den anderen Schwarzmetallkomponenten. Darum ist ein Gadoliniumzusatz bis 30 % möglich, ohne dass die Homogenität verloren geht.
Ebenso homogen sind Gadolinium-Titan-Legierungen (bis 20 % Gd). Cer beispielsweise löst sich im Titan dagegen erheblich schlechter (nur ein Vierzigstel im Vergleich zum Gadolinium). Die Seltenerdmetalle fügen sich nicht nur in Legierungen auf Magnesiumgrundlage, sondern auch in Titanlegierungen gut ein. Eine Verbesserung der Titaneigenschaften (dort, wo es nötig ist, denn diese sind ohnehin recht gut) muss mittels Gadolinium erfolgen. Ein 5%iger Gadoliniumzusatz bewirkt eine merkliche Steigerung der Festigkeit und der Fließgrenze von Titanlegierungen.
Im Vergleich mit allen übrigen Lanthaniden hat Gadolinium außerdem noch den größten spezifischen Widerstand; er ist etwa doppelt so groß wie bei den Gadoliniumhomologen. Auch die spezifische Wärme von Gadolinium liegt um 20 % (bei 25 °C) höher als die spezifische Wärme von Lanthan und Cer. Schließlich stellen seine magnetischen Eigenschaften das Element Nummer 64 in eine Reihe mit Eisen, Cobalt und Nickel. Unter gewöhnlichen Bedingungen, wenn Lanthan und die übrigen Lanthaniden paramagnetisch sind, ist Gadolinium ferromagnetisch, und zwar sogar stärker als Nickel und Cobalt. Während jedoch Eisen und Cobalt ihren Ferromagnetismus auch bei Temperaturen in der Größenordnung von 1000 K bewahren, sind es bei Nickel 631 K. Gadolinium hingegen verliert diese Eigenschaft, wenn es auf nur 290 K (17 °C) erwärmt wird.
Ungewöhnlich sind auch die magnetischen Eigenschaften einiger Gadoliniumverbindungen. Sein Sulfat und sein Chlorid (Gadolinium ist übrigens stets dreiwertig) kühlen sich bei Entmagnetisierung merklich ab. Diese Eigenschaft wurde zur Erzielung extrem tiefer Temperaturen benutzt. Man bringt das Salz $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8\ H_2O$ in ein Magnetfeld und kühlt es bis zur tiefstmöglichen Temperatur ab. Dann lässt man das Salz entmagnetisieren. Dabei verringert sich der Energievorrat, den das Salz besaß, noch weiter, und im Endeffekt unterscheidet sich die Temperatur der Kristalle vom absoluten Nullpunkt nur noch um ein tausendstel Grad.
Für das Gebiet der extrem niedrigen Temperaturen wurde noch eine weitere Anwendung des Elements Nummer 64 gefunden. Eine Legierung von Gadolinium mit Cer und Ruthenium erreicht unter diesen Verhältnissen Supraleitfähigkeit und zeigt zugleich schwachen Ferromagnetismus. So sind das Gadolinium sowie seine Verbindungen und Legierungen von dauerndem Interesse für die Magnetochemie. Eine andere Gadoliniumlegierung, und zwar mit Titan, verwendet man als Aktivierungsmittel für die Zündvorrichtungen von Leuchtstofflampen. Diese Legierung wurde zum ersten Mal in der UdSSR hergestellt.
Einige Worte zu anderen praktisch bedeutsamen Verbindungen des Elements Nummer 64. Gadoliniumoxid Gd_2O_3 wird als ein Bestandteil von Eisen-Yttrium-Ferriten benutzt. Ein neues Luminophor, Gadoliniumoxisulfid, erlaubt die Herstellung beträchtlich kontrastreicherer Röntgenaufnahmen. Gadoliniummolybdat ist Bestandteil des Gallium-Gadolinium-Granats. Dieser Werkstoff ist von großem Interesse für die Optoelektronik. Gadoliniumselenid Gd_2Se_3 schließlich hat Halbleitereigenschaften.

Terbium

von W. W. Stanzo

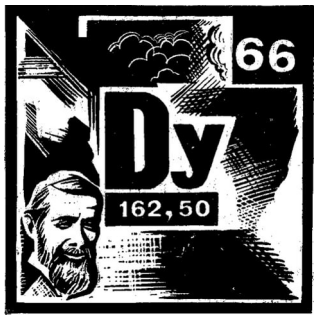


Das Element Nummer 65 existiert in der Natur nur in Form eines einzigen stabilen Isotops, des Terbiums 159. Es ist ein seltenes und teures Element, das vorläufig in der Hauptsache verwendet wird, um seine eigenen Eigenschaften zu erkunden. In äußerst begrenztem Umfang werden Terbiumverbindungen in Luminophoren, Laserwerkstoffen und Ferriten eingesetzt.
Künstliche Terbiumisotope hat man in recht reicher Zahl darstellen können. Ihre Massenzahlen reichen von 147 bis 163, wobei das stabile Terbiumisotop ^{159}Tb natürlich herausgenommen werden muss. Diese sechzehn Isotope zeichnen sich nicht durch Langlebigkeit aus. Die größte Halbwertszeit besitzt das Terbium 157, und zwar sind es über 100 Jahre. Terbium 160, das aus dem stabilen Terbium 159 sowie aus Gadolinium 160 infolge von Kernreaktionen hervorgeht, hat als Radioisotopenindikator praktische Verwendung gefunden. Die Halbwertszeit dieses Isotops beträgt 72,3 Tage.
Bemerkenswert sind auch die magnetischen Eigenschaften von Terbium. Unter gewöhnlichen Bedingungen ist es paramagnetisch, doch bei Abkühlung bis auf minus 54 °C und darunter nimmt es ferromagnetische Eigenschaften an. Im Übrigen ist es ein recht gewöhnliches Metall von silberweißer Farbe, das sich beim Erhitzen mit einer Oxidhaut bedeckt.
Das dunkelbraune, pulverförmige Terbiumoxid hat die Zusammensetzung Tb_4O_7 oder $Tb_2O_3 \cdot 2\,TbO_2$. Das bedeutet, dass ein Teil der Terbiumatome bei Oxidation je drei Elektronen, ein anderer Teil dagegen je vier Elektronen abgibt. Ebenso wie das Praseodymoxid Pr_6O_{11} muss dieser Stoff als Zwischenverbindung zwischen den beiden »reinen« Terbiumoxiden Tb_2O_3 und TbO_2 angesehen werden. Die Chemiker vermochten beide Stoffe sogar getrennt darzustellen, zunächst Tb_2O_3 und daraus dann durch Oxidation mit atomarem Sauerstoff auch TbO_2. Untersucht sind beide Stoffe wesentlich schlechter als das Mischoxid, das sich auf »natürlichem Wege« bildet. Damit die Oxidationsreaktion rasch verläuft, genügt es, Terbium auf 180 °C zu erhitzen.
Unter den übrigen Terbiumverbindungen sind die Chloride und Fluoride für den Chemiker interessant. Das Fluorid des vierwertigen Terbiums TbF_4, das unter der Einwirkung elementaren Fluors aus TbF_3 entsteht, ist völlig farblos. Terbiumtrichlorid $TbCl_3$ ist die leichtestschmelzende Verbindung von den Halogeniden der Seltenerdmetalle; es schmilzt unter 600 °C.
Die Geschichte des Terbiums ist recht verworren. Im Verlauf eines halben Jahrhunderts wurde die Existenz dieses Elements wiederholt angezweifelt, obwohl der Terbiumentdecker Carl Mosander ein so bedeutender Fachmann auf dem Gebiet der Chemie der seltenen Erden war. Er hatte die Yttererde 1843 in drei Erden, die Oxide von Yttrium, Terbium und Erbium, aufgetrennt. Aber selbst so bekannte Wissenschaftler des 19. Jahrhunderts wie Bunsen und Cleve fanden in der Yttererde nur zwei Oxide und hielten die Existenz des Terbiumoxids, der dritten Erde, für zweifelhaft. Später entdeckte Lecoq de Boisbaudran Terbium (zusammen mit Gadolinium und Samarium) in dem Pseudoelement Mosandrium. Doch dann geriet auch diesem bedeutenden Wissenschaftler die reine Vernunft ins unreine, und er kam zu dem Schluss, dass nicht nur ein Terbium existiere, sondern dass es mehrere Elemente, eine ganze Gruppe von Terbinen, geben müsse. Erst zu Beginn des 20. Jahrhunderts konnte der bekannte französische Chemiker Georges Urbain reine Terbiumpräparate darstellen und dem Streit ein

Ende bereiten. Die Terbiumsalze waren tatsächlich rosafarben, wie es bereits Mosander angegeben hatte.

Dysprosium

von W. W. Stanzo



Dysprosium gehört zu den verbreitetsten Elementen unter den Yttererden. Sein Gehalt in der Erdrinde ist viereinhalbmal so groß wie der Wolframgehalt. Äußerlich ist es von den übrigen Mitgliedern der Seltenerdfamilie nicht zu unterscheiden; es betätigt die Wertigkeit +3; die Farbe des Oxids und der Salze ist hellgelb, gewöhnlich mit einer grünlichen, seltener einer orangefarbenen Schattierung.

Die Bezeichnung des Elements stammt aus dem Griechischen und bedeutet soviel wie das »Schwerzugängliche«. Sie spiegelt die Schwierigkeiten wider, die sein Entdecker überwinden musste. Das Oxid, die Dysprosiumerde, fand Lecoq de Boisbaudran spektroskopisch und trennte es dann vom Yttriumoxid ab. Das geschah 1886. Zwanzig Jahre später erhielt Urbain das Dysprosium in relativ reiner Form.

Die mehr oder weniger genaue Bestimmung der wichtigsten physikalisch-chemischen Konstanten gelang jedoch erst, nachdem A. N. Daape und F. Spending ein zweistufiges Verfahren zur Gewinnung von elementarem Dysprosium entwickelt hatten. Zunächst setzt man das Dysprosiumoxid zu diesem Zweck in das Fluorid um und behandelt dieses dann mit metallischem Calcium unter rascher Erhitzung auf 1500 °C. Auf diese Weise erhält man ein silberweißes, plastisches Metall der Dichte 8,5 g/cm^3, das bei 1407 °C schmilzt. In der UdSSR stellt man heutzutage Dysprosium mit einer Reinheit von 99,76 % auf calciumthermischem Wege her.

Unter den übrigen Lanthaniden tritt das Dysprosium kaum hervor. Gewiss, ebenso wie das Gadolinium zeigt es unter bestimmten Bedingungen Ferromagnetismus, jedoch nur bei niedriger Temperatur.

Natürliches Dysprosium besteht aus sieben stabilen Isotopen mit den Massenzahlen 156, 158, 160, 161, 162, 163 und 164. Das schwerste Isotop ist stärker verbreitet als alle anderen (auf seinen Anteil entfallen im natürlichen Gemisch 28,18 %); das leichteste Isotop ist zugleich auch am seltensten (0,0524 %).

Die radioaktiven Dysprosiumisotope sind kurzlebig, ausgenommen das Dysprosium 159 (seine Halbwertszeit beträgt 134 Tage). Hergestellt wird es aus dem Dysprosium 158 durch Neutronenbeschuß. Auch ein anderes radioaktives Dysprosiumisotop findet bei chemischen Untersuchungen als radioaktiver Indikator Verwendung, das Isotop mit der Massenzahl 165. Dieses Isotop hat mit 2600 barn zugleich auch unter allen Isotopen des Elements Nummer 66 den größten Einfangquerschnitt für thermische Neutronen.

Für die Kernenergetik ist Dysprosium nur von begrenztem Interesse, da sein Einfangquerschnitt für thermische Neutronen (mit über 1000 barn) im Vergleich zu Bor oder Cadmium recht groß, aber viel kleiner ist als bei einigen anderen Lanthaniden wie dem Gadolinium oder Samarium. Allerdings hat Dysprosium einen höheren Schmelzpunkt als diese, was die Chancen wieder ein wenig ins Gleichgewicht bringt.

Die praktische Verwendung von Dysprosium ist vorläufig begrenzt. In kleinen Mengen sind Dysprosium und einige seiner Verbindungen in Phosphoren, in magnetischen Legierungen sowie in Spezialgläsern enthalten. Fachleute vertreten die Auffassung, dass das Element in Zukunft sowohl in der Radioelektronik als auch in der chemischen Industrie als Katalysator Verwendung finden könnte.

In der Literatur findet man Mitteilungen über Dysprosiumzusätze (gemeinsam mit Erbium und Samarium) zu Legierungen auf Zirkonbasis. Solche Legierungen sind besser als reines Zirkonium und lassen sich durch Pressen bearbeiten. Auch Zink ist mit Dysprosium legiert worden. Über das Versuchsstadium hinaus sind diese Dinge allerdings nicht gediehen.

Holmium

von W. W. Stanzo



Auf der 8. Mendelejewtagung (1958) ergriff auch ein bekannter deutscher Wissenschaftler, einer der Entdecker des Rheniums, Walther Noddack, das Wort. Sein Vortrag galt allerdings nicht dem Rhenium. »Die technische Trennung und Reindarstellung von Seltenerdelementen der Yttriumfamilie«, so lautete sein Thema.
Noddack berichtete unter anderem, dass er zur Abtrennung von 10 mg reinem Holmiumoxids zehntausend fraktionierte Kristallisationen ausführen musste. Heute gewinnt man durch Flüssig-Flüssig-Extraktion sowie durch Ionenaustausch einige 100 kg Holmiumoxid mit einer Reinheit von über 99,99 %.
Für die Verbindungen des Elements Nummer 67, eines stark zerstreuten und seltenen Elements, ist die gelbe Farbe in verschiedenen Schattierungen charakteristisch. Vorläufig benutzt man diese Verbindungen nur für Forschungszwecke.
Vor einigen Jahren allerdings ging eine Mitteilung durch die Presse, wonach das Ho^{3+}-Ion zur Erzeugung von Laserstrahlung im Infrarotbereich (Wellenlänge 2,05 µm) verwendet werden kann. Die gleiche Eigenschaft jedoch haben auch Ionen anderer Lanthaniden; der Unterschied liegt nur in der emittierten Wellenlänge.
Holmium ist ein ideal paramagnetischer Stoff, doch besitzt auch die Mehrzahl der übrigen Seltenerdmetalle ähnliche magnetische Eigenschaften.
Natürliches Holmium ist ein so genanntes Reinelement (es besteht ausschließlich aus Atomen mit der Massenzahl 165); aber auch darin ist das Element Nummer 67 nicht einmalig. Man konnte feststellen, dass sich Holmiumverbindungen als Katalysatoren einsetzen lassen, doch auch andere Lanthaniden wirken katalytisch.



P. T. Cleve entdeckte Holmium und Thulium

So könnte man feststellen, dass das Holmium vorläufig »sein Gesicht noch nicht gefunden hat«.
Die meisten Wissenschaftshistoriker sind der Auffassung, Holmium sei 1879 durch den schwedischen Chemiker Cleve entdeckt worden. Cleve hatte durch weitere Auftrennung der Komponenten des Yttriumoxids aus dem Erbiumoxid analoge Verbindungen von Ytterbium, Thulium und Holmium erhalten. Zur gleichen Zeit (in den Jahren 1878 und 1879) untersuchte

aber auch der Schweizer Sore die Spektren der Erbiumerde und bemerkte die Aufspaltung einiger Spektrallinien. Er versah das neue Element mit dem Index X; doch erst in der Gegenwart wurde bekannt, dass die von Sore neu entdeckten Linien dem Holmium angehören. Seinen Namen erhielt das Element Nummer 67 von Cleve. Holmia ist die lateinische Schreibweise des alten Namens von Stockholm.

Erbium

von W. W. Stanzo



Erbiumoxid trennte Carl Mosander 1843 aus Yttererde ab. Das auf diesem Wege erhaltene rosafarbene Oxid wurde dann zur Quelle, aus der zwei weitere neue Seltenerdmetalle, das Ytterbium und das Thulium, »geschöpft« wurden.

Außer durch die Rosafärbung der meisten Verbindungen, darunter auch des Oxids (Er_2O_3), unterscheidet sich Erbium nahezu in nichts von den übrigen Lanthaniden der Yttererden. Allenfalls zeichnen die etwas größere Festigkeit und Härte dieses Element aus. Die Druckfestigkeit von Erbium beträgt 78 kp/mm^2.

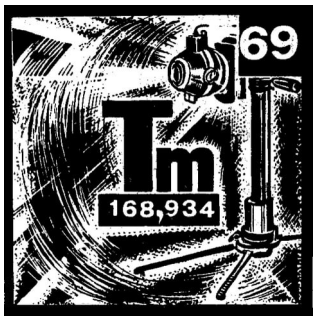
Gemeinsam mit dem Lutetium und dem Thulium gehört Erbium zu den schwersten Lanthaniden; seine Dichte liegt über 9 g/cm^3.

Der Hauptanwendungsbereich für Erbium ist heute die Herstellung von hochwertigen Farbgläsern. Außerdem bewirken Erbiumgläser eine ausgezeichnete Infrarotabsorption.

Potentielle Anwendungsgebiete des Elements Nummer 68 sind die Kernenergetik (Regelstäbe), die Lichttechnik (als Aktivierungsmittel für Phosphore), die Produktion von Ferriten und magnetischen Legierungen sowie die Lasertechnik. Hier wird bereits heute Erbiumoxid mit einem Thuliumzusatz verwendet.

Thulium

von W. W. Stanzo



Zu Zeiten des Römischen Reiches bezeichnete man Skandinavien oder allgemein den Norden Europas als Thule. Thulium heißt ein Element, das Cleve 1879 entdeckte. Zunächst fand er neue Spektrallinien, und später trennte er als erster aus dem Gadolinit das blassgrüne Oxid des Elements Nummer 69 ab.

Nach Angaben von Akademiemitglied A. P. Winogradow ist Thulium (wenn man das Promethium nicht rechnet) unter den Seltenerdmetallen das seltenste. Sein, Gehalt in der Erdrinde beträgt $8 \cdot 10^{-5}$ %. Mit seiner Schwerschmelzbarkeit steht Thulium unter den Lanthaniden an zweiter Stelle; seine Schmelztemperatur beträgt 1550 bis 1600 °C. In den Nachschlagewerken werden oft verschiedene Werte angegeben, was seinen Grund offenbar in der unterschiedlichen Reinheit der zur Temperaturbestimmung verwendeten Proben hat. Auch seine Siedetemperatur tritt nur hinter der des Lutetiums zurück.

Ungeachtet der minimalen Verbreitung fand Thulium früher praktische Verwendung als viele wesentlich häufigere Lanthaniden. So wissen wir beispielsweise, dass man Halbleiterwerkstoffen Thuliumspuren zusetzt (dies geschieht insbesondere bei Galliumarsenid). Das gleiche gilt auch für Laserwerkstoffe. Doch wichtiger als das stabile Thuliumisotop ^{169}Tm ist für uns am Ende doch das radioaktive Thulium 170.

Thulium 170 bildet sich in Atomreaktoren bei der Bestrahlung von natürlichem Thulium mit Neutronen. Das hierbei entstehende Isotop mit einer Halbwertszeit von 129 Tagen emittiert relativ weiche Gammastrahlung mit einer Energie von 84 keV. Die Energie harter Gammastrahlung wird nicht in Kiloelektronenvolt, sondern in MeV, d. h. Millionen Elektronenvolt, gemessen.

Auf der Basis dieses Isotops wurden kompakte Röntgendurchleuchtungsanlagen entwickelt, die im Vergleich mit gewöhnlichen Röntgenapparaten viele Vorzüge aufweisen. Im Unterschied zu diesen benötigen die Thuliumgeräte keine Stromversorgung; sie sind sehr viel kleiner, leichter und einfacher in der Konstruktion. Miniaturisierte Thuliumgeräte sind für die Röntgendiagnostik solcher Gewebe und Organe geeignet, die man mit gewöhnlichen Röntgenapparaten schwer oder gelegentlich auch gar nicht durchleuchten kann.

Mit der Gammastrahlung von Thulium werden aber nicht nur lebende Gewebe, sondern auch Metalle durchleuchtet. Thulium-Gammadefektoskope sind für die Durchleuchtung dünnwandiger Teile und Schweißnähte sehr bequem. Diese Defektoskope sind an Werkstücken mit unter 6 mm Dicke am empfindlichsten. Mit Thulium 170 wurden gänzlich unsichtbare Schriftzeichen und Symbole auf der Bronzeeinlage eines assyrischen Helms aus dem 9. Jahrhundert v. u. Z. entdeckt. Man hüllte den Helm in lichtempfindliches Material und durchleuchtete ihn von innen mit der weichen Gammastrahlung des radioaktiven Thuliums. Auf dem entwickelten Film erkannte man dann die von der Zeit abgetragenen Zeichen.

Außer in Defektoskopen werden Thulium-170-Präparate auch in Geräten benutzt, die man als Trübemesser bezeichnet. Aus der Gammastrahlenstreuung bestimmt man mit Hilfe dieser Geräte die Menge der in einer Flüssigkeit suspendierten Teilchen.

Für Thuliumgeräte sind ihre geringe Größe, die Zuverlässigkeit und die große Arbeitsgeschwindigkeit charakteristisch. Ihr einziger Nachteil besteht in der relativ kurzen Halbwertszeit von Thulium 170.

Ytterbium

von W. W. Stanzo



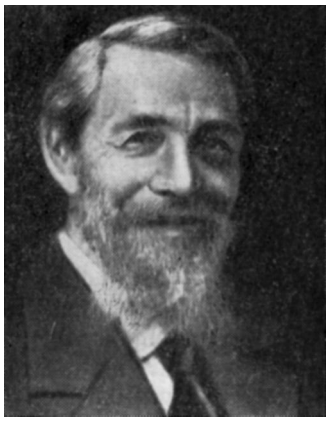
Wieder haben wir ein Element vor uns, von dem es fast nichts zu berichten gibt. Ytterbium zeigt allerdings einige Abweichungen von dem, was für Seltenerdmetalle normal ist. Insbesondere ist Ytterbium imstande, die Wertigkeit +2 zu betätigen, so dass die Möglichkeit der Abtrennung von Ytterbium aus dem natürlichen Seltenerdgemisch etwas größer ist.
Unter den Lanthaniden ähnelt es dem Europium am meisten. Kleines Atomvolumen im Vergleich zu den übrigen Lanthaniden, verminderte Dichte und niedrigere Schmelztemperatur – diese Eigenschaften finden wir beim Europium und beim Ytterbium. Die elektrische Leitfähigkeit des Ytterbiums ist jedoch fast dreimal so groß wie die der übrigen Lanthaniden einschließlich Europium.
Ytterbiumoxid und die Ytterbiumsalze sind weiß.
Die praktische Verwendung dieses Elements beschränkt sich auf einige Speziallegierungen, in der Hauptsache auf Aluminiumgrundlage. Außerdem wird ein Gemisch von Ytterbium- und Yttriumoxiden feuerfesten Stoffen auf der Basis von Zirkondioxid zugesetzt. Der Zusatz bewirkt eine Stabilisierung der Eigenschaften dieser Werkstoffe.
Entdeckt wurde Ytterbium 1878 von Marignac im Erbiumoxid.

Lutetium

von W. W. Stanzo



Die Entdeckungsgeschichte des Elements Nummer 71, des Lutetiums, kann in Kurzform folgendermaßen dargestellt werden: In Gestalt eines neuen Seltenerdoxids wurde das Lutetium 1907 von Georges Urbain im Ytterbiumoxid gefunden, das Marignac 1878 aus dem Erbiumoxid abgetrennt hatte. Erbium gewann 1843 Mosander aus der Yttererde, die 1797 von Ekeberg in dem Mineral Gadolinit entdeckt worden war.
Den Namen des neuen Elements leitete Urbain von Lutetian, der alten lateinischen Bezeichnung der französischen Hauptstadt Paris, ab.
Urbains Priorität wurde durch Auer von Welsbach bestritten, der das Element Nummer 71 einige Monate später entdeckt und ihm den Namen Cassiopeium gegeben hatte. 1914 beschloss die Internationale Atomgewichtskommission endgültig, das Element Lutetium zu nennen, doch noch viele Jahre lang wurde – besonders in der deutschen Literatur – die Bezeichnung Cassiopeium verwendet.
Lutetium ist das letzte Lanthanid und zugleich das schwerste (Dichte 9,849 g/cm^3), das am schwersten schmelzende (Schmelztemperatur 1700 ± 50 °C), das am schwersten zugängliche und eins der teuersten.
Unter den Verbindungen des Elements Nummer 71 tritt nur sein Trifluorid hervor, das unter den Trifluoriden der Seltenerdmetalle den niedrigsten Schmelzpunkt hat. Allgemein kann gesagt werden, dass sich die Temperaturparameter der Seltenerdhalogenide gesetzmäßig ändern, doch es ist charakteristisch, dass sich das Minimum der Schmelztemperaturen mit »Erleichterung« des Anions in der Reihe der Lanthaniden immer weiter nach rechts verschiebt. Das leichtestschmelzende Iodid besitzt das Praseodym, beim Bromid ist es das Samarium, beim Chlorid das Terbium und beim Fluorid schließlich das Lutetium.



Das Lutetium wurde von G. Urbain aufgefunden

In voller Übereinstimmung mit der Lanthanidenkontrak-tion hat Lutetium von den Lanthaniden das geringste Volumen, und das Lu^{3+}-Ion besitzt den kleinsten Radius, 0,099 nm. Nach den übrigen Merkmalen und Eigenschaften unterscheidet sich das Lutetium wenig von den anderen Lanthaniden.
Natürliches Lutetium besteht nur aus zwei Isotopen, dem stabilen Lutetium 175 (97,412 %) und dem β-Strahler Lutetium 176 (2,588 %) mit einer Halbwertszeit von 20 Milliarden

Jahren. Somit hat sich die Lutetiummenge während der Existenz unseres Planeten ein wenig verringert. Auf künstlichem Wege wurden noch einige weitere Radioisotope des Lutetiums mit Halbwertszeiten von 22 Minuten bis 500 Tagen erhalten. Das letzte Lutetiumisotop (ein Neutronenmangelisotop mit der Massenzahl 166) wurde 1968 in Dubna dargestellt. Unter den übrigen atomaren Spielarten des Elements Nummer 71 verlangt das Isotop Lutetium 176 ein gewisses Interesse, da es zur Bestimmung des Lutetiumgehalts in Verbindungen von Seltenerdmetallen mittels Aktivierungsanalyse benutzt werden kann. Man erhält das Lutetium 176 (und zwar das Isotop) aus natürlichem Lutetium im Neutronenstrom von Kernreaktoren. Die Halbwertszeit des Isotops ist sehr viel kleiner als beim Isotop ^{176}Lu im Grundzustand und beträgt nur 3,71 Stunden.

Praktische Bedeutung hat Lutetium vorläufig nicht. Man weiß allerdings, dass ein Lutetiumzusatz die Eigenschaften von Chrom günstig beeinflusst. Es ist nicht ausgeschlossen, dass es gelingt, Lutetium in dem Maße, wie sich seine Zugänglichkeit verbessert, als Katalysator oder als Aktivierungsmittel für Luminophore bzw. auch in Lasern einzusetzen, also überall dort, wo wir die anderen Lanthaniden bereits finden.

Damit sind wir am Ende der Berichte über die Lanthaniden, Elemente, denen ausnahmslos eine große Zukunft prophezeit wird. Hätte man Marignac, Lecoq de Boisbaudran, Cleve, Auer von Welsbach, Demarcay und anderen hervorragenden Forschern auf dem Gebiet der seltenen Erden, die Ende des 19. bzw. Anfang des 20. Jahrhunderts lebten, gesagt, dass die meisten der von ihnen entdeckten Elemente in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts große praktische Bedeutung gewinnen, so hätten es ihre Entdecker wahrscheinlich nicht geglaubt, außer vielleicht Urbain, aber dafür war Urbain nicht nur Chemiker, sondern auch Künstler.

Hafnium

von J. M. Poleshajew



Hafnium ist ein junges Element. Die Menschheit kennt es erst seit etwa fünfzig Jahren. Zu Beginn der zwanziger Jahre des 20. Jahrhunderts waren von neunundachtzig in der Natur existierenden Elementen nur drei noch unentdeckt geblieben, unter ihnen befand sich auch das Element Nummer 72, das zukünftige Hafnium.

Elemente im Periodensystem, deren Eigenschaften sich sehr stark ähneln, bezeichnet man als Homologe. Ein besonders hervorstechendes Beispiel für chemische Homologe stellen die einander so außerordentlich ähnlichen Elemente Zirkonium und Hafnium dar. Bislang konnte keine einzige Reaktion gefunden werden, zu der das eine Element fähig war, das andere jedoch nicht. Das erklärt sich aus der Tatsache, dass die äußeren Elektronenschalen beim Hafnium und beim Zirkonium einen ähnlichen Aufbau und außerdem ihre Atome und Ionen nahezu die gleiche Größe haben.

Zirkonium wurde bereits im 18. Jahrhundert entdeckt, das Hafnium dagegen hatte sich so geschickt als Zirkonium maskiert, dass den Wissenschaftlern, die sich mit der Untersuchung von Zirkonmineralen bzw. deren Verarbeitungsprodukten befassten, im Verlauf von anderthalb Jahrhunderten nicht einmal der Verdacht kam, dass sie tatsächlich zwei Elemente in den Händen hielten. Zugegeben, im 19. Jahrhundert wurden einige Mitteilungen veröffentlicht, wonach in Zirkonmineralen bis dahin unbekannte Elemente entdeckt worden sein sollten: Ostranium (Breithaupt, 1825), Norium (Svanberg, 1845), Jargonium (Sorby, 1869), Nigrium (Gharch, 1869) und Euxenium (Hofmann und Prandtl, 1901). Doch keiner dieser »Anmeldungen« wurde je ein »Patent« erteilt; Kontrollversuche brachten niemals eine Bestätigung der Ergebnisse.

Celtium und Hafnium

Mendelejew hatte die Entdeckung des Elements mit der Ordnungszahl 72 vorausgesagt. Er war jedoch nicht imstande, seine Eigenschaften in gleicher Ausführlichkeit zu beschreiben wie die Eigenschaften der damals ebenfalls noch nicht entdeckten Elemente Scandium, Germanium und Gallium. Die Geschlossenheit des Periodensystems der Elemente wurde damals in unerklärlicher Weise durch das Lanthan und die darauf folgenden Elemente gestört. Später schlug Bohuslav Brauner, ein hervorragender tschechischer Chemiker und Freund Mendelejews, der dessen Auffassungen teilte, vor, das Lanthan und die Lanthaniden als selbständige Gruppe auszugliedern und sie im »Grundtext« des Periodensystems alle an einen Platz zu setzen. 1907 wurde das schwerste Lanthanid Lutetium entdeckt. Übrigens waren die meisten Chemiker damals nicht überzeugt, dass das Lutetium das letzte und schwerste Seltenerdelement sei. Die systematische Suche nach dem Element Nummer 72 begann erst im 20. Jahrhundert.

1911 teilte Georges Urbain die Entdeckung eines neuen Elements in Seltenerdmineralen mit. Zu Ehren der alten Stämme, die einstmals auf dem Gebiete Frankreichs gewohnt hatten, den Kelten, taufte Urbain das neue Element auf den Namen Celtium. 1922 benutzte Dauvilliers bei der Untersuchung eines Gemisches seltener Erden ein verbessertes röntgenographisches Analysenverfahren und bemerkte im Spektrum zwei neue Linien. Dauvilliers nahm an, dass

diese Linien dem Element mit der Ordnungszahl 72 angehören, und damit galt Celtium als das fünfzehnte Lanthanid.
Doch die Freude dauerte nicht lange.
Das Modell der Elektronenschalen des Atoms war durch Niels Bohr damals bereits so weit entwickelt worden, dass auf dessen Grundlage die Periodizität im Aufbau der Atome erklärt und auch die Besonderheiten hinsichtlich der Anordnung der Elemente im Periodensystem erläutert werden konnten. Auf der Grundlage seiner Berechnungen schloss Bohr, dass das Element Nummer 71 (Lutetium) das letzte Element unter den seltenen Erden sein müsste, während es sich beim Element Nummer 72 um ein Homolog des Zirkoniums handeln dürfte.
Coster und Hevesy, zwei Mitarbeiter des Instituts für theoretische Physik in Kopenhagen, stellten sich die Auf gäbe, Bohrs Schlüsse experimentell nachzuprüfen. Sie untersuchten zu diesem Zweck einige Proben von Zirkonmineralen. Nachdem sie einige norwegische und grönländische Zirkone mit Säuren ausgekocht hatten, unterzogen sie die Rückstände einer Röntgenspektralanalyse. Die Linien des Röntgenogramms stimmten mit den charakteristischen Linien überein, die nach dem Moseleyschen Gesetz für das Element Nummer 72 berechnet worden waren. Daraufhin teilten Coster und Hevesy 1923 die Entdeckung des neuen Elements mit und nannten es zu Ehren der Stadt, in der seine Entdeckung erfolgte, Hafnium (Hafnia ist der lateinische Name von Kopenhagen). Im gleichen Artikel verwiesen sie darauf, dass der von Urbain und Dauvilliers erhaltene Stoff nicht das Element mit der Ordnungszahl 72 gewesen sein konnte, da sich die von ihnen angegebenen Wellenlängen des Röntgenspektrums von den theoretischen Werten sehr viel stärker unterschieden, als es für einen experimentellen Fehler angängig sei. Bald darauf konnten Werner und Hansen, Mitarbeiter des gleichen Instituts, zeigen, dass die von Urbain entdeckten Spektrallinien nicht Hafnium-, sondern Lutetiumlinien waren; im Spektrum von Proben dagegen, die 90 % Hafnium enthielten, fand sich keine der von Urbain angegebenen Spektrallinien. Trotzdem hielt der Prioritätsstreit zwischen Coster und Hevesy einerseits sowie den Franzosen Urbain und Dauvilliers andererseits noch lange Zeit an.





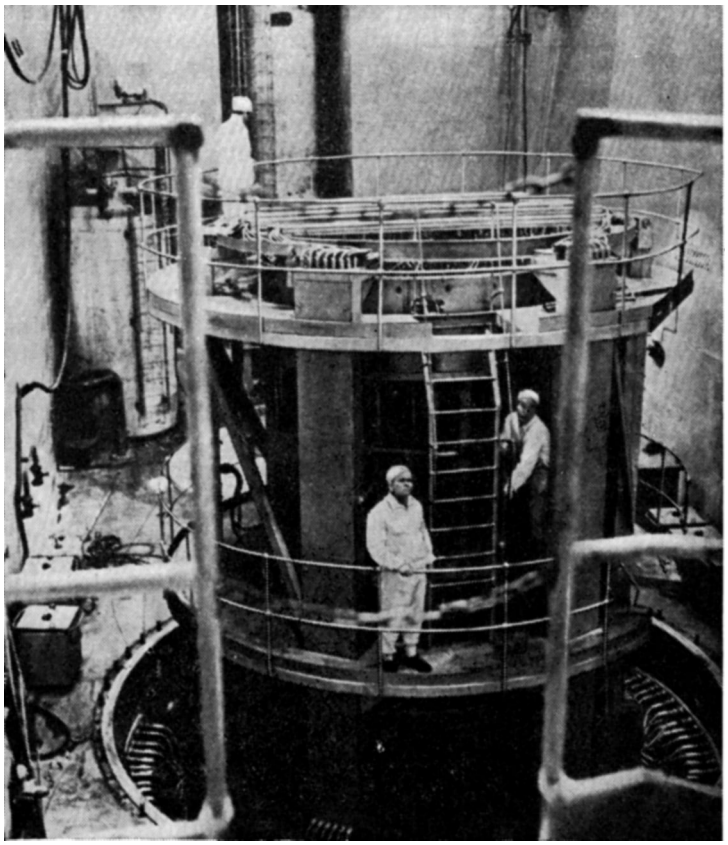
Zusammen mit G. Hevesy (links) fand D. Coster (rechts) das Hafnium

1924 wurde im Bericht der Atomgewichtskommission eindeutig darauf verwiesen, dass das Element mit der Ordnungszahl 72 als Hafnium bezeichnet werden müsse, wie es Coster und Hevesy vorgeschlagen hatten. Seitdem gaben fast alle Wissenschaftler der Welt dem Namen Hafnium den Vorzug, ausgenommen die Wissenschaftler Frankreichs, die bis 1949 die Bezeichnung Celtium verwendeten. 1949 wurde während der 15. Tagung der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie als einheitliche Bezeichnung für das Element Nummer 72 der Name Hafnium vorgeschlagen, und die französischen Wissenschaftler waren damit einverstanden. So wurden endgültig Goster und Hevesy als Entdecker anerkannt.

Reines Hafnium

Hafnium ist nicht nur in natürlichen Erzen und Mineralen ein Begleiter des Zirkoniums, sondern auch in allen künstlichen Präparaten des Elements Nummer 40, das metallische Zirkonium eingeschlossen. Das konnte bald nach der Entdeckung des Elements Nummer 72 festgestellt werden.
Von Hafnium abgetrenntes Zirkonium stellten Coster und Hevesy 1923 erstmals dar. Gemeinsam mit Jansen gewann Hevesy dann auch eine erste Probe von metallischem Hafnium von 99%iger Reinheit.
In den folgenden Jahren wurden viele Verfahren zur Trennung von Zirkonium und Hafnium gefunden, aber sie waren alle kompliziert und arbeitsaufwendig, und außerdem ist die Trennung von Zirkonium und Hafnium unter praktischem Aspekt relativ bedeutungslos. Die Problematik wurde überwiegend für wissenschaftliche Zwecke erarbeitet, da die ständige Gegenwart von Hafniumanteilen im Zirkonium und in seinen Verbindungen für alle damals bekannten Verwendungszwecke nicht ins Gewicht fiel. Eine selbständige Verwendung von Hafnium und seinen Verbindungen hingegen versprach auch nichts, was bemerkenswert oder neu gewesen wäre. So entwickelte sich die Chemie des Hafniums langsam, und das neue Metall sowie seine Verbindungen wurden nur in verschwindend geringen Mengen produziert, bis zum Jahre 1930 waren es in Europa insgesamt etwa 70 g reines Hafniumdioxid.
Wenn Zirkonium und Hafnium unter dem chemischen Aspekt Homologe sind, so müssen sie vom Standpunkt der Kerntechnik aus als Antipoden bezeichnet werden.
Erinnern wir uns in aller Kürze an die wichtigsten Prinzipien der Energiegewinnung in Kernreaktoren! Die Energiequelle ist die Kernspaltung (Kerne von Uran 235, Uran 233 oder Plutonium 239) unter der Wirkung von Neutronen. Die bei »Verbrennung« des Kernbrennstoffs freigesetzte Wärme wird auf einen Wärmeträger übertragen, der einen Kreislauf durch die so genannte aktive Zone des Reaktors vollzieht.
An die Konstruktionswerkstoffe der aktiven Zone eines Reaktors werden viele Forderungen gestellt. Am wichtigsten sind die mechanische Festigkeit und die Beständigkeit gegen Einwirkung des Wärmeträgers bei erhöhter Temperatur und unter dem Einfluss der Kernstrahlung. Außerdem ist es unbedingt erforderlich, dass diese Werkstoffe möglichst wenig langsame (thermische) Neutronen einfangen, da sich die Kernkettenreaktion sonst nicht entwickeln kann. Für Reaktoren, in denen als Wärmeträger Wasser verwendet wird, ist Zirkonium durchaus geeignet. Benötigt wird allerdings Zirkonium ohne Hafnium.
Die Wahrscheinlichkeit der Neutronenabsorption (in der Physik wird diese Größe als Einfangquerschnitt bezeichnet) wird in barn gemessen. Für reines Zirkonium beträgt der entsprechende Wert 0,18 barn, für reines Hafnium 120 barn. Eine Verunreinigung durch 2 % Hafnium vergrößert den Einfangquerschnitt von Zirkonium auf das Zwanzigfache. Das ist der Grund, warum für Reaktoren bestimmtes Zirkonium höchstens 0,01 % Hafnium enthalten darf. In natürlichen Zirkoniumverbindungen beträgt der Hafniumgehalt gewöhnlich über 0,5 %. Die Trennung dieser Elemente war damit zumindest des Zirkoniums wegen notwendig geworden. 1949 entwickelte man in den USA ein hinreichend effektives Verfahren zur Zirkonium- und Hafniumtrennung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion (über den Wesensinhalt des Verfahrens wird weiter unten zu berichten sein). 1950 erfolgte die Einführung dieses Verfahrens, und ab Januar 1951 begann die systematische Erschmelzung von »reaktorreinem« Zirkonium. Das als Hydroxid im Verlauf der Trennung anfallende Hafnium war zunächst nur ein Nebenprodukt ohne jede Bedeutung. Doch bald sollte in der Technik auch das Hafnium selbst benötigt werden.
Kein Kernreaktor kommt ohne Regelstäbe aus, mit deren Hilfe der Gang der Kernreaktion gesteuert wird. An einen Werkstoff für die Regelstäbe werden ebenso wie an andere Reaktorwerkstoffe bezüglich der Korrosionsfestigkeit höchste Anforderungen gestellt. Was den Einfangquerschnitt für Neutronen betrifft, so muss er bei diesen Werkstoffen so hoch wie

möglich sein. Sobald man die Regelstäbe aus der aktiven Zone des Reaktors herauszieht, werden es immer mehr Neutronen, die die Kettenreaktion unterhalten, und die Reaktion nimmt zu. Man kann diesen Prozess jedoch nicht dem Selbstlauf überlassen, da er eine ernstzunehmende Havarie zur Folge haben würde. Die Hafniumstäbe, die deshalb ja auch als Regelstäbe bezeichnet werden, absorbieren die überschüssigen Neutronen und bringen die Kettenreaktion zum Stillstand, wenn es erforderlich ist.



Regelstäbe aus Hafnium werden in Atomreaktoren eingesetzt

Jedes der sechs natürlichen Hafniumisotope hat seinen eigenen »Neutronenappetit«, über dessen Umfang man sich aus den Angaben über die kernphysikalischen Eigenschaften der Hafniumisotope ein Bild machen kann:

Massenzahl	174	176	177	178	179	180
Isotopanteil im natürlichen Gemisch [%]	0,18	5,15	18,39	27,08	13,79	35,44
Einfangquerschnitt [barn]	1500	15	380	75	65	14
ungefährer Anteil des Isotops am Einfangquerschnitt von natürlichem Hafnium [barn]	2,51	0,72	64,95	18,87	8,33	4,61

Zur Herstellung von Regelstäben benutzt man Hafnium seit Anfang der fünfziger Jahre. In die gleiche Zeit fällt der Beginn einer stürmischen Entwicklung der Hafniummetallurgie. Während in den USA bis 1952 weniger als 50 kg Hafniumdioxid produziert wurden, betrug 1952 die Produktion von metallischem Hafniumschwamm bereits 2,7 t und 1963 59 t.
Für Regelstäbe sind auch Bor, Silber, Cadmium-Indium-Legierungen, einige Silberlegierungen sowie Seltenerdmetalle geeignet. Hafnium jedoch übertrifft jeden der genannten Werkstoffe in vielen Eigenschaften. Die Effektivität von Hafniumstäben ändert sich im Laufe der Zeit fast überhaupt nicht. Im natürlichen Hafnium gibt es genügend Isotope mit großem Einfangquerschnitt, wobei infolge der Bestrahlung neue Isotope mit großen Einfangquerschnitten entstehen. Dabei zeigt Hafnium eine gute mechanische Festigkeit, eine

hohe Temperaturbeständigkeit und eine ausgezeichnete Korrosionsfestigkeit in heißem Wasser. Die Bestrahlung beeinflusst die Korrosionsfestigkeit von Hafnium nicht.
Noch bessere Eigenschaften hat eine Legierung aus Hafnium; und Zirkonium (4,5 %) sowie Eisen, Titan und Nickel (jeweils 0,02 %).

Wo man Hafnium noch verwenden kann

Hafnium ist ein Metall von silberweißer Farbe mit hellglänzender, nicht nachdunkelnder Oberfläche. Diese Eigenschaft macht es zu einem geeigneten Werkstoff für Schmuckerzeugnisse. Aber die Goldschmiede bekommen kein Hafnium, es ist ein Metall der Technik.
Der erste Verbraucher des Elements Nummer 72 war die Rundfunktechnik. Hafnium wird auch heute noch zur Fertigung von Rundfunkröhren, Röntgenröhren und Bildröhren verwendet.
Auch die Metallurgen benötigen Hafnium zur Verbesserung der mechanischen und physikalisch-technischen Eigenschaften anderer Metalle, zur Erzielung warmfester Sonderstähle und Hartlegierungen.
Die schwere Schmelzbarkeit sowie die Fähigkeit, Wärme rasch aufzunehmen und wieder abzugeben, machen das Hafnium zu einem aussichtsreichen Konstruktionswerkstoff für die Raketentechnik. Hier verwendet man es in Gestalt von Legierungen mit Tantal, die bis zu Temperaturen von 1650 °C oxidationsbeständig sind.
Wegen seiner Beständigkeit gegen heißes Wasser, Dampf-Luft-Gemische, flüssiges Natrium, Alkalien, verdünnte Salzsäure sowie Salpetersäure beliebiger Konzentration hat Hafnium auch gute Aussichten, im Chemieanlagenbau als Werkstoff eingesetzt zu werden. Da Hafnium jedoch eine »Mangelware« darstellt, verwendet man gewöhnlich nicht Apparate aus Hafnium, sondern nur dünne Hafniumüberzüge. Man stellt sie durch Zersetzung von Chlorverbindungen des Hafniums bei 800 bis 1000 °C her.
Wäre das Hafnium billiger, dann fände es gewiss noch viele Anwendungsmöglichkeiten in anderen Bereichen der Technik. Doch Hafnium ist nicht allein deshalb teuer, weil es zu den seltenen und stark zerstreuten Elementen gehört; entscheidend für den Preis ist vielmehr die komplizierte und arbeitsaufwendige Produktionstechnologie.

Vom Erz zum Metall

Hafnium ist Bestandteil aller Zirkoniumminerale, doch nur der Zirkon $ZrSiO_4$, in dem 0,5 bis 2 % der Zirkoniumatome durch Hafniumatome substituiert sind, wird in der Technik als Hafniumrohstoff verwendet. Zirkon ist ein chemisch sehr beständiges Mineral; es gibt kein Reagens, das den Zirkon bei Temperaturen unter 100 °C zersetzt.
Der am meisten angewandte technologische Prozess zur Hafniumherstellung soll nun kurz beschrieben werden.
Zerkleinerter Zirkon wird mit Graphit oder einem anderen kohlenstoffhaltigen Mineral vermischt und in einem Lichtbogenschmelzofen ohne Luftzutritt auf 1800 °C erhitzt. Dabei werden Zirkonium und Hafnium an Kohlenstoff gebunden und bilden die Carbide ZrC und HfC; das Silizium entweicht in Gestalt des Monoxids SiO. Erwärmt man das gleiche Gemisch in Gegenwart von Luft, dann enthalten die Reaktionsprodukte außer Kohlenstoff auch noch Stickstoff und heißen dann Carbonitride.
Die Carbide und Carbonitride werden abgekühlt, zu Brocken zerschlagen und in einen Schachtofen gegeben. Dort reagieren sie bei einer Temperatur von etwa 500 °C mit gasförmigem Chlor, und es entstehen die Tetrachloride von Zirkonium und Hafnium.
Die Trennung von Zirkonium und Hafnium erfolgt, indem man die minimalen Unterschiede in den Eigenschaften der Verbindungen beider Elemente ausnutzt. Technische Verwendung

haben vorläufig zwei Verfahren gefunden, das Extraktionsverfahren, das auf der unterschiedlichen Löslichkeit von Zirkonium- und Hafniumverbindungen in Methylisobutylketon oder in Tributylphosphat beruht, sowie die fraktionierte Kristallisation von Fluorokomplexen, die die unterschiedliche Löslichkeit von $K_2[HfF_6]$ und $K_2[ZrF_6]$ in Wasser zur Grundlage hat.
Das erste Verfahren ist chemisch etwas interessanter. Deshalb wollen wir es hier ein wenig ausführlicher schildern.
Das Gemisch beider Tetrachloride wird in Wasser gelöst und diese Lösung mit Ammoniumthiocyanat NH_4CNS versetzt. Die Lösung mischt man anschließend mit Methylisobutylketon, das mit Thiocyanwasserstoffsäure HCNS gesättigt ist. Unter diesen Verhältnissen lösen sich Hafniumverbindungen in Methylisobutylketon besser als die entsprechenden Zirkoniumverbindungen, so dass sich Hafnium in der organischen Phase anreichert. Man wiederholt den Prozess mehrfach und erhält eine wässrige Lösung von Zirkoniumverbindungen sowie eine Lösung des Hafniumsalzes in dem organischen Lösungsmittel. Allerdings sind im letzteren Zirkoniumverunreinigungen enthalten. Um sie zu entfernen, wäscht man die organische Phase mit Salzsäure und extrahiert das Hafnium danach mit Schwefelsäure. Aus der schwefelsauren Lösung fällt man das Hafnium als Hydroxid, das durch Glühen in Hafniumdioxid überführt wird. Das letztere wird erneut chloriert; man bekommt Hafniumtetrachlorid und reinigt es nochmals durch Sublimation.
Aus dem gereinigten Tetrachlorid gewinnt man metallisches Hafnium gewöhnlich ebenso wie Zirkonium nach dem Krollverfahren. Man bricht den Retortenkopf mit dem auf der Spirale sitzenden Hafniumtetrachlorid ab und bringt ihn in den Reduktionsofen. In diesem Ofen befindet sich ein Tiegel, der mit metallischem Magnesium (oder einem Magnesium-Natrium-Gemisch) gefüllt ist. Der Ofen wird verschlossen, abgedichtet, mit Helium gefüllt und aufgeheizt. Das Magnesium schmilzt, während das $HfCl_4$ sublimiert. Die Reaktion zwischen beiden Partnern führt zur Bildung von Magnesiumchlorid und metallischem Hafnium, das sich am Boden und an den Wänden des Tiegels in Gestalt von Hafniumschwamm niederschlägt. Der so erhaltene Hafniumschwamm wird in Barren umgeschmolzen. Das geschieht in Vakuumlichtbogenöfen oder in Elektronenstrahlöfen.
Zur Herstellung von Hafnium höchster Reinheit wird das handelsübliche Metall in das Tetraiodid umgewandelt, das man anschließend bei hoher Temperatur zersetzt.
Alles in der Gegenwart erzeugte Hafnium fällt als Nebenprodukt bei der Herstellung von reaktorreinem Zirkonium an. Müsste man Hafnium durch selbständige Produktion gewinnen, dann wäre es mehrfach teurer. Dabei gehört es ohnehin zu den teuersten Metallen.
Heute verbraucht die Kernenergetik über 90 % allen Hafniums. Das ist der Grund, warum man bei der Besprechung von Möglichkeiten eines Hafniumeinsatzes in anderen Gebieten stets den Zusatz »potentiell« anhängt. Wahrscheinlich wird diese Situation lange bestehen bleiben, da sich die Kernenergetik sehr rasch entwickelt, rascher als die überwiegende Mehrzahl der anderen Industriezweige. Allem Anschein nach ist es das Schicksal des Hafniums, ein »Atommetall« zu sein.

Ein erstaunliches Mineral

Das Mineral Thortveitit $Sc_2Si_2O_7$ ist das einzige eigentliche Mineral des seltenen Elements Scandium. Doch das Thortveitit ist auch wegen eines anderen Umstandes interessant.
Es ist das einzige Mineral, in dem es mehr Hafnium als Zirkonium gibt. Die Ionen dieser beiden Metalle substituieren teilweise das Scandium im Kristallgitter des Thortveitits. Das ungewöhnliche Verhältnis zwischen Hafnium und Zirkonium erklärt sich daraus, dass die Werte der Ionenradien von Hf^{4+} und Sc^{3+} enger beieinander liegen als von Zr^{4+} und Sc^{3+}. Deshalb wird das Hafnium-Ion leichter in Thortveititkristalle eingebaut als ein Zirkonium-Ion.

Zur Geographie des Zirkons

Gewöhnlich beträgt der Hafniumdioxidgehalt in Zirkonen 0,2 bis 2,0 %; in Zirkonen aus Nigeria hingegen liegt er häufig über 5 %. Aus diesem Grunde sind nigerianische Zirkonkonzentrate dreimal so teuer wie gewöhnliche Zirkonkonzentrate. Zirkonreich sind küstennahe Sandbänke sowie viele alluviale Ablagerungen in Australien, den USA, Indien und Brasilien. Die großtechnisch verwertbaren Vorräte an Zirkoniumerzen (bezogen auf Zirkon und Baddeleyit) werden in den kapitalistischen Ländern auf 23.343.000 t geschätzt, während die Hafniumvorräte der gleichen Erze etwa 230.000 t betragen.
In der Sowjetunion gibt es Zirkoniumvorkommen in der Ukraine und im Ural.

Konstante Festigkeit

Eine Tantallegierung mit 8 % Wolfram und 2 % Hafnium zeigt sowohl bei einer Temperatur in der Nähe des absoluten Nullpunktes als auch bei 2000 °C sehr hohe Festigkeit. Dabei lässt sie sich gut bearbeiten und schweißen. Die Legierung dient zur Herstellung von Brennkammern in Raketentriebwerken sowie zur Fertigung des tragenden Gerüstes und der Verkleidung von Raketen.

Ein Austauschstoff für Silber

Eine Legierung von Zirkonium mit 8,5 bis 20 % Hafnium unterscheidet sich äußerlich sowie in Bezug auf den Verschleiß nicht von Silber, ist dabei aber nur halb so teuer wie dieses. Man hatte vor, diese Legierung zum Prägen von Münzen zu verwenden.

Die zukünftige Produktion

Da man Hafnium bei der Herstellung von reaktorreinem Zirkonium als Nebenprodukt gewinnt, wächst seine Produktion proportional zur Produktion des letzteren, wobei je 50 kg Zirkonium etwa 1 kg Hafnium erhalten wird. Im laufenden Jahrzehnt (1970 bis 1980) wird die Leistung aller Kernkraftwerke der Welt um den Faktor 5 bis 8 zunehmen, wozu eine entsprechende Steigerung der Zirkonium- und Hafniumproduktion nötig ist. Jedes Megawatt Kernkraftwerksleistung erfordert nämlich 45 bis 79 kg Zirkonium zur Herstellung von Rohren und anderen Bauteilen. Außerdem müssen 25 bis 35 % aller Zirkoniumrohre in den in Betrieb befindlichen Reaktoren jährlich gewechselt werden. Deshalb verbraucht man für solche Zwecke bereits jetzt ungefähr ebensoviel Zirkonium wie für den Bau neuer Reaktoren.

Tantal

von S. I. Wenezki



Den phrygischen König Tantalus bestraften die Götter für seine Sünden und verdammten ihn zu ewigen Qualen des Durstes, des Hungers und des Schreckens. Seither steht er in der Unterwelt bis zum Hals in klarem Wasser. Die Äste von Obstbäumen neigen sich unter der Last ihrer reifen Früchte über sein Haupt. Doch öffnet der durstgequälte Tantalus die Lippen, um zu trinken, weicht das Wasser vor ihm zurück. Streckt er die Hand nach den saftigen Früchten aus, hebt ein Wind den Ast empor, und der von Hunger geschwächte Sünder vermag ihn nicht zu erreichen. Unmittelbar über seinem Kopf hängt außerdem ein Felsblock, der jeden Augenblick herabzustürzen droht.
So berichten die Mythen des alten Griechenlands von den Tantalusqualen. Dem schwedischen Chemiker Ekeberg kamen wahrscheinlich die Tantalusqualen wiederholt in den Sinn, als er vergebens versuchte, eine »Erde«, die er selbst 1802 entdeckt hatte, in Säuren aufzulösen, um daraus ein neues Element abzutrennen. Oft glaubte der Wissenschaftler am Ziel zu sein, aber die Abtrennung des neuen Metalls in reiner Form gelang ihm nicht.

Streitigkeiten und Irrtümer

Einige Zeit später stellte sich heraus, dass das Tantal einen »Doppelgänger« besitzt, der »das Licht der Welt ein Jahr früher erblickt hatte«. Bei diesem »Doppelgänger« handelt es sich um das Element Nummer 41, das 1801 entdeckt und ursprünglich Columbium genannt worden war. Später wurde seine Bezeichnung in Niob geändert. Die Ähnlichkeit zwischen Niob und Tantal führte die Chemiker in die Irre.



A. G. Ekeberg fand als erster das Oxid des neuen Elements Tantal

Nach langen Streitigkeiten kamen sie zu dem Schluss, dass Tantal und Columbium ein und dasselbe seien.
Anfangs war selbst einer der bedeutendsten Chemiker jener Zeit, Jons Jakob Berzelius, dieser Meinung, die er jedoch später selbst anzweifelte. In einem Brief an seinen Schüler Friedrich Wöhler schrieb Berzelius: »Anbei sende ich Dir Dein X zurück, das ich verhört habe, wie ich konnte, und von dem ich doch nur ausweichende Antworten erhielt.

‚Bist Du Titan?' fragte ich. Es antwortete: ‚Wöhler hat Dir ja gesagt, dass ich kein Titan bin.' Ich habe das gleiche festgestellt.
‚Bist Du Zirkonium?'
‚Nein', antwortete es, ‚ich löse mich doch in Soda auf, und die Zirkonerde tut nichts dergleichen.'
‚Bist Du Zinn?'
‚Ich enthalte Zinn, aber sehr wenig.'
‚Bist Du Tantal?'
‚Ich bin mit ihm verwandt', antwortete es, ‚doch ich löse mich in Ätzkali und falle daraus als gelbbrauner Niederschlag.'
‚Ja was bist Du dann für ein Teufelsding?' fragte ich. Da schien mir, als habe es geantwortet: ‚Man hat mir keinen Namen gegeben.'
Übrigens bin ich nicht ganz sicher, ob ich das wirklich gehört habe, denn es befand sich rechts von mir, und ich höre auf dem rechten Ohr sehr schwer. Und da Dein Gehör besser ist als das meine, schicke ich Dir diesen Landstreicher zurück, damit Du ihn aufs neue in die Zange nehmen kannst ...«
In diesem Brief war die Rede von einem Tantalhomolog, dem Element, das der Engländer Charles Hatchett 1801 entdeckt hatte.
Doch auch Wöhler gelang es nicht, Klarheit in die Beziehungen zwischen Tantal und Columbium zu bringen. Noch über vierzig Jahre sollten die Wissenschaftler im Irrtum verharren. Erst 1844 löste der deutsche Chemiker Heinrich Rose das verwickelte Problem und wies nach, dass das Columbium und das Tantal ein volles Recht auf »chemische Souveränität« haben. Da jedoch die Ähnlichkeiten zwischen beiden Elementen so offenkundig sind, gab Rose dem Columbium den neuen Namen Niob, um ihre Verwandtschaft zu unterstreichen, denn in der altgriechischen Mythologie ist Niobe die Tochter des Tantalus.

Die ersten Schritte

Viele Jahrzehnte lang hatten die Konstrukteure und Technologen keinerlei Interesse am Tantal. Metallisches Tantal lag noch gar nicht vor, denn erst im 20. Jahrhundert waren die Wissenschaftler imstande, dieses Metall in reiner Form darzustellen. Als erstem gelang das dem deutschen Chemiker von Bolton, der 1903 Tantaltetroxid Ta_2O_4 bei sehr hoher Temperatur zersetzte. Viele andere Wissenschaftler, darunter Moissan, hatten schon früher Versuche zur Reindarstellung von Tantal unternommen. Das von Moissan erhaltene Metallpulver, das dieser durch Reduktion von Tantalpentoxid Ta_2O_5 mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen gewonnen hatte, war kein reines Tantal. Es enthielt 0,5 % C, d. h. 9 % TaC.
Zu Beginn des 20. Jahrhunderts konnten dann die Eigenschaften des hellgrauen Metalls mit leicht bläulichem Schimmer bis in die Einzelheiten untersucht werden.
Was stellt es eigentlich dar? Es ist ein Schwermetall mit der Dichte 16,6 g/cm^3. Hohe Festigkeit und große Härte sind bei ihm mit ausgezeichneter Plastizität kombiniert. Reines Tantal lässt sich mechanisch gut bearbeiten, kann leicht gepresst bzw. gestanzt sowie zu hauchdünnen Folien (mit einer Dicke von etwa 0,04 mm) und zu Draht verarbeitet werden. Ein charakteristisches Merkmal des Tantals ist die hohe Wärmeleitfähigkeit. Die wichtigste physikalische Eigenschaft jedoch ist seine Schwerschmelzbarkeit. Es schmilzt erst bei 2996 °C und tritt darin nur hinter dem Wolfram und dem Rhenium zurück.
Als bekannt wurde, dass Tantal so schwer schmilzt, versuchte man, dieses Element als Werkstoff für die Glühfäden elektrischer Lampen zu verwenden. Aber Wolfram schmilzt noch schwerer und ist außerdem billiger als Tantal.
Noch einige Jahre lang fand das Tantal keine praktische Verwendung. Erst 1922 wurde es bei Gleichrichtern eingesetzt. Mit einer Oxidhaut bedecktes Tantal lässt den Strom nur in eine

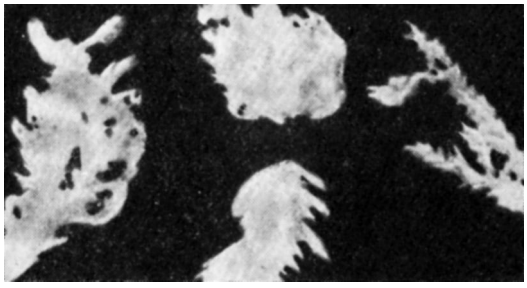
Richtung fließen. Ein Jahr später folgte auch die Verwendung in Rundfunkröhren. Zugleich begann die Entwicklung großtechnischer Verfahren zur Gewinnung dieses Metalls.

Wie man Tantal von Niob trennt

Die Erdrinde enthält nur 0,0002 % Tantal, aber man kennt mehr als 130 Tantalminerale. In diesen Mineralen ist Tantal in der Regel ein unzertrennlicher Begleiter des Niobs, was sich aus der extremen chemischen Ähnlichkeit beider Elemente und ihrer fast identischen Ionengröße erklärt.
Die Schwierigkeit, beide Metalle voneinander zu trennen, hat lange Zeit hindurch die Entwicklung der Tantalindustrie ebenso gehemmt wie die der Niobindustrie. Bis vor kurzem erfolgte die Abtrennung nur nach dem bereits 1866 von dem Schweizer Chemiker Marignac vorgeschlagenen Verfahren, das die unterschiedliche Löslichkeit des Kaliumfluorotantalats und des Kaliumfluoroniobats in verdünnter Flusssäure ausnutzt.
In den letzten Jahren haben auch Extraktionsverfahren zur Tantalabtrennung große Bedeutung gewonnen, die auf der unterschiedlichen Löslichkeit von Tantal- und Niobsalzen in bestimmten organischen Lösungsmitteln beruhen. Die Erfahrung hat gezeigt, dass Methylisobutylketon und Cyclohexanon die besten Extraktionseigenschaften besitzen.
Heutzutage besteht das wichtigste Produktionsverfahren für metallisches Tantal in der Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumfluorotantalat in Graphit-, Gusseisen- oder Nickeltiegeln, die gleichzeitig als Kathode dienen. Das Tantalpulver scheidet sich an den Tiegelwänden ab. Nach Ausbringen aus dem Tiegel wird das Pulver zunächst in Platten mit Rechteckquerschnitt (wenn daraus später Bleche gewalzt werden sollen) oder in Stäbe mit quadratischem Querschnitt (zum Ziehen von Drähten) gepresst und danach gesintert.
In gewissem Umfang wird auch das natriumthermische Verfahren zur Tantalherstellung verwendet. Bei diesem Prozess reagiert Kaliumfluorotantalat mit metallischem Natrium nach der Gleichung

$$K_2TaF_7 + 5\ Na \longrightarrow Ta + 2\ KF + 5\ NaF.$$

Das Endprodukt der Reaktion ist pulverförmiges Tantal, das anschließend gesintert wird. In den letzten beiden Jahrzehnten begann man, auch andere Verfahren zur Verarbeitung des Pulvers einzusetzen, so etwa die Lichtbogen- oder Induktionsschmelzen im Vakuum und die Elektronenstrahlschmelzen. Das letztgenannte Verfahren, das auf einem Beschuss des Metalls mit Elektronen beruht, ist besonders aussichtsreich. Sehr reines Tantal lässt sich nach dem Aufwachsverfahren durch thermische Dissoziation von $TaCl_5$ erhalten.



Feine Partikeln von pulverförmigem Tantal in 13.000facher Vergrößerung

Im Dienste der Chemie

Ohne Frage besteht die wertvollste Eigenschaft des Tantals in seiner außergewöhnlichen chemischen Beständigkeit. In dieser Beziehung tritt es nur hinter den Edelmetallen zurück, und auch das nicht immer.

Tantal löst sich selbst in einem so aggressiven Gemisch wie Königswasser nicht auf, das doch ohne Schwierigkeiten selbst Gold und Platin ebenso wie andere Edelmetalle in Lösung bringt. Die extreme Korrosionsbeständigkeit von Tantal wird auch durch folgende Tatsachen bestätigt: Bei 200 °C wird es von 70%iger Salpetersäure nicht angegriffen und bei 150 °C auch von Schwefelsäure nicht; bei 200 °C gelingt es der Schwefelsäure dann, das Metall zu korrodieren, aber nur um 0,006 mm im Jahr.
Zu allem Überfluss ist Tantal ein plastisches Metall, aus dem sich dünnwandige Erzeugnisse, aber auch kompliziert geformte Teile herstellen lassen. So ist es kein Wunder, dass Tantal für den Chemieanlagenbau zu einem unersetzlichen Werkstoff wurde.
Anlagen aus Tantal benutzt man zur Produktion vieler Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Essigsäure und andere) sowie zur Darstellung von Brom, Chlor und Wasserstoffperoxid. In einem Werk, in dem gasförmiger Chlorwasserstoff Verwendung fand, fielen aus rostfreiem Stahl gefertigte Teile bereits nach zwei Monaten aus. Als man den Stahl jedoch durch Tantal ersetzte, hatte sich auch bei den Teilen mit der geringsten Dicke (0,3 bis 0,5 mm) die Lebensdauer auf etwa zwanzig Jahre erhöht.
Die Flusssäure löst als einzige unter allen Säuren das Tantal auf. Das gilt besonders bei hoher Temperatur. So fertigt man aus diesem Metall Kühlschlangen, Ventile, Rührer, Belüftungsrohre und viele andere Bauteile chemischer Apparate an. Apparate, die insgesamt aus Tantal bestehen, findet man seltener.
Viele Werkstoffe büßen verhältnismäßig rasch ihre Wärmeleitfähigkeit ein. An der Oberfläche bildet sich eine schlecht wärmeleitende Oxid- oder Salzhaut. Diesen Mangel zeigt eine Tantalapparatur nicht. Auch bei ihr kann eine Oxidhaut entstehen, doch sie ist dünn und leitet die Wärme gut. Übrigens sind es gerade die hohe Wärmeleitfähigkeit und die große Plastizität, die das Tantal zu einem ausgezeichneten Werkstoff für Wärmetauscher werden ließen.
Tantalkathoden verwendet man zur elektrolytischen Gewinnung von Gold und Silber. Der Vorzug dieser Kathoden besteht darin, dass man das hieran abgeschiedene Gold oder Silber mit Königswasser ablösen kann, das dem Tantal keinen Schaden zufügt.
Tantal wird nicht nur für die chemische Industrie benötigt. Viele Chemiker, die in der Forschung beschäftigt sind, treffen es in ihrer täglichen Laborpraxis an. Tantaltiegel, -schalen und -spatel sind keine Seltenheit.

»Man sollte Nerven aus Tantal haben ...«

Eine weitere nützliche Eigenschaft des Tantals besteht in der großen biologischen Verträglichkeit, d. h. in seiner Fähigkeit, im Organismus einzuheilen, ohne eine Reizung der umliegenden Gewebe zu verursachen. Auf dieser Eigenschaft beruht die umfangreiche Verwendung von Tantal in der Medizin, hauptsächlich in der plastischen Chirurgie. So benutzt man Tantalplatten beispielsweise zum Verschließen von Brüchen in der Schädeldecke.
Durch Tantalfäden lassen sich gelegentlich Verluste im Muskelgewebe ersetzen. Mit dünnen Tantalplatten verstärken die Chirurgen nach Operationen die Wandungen des Bauchraumes, und durch Tantalklammern werden Blutgefäße zuverlässig verbunden. Tantalnetze setzt man bei der Herstellung von Augenprothesen ein. Fäden aus diesem Metall schließlich ersetzen Sehnen und verbinden sogar Nervenfasern. Die Formulierung »Nerven wie Drahtseile« verwenden wir gewöhnlich im übertragenen Sinn, doch Menschen mit Tantalnerven haben wir vielleicht schon auf der Straße gesehen.

Die Metallurgie als wichtigster Kunde

Für den Bedarf der Medizin werden allerdings nur 5 % des auf der Welt gewonnenen Tantals verwendet; etwa 20 % benötigt die chemische Industrie. Der Hauptteil des Tantals jedoch mit über 45 % geht in die Metallurgie. In den letzten Jahren wird Tantal immer häufiger als Legierungselement für Sonderstähle (superfest, korrosionsbeständig und warmfest) eingesetzt. Die Wirkung, die das Tantal im Stahl hat, ähnelt der Wirkung des Niobs. Ein Zusatz der genannten Elemente zu gewöhnlichem Chromstahl steigert die Festigkeit und mindert die Sprödigkeit nach dem Härten und Anlassen. Ein sehr wichtiges Anwendungsgebiet für das Tantal ist die Produktion von warmfesten Legierungen für die Raketen- und Weltraumtechnik. Bemerkenswerte Eigenschaften hat eine Legierung aus 90 % Tantal und 10 % Wolfram. In Gestalt von Blechen ist sie bei Temperaturen bis 2500 °C funktionsfähig; massivere Teile überstehen mehr als 3300 °C! Im Ausland nimmt man an, dass sich diese Legierung für die Herstellung von Düsen, Auspuffrohren, Bauteilen für Gassteuerungs- und Regelungssysteme sowie andere wichtige Baugruppen von Raumschiffen gut eignet. Wenn Raketendüsen durch flüssiges Metall gekühlt werden müssen, das seinerseits Korrosion verursachen könnte (Lithium oder Natrium), kommt man ohne eine Tantal-Wolfram-Legierung einfach nicht aus.
Noch größere Warmfestigkeit gewinnen Teile aus Tantal-Wolfram-Legierungen, wenn man sie mit einer Tantalcarbidschicht versieht, denn die Schmelztemperatur dieses Überzugs liegt höher als 4000 °C. Bei Raketenversuchsstarts widerstanden solche Düsen selbst so ungeheuren Temperaturen, bei denen die eigentliche Legierung rasch korrodiert und zerstört wird.
Ein anderer Vorzug des Tantalcarbids besteht in seiner Härte, die an die Härte von Diamant heranreicht. So hat Tantalcarbid Eingang in die Produktion von Schnellschnittwerkzeugen auf der Basis von Hartlegierungen gefunden.

Unter Spannung

Etwa ein Viertel der Welttantalproduktion geht in die Elektrotechnik und Elektronik. Dank der großen chemischen Beständigkeit sowohl des Tantals selbst als auch seiner Oxidhaut zeigen Elektrolytkondensatoren aus Tantal eine große Betriebsstabilität und Zuverlässigkeit; ihre Lebensdauer erreicht zwölf Jahre, manchmal auch mehr. Tantalkleinkondensatoren verwendet man in Rundfunksendern, Radaranlagen und anderen elektronischen Systemen. Bemerkenswert ist die Fähigkeit dieser Kondensatoren, »sich selbst zu reparieren«. Wenn ein bei Hochspannung entstandener Funke die Isolation zerstört, bildet sich an der Durchschlagsstelle sofort eine isolierende Oxidhaut, und der Kondensator setzt seinen Betrieb fort, als sei nichts geschehen. Tantaloxid hat auch eine für die Elektrotechnik äußerst wichtige Eigenschaft. Lässt man einen elektrischen Wechselstrom durch eine Lösung fließen, in die Tantal eintaucht, das mit einer dünnen Oxidhaut von nur wenigen Mikrometer (µm) Dicke bedeckt ist, dann fließt der Strom nur in eine Richtung, aus der Lösung in das Metall. Auf diesem Prinzip beruhen Tantalgleichrichter, die beispielsweise im Signaldienst der Eisenbahnen, in Telefonzentralen und in Brandschutzanlagen eingesetzt werden.
Tantal dient als Werkstoff für verschiedene Bauteile in der elektronischen Vakuumtechnik. Ebenso wie Niob ist es ausgezeichnet als Getter geeignet, d. h. zur Aufzehrung von Restgasen in Vakuumgefäßen. So vermag Tantal bei 800 °C eine Gasmenge zu absorbieren, die dem 740fachen seines Eigenvolumens entspricht. Außerdem stellt man aus Tantal auch jene Bauteile von Elektronenröhren her, die beheizt werden müssen, wie Anoden, Gitter, indirekt beheizte Kathoden u. a. Besonders dringend benötigt wird Tantal für Röhren, die bei hohen Temperaturen und Spannungen lange Zeit hindurch sehr exakte Kennlinien beibehalten müssen.

Tantaldraht wird in Kryotronen verwendet, das sind supraleitende Bauteile, die man z. B. in der Rechentechnik benutzt.

»Nebenberufe« des Tantals

Tantal ist auch in den Werkstätten der Goldschmiede ein recht häufiger Gast, wo es in vielen Fällen das Platin ersetzt. Aus Tantal stellt man Uhrengehäuse, Armbänder und andere Schmuckerzeugnisse her. Schließlich gibt es noch ein Gebiet, auf dem das Element Nummer 73 mit dem Platin konkurriert. Gewichtsstücke für Analysenwaagen aus Tantal treten in ihrer Güte nicht hinter Platingewichten zurück. In der Produktion von Füllfederhalterspitzen ersetzt Tantal das teurere Iridium. Doch damit erschöpft sich der »Funktionsplan« des Tantals nicht.
In neuerer Zeit hat man sich für Tantal als möglichen Konstruktionswerkstoff in Atomreaktoren interessiert. Fachleute der Militärtechnik vertreten die Auffassung, dass es zweckmäßig wäre, bestimmte Teile von Lenkgeschossen und Düsentriebwerken aus Tantal anzufertigen.
Auch Tantalverbindungen finden verbreitet Anwendung. Kaliumfluorotantalat beispielsweise dient als Katalysator bei der Synthesekautschukproduktion. In der gleichen Rolle treten auch einige Tantaloxide bei der Produktion von Butadien aus Ethanol in Erscheinung.
Tantaloxide werden zuweilen auch in der Glasindustrie eingesetzt, und zwar zur Fertigung von Gläsern mit hohem Brechungsindex. Tantalhydride benutzt man erfolgreich zum Anlöten von Kontakten bei Siliziumhalbleitern.

Tantal härter als ... Tantal

Tantalüberzüge sind nicht weniger anziehend als Nickel- und Chromüberzüge. Die Anziehungskraft betrifft nicht nur das Äußere. Man hat Verfahren entwickelt, die es erlauben, große Teile (Tiegel, Rohre, Bleche, Raketendüsen) mit einer Tantalschicht unterschiedlicher Dicke zu versehen. Die Überzüge lassen sich dabei auf die unterschiedlichsten Werkstoffe aufbringen, auf Stahl, Eisen, Kupfer, Nickel, Molybdän, Aluminiumoxid, Graphit, Quarz, Glas, Porzellan u. a. Charakteristisch ist dabei die Tatsache, dass die Brinell-Härte von Tantalüberzügen 180 bis 200 kp/mm^2 beträgt, während die Härte von technischem Tantal in Form geglühter Stäbe oder Bleche zwischen 50 und 80 kp/mm^2 schwankt.

Billiger als Platin, teurer als Silber

Es ist in der Regel vorteilhaft, Platin durch Tantal zu ersetzen, da der Tantalpreis wesentlich niedriger liegt als der Platinpreis. Dessenungeachtet kann man keineswegs sagen, dass Tantal billig sei. Es ist immer noch bedeutend teurer als Silber. Dieser relativ hohe Preis erklärt sich aus dem hohen Preis der Stoffe, die zur Tantalproduktion eingesetzt werden müssen, sowie aus der komplizierten Produktionstechnologie. Zur Herstellung von 1 t Tantalkonzentrat müssen bis zu 3000 t Erz aufgearbeitet werden.

Metall aus Granit

Die Suche nach Tantalrohstoffen dauert auch in unseren Tagen an. Wertvolle Elemente, darunter Tantal, gibt es in gewöhnlichen Graniten. In Brasilien hat man bereits versucht, Tantal aus Graniten freizusetzen. Technische Bedeutung besitzt dieser Prozess allerdings noch nicht, er ist sehr kompliziert und teuer, aber es ist doch gelungen, aus diesem ungewöhnlichen Rohstoff Tantal zu gewinnen.

Wolfram

von F. M. Perelman



Das Element Nummer 74 wird gewöhnlich zu den seltenen Metallen gerechnet. Sein geschätzter Gehalt in der Erdrinde beträgt 0,0055 %, im Seewasser kommt es nicht vor, und auch im Sonnenspektrum konnte es bisher nicht nachgewiesen werden. In der Popularität indessen könnte Wolfram mit vielen keineswegs seltenen Metallen in den Wettstreit treten, und Wolframminerale waren bekannt, längst ehe das Element selbst gefunden wurde. So kannte man schon im 17. Jahrhundert in vielen europäischen Ländern Wolfram und Tungsten, die verbreitetsten Wolframminerale, die wir heute Wolframit und Scheelit nennen. Elementares Wolfram wurde im letzten Viertel des 18. Jahrhunderts entdeckt.

Sehr bald fand das Metall auch praktische Verwendung als Legierungszusatz. Nachdem auf der Pariser Weltausstellung im Jahre 1900 Muster von Schnellarbeitsstählen mit Wolframzusatz vorgeführt worden waren, begann man in vielen Ländern mit dem Einsatz des Elements Nummer 74 in der Metallurgie.

Die wichtigste Besonderheit des Wolframs als Legierungszusatz besteht darin, dass es dem Stahl hohe Warmfestigkeit verleiht. Während die meisten Stähle nach Erhitzen auf eine Temperatur, die nicht allzu weit von der Rotglut entfernt ist, und anschließender Abkühlung an der Luft ihre Härte einbüßen, ist das bei Wolframstählen nicht der Fall.

Aus Wolframstahl hergestellte Werkzeuge halten auch bei den intensivsten Metallverarbeitungsprozessen außerordentlich hohe Geschwindigkeiten aus. Die Schnittgeschwindigkeit kann einige Dutzend Meter in der Sekunde betragen.

Moderne Schnellarbeitsstähle enthalten bis 18 % Wolfram (oder Wolfram und Molybdän), 2 bis 7 % Chrom und eine geringe Cobaltmenge. Sie behalten ihre Härte bei 700 bis 800 °C, während gewöhnlicher Stahl schon bei einer Erwärmung auf nur 200 °C weich wird. Noch größere Härte haben die so genannten Schneidmetalle, Legierungen von Wolfram mit Chrom und Cobalt (ohne Eisen), sowie besonders die Wolframcarbide, d. h. Wolframverbindungen mit Kohlenstoff.

Hartmetalle, bestehend aus Wolframcarbid, 5 bis 15 % Cobalt sowie einem geringen Titancarbidzusatz, sind um den Faktor 1,3 härter als gewöhnlicher Wolframstahl und behalten ihre Härte bis 1300 °C. Mit Drehmeißeln aus dieser Legierung lassen sich je Minute 1500 bis 2000 m Span abheben. Man kann damit auch »launische« Werkstoffe bearbeiten, wie Bronze, Porzellan, Glas und Hartgummi; der am Werkzeug eintretende Verschleiß ist dabei unbedeutend.

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts begann man, Wolframfäden für Glühlampen zu verwenden. Dadurch konnte die Temperatur des Fadens auf 2200 °C gesteigert und eine größere Lichtausbeute erzielt werden. In dieser Eigenschaft ist das Wolfram bis heute unersetzlich.

Minerale und Erze

Wolfram ist in der Natur hauptsächlich in Gestalt oxidierter komplizierter Verbindungen anzutreffen, die aus Wolframtrioxid WO_3 sowie den Oxiden von Eisen und Mangan oder Calcium sowie gelegentlich Blei, Kupfer, Thorium und den Seltenerdmetallen gebildet

werden. Das verbreitetste Mineral, der Wolframit, ist eine feste Lösung von Eisen- und Manganwolframaten (m $FeWO_4$ · n $MnWO_4$).
Diese feste Lösung besteht aus schweren und harten Kristallen von brauner oder schwarzer Farbe, je nachdem, welche von beiden Verbindungen überwiegt. Ist mehr Hübnerit (die Manganverbindung) darin enthalten, so sind die Kristalle schwarz, liegt dagegen überwiegend der eisenhaltige Ferberit vor, so sind sie braun. Wolframit ist paramagnetisch und leitet den elektrischen Strom gut.
Unter den übrigen Wolframmineralen hat der Scheelit, das Calciumwolframat $CaWO_4$, technische Bedeutung. Es bildet glasartig glänzende, hellgelbe, manchmal fast weiße Kristalle. Scheelit ist unmagnetisch, zeigt dafür aber eine andere charakteristische Besonderheit, die Fähigkeit zur Lumineszenz. Bei Bestrahlung mit UV-Licht fluoresziert er dagegen im Dunkeln mit leuchtendblauer Farbe. Ein Molybdänzusatz verändert die Leuchtfarbe des Scheelits. Sie geht dann in blassblau über; manchmal ist sie sogar cremefarben. Diese Eigenschaft des Scheelits nutzt man bei der geologischen Erkundung.
Worframerzvorkommen sind geologisch mit den Verbreitungsgebieten von Graniten verbunden. Die größten Wolframit- und Scheelitlagerstätten außerhalb der Sowjetunion liegen in China, Burma, den USA, Bolivien und Portugal. Die UdSSR besitzt ebenfalls erhebliche Wolframvorräte; die wichtigsten Lagerstätten befinden sich im Ural, im Kaukasus und im Transbaikalgebiet.
Große Wolframit- oder Scheelitkristalle sind eine außerordentliche Seltenheit. Gewöhnlich findet man Wolframminerale nur in alte Granitgesteine eingesprengt, so dass die mittlere Wolframkonzentration insgesamt günstigstenfalls 1 bis 2 % beträgt. Deshalb ist die Gewinnung von Wolfram aus seinen Erzen sehr schwierig.

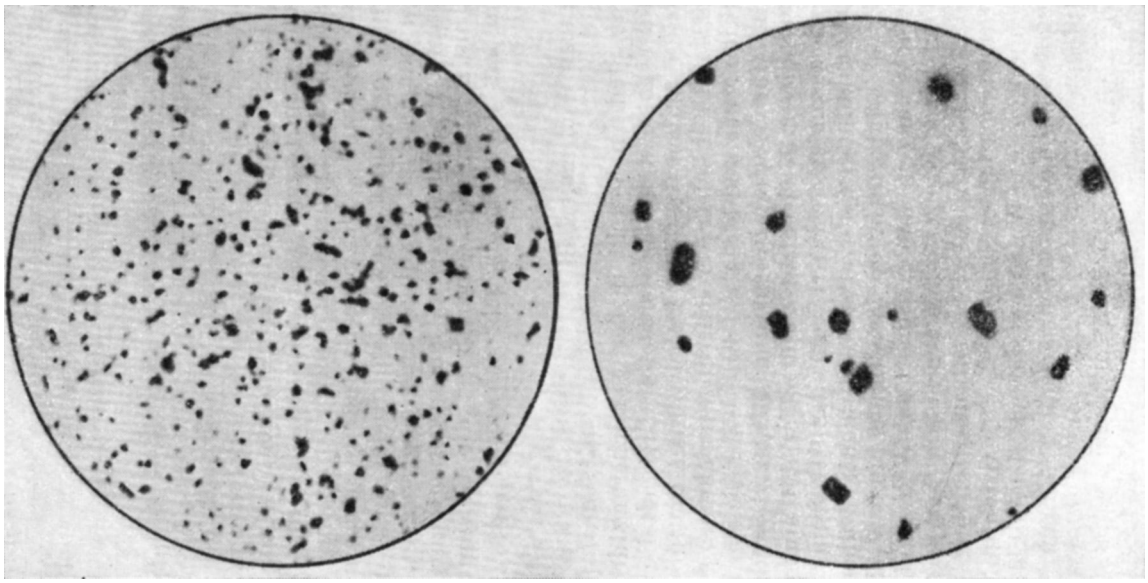
Wie man Wolfram erhält

Das erste Stadium besteht in der Anreicherung des Erzes, d. h. in der Abtrennung der wertvollen Bestandteile von der Hauptmasse tauben Gesteins. Dabei werden die für schwere Erze und Metalle üblichen Anreicherungsverfahren angewandt, also Zerkleinerung und Flotation mit anschließender Magnetscheidung (für Wolframiterze) und Rösten.
Das erhaltene Konzentrat wird meist mit einem Sodaüberschuss zusammengesintert, um das Wolfram in eine lösliche Verbindung, das Natriumwolframat, zu überführen. Ein anderes Verfahren für die Gewinnung dieser Verbindung besteht im Auslaugen. Man extrahiert das Wolfram mit einer Sodalösung unter Druck und bei erhöhter Temperatur im Autoklaven mit anschließender Neutralisation und Fällung in Form von künstlichem Scheelit, d. h. Calciumwolframat. Die Bemühungen, das Wolframat darzustellen, erklären sich damit, dass man daraus verhältnismäßig einfach, in nur zwei Stufen,

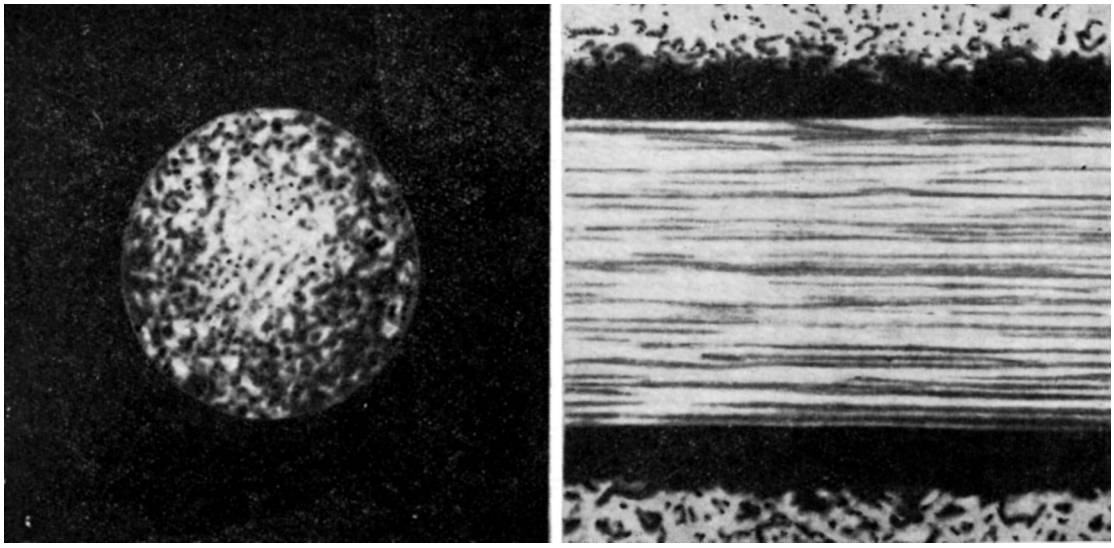
$$CaWO_4 \longrightarrow H_2WO_4 \text{ oder}$$
$$(NH_4)_2WO_4 \longrightarrow WO_3,$$

das von den meisten Verunreinigungen getrennte Wolframoxid erhalten kann.
Ein weiteres Verfahren zur Gewinnung von Wolframoxid erfolgt über die Chloride. Das Wolframkonzentrat wird bei erhöhter Temperatur mit gasförmigem Chlor behandelt. Die entstehenden Wolframchloride sind relativ leicht durch Sublimation von den Chloriden anderer Metalle zu trennen, indem man die Dampfdruckdifferenzen ausnutzt. Die erhaltenen Wolframchloride lassen sich in das Oxid überführen oder unmittelbar zu elementarem Wolfram aufarbeiten.
Die Umsetzung der Oxide oder Chloride in das Metall bildet die nächste Stufe der Wolframproduktion. Das beste Reduktionsmittel für Wolframoxid ist Wasserstoff, mit dem man das reinste metallische Wolfram erhält. Die Reduktion findet in Röhrenöfen statt, die so

aufgeheizt werden, dass ein »Schiffchen« mit WO_3 in dem Maße, wie es vorrückt, mehrere Temperaturzonen passiert. Im Gegenstrom dazu wird ein Strom trocknen Wasserstoffs geführt. Die Reduktion findet sowohl in den »kalten« (450 bis 600 °C) als auch in den »heißen« (750 bis 1100 °C) Zonen statt. In den »kalten« Zonen geht sie bis zum WO_2 und anschließend bis zum elementaren Metall. Abhängig von Temperatur und Reaktionsdauer in der »heißen« Zone ändern sich Reinheit und Korngröße des an den Wandungen des »Schiffchens« frei werdenden pulverförmigen Wolframs.



Die Größe von Wolframkörnern ist von der Reduktionstemperatur abhängig. Links bei 600 °C, rechts bei 900 °C hergestellte Körner in 500facher Vergrößerung



Quer- und Längsschliff durch dünnen Wolframdraht in 200facher Vergrößerung

In der Praxis wird zur Reduktion häufig auch Kohlenstoff verwendet. Ein festes Reduktionsmittel vereinfacht die Produktion etwas, erfordert jedoch eine höhere Temperatur (1300 bis 1400 °C). Überdies reagieren Kohlenstoff und die stets in ihm enthaltenen Verunreinigungen mit dem Wolfram unter Bildung von Carbiden und anderen Verbindungen. Das führt zur Verunreinigung des Metalls. Die Elektrotechnik benötigt aber äußerst reines Wolfram. Nur 0,1 % Eisen machen es spröde und zur Fertigung feinster Drähte wenig geeignet.

Die Herstellung von Wolfram aus seinen Chloriden beruht auf der Pyrolyse. Wolfram bildet mit Chlor mehrere Verbindungen. Mit Hilfe eines Chlorüberschusses können sie alle in WCl_6

überführt werden, das bei 1600 °C in Wolfram und Chlor zerfällt. In Gegenwart von Wasserstoff findet dieser Vorgang bereits bei 1000 °C statt.
So erhält man metallisches Wolfram, jedoch nicht in kompakter Form, sondern als Pulver, das anschließend bei hoher Temperatur in einem Wasserstoffstrom gepresst wird. Während der ersten Pressstufe (bei einer Erwärmung auf 1100 bis 1300 °C) entsteht ein poröser, brüchiger Barren. Das Pressen wird bei noch höherer Temperatur fortgesetzt, die gegen Ende fast die Schmelztemperatur von Wolfram erreicht. Unter diesen Verhältnissen wird das Metall allmählich kompakt und gewinnt faserige Struktur; damit aber wird es plastisch und schmiedefähig.

Die Haupteigenschaften

Wolfram unterscheidet sich von allen anderen Metallen durch besondere Schwere, Härte und Schwerschmelzbarkeit. Die Dichte von Wolfram ist fast doppelt so groß wie die von Blei; genauer gesagt, der Unterschied entspricht einem Faktor von 1,7. Das Atomgewicht von Wolfram ist jedoch etwas niedriger und beträgt 184 im Vergleich zu 207.
Nach Schwerschmelzbarkeit und Härte finden wir Wolfram und seine Legierungen auf den höchsten Rängen unter den Metallen. Technisch reines Wolfram schmilzt bei 3410 °C und siedet erst bei 6690 °C. Das ist die an der Sonnenoberfläche herrschende Temperatur.
Dabei sieht der »König der Schwerschmelzbarkeit« recht gewöhnlich aus. Die Farbe des Wolframs hängt in beträchtlichem Maße davon ab, wie es hergestellt wird. Geschmolzenes Wolfram ist ein silberglänzendes Metall, das am ehesten an Platin erinnert. Wolframpulver kann grau, dunkelgrau, ja sogar schwarz sein.

Die chemische Aktivität

Natürliches Wolfram besteht aus fünf stabilen Isotopen mit den Massenzahlen 180 bis 186. Außerdem entstehen in Kernreaktoren als Ergebnis verschiedener Kernreaktionen noch weitere acht radioaktive Wolframisotope mit den Massenzahlen 176 bis 188, die alle verhältnismäßig kurzlebig sind. Ihre Halbwertszeiten variieren zwischen einigen Stunden und einigen Monaten.
Vierundsiebzig Elektronen sind beim Wolframatom so um den Kern angeordnet, dass sich sechs von ihnen auf den äußeren Bahnen befinden und verhältnismäßig leicht abgelöst werden können. Deshalb ist die Höchstwertigkeit des Wolframs gleich sechs. Aber die Struktur dieser äußeren Bahnen hat eine Besonderheit. Sie bestehen gewissermaßen aus zwei »Rängen«; vier Elektronen gehören dem vorletzten Niveau, dem 5*d*-Niveau, an, das somit nur zu weniger als der Hälfte gefüllt ist. (Bekanntlich ist die Elektronenzahl im vollständig aufgefüllten 5*d*-Niveau gleich zehn.) Diese vier Elektronen sind leicht imstande, eine chemische Bindung einzugehen. Was hingegen die zwei »äußersten« Elektronen betrifft, so ist ihre Ablösung ein Kinderspiel. Durch diese Besonderheiten in der Struktur der Elektronenhülle erklärt sich die große chemische Aktivität des Wolframs. In Verbindungen tritt es nicht nur sechswertig, sondern auch fünf-, vier-, drei-, zwei- und nullwertig auf. Unbekannt sind nur einwertige Wolframverbindungen.
Die Aktivität des Wolframs kommt darin zum Ausdruck, dass es mit den meisten Elementen in Reaktion tritt und dabei eine Vielzahl einfacher und komplizierter Verbindungen eingeht. Selbst in seinen Legierungen ist Wolfram häufig chemisch gebunden. Mit dem Sauerstoff und anderen Oxidationsmitteln reagiert es leichter als die meisten Schwermetalle.
Die Reaktion von Wolfram mit Sauerstoff läuft bei Erwärmung ab, und zwar besonders leicht in Gegenwart von Wasserdampf. Erhitzt man Wolfram an der Luft, dann bildet sich bei 400 bis 500 °C an der Metalloberfläche das stabile Oxid WO_2; die gesamte Oberfläche überzieht sich mit einer braunen Haut. Bei höherer Temperatur entsteht anfangs ein Übergangsoxid, das

W_4O_{11}, von blauer Farbe und danach das zitronengelbe Wolframtrioxid WO_3, das bei 923 °C sublimiert.
Trocknes Fluor verbindet sich mit feinvermahlenem Wolfram bereits bei geringfügiger Erwärmung. Dabei entsteht Wolframhexafluorid WF_6, ein Stoff, der bei 2,4 °C schmilzt und bei 19,5 °C siedet. Die analoge Verbindung, WCl_6, bildet sich bei Reaktion mit Chlor jedoch erst bei 600 °C. Die stahlblauen WCl_6-Kristalle schmelzen bei 270 °C und sieden bei 347 °C. Mit Brom und Iod geht Wolfram wenig beständige Verbindungen ein, das Penta- und Dibromid sowie das Tetra- und Diiodid.
Bei hoher Temperatur verbindet sich Wolfram mit Schwefel, Selen und Tellur, aber auch mit Stickstoff, Bor, Kohlenstoff und Silizium. Einige dieser Verbindungen zeichnen sich durch große Härte sowie durch andere bemerkenswerte Eigenschaften aus.
Sehr interessant ist das Carbonyl $W(CO)_6$. Hier ist das Wolfram an Kohlenmonoxid kovalent gebunden. Wolframcarbonyl ist instabil; man gewinnt es unter besonderen Bedingungen. Bei 0 °C wird es in Gestalt farbloser Kristalle aus einer entsprechenden Lösung ausgeschieden; es sublimiert bei 50 °C und wird bei 100 °C vollständig zersetzt. Doch gerade diese Verbindung ist es, die die Herstellung dünner, dabei aber dichter Überzüge aus reinem Wolfram ermöglicht.
Doch nicht nur das Wolfram selbst, sondern auch viele seiner Verbindungen sind außerordentlich reaktionsfreudig. Insbesondere ist das Wolframtrioxid WO_3 zur Polymerisation fähig. Im Ergebnis entstehen so genannte Isopoly- und Heteropolyverbindungen. Die Moleküle des letzteren mit einem mittleren Molekulargewicht um 3000 können über, fünfzig Atome enthalten.

Legierungen

Wolfram bildet mit nahezu allen Metallen Legierungen, deren Herstellung jedoch nicht einfach ist, weil sich das allgemeinübliche Zusammenschmelzen in der Regel nicht anwenden lässt. Bei der Schmelztemperatur von Wolfram haben sich die meisten übrigen Metalle längst in Gase oder in äußerst flüchtige Flüssigkeiten verwandelt. Deshalb stellt man wolframhaltige Legierungen gewöhnlich nach pulvermetallurgischen Verfahren her. Um eine Oxidation zu vermeiden, wird die gesamte Arbeit im Vakuum oder in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Das geschieht folgendermaßen: Zu Beginn wird eine Mischung der entsprechenden Metalle in Pulverform gepresst, anschließend gesintert und dann in elektrischen Öfen im Lichtbogen geschmolzen. Manchmal presst und sintert man Wolframpulver für sich allein und tränkt den auf diesem Wege erhaltenen porösen Rohling mit der Schmelze eines anderen Metalls. Dabei entstehen die so genannten Pseudolegierungen. Dieses Verfahren verwendet man z. B. für Wolframlegierungen mit Kupfer und Silber.
Mit Chrom, Molybdän, Niob und Tantal liefert Wolfram bei beliebigen Mengenverhältnissen homogene Legierungen. Geringfügige Wolframzusätze erhöhen die Festigkeit dieser Metalle bereits ebenso wie ihre Oxidationsbeständigkeit.
Legierungen mit Eisen, Nickel und Cobalt sind komplizierter. Abhängig vom Verhältnis der Komponenten entstehen entweder feste Lösungen oder intermetallische Verbindungen, d. h. chemische Verbindungen von Metallen. In Gegenwart von Kohlenstoff, der im Stahl immer vorhanden ist, bilden sich außerdem gemischte Carbide von Wolfram und Eisen, die dem Metall große Härte verleihen.
Sehr komplizierte Verbindungen kommen beim Verschmelzen von Wolfram mit Aluminium, Beryllium und Titan zustande. Auf ein Wolframatom entfallen dabei zwei bis zwölf Leichtmetallatome. Diese Legierungen sind durch Warmfestigkeit sowie durch Oxidationsbeständigkeit bei hoher Temperatur gekennzeichnet.
In der Praxis verwendet man meist nicht Wolframlegierungen mit nur einem Metall, sondern mit mehreren. Dazu gehören insbesondere die säurefesten Legierungen von Wolfram mit

Chrom und Cobalt oder Nickel; man stellt daraus chirurgische Instrumente her. Die besten Sorten von magnetischem Stahl enthalten Wolfram, Eisen und Cobalt. In warmfesten Speziallegierungen befinden sich neben Wolfram noch Chrom, Nickel und Aluminium.
Von sämtlichen Wolframlegierungen haben die wolframhaltigen Stähle die größte Bedeutung. Sie sind abriebfest, reißen nicht und behalten ihre Härte auch bei Rotglut. Werkzeuge aus diesen Stählen erlauben die entscheidende Intensivierung von Metallbearbeitungsprozessen. Die Bearbeitungsgeschwindigkeit von Metallteilen steigt auf das Zehn- bis Fünfzehnfache. Außerdem haben sie eine beträchtlich größere Lebensdauer als gleichartige Werkzeuge aus einem anderen Stahl.
Wolframlegierungen sind nicht nur warmfest, sondern auch wärmebeständig. Sie korrodieren bei hoher Temperatur unter dem Einfluss von Luft, Feuchtigkeit sowie verschiedenen chemischen Reagenzien nicht. Ein 10%iger Wolframzusatz zu Nickel genügt beispielsweise, um die Korrosionsbeständigkeit des letzteren auf das Zwölffache ansteigen zu lassen. Wolframcarbide mit einem Zusatz von Tantal- und Titancarbiden sind nach Zementierung mit Cobalt beständig gegen den Einfluss vieler Säuren, selbst dann, wenn diese sieden (das gilt z. B. für Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure). Nur ein Gemisch aus Flusssäure und Salpetersäure kann ihnen gefährlich werden.

Wo man Wolfram verwendet

Die Weltproduktion von Wolfram ist nicht groß und beträgt ungefähr 30.000 t im Jahr. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts hat es wiederholt kometenartige Aufstiege und nicht weniger steile Einbrüche gegeben. Wie aus der Kurve ersichtlich ist, fallen die Spitzen in der Produktionskurve mit den Kulminationspunkten des ersten bzw. des zweiten Weltkrieges zusammen. Auch heute ist Wolfram ein Metall von strategischer Bedeutung.



Kurve der Wolframproduktion (10^3 t) in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts

Aus Wolframstahl oder anderen wolframhaltigen Legierungen bzw. Legierungen, die Wolframcarbid enthalten, fertigt man Panzerungen, die Verkleidung von Torpedos und Geschossen sowie die wichtigsten Bauteile von Flugzeugen und Triebwerken.
Wolfram ist notwendiger Bestandteil der besten Werkzeugstähle. Insgesamt gesehen, verbraucht die Metallurgie fast 95 % allen erzeugten Wolframs. Dabei ist charakteristisch, dass sie nicht nur reines Wolfram, sondern vor allem das billigere Ferrowolfram benutzt, eine Legierung, die 80 % W und etwa 20 % Fe enthält; diese Legierung wird in elektrischen Lichtbogenöfen erzeugt.
Wolframlegierungen haben viele hervorragende Eigenschaften. Eine Legierung aus Wolfram, Nickel und Kupfer dient zur Herstellung von Behältern, in denen radioaktive Stoffe gelagert werden. Ihre Schutzwirkung liegt um 40 % höher als die von Blei. Diese Legierung

verwendet man auch bei der Strahlentherapie, weil sie auch bei Abschirmungen verhältnismäßig geringer Dicke hinreichenden Schutz gewährt.
Eine Legierung von Wolframcarbid mit 16 % Cobalt ist so hart, dass man sie beim Anlegen von Bohrlöchern teilweise anstelle von Diamant einsetzen kann.
Pseudolegierungen von Wolfram mit Kupfer und Silber sind ein hervorragender Werkstoff für verschiedene Hochspannungsschalter. Sie haben im Vergleich zu gewöhnlichen Kupferkontakten eine sechsfach größere Lebensdauer.
Über die Verwendung von Wolfram für Glühfäden ist bereits zu Beginn dieses Artikels geschrieben worden. Die Unersetzlichkeit des Wolframs auf diesem Gebiet erklärt sich nicht nur aus seiner Schwerschmelzbarkeit, sondern auch aus seiner Plastizität. Aus 1 kg Wolfram lässt sich ein Draht von 3,5 km Länge ziehen, d. h., dieses eine Kilogramm genügt zur Herstellung der Glühfäden von 23.000 60-W-Glühlampen. Aus diesem Grunde verbraucht die elektrotechnische Industrie der ganzen Welt insgesamt nur 100 t Wolfram jährlich.
In den letzten Jahren haben chemische Verbindungen des Wolframs große praktische Bedeutung gewonnen. Insbesondere verwendet man die Heteropolysäure, die Wolframsäure mit Phosphorsäure bildet (Wolframatophosphate), zur Produktion von Lacken und leuchtenden, lichtechten Farben. Eine Lösung von Natriumwolframat Na_2WO_4 lässt Gewebe feuerfest und wasserundurchlässig werden, während die Wolframate von Erdalkalimetallen, Cadmium und Seltenerdmetallen zur Herstellung von Lasern und Leuchtfarben dienen.
Vergangenheit und Gegenwart des Wolframs zeigen, dass es zu den »Schwerarbeitern« unter den Metallen gehört. Wahrscheinlich steht ihm aber eine noch interessantere Zukunft bevor. Dafür sprechen viele Arbeiten über die Chemie und Technologie dieses Metalls.

Warum »Wolfram«?

Wir wissen, dass der Name Wolfram früher nicht dem Metall, sondern seinem wichtigsten Mineral, dem Wolframit, galt. Im 16. und 17. Jahrhundert betrachtete man »Wolfram« als Zinnmineral. Tatsächlich tritt es häufig als Begleiter von Zinnerzen auf. Doch aus wolframithaltigen Erzen ließ sich weniger Zinn erschmelzen, gerade so, als »verschlinge« es jemand. So entstand der Name, der die »Wolfsnatur« des Wolframs enthüllte.

Wolfram oder Tungsten?

In Zeitschriften und Nachschlagewerken der USA, Großbritanniens oder Frankreichs sucht man vergeblich nach einem Metall unter der Bezeichnung Wolfram. Das Element Nummer 74 heißt dort Tungsten. Selbst das chemische Symbol W (der Anfangsbuchstabe des Wortes Wolfram) hat erst in den allerletzten Jahren allgemeine Verbreitung gefunden. Noch vor kurzem schrieb man in Italien und Frankreich Tu.
Woher kommt dieses Durcheinander? Seine Ursachen liegen in der Entdeckungsgeschichte des Elements Nummer 74.
1783 teilten zwei spanische Chemiker, die Gebrüder d'Elhuyar, die Entdeckung eines neuen Elements mit. Bei Zersetzung des aus Sachsen stammenden Minerals Wolfram mit Salpetersäure hatten sie eine »saure Erde«, d. h. den gelben Niederschlag irgendeines Metalloxids, erhalten. Der Niederschlag war ammoniaklöslich. Im Ausgangsmineral lag dieses Oxid gemeinsam mit Eisen- und Manganoxiden vor. Die Gebrüder d'Elhuyar schlugen vor, das neue Element als Wolfram zu bezeichnen, das Mineral selbst dafür als Wolframit.
Wer hat nun also das Wolfram entdeckt? Die Gebrüder d'Elhuyar? Ja und nein. Ja deshalb, weil sie als erste ihre Entdeckung veröffentlichten. Nein, weil der berühmte schwedische Wissenschaftler Karl Wilhelm Scheele bereits zwei Jahre vorher, also 1781, genau die gleiche »gelbe Erde« gefunden hatte, als er ein anderes Mineral ebenfalls mit Salpetersäure behandelte. Jenes Mineral hieß einfach Tungsten, d. h. soviel wie schwerer Stein. Weiter

stellte Scheele fest, dass sich diese »Erde« in der Farbe und einigen anderen Eigenschaften von der analogen Molybdänerde unterscheidet und dass sie im Mineral an Calciumoxid gebunden ist. Zu Ehren Scheeles wurde das Mineral Tungsten in Scheelit umbenannt. Wer also hat das Wolfram entdeckt? Beide Seiten haben in dieser Frage angemessenen Edelmut bewiesen. Scheele erhob niemals Anspruch auf die Entdeckung des Wolframs, und auch die Gebrüder d'Elhuyar bestanden nicht auf ihrer Priorität.

Der Name Wolframbronze ist trügerisch

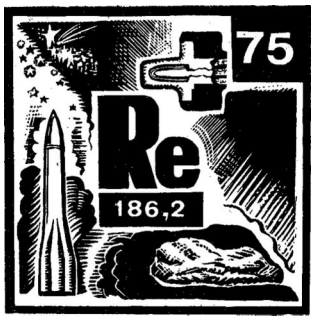
Nicht selten hört man von Wolframbronzen. Um welche Metalle handelt es sich dabei? Dem äußeren Erscheinungsbild nach sind sie sehr schön. Die goldfarbene Wolframbronze hat die Zusammensetzung $Na_2O \cdot WO_2 \cdot WO_3$, die blaue Wolframbronze $Na_2O \cdot WO_2 \cdot 4\ WO_3$; die purpurrote und die violette Bronze nehmen eine Zwischenstellung ein, das Verhältnis von WO_3 zu WO_2 ist darin kleiner als vier, doch größer als eins. Wie man aus der Formel sieht, enthalten diese Stoffe weder Kupfer noch Zink oder Zinn, d. h., sie sind streng genommen überhaupt keine Bronzen, nicht einmal Legierungen, da keine reinen Metallverbindungen vorliegen. Sowohl das Wolfram als auch das Natrium sind oxidiert. An Bronze erinnern sie allerdings nicht nur in Farbe und Glanz, sondern auch hinsichtlich der Härte, der Beständigkeit gegenüber chemischen Reagenzien und der hohen elektrischen Leitfähigkeit.

Über Wolframisotope

Natürliches Wolfram besteht aus fünf stabilen Isotopen mit den Massenzahlen 180, 182, 183, 184 (das verbreitetste Isotop; auf seinen Anteil entfallen 30,64 %) und 186. Unter der verhältnismäßig großen Zahl künstlicher radioaktiver Isotope des Elements Nummer 74 sind nur drei von praktischer Bedeutung: Wolfram 181 mit einer Halbwertszeit von 145 Tagen, Wolfram 185 (74,5 Tage) und Wolfram 187 (23,85 Stunden). Alle drei Isotope entstehen in Kernreaktoren beim Beschuss des natürlichen Gemisches der Wolframisotope mit Neutronen.

Rhenium

von W. L. Pokrowskaja



Die Geschichte des Elements Nummer 75 beginnt wie die Geschichte vieler anderer Elemente mit dem Jahr 1869, dem Jahr der Aufstellung des Periodensystems der Elemente,
Die in der 7. Nebengruppe fehlenden Elemente hatte Mendelejew als Ekamangan und Dwimangan bezeichnet. Im Unterschied zu Ekabor (Scandium), Ekaaluminium (Gallium) und Ekasilizium (Germanium) waren diese beiden Elemente jedoch nicht ausführlich beschrieben. Aber schon bald erschienen Mitteilungen, deren Verfasser Anspruch auf die Entdeckung des Dwimangans erhoben, und zwar in verhältnismäßig großer Zahl. So teilte beispielsweise der russische Wissenschaftler S. Kern 1877 die Entdeckung des Elements Davium mit, das den Platz des Dwimangans im Periodensystem einnehmen sollte. Kerns Mitteilung wurde nicht ernst genommen, weil es nicht gelang, seine Versuche zu reproduzieren. Die von Kern festgestellte qualitative Reaktion auf dieses Element mit Hilfe des Thiocyanatkomplexes ist aber bis heute das wichtigste Analyseverfahren zur Rheniumbestimmung geblieben.
Mit der systematischen Suche nach den noch nicht entdeckten Manganhomologen begannen 1922 die deutschen Chemiker Walter Noddack und Ida Tacke, die spätere Gattin Noddacks. Beiden war völlig klar, dass es schwierig sein würde, das Element Nummer 75 aufzufinden. Die Elemente mit ungeraden Ordnungszahlen sind in der Natur stets weniger verbreitet als ihre Nachbarn zur Rechten und zur Linken. In diesem Fall waren aber die geradzahligen Nachbarn, die Elemente Wolfram und Osmium, bereits selbst recht selten. Die Verbreitung des Osmiums liegt in der Größenordnung 10^{-6} %; so war für das Element Nummer 75 ein noch kleinerer Wert, etwa 10^{-7} %, zu erwarten. Das wurde dann auch bestätigt.
Zur Suche nach dem neuen Element wollte man zunächst Platinerze sowie die Seltenerdminerale Kolumbit und Gadolinit verwenden. Den Gedanken an Platinerze musste man jedoch schon bald aufgeben, weil sie zu teuer waren. So konzentrierten sich die Forscher – das Ehepaar Noddack und ihr Mitarbeiter Berg – auf zugänglichere Minerale und vollbrachten eine wahre Titanenarbeit. Die Darstellung der Präparate, die das neue Element enthalten sollten, und zwar in einer zur röntgenoskopischen Untersuchung ausreichenden Menge, erforderte die endlose Wiederholung gleichförmiger und langwieriger Arbeitsgänge: Lösen, Eindampfen, Auslaugen und Umkristallisieren. In drei Jahren wurden insgesamt über 1600 Ansätze aufgearbeitet. Erst danach gelang es, im Röntgenspektrum einer Kolumbitfraktion fünf neue Linien nachzuweisen, die dem Element Nummer 75 gehörten. Das neue Element erhielt den Namen Rhenium zu Ehren des Rheinlandes, aus dem Ida Noddack stammte.
Am 5. September 1925 teilte Ida Noddack vor der Versammlung deutscher Chemiker in Nürnberg die Entdeckung des Rheniums mit. Im darauf folgenden Jahr gelang es den Noddacks und ihrem Mitarbeiter, aus dem Mineral Molybdänit MoS_2 die ersten 2 mg Rhenium abzutrennen. Einige Monate nach dieser Entdeckung schrieben der tschechische Chemiker Druce und der Engländer Loring, sie hätten das Element Nummer 75 in dem Manganmineral Pyrolusit MnO_2 gefunden. Damit war die Zahl der beteiligten Wissenschaftler auf fünf gestiegen. Später erklärte das Ehrenmitglied der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften I. Druce wiederholt, dass außer ihm und Loring, dem Ehepaar Noddack

und Berg noch zwei weitere Wissenschaftler, Heyrowsky und Dolejsek, an der Ehre teilhaben müssten, das Rhenium entdeckt zu haben.
Der hervorragende Wissenschaftler J. Heyrowsky hatte den Polarographen in die chemische Analytik eingeführt. Eine der ersten Entdeckungen mit Hilfe des Polarographen war der Nachweis von Dwimanganspuren in ungereinigten Manganverbindungen. V. Dolejsek bestätigte die Gegenwart des neuen Elements in den Präparaten von Heyrowsky und Druce durch röntgenographische Untersuchungen. Dieser bedeutende Forscher kam Anfang 1945 im faschistischen Konzentrationslager Theresienstadt ums Leben.

Minerale

Das erste Gramm verhältnismäßig reinen metallischen Rheniums erhielt das Ehepaar Noddack 1928. Um dieses Gramm darzustellen, mussten sie über 600 kg norwegischen Molybdänit aufarbeiten. Später wurden neue Gesetzmäßigkeiten der Verbreitung von Rhenium in den verschiedenen Erzlagerstätten festgestellt und die Bedingungen aufgeklärt, die für eine Akkumulation dieses seltenen und verstreuten Elements günstig sind. Korrekter wäre es wohl, von einem äußerst seltenen Element zu sprechen. Nach Berechnungen von Akademiemitglied A. P. Winogradow beträgt der Rheniumgehalt in der Erdrinde höchstens $7 \cdot 10^{-8}$ %. Das bedeutet, dass es in der Natur fünfmal weniger Rhenium als Gold, hundertmal weniger als Silber, tausendmal weniger als Wolfram, neunhunderttausendmal weniger als Mangan und einundfünfzigmillionenmal weniger als Eisen gibt.
Von der starken Zerstreuung des Rheniums kann man sich anhand folgender Tatsachen eine Vorstellung machen. In der Natur wird es praktisch stets nur als isomorphe Verunreinigung in Mineralen anderer Elemente angetroffen. Man fand es in einigen Dutzend Mineralen, vom allenthalben verbreiteten Pyrit bis zu seltenen Platinerzen. Sogar in Braunkohlen kommt es vor. In den Kupfer- und Kupfer-Blei-Zink-Erzen von Dsheskasgan entdeckte man in Gestalt dünner Einsprenkelungen von höchstens 0,1 mm Länge das Mineral Dsheskasganit, das vorläufig einzige erforschte eigentliche Rheniummineral. Untersuchungen sowjetischer Wissenschaftler ergaben, dass dieses Mineral Rheniumsulfid sowie Molybdän- und Bleisulfid enthält. Die ungefähre Formel von Dsheskasganit ist $Pb_4Re_3Mo_3S_{16}$.
Das seltene und verstreute Rhenium migriert in der Erdrinde. Die im Grundwasser gelösten Stoffe sind imstande, auf rheniumhaltige Minerale einzuwirken, und unter ihrem Einfluss wird das darin enthaltene Rhenium zum Re_2O_7 oxidiert. (Dann liegt Rhenium in seiner höchsten Oxidationsstufe vor; das Oxid bildet die starke einwertige Säure $HReO_4$.) Das so entstandene Oxid kann seinerseits mit den Oxiden und Carbonaten von Alkalimetallen reagieren. Dabei entstehen wasserlösliche Salze, die Perrhenate.
Durch solche Vorgänge erklären sich das Fehlen von Rhenium in oxidierten Buntmetallerzen und seine Gegenwart im Wasser von Gruben und Tagebauen, wo die Erze vieler Metalle gewonnen werden. Im Wasser artesischer Brunnen sowie in natürlichen Wasserreservoiren, die in der Nähe rheniumhaltiger Erzlagerstätten liegen, findet man ebenfalls Spuren dieses Elements.
Aus der Stellung des Elements Nummer 75 im Periodensystem könnte man schließen, dass es sich in erster Linie in den Mineralen seines Homologs, des Mangans, akkumulieren müsse. Entgegen den Erwartungen jedoch tritt Rhenium nicht in allen Manganerzen oder doch nur in unbedeutenden Mengen auf. Als Rheniumrohstoff sind Manganerze – jedenfalls vorläufig – für die Technik uninteressant. Das rheniumreichste Mineral bleibt der Molybdänit MoS_2 mit bis zu 1,88 % Rhenium.
In vielen anderen Erzlagerstätten trifft man das Element Nummer 75, aber vorläufig ist kein Vorkommen bekannt, dessen großtechnische Bedeutung vom Rhenium allein bestimmt würde. Man findet das Metall in Kupfersandsteinen, Kupfer-Molybdän-Erzen und Polymetallerzen sowie in Kiesen. Und fast immer ist der Rheniumgehalt darin sehr niedrig,

von einigen Milligramm bis zu einigen Gramm je Tonne. Daraus lässt sich leicht berechnen, welch ungeheure Erzmenge aufgearbeitet werden muss, um auch nur 1 kg Rhenium zu erhalten. Dabei dürfen die Verluste nicht vergessen werden, die bei Aufarbeitung des Erzes unvermeidlich auftreten. So ist es also kein Zufall, wenn das Rheniumpotential aller Lagerstätten, in den kapitalistischen Ländern zusammengenommen, noch vor kurzem auf nur etwa 1000 t geschätzt wurde.

Die Rheniumgewinnung

Wir wissen, dass jeder rheniumhaltige Rohstoff ein Komplexrohstoff ist, dessen Hauptreichtum nicht im Rhenium liegt. So ist es nur natürlich, dass die Verfahren zur Rheniumdarstellung in vielem von der Spezifik der Produktionstechnologie abhängen, die bei der Produktion der Hauptmetalle angewandt wird. So ergeben sich unterschiedliche Technologien und hohe Verluste. Längst nicht alles im Erz enthaltene Rhenium kann als Endprodukt präsentiert werden. Bei der Anreicherung von Molybdän- und Kupfer-Molybdän-Erzen durch Flotation gehen 40 bis 80 % des ursprünglich im Erz enthaltenen Rheniums in das Molybdänkonzentrat über, und nur ein unbedeutender Teil des Metalls verwandelt sich im Endeffekt in Rheniumbarren. Nach amerikanischen Angaben wurden 1965 nur 6 % des Rheniums aus sämtlichen Molybdänkonzentraten gewonnen.
Die größten Verluste treten beim Rösten der Konzentrate sowie im Schmelzprozess ein. Nach der gegenwärtig üblichen Technologie werden Molybdänkonzentrate stets bei 550 bis 650 °C oxidierend geröstet. Dabei wird auch das Rhenium oxidiert, und zwar überwiegend bis zum Re_2O_7. Das Rheniumheptoxid ist jedoch flüchtig, die Siedetemperatur beträgt nur 362,4 °C. Dadurch geht viel Rhenium mit den Abgasen in den Schornstein.
Der Sublimationsgrad des Rheniums hängt von den Röstbedingungen und der Ofenkonstruktion ab. In Etagenröstöfen beträgt er 50 bis 60 %, in Wirbelschichtöfen dagegen bis 96 %. Um Rhenium in den Molybdänhütten zu gewinnen, muss man es also vor allem aus den Abgasen herausholen. Für diesen Zweck werden die komplizierten Systeme von Zyklonen, Skrubbern und Elektrofiltern, die hauptsächlich der Abgasreinigung dienen, genutzt.
Rhenium kann auch aus einem anderen Zwischenprodukt der Molybdängewinnung dargestellt werden, aus den Lösungen, die beim Auslaugen des Molybdänabbrandes anfallen.
Trotz aller Vielfalt der zur Aufarbeitung rheniumhaltiger Zwischenprodukte verwendeten Technologien kann man zwei Hauptstadien der Rheniumgewinnung unterscheiden: die Überführung der Rheniumverbindungen in den gelösten Zustand und die Abtrennung des Metalls daraus. Abhängig von ihrer Zusammensetzung werden die meist staubförmigen Zwischenprodukte mit Alkalien, Säuren oder Salzlösungen ausgelaugt, manchmal auch einfach nur mit heißem Wasser. Aus den so erhaltenen Lösungen gewinnt man das Rhenium durch Adsorption, Ionenaustausch, Extraktion, Elektrolyse oder auch durch Fällung in Gestalt weniglöslicher Verbindungen des Elements Nummer 75, z. B. Perrhenate und Rheniumsulfide.
Zur Herstellung von Rheniumpulver wird Ammoniumperrhenat in Röhrenöfen bei 800 °C mit Wasserstoff reduziert. Das Pulver wird dann hauptsächlich nach pulvermetallurgischen Verfahren in kompaktes Metall verwandelt, seltener durch Zonenschmelzen bzw. durch Schmelzen in Elektronenstrahlöfen.
In den letzten Jahrzehnten wurden neue Verfahren zur hydrometallurgischen Verarbeitung rheniumhaltiger Konzentrate entwickelt. Diese Verfahren sind vor allem deshalb aussichtsreicher, weil es hier nicht zu jenen ungeheuren Rheniumverlusten kommt, die bei der Pyrometallurgie unvermeidlich sind. Das Rhenium wird mittels verschiedener Lösungen aus den Konzentraten extrahiert, wobei die Art der Lösungen von der Zusammensetzung des

Konzentrats abhängt. Aus diesen Lösungen gewinnt man das Rhenium dann mittels flüssiger Extraktionsmittel oder durch Ionenaustausch.



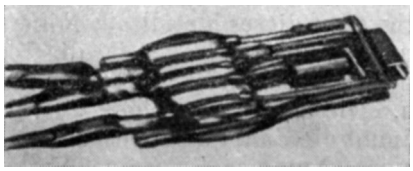
Rhenium-Adsorptionsanlage im Mansfeld-Kombinat »Wilhelm Pieck«

Die erste großtechnische Rheniumanlage nahm in Deutschland in den 1930er Jahren den Betrieb auf. Die nach ihrem Umfang höchst bescheidene Produktion (die Leistung der Anlage betrug nur 120 kg im Jahr) befriedigte den Weltbedarf an Rhenium vollauf. Nach Beginn des zweiten Weltkrieges begannen die Amerikaner, Rhenium aus Molybdänkonzentraten zu erzeugen, und stellten 1943 4,5 kg eigenes Rhenium her. Seitdem ist die Zahl von Rheniumproduktionsländern beträchtlich gewachsen. Neben den USA produzieren auch die UdSSR, die DDR, die BRD, England, Frankreich, Belgien und Schweden dieses Metall aus mineralischen Rohstoffen. Aber auch in unseren Tagen ist die Weltproduktion an Rhenium gering und beträgt nur einige wenige Tonnen Metall jährlich. Dieser Ertrag reicht aber bis jetzt aus. Trotzdem nimmt die Zahl der wissenschaftlichen Arbeiten über das Element Nummer 75, seine Verbindungen und Legierungen von Jahr zu Jahr zu. Immer neue Produktionstechnologien für Rhenium werden entwickelt und neue Arten rheniumhaltiger Rohstoffe in die Produktion einbezogen. Dabei scheut man allem Anschein nach keine Kosten. Wir wollen einmal versuchen, die Ursachen für das gesteigerte Interesse an Rhenium zu ermitteln.

Die Eigenschaften

Entsprechend seiner Stellung im Periodensystem ähnelt Rhenium dem Mangan in vielen Eigenschaften. Allerdings ist es beträchtlich schwerer und – wenn der Ausdruck erlaubt sein soll – edler als sein verbreiteteres Homolog. Bezüglich seiner Beständigkeit gegen die Einwirkung der meisten chemischen Reagenzien kommt das Rhenium seinen Nachbarn zur Rechten, den Platinmetallen, nahe, seinen physikalischen Eigenschaften nach jedoch den schwerschmelzenden Metallen der 6. Nebengruppe, also Wolfram und Molybdän. Dem Molybdän ist es außerdem wegen der ähnlichen Atom- und Ionenradien beider Elemente verwandt. So unterscheiden sich beispielsweise die Ionenradien von Re^{4+} und Mo^{4+} nur um 0,004 nm voneinander. Die Sulfide MoS_2 und ReS_2 bilden gleichartige Kristallgitter. Daraus erklärt sich auch die geochemische Bindung vom Rhenium zum Molybdänit.
Rhenium ist eins der schwerstschmelzenden Metalle. Nach Schmelztemperatur (3170 °C) und Siedetemperatur (5870 °C) steht es lediglich hinter dem Wolfram (3410 bzw. 5900 °C) zurück. Rhenium ist nur wenig schwerer als Wolfram (bei 20 °C betragen die Dichten 21,02 bzw. 19,32 g/cm^3). Dafür ist Rhenium jedoch sehr viel plastischer. Es lässt sich unter

Normalbedingungen walzen, schmieden und zu Drähten ausziehen. Allerdings sei gleich gesagt, dass die Plastizität des Rheniums stark von seiner Reinheit abhängt.



Bauteil eines Massenspektrometers aus Rhenium

Eine weitere wichtige Eigenschaft des Rheniums ist die hohe Warmfestigkeit. Rhenium bewahrt bei Temperaturen bis 2000 °C seine im Intervall von 500 bis 2000 °C ohnehin größere Festigkeit besser als Molybdän, Wolfram oder Niob. Gleichzeitig ist das Element Nummer 75 korrosionsbeständiger. Unter gewöhnlichen Bedingungen löst es sich fast überhaupt nicht in Salzsäure, Flusssäure und Schwefelsäure. Das ist eine Eigenschaft, die das Rhenium mit dem Platin gemeinsam hat.
Kompaktes Rhenium ist ein silberglänzendes Metall. Bei nicht allzu hoher Temperatur dunkelt Rhenium an der Luft im Laufe der Jahre überhaupt nicht nach. Bei 300 °C kann eine merkliche Oxidation beobachtet werden; einen intensiven Verlauf nimmt sie allerdings erst bei Temperaturen über 600 °C. Demnach widersteht Rhenium der Oxidation besser als Molybdän und Wolfram. Außerdem reagiert es mit Stickstoff und Wasserstoff nicht.
Diese fast einmalig günstige Kombination physikalischer und chemischer Eigenschaften, wozu sich noch die gute Schweißfähigkeit gesellt, ist die Ursache für das Interesse auf jenen Wissenschafts- und Technikgebieten, die sich hohe Kosten erlauben dürfen, wenn nur der gewünschte Zweck erreicht wird. Gewiss, auch diese Zweige suchen nach Wegen zur möglichst rationellen Nutzung des Rheniums. Rhenium wird in der Hauptsache für Legierungen verwendet, die billiger sind als das Rhenium selbst; aus dem reinen Rhenium dagegen werden nur besonders wichtige kleine Bauteile gefertigt. Außerdem versieht man natürlich andere Metalle mit Rheniumüberzügen.

Rheniumlegierungen

Fast zwei Drittel des Rheniums, das 1968 in den USA verkauft wurde, gingen in die Produktion schwerschmelzender Legierungen. Dabei handelt es sich in der Hauptsache um Rheniumlegierungen mit Wolfram und Molybdän. 1955 entdeckte man in England den so genannten Rheniumeffekt. Wie sich zeigte, steigert Rhenium gleichzeitig die Festigkeit und die Plastizität von Molybdän und Wolfram.
In der UdSSR werden Rhenium-Wolfram-Legierungen mit 5, 20 oder 27 % Rhenium, Molybdän-Rhenium-Legierungen mit 8, 20 und 47 % Rhenium sowie Molybdän-Wolfram-Rhenium-Legierungen verwendet. Diese Legierungen sind hochfest, plastisch und können gut verschweißt werden. Erzeugnisse daraus behalten ihre Eigenschaften und ihre Form auch unter extremen Einsatzbedingungen. Rhenium »arbeitet« auf Schiffen und in Flugzeugen, in Raumschiffen und bei Polarexpeditionen. Es ist ein wichtiger Werkstoff für die elektronische und elektrotechnische Industrie geworden. Gerade hier wird der überragende Eigenschaftskomplex vom Rhenium und seinen Legierungen am vollständigsten genutzt. Man stellt daraus Glühfäden, Gitter und Kathodenheizungen her. Teile aus Rheniumlegierungen finden wir in Elektronenstrahlröhren, Empfänger- und Senderröhren, in Thermoionisationsgeneratoren, in Massenspektrometern und in anderen Geräten.
Auch für den Gerätebau hat das Element Nummer 75 große Bedeutung. Aus rheniumhaltigen Legierungen bestehen unter anderem die Lagerspitzen von Messgeräten der höchsten Genauigkeitsklassen. Die Werkstoffe, die bei der Herstellung von Lagerspitzen Verwendung finden, müssen nichtmagnetisch, korrosionsbeständig und hart sein. Außerdem sollen sie während des Einsatzes möglichst wenig verschleißen. Diesen Forderungen genügt z. B. eine

Mehrkomponentenlegierung auf Cobaltgrundlage, die 7 % Rhenium enthält. Die gleiche Legierung wird für elastische Bauteile von Drehwaagen und gyroskopischen Geräten benutzt.
Für Geräte in der Geodäsie bzw. in dem Markscheidewesen ist die Funktion der Stabilisierungsvorrichtungen von großer Bedeutung. Dabei handelt es sich um optische oder mechanische Baugruppen, die an feinen Metallaufhängungen befestigt sind. Solche Aufhängungen gibt es in Nivellierinstrumenten, Theodoliten und Kreiseltheodoliten. Als qualitativ beste Aufhängungen findet man darin dünne Drähte und Bänder aus Rheniumlegierungen.
Thermoelemente mit Rhenium- und Wolframlegierungen dienen der Hochtemperaturmessung (bis 2600 °C). Solche Thermoelemente übertreffen die in der Industrie eingesetzten Standardthermoelemente aus Wolfram und Molybdän beträchtlich.
Für die Kerntechnik stellen rheniumhaltige Legierungen aussichtsreiche Konstruktionswerkstoffe dar. Bereits 1963 begann man, ganzgezogene Rohre aus einer Wolframlegierung mit 26 % Rhenium herzustellen. Sie werden zur Ummantelung von Brennelementen sowie für einige andere Bauteile verwendet, die in Kernreaktoren bei Temperaturen von 1500 bis 3000 °C arbeiten. Mit jedem Jahr beobachten wir eine Zunahme des Einsatzes von Rhenium und seinen Legierungen nach Menge und Anwendungsgebieten. So finden wir es in der Luft- und Raumfahrttechnik. Unter anderem dient eine Legierung aus Tantal mit 2,5 % Rhenium und 8 % Wolfram als Wärmeschutzschild bei Apparaten, die aus dem Weltraum in die Erdatmosphäre zurückkehren.

Die Katalyse

Viele Jahre hindurch befand sich die Rheniumindustrie in relativ ruhigem Zustand. Die Produktion dieses Metalls hielt sich in den kapitalistischen Ländern im Bereich von ein bis zwei Tonnen jährlich, und die Preise blieben etwa auf ein und demselben Niveau. Da dieses Niveau sehr hoch war, lag die Nachfrage nach dem Metall sogar unter dem Angebot. Der Rheniumverbrauch zur Herstellung von winzigen Bauteilen (Bauteile in Röhren, Thermoelementen usw.) ist außerordentlich geringfügig, und selbst das stürmische Wachstum der entsprechenden Produktionszweige machte sich im Umfang der Rheniumproduktion kaum bemerkbar. Aber neue, größere Verbraucher für dieses seltene Metall traten in Erscheinung.
In den Jahren 1969/70 begann die erdölverarbeitende Industrie mit der großtechnischen Einführung neuer Katalysatoren. Dank dem Einsatz von Rhenium-Platin-Katalysatoren konnte die Ausbeute an Benzin mit hoher Oktanzahl erheblich gesteigert werden. Mehr noch, die Verwendung solcher Katalysatoren anstelle von reinen Platinkatalysatoren erlaubt eine 40- bis 45%ige Steigerung des Durchsatzes der Anlagen. Außerdem haben die neuen Katalysatoren eine längere Lebensdauer.
Die generelle Einführung der Rheniumkatalysatoren führte in vielen kapitalistischen Ländern zu einem sprunghaften Anstieg der Nachfrage an Rhenium. Obwohl die Preise sofort ebenfalls auf das Dreifache emporschnellten, ist Rhenium nach wie vor billiger als Platin. Die neuen Katalysatoren haben die Rheniumbilanzen vieler Länder rasch umgeformt. Während Ende der sechziger Jahre ein großer Teil der Rheniumproduktion für Legierungen verwendet wurde, gelangten 1971 drei Viertel des in den USA verbrauchten Rheniums in die Katalysatorfertigung. Bekannt ist auch eine andere Tatsache. 1971 wurde in den USA die dreifache Rheniummenge im Vergleich zu 1968 verkauft.

Die Rheniumisotope und das Alter der Minerale

Es sind nur zwei natürliche Rheniumisotope bekannt, ^{185}Re und ^{187}Re. Von dem schweren Isotop gibt es auf der Erde fast doppelt soviel wie vom leichten (62,9 bzw. 37,1 %). Das Rhenium 187 ist radioaktiv mit einer Halbwertszeit von $5 \cdot 10^{10}$ bis 10^{11} Jahren. Unter

Emission von β-Strahlen verwandelt es sich in Osmium. Es gibt ein Rhenium-Osmium-Verfahren zur Altersbestimmung von Mineralen. Mit Hilfe dieses Verfahrens wurde das Alter der Molybdänite aus den norwegischen und chilenischen Lagerstätten ermittelt. Dabei zeigte sich, dass die norwegischen Molybdänite in den meisten Fällen vor ungefähr 700 bis 900 Millionen Jahren entstanden. Chiles Molybdänite aus dem Vorkommen von San Antonio sind beträchtlich jünger, ihr Alter beträgt nur 25 Millionen Jahre.

Widerstand gegen den Wasserkreislauf

In vielen durchgebrannten Glühlampen und Röhren lässt sich an der Innenseite des Glases ein dunkler Belag feststellen. Er ist das Ergebnis des so genannten Wasserkreislaufes. Diese Erscheinung ist einfach erklärt. Wie sorgfältig man die Luft auch aus den Lampen oder Röhren evakuieren möge, eine gewisse Menge Wasserdampf bleibt stets zurück. Bei hoher Temperatur dissoziiert das Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff; der letztere reagiert mit dem erhitzten Wolfram; das Wolframoxid verdampft und wird von dem ebenfalls anwesenden Wasserstoff wieder reduziert. Im Ergebnis »fliegen« feinste Wolframoxidteilchen vom Glühfaden zum Glas, erzeugen dort einen dunklen Belag, und der Faden selbst wird dünner und immer dünner, bis er schließlich reißt. Die Lampe oder Röhre fällt aus. Rhenium widersteht dem Wasserkreislauf bei 1300 °C doppelt und bei 1750 °C achtmal so gut wie Wolfram. Infolgedessen stellen Wolfram-Rhenium-Legierungen einen erheblich günstigeren Werkstoff zur Herstellung von Glühfäden dar als reines Wolfram.

Selbstreinigung

Für die Elektrotechnik ist Rhenium auch als Kontaktwerkstoff interessant. Rheniumkontakte haben eine sehr wertvolle Eigenschaft, sie sind zur Selbstreinigung fähig. Das Versagen der Kontakte hat seine Ursache gewöhnlich darin, dass ihre Oberfläche von einer Oxidhaut überzogen wird, die den Stromdurchgang behindert, oder dadurch, dass die Kontakte miteinander verschweißen. Rhenium oxidiert ebenso wie die anderen Metalle, sofern es an den Kontakten zur Ausbildung eines elektrischen Lichtbogens kommt, doch das Rheniumheptoxid Re_2O_7 ist flüchtig und verdampft im Verlauf der natürlichen Selbsterwärmung der Kontakte. So bleibt die Dicke der Oxidhaut minimal. Diese Haut erhöht den Widerstand der Kontakte nicht, behindert jedoch deren Verschweißung. Die Selbstreinigung von Rheniumkontakten garantiert die zuverlässige Funktion vieler elektrotechnischer Geräte auf der Erde und im Weltraum.

Das reichste Mineral?

Den Ausdruck das reichste zu gebrauchen ist vermutlich übertrieben. Rheniumreiche Minerale waren vor Entdeckung des Dsheskasganits überhaupt nicht bekannt. Trotzdem veröffentlichte der finnische Wissenschaftler Artovaara 1932 einen Artikel, worin er zu beweisen versuchte, er kenne das rheniumreichste Mineral der Welt. Dabei sollte es sich um finnischen Gadolinit handeln, ein Silikat von Beryllium, zweiwertigem Eisen sowie Seltenerdmetallen, vor allem Yttrium. Spätere Untersuchungen bestätigten tatsächlich einen etwas erhöhten Rheniumgehalt im Gadolinit aus Finnland, doch er war nicht so hoch, dass man Rhenium in die allgemeinübliche Formel des Minerals aufgenommen hätte. Man schreibt sie heute wie früher: $Y_2FeBe_2Si_2O_{10}$.

Falsch herum legiert

Gewöhnlich verwendet man als Legierungsmetalle Elemente, die im Vergleich zum Basismetall teurer sind. Beispiele dafür gibt es in Hülle und Fülle: Eisen wird mit Chrom, Magnesium mit Seltenerdmetallen legiert usw. Doch manchmal kommt es auch umgekehrt. Man legiert die außerordentlich wertvollen Platin-Rhenium-Legierungen durch Zusatz von Iridium, Cobalt, Nickel, ja sogar Eisen, dem billigsten aller Metalle. Das geschieht allerdings weniger zur Verbilligung der Legierung. Die vier genannten Zusätze, von denen nur einer ein Edelmetall ist, verbessern die mechanischen Eigenschaften dieser ultraedlen Legierung merklich.

Osmium

von W. W. Stanzo



Während das Element Nummer 76 unter den übrigen Platinmetallen, vom Standpunkt der Praxis aus betrachtet, recht gewöhnlich aussieht, ist es unter dem Aspekt der klassischen Chemie (wir betonen: der klassischen anorganischen Chemie, nicht der Chemie der Komplexverbindungen) höchst bemerkenswert.
Im Unterschied zu den meisten anderen Elementen der 8. Nebengruppe ist für Osmium die Wertigkeit +8 charakteristisch; mit Sauerstoff bildet es das stabile Tetroxid OsO_4. Das ist eine sehr eigenartige Verbindung, und offenbar ist es kein Zufall, dass das Element Nummer 76 einen Namen bekam, der auf eine der wesentlichen Eigenschaften des Tetroxids zurückgeht.

Osmium wird am Geruch erkannt

Die Entdeckungsgeschichte von vier der fünf Platinmetalle ist mit den Namen zweier englischer Wissenschaftler verknüpft, die Zeitgenossen waren. William Wollaston entdeckte in den Jahren 1803/04 Palladium und Rhodium, Smithson Tennant (1761 bis 1815) 1804 Iridium und Osmium. Während Wollaston aber »seine« beiden Elemente in dem Teil des Rohplatins fand, der sich in Königswasser löste, hatte Tennant bei der Arbeit mit dem unlöslichen Rückstand Glück. Wie sich zeigte, bestand dieser aus der einzigen natürlichen Legierung von Iridium und Osmium. Der erwähnte Rückstand wurde auch von drei bekannten französischen Chemikern, Collet-Descotils, Fourcroy und Vauquelin, untersucht. Sie begannen ihre Forschungen sogar früher als Tennant. Ebenso wie er beobachteten sie beim Auflösen von Rohplatin die Entstehung eines schwarzen Rauchs. Ebenso wie er waren sie durch Zusammenschmelzen des unlöslichen Rückstandes mit Kaliumhydroxid in der Lage, Verbindungen zu erhalten, die trotzdem gelöst werden konnten. Fourcroy und Vauquelin waren so fest überzeugt davon, dass in dem unlöslichen Rückstand von Rohplatin ein neues Element enthalten sei, dass sie ihm bereits im Voraus einen Namen gaben. Doch nur Tennant gelang es, diesen Rückstand zu trennen, und die Existenz zweier neuer Elemente, Iridium und Osmium, zu beweisen. Die Bezeichnung des Elements Nummer 76 geht auf das griechische Wort für Geruch zurück. Der unangenehme, reizerzeugende Geruch, der an Chlor und Knoblauch zugleich erinnerte, entstand jedesmal, wenn man das Produkt aus dem Zusammenschmelzen von Osmiridium mit Alkali auflöste. Der Träger dieses Geruchs war Osmiumanhydrid oder Osmiumtetroxid OsO_4. Später stellte sich heraus, dass auch das Osmium selbst so widerlich, wenn auch beträchtlich schwächer, riechen kann. In feinzerkleinerter Form oxidiert es allmählich an der Luft und verwandelt sich in OsO_4.

Metallisches Osmium

Osmium, ein zinnweißes Metall mit graublauer Schattierung, ist das schwerste unter allen Metallen (seine Dichte beträgt 22,6 g/cm^3) und eins der härtesten. Trotzdem lässt sich Osmiumschwamm zu Pulver zerreiben, da das Osmium spröde ist. Es schmilzt bei etwa 3000 °C, und seine Siedetemperatur ist bis heute nicht genau bestimmt. Man vermutet, dass sie bei 5500 °C liegt.

Die große Härte von Osmium ist wohl seine meistgenutzte physikalische Eigenschaft. Es ist Bestandteil von harten Legierungen mit maximaler Verschleißfestigkeit. Bei teuren Füllfederhaltern wird an die Feder eine Spitze aufgelötet, die aus einer Legierung von Osmium mit anderen Platinmetallen oder mit Wolfram und Cobalt besteht. Aus ähnlichen Legierungen stellt man kleine Bauteile von Präzisionsmessgeräten her, die verschleißgefährdet sind. Klein müssen die Bauteile sein, weil Osmium nur wenig verbreitet ($5 \cdot 10^{-6}$ Ma.-% der Erdrinde), zerstreut und teuer ist. Damit erklärt sich auch die begrenzte Anwendung von Osmium in der Industrie. Osmium wird nur dort eingesetzt, wo man bei geringem Aufwand an Metall einen großen Effekt erzielen kann. Das gilt beispielsweise für die chemische Industrie, wo Osmium als Katalysator dient. Bei der Hydrierung organischer Stoffe sind Osmiumkatalysatoren sogar wirksamer als Platinkatalysatoren.
Von den übrigen Platinmetallen unterscheidet sich Osmium äußerlich nur wenig, aber es hat unter allen Metallen dieser Gruppe die höchste Schmelz- und Siedetemperatur und ist am schwersten. Unter den Platinmetallen kann es auch als das »unedelste« angesehen werden, da es bereits bei Zimmertemperatur von Luftsauerstoff oxidiert wird, allerdings in feinzerkleinerter Form. Außerdem ist es das teuerste Platinmetall.
Wie die übrigen Platinmetalle betätigt Osmium einige Wertigkeitsstufen, 0, +2, +3, +4, +6 und +8. Meist trifft man Verbindungen von vier- und sechswertigem Osmium an. Bei der Reaktion mit Sauerstoff allerdings betätigt es die Wertigkeit +8.
Osmium ist ein guter Komplexbildner – auch darin gleicht es den übrigen Platinmetallen –, und die Chemie der Osmiumverbindungen ist nicht weniger vielfältig als etwa die Chemie des Palladiums oder des Rutheniums.

Das Anhydrid und die anderen

Die wichtigste Osmiumverbindung ist sein Tetroxid OsO_4 oder Osmiumanhydrid. Ebenso wie das elementare Osmium besitzt OsO_4 katalytische Eigenschaften; es wird bei der Synthese eines sehr wichtigen Arzneipräparates, des Cortisons, eingesetzt. Bei mikroskopischen Untersuchungen tierischer und pflanzlicher Gewebe dient Osmiumtetroxid als Färbemittel. Es ist sehr giftig, stark hautreizend und reizt auch die Schleimhäute, besonders schädlich ist es für die Augen. Daher erfordert jeder Umgang mit diesem nützlichen Stoff außerordentliche Vorsicht.
Äußerlich sieht reines Osmiumtetroxid recht gewöhnlich aus, blassgelbe Kristalle, die in Wasser und in Kohlenstofftetrachlorid löslich sind. Bei einer Temperatur um 40 °C (es gibt zwei OsO_4-Modifikationen mit nahe beieinander liegenden Schmelzpunkten) schmilzt es und siedet bei 130 °C.
Das zweite Osmiumoxid, OsO_2, ist ein wasserunlösliches, schwarzes Pulver ohne praktische Bedeutung. Auch die anderen bekannten Verbindungen des Elements Nummer 76, seine Chloride, Fluoride, Iodide und Oxichloride, haben vorläufig keine praktische Verwendung gefunden; das gleiche gilt für Osmiumsulfid OsS_2 und Osmiumtellurid $OsTe_2$, schwarze Stoffe mit Pyritstruktur sowie für die unzähligen Komplexe und die meisten Osmiumlegierungen. Eine Ausnahme bilden nur wenige Legierungen mit anderen Platinmetallen sowie mit Wolfram und Cobalt. Ihr Hauptverbraucher ist der Gerätebau.

Wie man Osmium gewinnt

Gediegenes Osmium wurde in der Natur bisher nicht gefunden. In den Mineralen ist es stets an ein anderes Metall der Platingruppe, das Iridium, gebunden. Es gibt eine ganze Gruppe von Osmiridiummineralen. Das verbreitetste von ihnen, der Newjanskit, ist eine natürliche Legierung dieser beiden Metalle. Da das Iridium darin überwiegt, bezeichnet man den Newjanskit häufig einfach als Osmiridium. Ein anderes Mineral dagegen, der Sysserskit, wird

als Iridosmium bezeichnet, weil es mehr Osmium enthält. Beide Minerale sind schwer und zeigen metallischen Glanz. Dass alle Minerale aus der Osmiridiumgruppe sehr selten sind, versteht sich von selbst.
Gelegentlich trifft man sie für sich allein an, aber häufiger ist Osmiridium Bestandteil von gediegenem Rohplatin. Die Hauptvorkommen dieser Minerale sind in der UdSSR (Sibirien, Ural), den USA (Alaska, Kalifornien), Kolumbien, Kanada und Südafrika konzentriert.
Es ist natürlich, dass man Osmium gemeinsam mit dem Platin gewinnt, aber die Raffination des Osmiums unterscheidet sich wesentlich von den Abtrennungsverfahren für die anderen Platinmetalle. Diese werden alle (außer Ruthenium) aus ihren Lösungen gefällt, während man Osmium durch Abdestillieren seines relativ leichtflüchtigen Tetroxids gewinnt.
Doch ehe man OsO_4 abdestillieren kann, muss man das Osmiridium vom Platin und dann das Iridium vom Osmium trennen.
Wird Platin in Königswasser gelöst, so verbleiben die Minerale der Osmiridiumgruppe im Rückstand. Selbst dieses stärkste Lösungsmittel vermag nicht, Herr über die beständigsten aller natürlichen Legierungen zu werden. Um auch sie in Lösung zu bringen, wird der Rückstand mit der achtfachen Zinkmenge geschmolzen. Die erhaltene Legierung kann dann verhältnismäßig einfach pulverisiert werden. Das Pulver wird mit Bariumperoxid BaO_2 gesintert und die erhaltene Masse unmittelbar im Destillationsapparat zum Abdestillieren des OsO_4 mit Salpeter- und Salzsäure behandelt.
Das Destillat fängt man in einer alkalischen Lösung auf und erhält das Salz Na_2OsO_4. Die Lösung dieses Salzes behandelt man mit Hyposulfit und fällt das Osmium danach mit Ammoniumchlorid als $[OsO_2(NH_3)_4]Cl_2$. Der Niederschlag wird gewaschen, abfiltriert und danach in der reduzierenden Flamme geglüht. So gewinnt man allerdings vorläufig noch ungenügend reinen Osmiumschwamm. Dieser wird nun durch Behandlung mit Säuren (HF und HCl) gereinigt und im Elektroofen (im Wasserstoffstrom) vollständig reduziert. Nach der Abkühlung liegt ein Metall mit bis zu 99,9 % Os vor.
Das ist das klassische Verfahren zur Osmiumdarstellung, eines Metalls, das vorläufig nur äußerst begrenzt verwendet wird, ein sehr teures, aber doch recht nützliches Metall.

Je mehr, um so ... mehr

Natürliches Osmium besteht aus sieben stabilen Isotopen mit den Massenzahlen 184, 186 bis 190 und 192. Hierbei ist eine interessante Gesetzmäßigkeit zu beobachten: Je größer die Massenzahl des Osmiumisotops ist, umso stärker ist es verbreitet. Der Anteil des leichtesten Isotops, Osmium 184, beträgt 0,018 %, der des schwersten, Osmium 192, dagegen 41 %. Von den künstlich hergestellten radioaktiven Isotopen des Elements Nummer 76 ist Osmium 194 mit einer Halbwertszeit von etwa siebenhundert Tagen das am längsten lebende.

Osmiumcarbonyle

In den letzten Jahren interessieren sich Chemiker und Metallurgen in zunehmendem Maße für Carbonyle, d. h. Metallverbindungen mit CO, bei denen die Metalle formal nullwertig sind. Nickelcarbonyl wird bereits in recht großem Umfang metallurgisch genutzt. Das berechtigt uns zu der Hoffnung, dass auch andere derartige Verbindungen im Laufe der Zeit die Darstellung wertvoller Werkstoffe erleichtern. Vom Osmium kennt man bisher zwei Carbonyle. Das Pentacarbonyl $Os(CO)_5$ ist unter Normalbedingungen eine farblose Flüssigkeit (ihre Schmelztemperatur beträgt –15 °C). Die Darstellung erfolgt bei 300 °C und 300 Bar aus Osmiumtetroxid und Kohlenmonoxid. Bei Normaltemperatur und -druck geht $Os(CO)_5$ allmählich in das Carbonyl der Zusammensetzung $Os_3(CO)_{12}$, einen gelben, kristallinen Stoff, der bei 224 °C schmilzt, über. Interessant ist die Struktur dieses Stoffs. Drei

Osmiumatome bilden hier ein gleichseitiges Dreieck mit der Seitenlänge 0,288 nm, und an jeder Spitze des Dreiecks sind jeweils vier CO-Moleküle angeordnet.

Iridium

von A. A. Gusowski



Über zwei Jahrhunderte sind vergangen, seit uns die ersten Nachrichten vom Platin, dem Metall aus Südamerika, erreichten. Lange Zeit waren die Menschen davon überzeugt, dass es sich um ein reines Metall handele. Erst zu Beginn des 19. Jahrhunderts verstand es Wollaston, aus dem gediegenen Platin auch Palladium und Rhodium abzutrennen. 1804 beschäftigte sich dann Tennant mit dem schwarzen Rückstand, der nach Auflösung von gediegenem Platin in Königswasser übrig blieb, und fand darin zwei weitere Elemente. Eins davon nannte er Osmium, das andere Iridium. Die Salze dieses Elements nehmen unter verschiedenen Bedingungen unterschiedliche Farben an. Diese Eigenschaft war die Grundlage für den Namen des Elements, denn Iridium ist vom griechischen Wort für Regenbogen abgeleitet.

1841 befasste sich der bekannte russische Chemiker Karl Karlowitsch Claus mit der Untersuchung der so genannten Platinrückstände, d. h. der unlöslichen Niederschläge, die nach Behandlung des Rohplatins mit Königswasser zurückbleiben. »Unmittelbar bei Beginn meiner Arbeit«, schrieb er, »war ich über den Reichtum des Rückstandes erstaunt, der mir zur Verfügung stand, denn ich gewann daraus neben 10 % Platin eine nicht geringe Menge Iridium, Rhodium, Osmium, etwas Palladium und dann noch ein Gemisch verschiedener Metalle besonderen Inhalts.«

Claus machte dem Bergamt vom Reichtum der Rückstände Mitteilung. Die Behörden interessierten sich für die Entdeckung des Wissenschaftlers aus Kasan, da sie beträchtliche Einkünfte versprach. Aus Platin wurden damals Münzen geprägt, und die Gewinnung des Edelmetalls aus den Rückständen erschien sehr aussichtsreich. Ein Jahr später stellte die Petersburger Münze Claus ein halbes Pud (etwa 8 kg) an Rückständen zur Verfügung. Diese Rückstände waren jedoch platinarm, und so entschloss sich der Wissenschaftler, eine Untersuchung daran vorzunehmen, die »interessant für die Wissenschaft« sei.

»Zwei Jahre lang«, schrieb Claus, »befasste ich mich ständig mit dieser schwierigen, langwierigen und sogar gesundheitsschädlichen Untersuchung.« 1845 veröffentlichte er seine Arbeit »Chemische Untersuchung der Rückstände des Platinerzes aus dem Ural und des Metalls Ruthenium«. Das war die erste systematische Untersuchung der Eigenschaften der Elemente der Platingruppe. Zum ersten Mal wurden darin auch die chemischen Eigenschaften des Iridiums beschrieben.

Claus wies darauf hin, dass er sich mit dem Iridium ausführlicher als mit den übrigen Metallen der Platingruppe beschäftigt habe. In dem Abschnitt über das Iridium machte er auf die Ungenauigkeiten aufmerksam, die Berzelius bei Bestimmung der wichtigsten Konstanten dieses Elements unterlaufen waren, und erklärte sie damit, dass der bedeutende Wissenschaftler mit einem Iridium arbeitete, das noch mit Ruthenium verunreinigt war. Das war jedoch damals den Chemikern noch nicht bekannt, sondern wurde erst im Laufe der »Chemischen Untersuchung der Rückstände des Platinerzes aus dem Ural und des Metalls Ruthenium« entdeckt.

Wie sieht das Iridium nun eigentlich aus?

Die Atommasse des Elements Nummer 77 ist 192,2. Im Periodensystem der Elemente steht es zwischen Osmium und Platin. In der Natur trifft man es hauptsächlich in Form des

Osmiridiums an, eines häufigen Begleiters von gediegenem Platin. Gediegenes Iridium kommt in der Natur nicht vor.
Es ist ein silberweißes, sehr hartes, schweres und festes Metall. Eine natürliche Eigenschaft des Iridiums (schließlich ist es ein Platinmetall) ist seine hohe Korrosionsbeständigkeit. Es wird weder bei normaler noch bei erhöhter Temperatur von Säuren angegriffen. Selbst das Königswasser bricht sich am Iridium die Zähne aus. Nur beim Niederschmelzen mit Alkali und Natriumperoxid oxidiert das Element Nummer 77. Iridium ist auch gegen Halogene beständig. Es reagiert mit ihnen nur schwer und auch nur bei erhöhter Temperatur. Chlor bildet mit Iridium vier Chloride, IrCl, $IrCl_2$, $IrCl_3$ und $IrCl_4$. Iridiumtrichlorid wird am leichtesten erhalten, indem man Iridiumpulver bei 600 °C in einen Chlorstrom bringt. Die einzige Halogenverbindung, in der das Iridium sechswertig auftritt, ist sein Fluorid IrF_6. Feinzerkleinertes Iridium wird bei 1000 °C im Sauerstoffstrom oxidiert, wobei, abhängig von den Reaktionsbedingungen, mehrere Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung entstehen können.
Wie alle Metalle der Platingruppe bildet auch Iridium Komplexsalze. Wir finden darunter sowohl Salze mit komplexen Kationen, z. B. $[Ir(NH_3)_6]Cl_3$, als auch Salze mit komplexen Anionen, z. B. $K_3[IrCl_6] \cdot 3\ H_2O$. Als Komplexbildner ähnelt Iridium seinen Nachbarn im Periodensystem.
Reines Iridium wird aus gediegenem Osmiridium oder aus den Rückständen von Platinerzen gewonnen, nachdem aus diesen Platin, Osmium, Palladium und Ruthenium extrahiert worden sind. Zur Technologie der Iridiumherstellung verweisen wir auf die Artikel »Rhodium« (im Band »Mangan – Zinn«) sowie »Osmium« und »Platin« (in diesem Band).
Iridium wird in Form eines Pulvers dargestellt, das anschließend zu Halbfertigerzeugnissen verpresst und zusammengeschmolzen wird. Das Pulver kann aber auch in elektrischen Öfen unter Argon niedergeschmolzen werden. Reines Iridium ist in heißem Zustand schmiedefähig, bei Normaltemperatur jedoch spröde und nicht zu bearbeiten.

Iridium am Werk

Aus reinem Iridium werden Tiegel für Laborzwecke und Mundstücke zum Blasen von schwerschmelzbarem Glas hergestellt. Natürlich kann Iridium auch zur Herstellung von Überzügen verwendet werden. Hierbei stößt man allerdings auf Schwierigkeiten. Nach dem gewöhnlichen elektrolytischen Verfahren lässt sich Iridium nur mühsam auf ein anderes Metall aufbringen, und der dabei entstehende Überzug ist recht locker. Der günstigste Elektrolyt wäre komplexes Iridiumhexachlorid, aber es ist in wässriger Lösung nicht beständig, und selbst bei seiner Verwendung lässt der Überzug manchen Wunsch offen. Deshalb wurde ein Verfahren entwickelt, um elektrolytische Iridiumüberzüge aus einer Kalium- und Natriumcyanidschmelze bei 600 °C zu erhalten. In diesem Fall entsteht ein dichter, bis 0,08 mm dicker Überzug.
Weniger arbeitsaufwendig ist die Herstellung von Iridiumüberzügen durch Plattieren. Man legt auf das Basismetall eine dünne Schicht des Metalls, das als Überzug dienen soll, und bringt das Werkstück unter eine heiße Presse. Auf diesem Wege wird Wolfram- und Molybdändraht mit Iridium überzogen. Der Rohling aus Molybdän oder Wolfram wird dabei in ein Iridiumrohr eingeführt, in heißem Zustand geschmiedet und dann bei 500 bis 600 °C auf die gewünschte Dicke gezogen. Dieser Draht dient zur Herstellung von Steuergittern in Elektronenröhren.
Iridiumüberzüge auf Metall und Keramik können auch nach einem chemischen Verfahren aufgebracht werden. Zu diesem Zweck stellt man eine Lösung her, die ein Komplexsalz des Iridiums, z. B. mit Phenol oder irgendeinem anderen organischen Stoff, enthält. Man bringt die Lösung auf die Oberfläche des betreffenden Erzeugnisses und erwärmt es dann in einer Atmosphäre mit kontrollierbarem Oxidations- und Reduktionspotential auf 350 bis 400 °C.

Das organische Material verflüchtigt sich unter diesen Bedingungen oder verbrennt, und die Iridiumschicht bleibt auf dem Erzeugnis zurück.
Aber Überzüge stellen nicht das Hauptanwendungsgebiet des Iridiums dar. Dieses Metall verbessert die mechanischen und physikochemischen Eigenschaften anderer Metalle beträchtlich. Gewöhnlich setzt man es ein, um größere Festigkeit und Härte zu erreichen. Ein 10%iger Iridiumzusatz zu dem verhältnismäßig weichen Platin lässt dessen Härte und Festigkeit nahezu auf das Dreifache steigen. Erhöht man den Iridiumanteil in der Legierung dagegen auf 30 %, dann steigt die Härte der Legierung nur unwesentlich, aber die Festigkeit verdoppelt sich nochmals auf 99 kp/mm^2. Da derartige Legierungen außerdem von einmaliger Korrosionsbeständigkeit sind, stellt man daraus warmfeste Tiegel her, die einer starken Erhitzung in aggressiven Medien standhalten. In solchen Tiegeln werden u. a. Kristalle für die Lasertechnik gezüchtet. Platin-Iridium-Legierugen verwenden auch die Juweliere, denn Schmuckstücke aus solchen Legierungen sind sehr schön und unterliegen nahezu keinem Verschleiß. Aus einer Platin-Iridium-Legierung fertigt man auch Eichmaße und gelegentlich chirurgische Instrumente.
In Zukunft könnten Iridium-Platin-Legierungen besondere Bedeutung in der Schwachstromtechnik gewinnen, und zwar als idealer Kontaktwerkstoff. Jedesmal, wenn sich ein gewöhnlicher Kupferkontakt öffnet oder schließt, entsteht ein Funke. Dadurch wird die Kupferoberfläche verhältnismäßig rasch oxidiert. Bei Schaltschützen für starke Ströme, beispielsweise für Elektromotoren, macht sich diese Erscheinung in der Funktion nicht besonders nachteilig bemerkbar. Man reinigt die Kontakte von Zeit zu Zeit mit Schleifpapier, und schon kann das Schütz wieder eingesetzt werden. Haben wir es jedoch mit Schwachstromgeräten zu tun – etwa in der Nachrichtentechnik –, dann bedeutet eine dünne Kupferoxidschicht eine sehr erhebliche Beeinträchtigung der Funktion des gesamten Systems, da der Stromdurchgang über den Kontakt erschwert wird. Gerade diese Geräte jedoch haben meist eine besonders hohe Schaltfrequenz. Hier könnten die nichtverzundernden Platin-Iridium-Kontakte zu Hilfe kommen. Schade nur, dass diese Legierungen sehr teuer sind und vorläufig nicht in ausreichender Menge zur Verfügung stehen. Doch nicht nur Platin erhält Iridium. Ein geringfügiger Zusatz des Elements Nummer 77 zu Wolfram und Molybdän erhöht die Festigkeit dieser Metalle bei hoher Temperatur. Eine geradezu lächerlich geringe Menge Iridium (0,1 %) lässt die ohnehin schon beträchtliche Beständigkeit von Titan gegen Säuren emporschnellen. Das gleiche gilt für Chrom. Thermoelemente, die aus Iridium sowie aus einer Iridium-Rhodium-Legierung (40 % Rhodium) bestehen, arbeiten bei hoher Temperatur auch in oxidierender Atmosphäre zuverlässig. Aus einer Osmium-Iridium-Legierung stellt man die aufgelöteten Federspitzen von Füllfederhaltern sowie Kompassnadeln her.
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass metallisches Iridium hauptsächlich wegen seiner Konstanz verwendet wird. Konstant sind die Maße von Erzeugnissen aus diesem Metall sowie seine physikalischen und chemischen Eigenschaften.
Ebenso wie die anderen Metalle der 8. Nebengruppe kann auch Iridium als Katalysator in der chemischen Industrie dienen. Iridium-Nickel-Katalysatoren werden gelegentlich zur Herstellung von Propen aus Ethin und Methan verwendet. Iridium ist auch in den Platinkatalysatoren zur Herstellung von Salpetersäure enthalten. Man hat weiterhin versucht, eins der Iridiumoxide, IrO_2, in der Porzellanindustrie als schwarzen Farbstoff einzusetzen. Das Verfahren war aber zu kostspielig.
Die Iridiumvorräte auf der Erde sind nicht groß. Sein Anteil an der Erdrinde zählt nach einigen millionstel Prozent. Auch die Produktion ist nicht überwältigend und beträgt höchstens eine Tonne im Jahr auf der ganzen Erde.

Der Iridiumwächter

Bei vielen chemischen und metallurgischen Produktionsverfahren, z. B. im Hochofenbetrieb, ist sehr wichtig zu wissen, welcher Feststoff-Füllstand in den Aggregaten vorliegt. Um das festzustellen, benutzt man gewöhnlich voluminöse, ungelenke Sonden, die an besonderen Winden hängen. In den letzten Jahren hat man damit begonnen, diese Sonden gegen kleine Container mit einem künstlichen radioaktiven Isotop, dem Iridium 192, zu vertauschen. Die Kerne von ^{192}Ir emittieren hochenergiereiche Gammastrahlen; die Halbwertszeit des Isotops beträgt 74,4 Tage. Ein Teil der Gammastrahlen wird durch den Inhalt der Anlage absorbiert, und die Strahlungsempfänger stellen eine Schwächung des Strahlungsstromes fest. Diese Schwächung ist der Entfernung proportional, die die Strahlung im Anlageninhalt zurücklegt. Iridium 192 wird auch erfolgreich zur Schweißnahtprüfung verwendet; alle Fremdkörpereinschlüsse ebenso wie alle mangelhaft verschweißten Stellen werden mit seiner Hilfe klar und deutlich auf den Film gebannt. Die Gammadefektoskopie mit Iridium 192 findet auch in der Gütekontrolle von Teilen aus Stahl und Aluminiumlegierungen Verwendung.

Der Mößbauer-Effekt

1958 machte der junge Physiker Rudolf Mößbauer eine Entdeckung, die die Aufmerksamkeit aller Physiker der Welt auf sich zog. Der von Mößbauer entdeckte Effekt erlaubt die Messung sehr schwacher nuklearer Erscheinungen, und das mit verblüffender Genauigkeit. Drei Jahre nach seiner Entdeckung (1961) erhielt Mößbauer für seine Arbeit den Nobelpreis. Der Effekt wurde erstmals an Kernen des Isotops Iridium 192 festgestellt.

Stabile und instabile Isotope

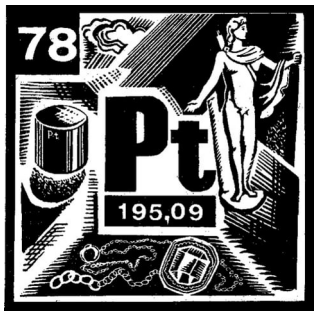
Wir haben nun schon mehrfach von dem radioaktiven Iridiumisotop ^{192}Ir gesprochen, das in vielen Geräten eingesetzt wird und sogar an einer bedeutsamen wissenschaftlichen Entdeckung beteiligt war. Doch neben dem Iridium 192 besitzt unser Element noch weitere vierzehn radioaktive Isotope mit den Massenzahlen 182 bis 198. Das schwerste Isotop ist zugleich auch das Isotop mit der kürzesten Lebensdauer. Das Isotop ^{183}Ir ist allenfalls deshalb interessant, weil seine Halbwertszeit genau eine Stunde beträgt. Stabile Isotope hat das Iridium dagegen nur zwei. Auf den Anteil des schwereren Isotops, des Iridiums 193, entfallen im natürlichen Isotopengemisch 62,7 %, der Anteil des leichten ^{191}Ir beträgt dementsprechend 37,3 %.

Nützliche Chloroiridate

Als Chloroiridate bezeichnet man die Chlorokomplexe des vierwertigen Iridiums mit der allgemeinen Formel $Me_2[IrCl_6]$. Dank den Chloroiridaten kann man Verbindungen so ähnlicher Elemente wie Natrium und Kalium im Prinzip sicher trennen. Natriumchloroiridat ist wasserlöslich, Kaliumchloroiridat dagegen praktisch unlöslich. Für diese Operation sind jedoch die Chloroiridate zu teuer. Allerdings heißt das nicht, dass Chloroiridate überhaupt nutzlos wären. Die Fähigkeit des Iridiums zur Bildung dieser Verbindungen nutzt man bei Abtrennung des Elements Nummer 77 aus dem Gemisch der Platinmetalle.

Platin

von W. N. Pitschkow



»Dieses Metall ist von Anbeginn der Welt bis zur heutigen Zeit gänzlich unbekannt geblieben, was ohne Zweifel höchst erstaunlich anmutet. Don Antonio de Ulloa, ein spanischer Mathematiker, der mit den französischen Akademiemitgliedern zusammenarbeitete, welche der König nach Peru gesandt hatte, ist der erste, der es in seinen Reiseberichten erwähnt, welchselbe zu Madrid im Jahre 1748 gedruckt worden sind. Wir bemerken, dass man schon bald nach der Entdeckung des Platins oder auch des weißen Goldes glaubte, es sei dies kein besonderes Metall, sondern ein Gemisch aus zwei bekannten Metallen. Die wohllöblichen Chemiker haben sich mit dieser Meinung befasst, und ihre Versuche haben diesen Irrglauben ausgetilgt.«

So wurde 1790 im »Magazin der Naturgeschichte, Physik und Chemie«, das von dem bekannten russischen Aufklärer N. I. Nowikow herausgegeben wurde, über das Platin berichtet.

Heute ist Platin nicht nur ein Edelmetall, sondern – und das ist bedeutend wichtiger – ein für die technische Revolution wichtiger Werkstoff. Einer der Organisatoren der sowjetischen Platinindustrie, Professor Orest Jewgenjewitsch Swjaginzew, hat die Bedeutung des Platins mit der Bedeutung des Salzes bei der Speisezubereitung verglichen: Man braucht davon nicht viel und kann doch ohne Salz kein Essen zubereiten.

Die Weltjahresproduktion beträgt bei Platin nur einige wenige Tonnen, aber die verschiedenartigsten Gebiete der modernen Wissenschaft, Technik und Industrie können ohne Platin nicht existieren. Es ist vielen wichtigen Baugruppen moderner Maschinen und Geräte unentbehrlich. Außerdem ist Platin einer der wichtigsten Katalysatoren der chemischen Industrie von heute. Schließlich stellt die Erforschung der Verbindungen dieses Metalls einen der »Hauptzweige« der modernen Chemie der koordinativen Verbindungen (Komplexe) dar.

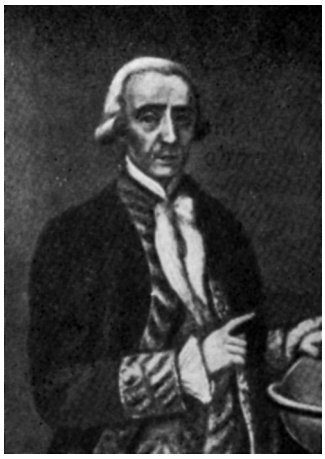
Das weiße Gold

Weißes Gold, faules Gold oder Froschgold, unter solchen und ähnlichen Bezeichnungen finden wir das Platin in der Literatur des 18. Jahrhunderts. Das Metall ist schon lange bekannt, denn man stieß auf seine weißen, schweren Körner bei der Goldgewinnung, vermochte sie aber nicht zu bearbeiten. So ergab sich für das Platin lange Zeit keinerlei Verwendung. Deshalb warf man bis zum 18. Jahrhundert das wertvolle Metall zusammen mit dem tauben Gestein auf die Halde, und im Ural sowie in Sibirien wurden Körner von gediegenem Platin als Schrotkugeln verwendet.

In Europa begann man, sich in der Mitte des 18. Jahrhunderts mit Platin zu befassen, als der spanische Mathematiker Antonio de Ulloa Proben dieses weißen Metalls, das nicht schmolz und unter dem Schmiedehammer nicht in Stücke sprang, als unterhaltsames Phänomen mit nach Europa brachte. Später untersuchte man es, und der erwähnte Streit kam auf, ob Platin ein einfacher Stoff oder ein Gemisch zweier bekannter Metalle, Gold und Eisen, sei, wie beispielsweise der bekannte Naturforscher Buffon glaubte.

Die erste praktische Verwendung für dieses Metall, und zwar bereits in der Mitte des 18. Jahrhunderts, fanden die Falschmünzer. Platin war damals nur halb so teuer wie Silber.

Seine Dichte jedoch ist groß und beträgt etwa 21,5 g/cm^3. Mit Gold und Silber lässt es sich gut legieren. So wurden Gold und Silber mit Platin vermischt, anfangs bei Schmuckstücken und später auch bei Münzen. Kaum hatte die spanische Regierung davon erfahren, als sie dem »verderblichen Platin« auch schon den Kampf ansagte. Es erging ein königlicher Befehl, der vorschrieb, alles Platin, das bei der Goldgewinnung anfiel, zu vernichten. Erst 1778 wurde dieses Gesetz außer Kraft gesetzt, und die spanische Regierung, die das Platin zu sehr niedrigen Preisen erwarb, mischte selbst das Münzgold mit Platin. Der Erfahrungsaustausch mit den Falschmünzern war nicht ohne Erfolg geblieben.



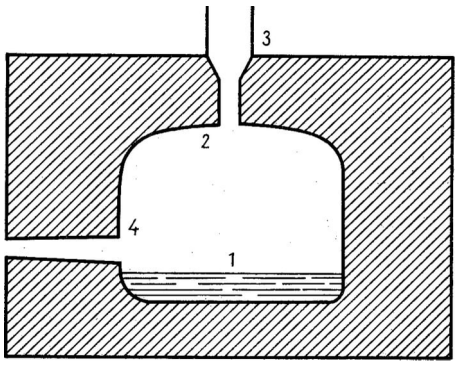
A. de Ulloa brachte als erster in Peru gefundenes gediegenes Platin nach Europa

Man nimmt an, dass der Engländer Watson 1750 als erster reines Platin dargestellt hat. 1752 wurde Platin dann nach den Untersuchungen des Schweden Scheffer als neues Element anerkannt. In den siebziger Jahren des 18. Jahrhunderts tauchten auch die ersten technischen Erzeugnisse aus Platin (Plättchen, Draht, Tiegel) auf. Natürlich waren diese Teile noch unvollkommen. Man stellte sie aus Platinschwamm durch Pressen bei gleichzeitiger starker Erhitzung her. Zu hoher Meisterschaft in der Fertigung von Platingegenständen für wissenschaftliche Zwecke brachte es der Pariser Goldschmied Janneti (1790). Er verschmolz gediegenes Platin in Gegenwart von Kalk oder Alkali mit Arsen und ließ den Arsenüberschuss dann unter starkem Glühen herausbrennen. So erhielt er ein schmiedefähiges Metall, das für die weitere Verarbeitung geeignet war.
Im ersten Jahrzehnt des 19. Jahrhunderts entwickelte auch der englische Chemiker und Ingenieur Wollaston ausgezeichnete Teile aus Platin. 1808/09 wurden in Frankreich und England praktisch gleichzeitig Platingefäße produziert, die ein Gewicht von fast einem Pud (etwa 16 kg) erreichten. Sie waren zur Herstellung von konzentrierter Schwefelsäure gedacht.
Die Schaffung solcher Erzeugnisse und die Entdeckung der wertvollen Eigenschaften des Elements Nummer 78 ließen die Nachfrage und den Preis ansteigen, wodurch neue Forschungs- und Erkundungsarbeiten angeregt wurden.

Das Platin in Russland

In Russland war Platin zuerst 1819 im Ural, und zwar im Gebiet von Werch-Isetsk, gefunden worden. Beim Waschen von goldhaltigem Gestein bemerkte man im Gold weiße, glänzende Körner, die sich auch in den stärksten Säuren nicht auflösten.
Der Bergprobierer des Laboratoriums beim Petersburger Bergamt W. W. Ljubarski untersuchte diese Körner 1823 und stellte fest, dass »das rätselhafte sibirische Metall zu jener besonderen Art von Rohplatin gehört, das eine merkliche Menge Iridium und Osmium enthält«. Im gleichen Jahr erfolgte ein allerhöchster Befehl an alle Bergdirektoren, Platin zu suchen, es vom Gold zu trennen und nach Petersburg zu liefern. 1824 fand man am Abhang des Berges Blagodat und später auch im Gebiet von Nishni Tagil reine Platinseifen. In den folgenden Jahren entdeckte man noch an verschiedenen anderen Stellen Platin im Ural. Die

Vorkommen waren außerordentlich reich und brachten Russland in Bezug auf die Gewinnung des schweren, weißen Metalls an die erste Stelle in der Welt. 1828 produzierte Russland eine damals unerhörte Platinmenge, 1550 kg im Jahr, also ungefähr das Anderthalbfache dessen, was man in Südamerika während der ganzen Zeit von 1741 bis 1825 dargestellt hatte.
1826 entwickelte der seinerzeit bedeutende Ingenieur P. G. Sobolewski gemeinsam mit W. W. Ljubarski ein einfaches und zuverlässiges Verfahren zur Gewinnung von schmiedefähigem Platin. Gediegenes Platin wurde in Königswasser gelöst. Durch Zusatz von NH4C1 fällte man aus dieser Lösung das Ammoniumhexachloroplatinat $(NH_4)_2[PtCl_6]$. Dieser Niederschlag wurde gewaschen und an der Luft geglüht, das zusammengesinterte Pulver (Platinschwamm) in kaltem Zustand gepresst, und die erhaltenen kleinen Briketts wurden nochmals geglüht und geschmiedet. Nach diesem Verfahren ließen sich aus dem Platin des Urals Erzeugnisse hoher Qualität herstellen.
Am 21. März 1827 wurden während einer Festversammlung des Wissenschaftlichen Komitees für Bergbau und Salzgewinnung im Konferenzsaal der Petersburger Bergkadettenanstalt vor einem großen Kreis von Teilnehmern die ersten nach dem neuen Verfahren produzierten Erzeugnisse aus russischem Platin vorgeführt. Gezeigt wurden Draht, Schalen, Tiegel, Medaillen sowie ein Barren von sechs Pfund Gewicht. Sobolewskis und Ljubarskis Entdeckung wurde weltberühmt. Sogar Zar Nikolaus I. interessierte sich dafür. Er besichtigte das Laboratorium und nahm die Versuche zur Reinigung von Platin in Augenschein.



Platinschmelzen nach Saint Ciaire Deville und Debre. 1 Vertiefung im Ofen, 2 Öffnung für den Gasbrenner, 3 Brenner, 4 Rinne, durch die das Platin in die Form gegossen wird



Platingedenkmünze aus der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts

Dank dem Unternehmungsgeist des Finanzministers E. F. Kankrin begann man in Russland ab 1828, Platinmünzen für 3, 6 und 12 Rubel auszugeben. Platin kostete damals fünfmal soviel wie Silber, und das Prägen der Platinmünzen wurde zu einem Stimulans für das Wachstum der Platingewinnung im Ural. 1843 produzierte man bereits 3500 kg Platin. Das wirkte sich naturgemäß auf den Preis aus, denn das Platin wurde billiger.
Wegen dieser Schwankungen des Platinpreises, wegen der Furcht vor Nachahmungen sowie vor der Einfuhr von Platinmünzen aus dem Ausland ließ der neue Finanzminister Wrontschenko das Prägen der Platinmünzen einstellen. Auf einen besonderen Befehl wurden alle Platinmünzen 1845 innerhalb einer Sechsmonatsfrist aus dem Verkehr gezogen. Diese übereilte, von Panik diktierte Maßnahme führte zu einem weiteren Sinken des Platinpreises und einem steilen Abfall der Platingewinnung. Eine andere Verwendung für das Platin war im

rückständigen Russland nicht zu finden. Ende der vierziger Jahre erzeugte man im Ural nur noch einige Pud Rohplatin im Jahr. Interessant ist übrigens die Tatsache, dass man unter den aus dem Verkehr gezogenen Platinmünzen keine einzige nachgemachte Münze fand und auch keine Münze, die aus dem Ausland eingeführt worden war.
In den Jahren 1852 bis 1857 entwickelten die französischen Wissenschaftler Saint Claire Deville und Debre ein neues Verfahren zur Erschmelzung großer Platinmengen in der Knallgasflamme. In dem von ihnen erfundenen Ofen (vgl. Abbildung), der mit porösem Kalkstein ausgekleidet war, befand sich eine Vertiefung, in die man Platinschwamme oder alte Platinteile brachte. In die Öffnung wurde der Brenner eingesetzt. Durch diesen Brenner führte man die Gase, d. h. den Brennstoff und den Oxidator, zu. Während des Schmelzens fand eine zusätzliche Reinigung des Platins statt. Die Verunreinigungen (Eisen, Kupfer, Silizium usw.) gingen in leichtschmelzende Schlacken über und flossen in die porösen Ofenwandungen. Das geschmolzene Platin wurde durch eine kleine Rinne in eine Form gegossen und erstarrte zu Barren.
Die Entdeckung führte zu einem Umbruch der Platinmetallurgie, ließ die Produktion von Platinteilen sprunghaft billiger und die Qualität der Erzeugnisse zugleich besser werden.
Nun begannen Nachfrage und Preise für Platin auf den europäischen Märkten rasch zu steigen. In Russland freilich änderte Saint Claire Devilles und Debres Erfindung nichts. Man interessierte sich für das Platin nur als Exportprodukt. 1867 hob ein Befehl des Zaren das staatliche Monopol für dieses Metall auf und erlaubte seine gebührenfreie Ausfuhr. Unter Ausnutzung der günstigen Konjunktur kaufte England den Gesamtvorrat an russischem Platin (über 16 t) auf. Der Verkauf einer so riesigen Edelmetallmenge auf einmal ließ die Platinpreise auf dem Weltmarkt schlagartig abfallen, was sich notwendigerweise auch in der russischen Platinindustrie bemerkbar machte. Die Platingewinnung wurde weniger vorteilhaft, und allmählich gingen die Platinfundorte im Ural einer nach dem andern in die Hände englischer, französischer und deutscher Geschäftsleute.





Links: L. A. Tschugajew, der erste Direktor des Platininstituts

Rechts: Akademiemitglied I. I. Tschernjajew leitete viele Untersuchungen über Platin und andere Edelmetalle

Vor dem ersten Weltkrieg betrug die Platinproduktion Russlands 90 bis 95 % der Weltplatingewinnung, aber neun Zehntel des russischen Platins gelangten ins Ausland, und nur einige wenige Prozent kamen in zwei kleine russische Fabriken.
Unmittelbar nach der Oktoberrevolution wurden Maßnahmen zur Schaffung einer leistungsfähigen Platinindustrie eingeleitet. Bereits im Mai 1918 entstand das Institut für die Erforschung des Platins, das später im Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR aufging, das heute den Namen des Akademiemitglieds N. S. Kurnakow trägt. Unter der Leitung der hervorragenden Wissenschaftler L. A. Tschugajew, N. S. Kurnakow und I. I. Tschernjajew wurde in diesem Institut eine Vielzahl von Arbeiten zur Chemie und Technologie des Platins und anderer Edelmetalle ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden zur wissenschaftlichen Grundlage der heutigen Platinindustrie in der Sowjetunion.

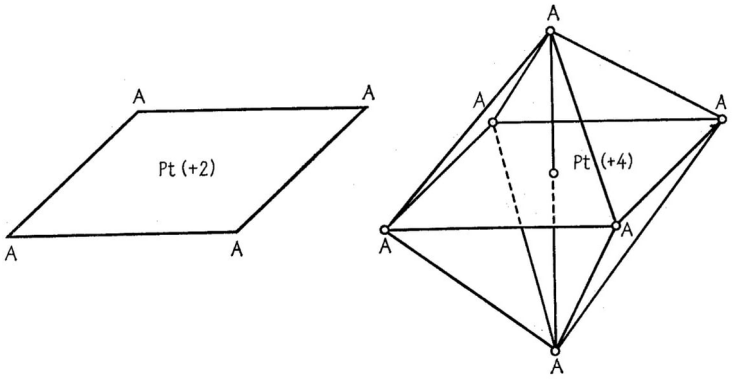
Die Platingewinnung

Da Platin in der Natur gediegen vorliegt, könnte man annehmen, dass seine Gewinnung keinerlei Mühe bereitet. Tatsächlich handelt es sich aber um einen komplizierten mehrstufigen Prozess.
Platin ist ein seltenes und zerstreutes Element, das gewöhnlich als natürliche Legierung mit anderen edlen (Palladium, Iridium, Rhodium, Ruthenium und Osmium) sowie unedlen (Eisen, Kupfer, Nickel, Blei und Silizium) Metallen auftritt. Solches Platin, das Rohplatin, trifft man in Seifen in Gestalt schwerer Körner von 0,1 bis 5 mm Durchmesser an. Der Gehalt an elementarem Platin schwankt in dieser natürlichen Legierung zwischen 65 und 90 %. Die reichsten Seifen des Urals enthielten bis zu einigen Dutzend Gramm Rohplatin je Tonne Gestein. Solche Seifen sind sehr selten, ebenso wie große Nuggets. Das Rohplatin wird aus den Seifen durch Auswaschen des zerkleinerten Gesteins auf Schwimmbaggern ähnlich wie Gold gewonnen. Von den Fundstellen gelangt das Rohplatin in den Affinationsbetrieb. Das klassische Verfahren zur Platinabtrennung besteht darin, dass man das Rohplatin lange Zeit in Porzellankesseln mit Königswasser erhitzt. Dabei gehen fast alles Platin und Palladium sowie teilweise Rhodium, Iridium, Ruthenium und der Hauptanteil der unedlen Metalle (Eisen, Kupfer, Blei und andere) in Lösung.
Im unlöslichen Rückstand bleiben Quarz, Osmiridium sowie Chromeisenstein. Dieser Rückstand wird abfiltriert, erneut mit Königswasser behandelt und dann zur Abtrennung der wertvollen Bestandteile gegeben.
Gelöst liegt das Platin in Gestalt zweier Komplexe vor, und zwar größtenteils als $H_2[PtCl_6]$, weniger als $(NO)_2[PtCl_6]$. Versetzt man die Lösung mit Salzsäure, dann wird der Komplex $(NO)_2[PtCl_6]$ zerstört, und alles Platin geht in die Form $H_2[PtCl_6]$ über. Nun kann man der Lösung Ammoniumchlorid zusetzen, wie es bereits Sobolewski tat, und das Element Nummer 78 in Gestalt von Ammoniumchloroplatinat fällen. Vorher aber muss man etwas unternehmen, damit die ebenfalls in der Lösung anwesenden Metalle Iridium, Palladium und Rhodium nicht gemeinsam mit dem Platin in den Niederschlag gehen. Zu diesem Zweck überführt man sie in Verbindungen, die von Ammoniumchlorid nicht gefällt werden (Ir^{3+}, Pd^{2+}), und dann stellt man die Lösung ein, indem man sie mit Säuren (Schwefelsäure oder Oxalsäure) oder (nach dem Tschernjajew-Verfahren) mit einer Zuckerlösung erwärmt.
Der Einstellvorgang ist ein schwieriger und diffiziler Prozess. Herrscht ein Mangel am Reduktionsmittel (Säure, Zucker), dann wird das gefällte Chloroplatinat durch Iridium verunreinigt, liegt das Reduktionsmittel dagegen im Überschuss vor, dann wird auch das Platin selbst zu den gutlöslichen Pt^{2+}-Verbindungen reduziert, und die Ausbeute am erwünschten Edelmetall sinkt.
Die Ammoniumchloridlösung wird in der Kälte zugegeben. Dabei fällt der Hauptteil des Platins in Gestalt kleiner, leuchtendgelber Kristalle von $(NH_4)_2[PtCl_6]$ als Niederschlag aus. Dagegen bleibt die Hauptmasse der Platinbegleiter und der unedlen Verunreinigungen in der Lösung. Der Niederschlag wird nun nochmals mit einer Ammoniumlösung gewaschen und getrocknet. Das Filtrat kommt in eine andere Abteilung, um die edlen Verunreinigungen des Rohplatins – Palladium, Rhodium, Iridium und Ruthenium – abzutrennen. Den getrockneten Rückstand bringt man in einen Ofen und glüht ihn einige Stunden bei 800 bis 1000 °C. So erhält man Platinschwamm in Gestalt eines zusammengesinterten Pulvers von stahlgrauer Farbe.
Das ist aber noch nicht das Platin, das man haben möchte. Der Schwamm wird zerkleinert, nochmals mit Salzsäure und Wasser gewaschen und schließlich in der Sauerstoff-Wasserstoff-Flamme oder in einem Hochfrequenzofen niedergeschmolzen. Dadurch entstehen die Platinbarren.
Wenn Platin aus sulfidischen Kupfer-Nickel-Erzen gewonnen wird, in denen der Gehalt des Elements Nummer 78 höchstens einige Gramm je Tonne Erz beträgt, geht man zur

Gewinnung von Platin und seinen Homologen von den Elektrolyseschlämmen aus, die bei der elektrolytischen Reinigung von Kupfer und Nickel anfallen. Die Schlämme werden durch Rösten, durch eine Sekundärelektrolyse sowie nach anderen Verfahren angereichert. In den Konzentraten erreicht der Gehalt an Platin und seinen »ewigen« Begleitern, den Platinmetallen, 60 %. Sie können nach der gleichen Methode aus den Konzentraten gewonnen werden wie aus dem Rohplatin.
Die Verfahren zur Darstellung von Platin bzw. den Platinmetallen aus sulfidischen Erzen wurden in der Sowjetunion durch eine Gruppe von Wissenschaftlern und Ingenieuren entwickelt. Viele von ihnen sind heute nicht mehr am Leben. Sie haben für ihr Land eine große und sehr bedeutsame Arbeit geleistet und verdienen es darum, im Bericht über das Element Nummer 78 erwähnt zu werden. Es sind I. I. Tschernjajew, W. W. Lebedinski, O. J. Swjaginzew, N. K. Pschenizyn, A. M. Rubinstein, N. S. Seliwerstow, P. I. Roshkow, J. D. Lapin, J. N. Golowanow, N. D. Kushel, J. A. Blinowa, N. K. Arslanowa, I. J. Baschilow, I. S. Bersenew, F. T. Kirenko, W. A. Nemilow, A. I. Stepanow.

Die Chemie des Platins

Wir können Platin als ein typisches Element der 8. Nebengruppe betrachten. Man hat dieses schwere, silberweiße Metall mit der hohen Schmelztemperatur (1773,5 °C), der großen Duktilität und der guten elektrischen Leitfähigkeit nicht ohne Grund unter die Edelmetalle eingereiht. Es korrodiert in den meisten aggressiven Medien nicht, tritt generell nur schwer in chemische Reaktionen ein und bestätigt so in seinem ganzen Verhalten den bekannten Ausspruch Tschernjajews: »Die Chemie des Platins ist die Chemie seiner Komplexverbindungen.«
Wie es sich für ein Element der 8. Nebengruppe gehört, kann Platin mehrere Wertigkeitsstufen betätigen, 0, +2, +3, +4, +5, +6 und +8. Wenn aber vom Element Nummer 78 oder einem seiner Homologen die Rede ist, dann hat ein anderes Merkmal fast die gleiche Bedeutung wie die Wertigkeit, die Koordinationszahl. Diese Zahl gibt an, wieviele Atome (oder Atomgruppen), die in diesem Fall als Liganden bezeichnet werden, rings um das Zentralatom im Molekül einer Komplexverbindung Platz finden. Die häufigsten Oxidationsstufen von Platin in seinen Komplexverbindungen sind +2 und +4, die Koordinationszahlen in diesen Fällen 4 bzw. 6. Die Komplexe des zweiwertigen Platins haben flächenhafte (tetragonale), die des vierwertigen dagegen oktaedrische (tetragonal-bipyramidale) Struktur.



Zweiwertige Platinkomplexe (links) zeigen flächige, tetragonale Struktur, vierwertige (rechts) sind oktaedrisch (= tetragonal-bipyramidal)

In unserer Prinzipdarstellung der Platinkomplexe ist das Platinatom in der Mitte dargestellt, während die Liganden durch den Buchstaben A angedeutet werden. Verschiedene Säurereste (Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, CN^-, $C_2O_4^-$, CNS^-), neutrale Moleküle einfacher und komplizierter Struktur (H_2O, NH_3, C_5H_5N, NH_2OH, $(CH_3)_2S$, C_2H_5SH) sowie viele andere anorganische und

organische Gruppen können als Liganden auftreten. Platin vermag sogar Komplexe zu bilden, in denen keiner der sechs Liganden dem anderen gleicht.
Die Chemie der komplexen Platinverbindungen ist vielfältig und kompliziert. Wir wollen den Leser nicht mit vieldeutigen Einzelheiten belasten, sondern nur feststellen, dass die (sowjetische) Wissenschaft auch in diesem komplizierten Wissenschaftsgebiet unverändert voranschritt und voranschreitet.
Hier ist es angebracht, an den Ausspruch eines der Begründer der sowjetischen Platinindustrie und -wissenschaft, Tschugajew, zu erinnern: »Jede exakt nachgewiesene Tatsache, die die Chemie der Platinmetalle betrifft, wird früher oder später ihr praktisches Äquivalent finden.«

Der Platinbedarf

In den letzten 25 bis 30 Jahren hat sich die Nachfrage nach Platin auf ein Mehrfaches gesteigert, und ihr Wachstum hält an. Bis zum zweiten Weltkrieg wurden über 50 % des Platins zur Schmuckherstellung verwendet. Aus Platinlegierungen mit Gold, Palladium, Silber und Kupfer fertigte man Fassungen für Perlen, Brillanten und andere Edelsteine an. Die weiße Farbe einer Platinfassung verstärkt das Feuer des Steins und lässt diesen größer und schöner erscheinen als in einer Fassung aus Gold oder Silber. Die äußerst wertvollen technischen Eigenschaften des Platins jedoch haben seinen Einsatz bei der Schmuckherstellung unrationell werden lassen.
Heute werden etwa 90 % des Platins in der Industrie und der Wissenschaft verbraucht, während der Anteil der Goldschmiede im Vergleich zu früher sehr viel geringer geworden ist. »Schuld« daran ist die Summe der technisch wertvollen Eigenschaften des Elements Nummer 78.
Säurefestigkeit, Temperaturbeständigkeit und Gewichtskonstanz beim Glühen haben das Platin schon seit langem für die Herstellung von Laborgeräten unersetzlich werden lassen. Justus von Liebig schrieb in der Mitte des vorigen Jahrhunderts, dass es ohne Platin in vielen Fällen unmöglich wäre, die Analyse eines Minerals durchzuführen, und die Zusammensetzung der meisten Minerale unbekannt bliebe. Aus Platin fertigt man Tiegel, Schalen, Becher, Löffel, Spatel, Aufsätze, Filter, Elektroden, usw. In Platintiegeln werden Gesteine zersetzt, meist indem man sie mit Soda zusammenschmilzt oder mit Flusssäure behandelt. Platingefäße benutzt man bei besonders exakten und wichtigen analytischen Arbeitsgängen.
Zu einem außerordentlich wichtigen Anwendungsgebiet für Platin sind die chemische und die erdölverarbeitende Industrie geworden. Als Katalysator für verschiedene Reaktionen verbraucht man heute rund die Hälfte des insgesamt verwendeten Platins. Platin ist der beste Katalysator für die so genannte Ammoniakverbrennung, d. h. die Oxidationsreaktion von Ammoniak zum Stickstoffmonoxid NO in einer der wichtigsten Stufen der Salpetersäureproduktion. Der Katalysator liegt hier in Gestalt eines Netzes aus Platindraht von 0,05 bis 0,09 mm Durchmesser vor. Der Werkstoff, aus dem das Netz hergestellt ist, enthält einen Rhodiumzusatz (5 bis 10 %). Auch eine Dreifachlegierung aus 93 % Pt, 3 % Rh und 4 % Pd findet Verwendung. Der Rhodiumzusatz zum Platin erhöht die mechanische Festigkeit und steigert die Lebensdauer des Netzes; Palladium lässt den Katalysator etwas billiger werden und seine Wirksamkeit ein wenig (um 1 bis 2 %) steigen. Die Betriebsdauer von Platinnetzen beträgt ein bis anderthalb Jahre. Danach werden die alten Netze zur Regenerierung an einen Affinationsbetrieb gegeben und an ihrer Stelle neue Netze installiert. Die Salpetersäureproduktion verbraucht eine beträchtliche Platinmenge.
Nicht weniger wichtig sind Platinkatalysatoren für die erdölverarbeitende Industrie. Mit ihrer Hilfe erhält man in so genannten Reforming-Anlagen Benzin mit hoher Oktanzahl, aromatische Kohlenwasserstoffe sowie technischen Wasserstoff aus den Benzin- und Ligroinfraktionen des Erdöls. Dabei wird Platin gewöhnlich in Gestalt eines feindispersen

Pulvers eingesetzt, das auf Aluminiumoxid, keramische Werkstoffe, Ton oder Kohle aufgebracht ist. Man bedient sich auch anderer Katalysatoren (Aluminium, Molybdän), aber die Platinkatalysatoren haben unbestreitbare Vorteile. Ihre Wirksamkeit und ihre Lebensdauer sind größer. Daraus resultiert eine höhere Effektivität. Die erdölverarbeitende Industrie der Welt hat in der letzten Zeit etwa 4 t Platin jährlich verbraucht.
Platinkatalysatoren beschleunigen auch viele andere Reaktionen von großer praktischer Bedeutung, die Hydrierung von Fetten, zyklischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Olefinen, Aldehyden, von Ethin sowie von Ketonen, aber auch die Oxidation von SO_2 zu SO_3 in der Schwefelsäureproduktion. Man verwendet sie auch bei der Synthese von Vitaminen und einigen pharmazeutischen Präparaten.
Zum Platingroßverbraucher entwickelt sich die Glasindustrie. Aus einer Platinlegierung mit 5 bis 10 % Rhodium werden die Düsen zur Glaswolleproduktion gefertigt. Optisches Glas wird in Platintiegeln geschmolzen, dann nämlich, wenn es von besonderer Bedeutung ist, die Rezeptur mit größter Genauigkeit einzuhalten. In den letzten Jahren werden Platindüsen auch zur Herstellung von Polyamidkord verwendet.
Im Chemieanlagenbau dienen Platin und seine Legierungen als Werkstoffe von hervorragender Korrosionsfestigkeit. Die Apparatur zur Herstellung vieler hochreiner Stoffe sowie diverser fluorhaltiger Verbindungen ist mit Platin ausgekleidet bzw. manchmal auch vollständig aus Platin hergestellt. Platinelektroden verwendet man zur Produktion von Perchloraten, Persulfaten, organischen Peroxiden, Perboraten sowie von Wasserstoffperoxid. Aus Platin bestehen auch die Elektroden von Brennstoffzellen. Solche Zellen wurden beispielsweise in den »Apollo«-Raumschiffen eingesetzt.
Die Stabilität der elektrischen, thermoelektrischen und mechanischen Eigenschaften von Platin sowie seine extrem hohe Korrosions- und Temperaturbeständigkeit haben es für die moderne Elektrotechnik, Automatik und Telemechanik, für die Funktechnik und den Präzisionsgerätebau oftmals unersetzlich gemacht. Diese Industriezweige beanspruchen 20 bis 25 % allen verwendeten Platins. Nur ein unbedeutender Anteil geht in die Medizintechnik. Aus Platin und seinen Legierungen fertigt man chirurgische Instrumente an, die ohne zu oxidieren in der Flamme eines Spiritusbrenners sterilisiert werden können. Legierungen von Platin mit Palladium, Silber, Kupfer, Zink und Nickel dienen auch als vortreffliche Werkstoffe zur Herstellung von Zahnprothesen.
Die Nachfrage nach Platin durch Wissenschaft und Technik steigt unaufhörlich und kann nicht immer befriedigt werden. Die weitere Erforschung der Platineigenschaften wird die Einsatzgebiete und die Möglichkeiten dieses höchst wertvollen Metalls noch weiter zunehmen lassen.

Ein »Silberchen«?

Der Name des Elements Nummer 78 kommt vom spanischen Wort plata (= Silber). Die ursprüngliche Bezeichnung platina kann also mit Silberchen übersetzt werden.

Ein wenig Statistik

Die Weltplatinproduktion (ohne die UdSSR) beträgt etwa 26 t jährlich. Unter den kapitalistischen Ländern produzieren Südafrika, Kanada, die USA und Kolumbien die größten Platinmengen.

Das Kilogrammprototyp

Das Kilogrammprototyp in der UdSSR ist aus einer Platin-Iridium-Legierung gefertigt und stellt einen geraden Zylinder von 39 mm Durchmesser und 39 mm Höhe dar. Dieser Zylinder wird in Leningrad im D.-I.-Mendelejew-Unionsforschungsinstitut für Metrologie aufbewahrt. Früher gab es auch ein Platin-Iridium-Prototyp für das Meter.

Platinminerale

Rohplatin ist ein Gemisch verschiedener Platinminerale. Das Mineral Polyxen enthält 80 bis 88 % Pt und 9 bis 10 % Fe, Cuproplatin 65 bis 73 % Pt, 12 bis 17 % Fe und 7,7 bis 14 % Cu, Nickelplatin neben dem Element Nummer 78 noch Eisen, Kupfer und Nickel. Auch natürliche Platinlegierungen ausschließlich mit Palladium oder ausschließlich mit Iridium sind bekannt, worin die übrigen Platinmetalle nur in Spuren auftreten. Dann gibt es noch einige wenige Minerale, die Verbindungen von Platin mit Schwefel, Arsen und Antimon darstellen. Dazu gehören der Sperrylith $PtAs_2$, der Cooperit PtS und der Braggit (Pt, Pd, Ni)S.

Die allergrößten

Die großen Platinnuggets, die in der Ausstellung des Diamantenfonds der UdSSR gezeigt werden, wiegen 5918,4 und 7860,5 g.

Platinmohr

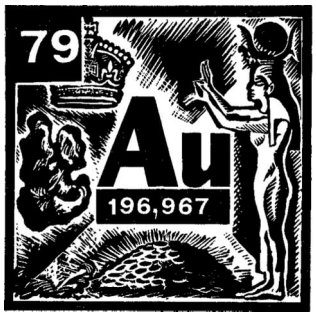
Platinmohr ist ein feindisperses metallisches Pulver mit einer Korngröße von 25 bis 40 µm, das sich durch hohe katalytische Wirksamkeit auszeichnet. Man erhält es durch Behandlung einer Lösung der komplexen Säure $H_2[PtCl_6]$ mit Formaldehyd (Methanal) oder einem anderen Reduktionsmittel.

Besonderheiten im Umgang mit Platingeräten

Man sollte meinen, dass Platingeräte im Labor für »alle Wechselfälle des Lebens« geeignet sind, aber es gibt Ausnahmen. Wie edel dieses schwere, wertvolle Metall auch ist, man muss bei seinem Gebrauch daran denken, dass Platin bei hoher Temperatur gegen viele Stoffe und Einflüsse empfindlich wird. So darf man Platintiegel beispielsweise nicht in der reduzierenden Flamme und schon gar nicht in der rußenden Flamme erhitzen, denn glühendes Platin löst Kohlenstoff und wird dadurch brüchig. Metalle sollten nicht in Platingefäßen geschmolzen werden, weil sich relativ leichtschmelzende Legierungen bilden können, die zum Verlust des wertvollen Platins führen. Auch Metallperoxide, Ätzalkalien, Sulfide, Sulfite und Thiosulfate sind nicht in Platingefäßen zu schmelzen. Schwefel stellt für glühendes Platin eine gewisse Gefahr dar, ebenso wie Phosphor, Silizium, Arsen, Antimon und elementares Bor. Borverbindungen hingegen sind für Platingefäße günstig. Will man einen Platintiegel gründlich reinigen, dann schmilzt man darin am besten ein Gemisch aus gleichen Teilen KBF_4 und H_3BO_3 nieder. Gewöhnlich kocht man Platingefäße zur Reinigung mit konzentrierter Salz- oder Salpetersäure aus.

Gold (aurum)

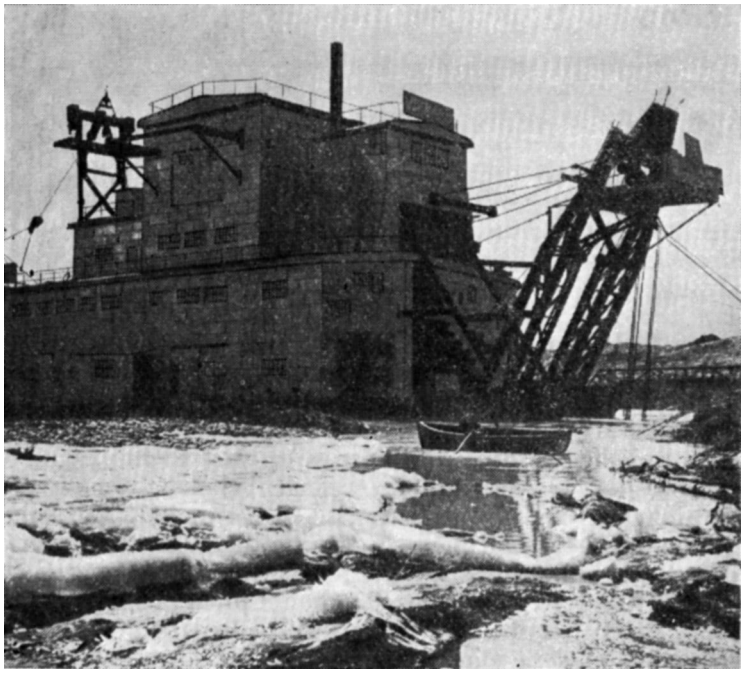
von B. I. Kasakow



Gelegentlich kann man die Meinung hören, dass das Gold an und für sich ein nutzloses Metall ist. Verhält es sich wirklich so? Der erfahrene Ingenieur hätte zu Beginn des 20. Jahrhunderts geantwortet: »Ohne Zweifel, ja.« Die Ingenieure von heute formulieren ihre Antwort nicht mehr so kategorisch. Die Technik der Vergangenheit kam ohne Gold aus, nicht nur, weil es zu teuer ist. Es bestand einfach kein besonderer Bedarf für jene Eigenschaften, die allein dem Gold eigen sind. Allerdings wäre auch die Behauptung, dass man sich dieser Eigenschaften überhaupt nicht bedient hätte, falsch. Kirchenkuppeln vergoldete man nicht nur wegen der Schönheit, sondern auch wegen der chemischen Beständigkeit und der einfachen mechanischen Bearbeitbarkeit des Goldes. Diese Eigenschaften nutzt auch die moderne Technik.

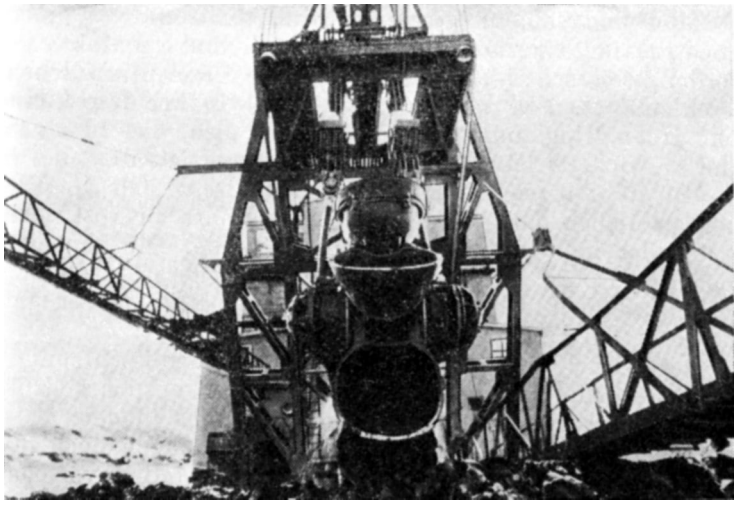
Gold und seine Legierungen

Gold als weiches Metall lässt sich leicht zu sehr dünnen Scheiben und Blättern hämmern. In einigen Fällen ist das sehr bequem. Trotzdem sind die meisten Teile aus Gold gegossen, obwohl die Schmelztemperatur 1063 °C beträgt. Allerdings mussten sich schon die Meister des Altertums davon überzeugen, dass es durch Gießen allein nicht gelingt, dem Gold jede gewünschte Form zu verleihen. So wurde bei Herstellung eines gewöhnlichen Kruges der Griff getrennt gegossen und dann angelötet.



Goldwäsche auf der Tschuktschen-Halbinsel

Die Historiker und Archäologen haben festgestellt, dass das Löten von Metallen der Menschheit bereits seit einigen Jahrtausenden bekannt ist. Nur löteten unsere Vorfahren nicht mit Zinn, sondern mit einer Gold-Silber-Legierung. Auch die moderne Technik muss gelegentlich Goldlot verwenden.
Nach seiner elektrischen Leitfähigkeit steht Gold hinter dem Silber und dem Kupfer an dritter Stelle.
Werden Gold und Kupfer in reduzierendem Medium oder im Vakuum unter Druck miteinander in Berührung gebracht, dann läuft der Diffusionsprozess, d. h. das Eindringen von Atomen des einen Metalls in das andere, verhältnismäßig rasch ab. Teile aus diesen Metallen werden bei erheblich niedrigerer Temperatur als der Schmelztemperatur von Kupfer, Gold oder einer beliebigen Legierung aus beiden miteinander verbunden. Man benutzt diese Verbindungen zur Herstellung bestimmter Röhrentypen, obwohl ihre Festigkeit etwas geringer ist als die Festigkeit von Verbindungen, die durch Verschmelzen erhalten werden.



Spezialbagger in einer Goldwäsche

Aus Gold-Silber- oder Gold-Kupfer-Legierungen stellt man die feinen Spiralfedern für Galvanometer und andere Präzisionsgeräte sowie elektrische Kleinstkontakte her, die eine besonders große Zahl von Schaltspielen aushalten. Dabei ist es von besonderer Bedeutung, dass die einfach konstruierten Bauteile unbedingt auf jeden Impuls ansprechen und kein Anhaften der Kontakte auftritt.
Unter den Legierungen, bei denen die geringste Haftung gewährleistet ist, kommt Goldlegierungen eine Sonderstellung zu. Störungsfrei funktionieren Legierungen von Gold mit Palladium (30 %) und Platin (10 %) einerseits bzw. Palladium (35 %), Wolfram (5 %), Zirkon (3 %) und Mangan (1 %) andererseits. In der Fachliteratur findet man auch Legierungen mit ähnlichen Eigenschaften, die mit den Goldlegierungen in Wettstreit treten könnten. Das gilt beispielsweise für eine Legierung aus Platin mit 18 % Iridium; aber diese Legierung ist teurer als jede der oben genannten Möglichkeiten. Allgemein sind die besseren Kontaktlegierungen alle sehr teuer, und doch könnte die moderne Raumfahrttechnik nicht ohne sie auskommen. Außerdem verwendet man sie in den besonders wichtigen Apparaturen, wo es auf eine hohe Zuverlässigkeit ankommt.
Gold und seine Legierungen sind nicht nur zu einem Konstruktionswerkstoff für Kleinröhren und -kontakte geworden, sondern auch für gigantische Elementarteilchenbeschleuniger. Ein Beschleuniger stellt in der Regel eine sehr große Ringkammer dar, ein Rohr also, das zu einem Rad »gewickelt« ist. Je besser das Vakuum ist, das man in diesem Rohr erzeugt, umso länger »halten« sich die Elementarteilchen darin. Man fertigt die Rohre aus rostfreiem Stahl, der im Vakuum erschmolzen wurde. Die Innenflächen der Rohre werden auf Hochglanz gebracht, da sich bei spiegelnder Oberfläche ein Hochvakuum besser aufrechterhalten lässt.

Der Druck in einem Elementarteilchenbeschleuniger beträgt allenfalls einige Milliardstel des Atmosphärendruckes. Die Aufrechterhaltung dieses Vakuums in dem »Riesenrad« ist sehr kompliziert, weil das Rad auch noch mit Anschlüssen, Schläuchen und Verbindungsstellen versehen werden muss.
Die Dichtungsringe und -scheiben für Beschleuniger werden aus plastischem Gold hergestellt und mit Gold die Stoßstellen der Ringkammer verlötet.
In einigen Fällen ist die Plastizität des Goldes eine unersetzliche Eigenschaft, während sie in anderen Fällen zu Schwierigkeiten Anlass gibt. Zu den ältesten Anwendungsgebieten des Goldes gehört die Anfertigung von Zahnprothesen. Gewiss kann man einem weichen Metall leichter die gewünschte Form verleihen, doch Zähne aus reinem Gold unterliegen einem verhältnismäßig raschen Verschleiß. Deshalb werden sowohl Zahnprothesen als auch Schmuckstücke nicht aus reinem Gold, sondern aus Legierungen von Gold mit Silber oder Kupfer gefertigt. Abhängig vom Silbergehalt unterscheiden sich solche Legierungen in ihrer Farbe; bei 20 bis 40 % Silber erhält man ein grünlichgelbes Metall, bei 50 % ist die Farbe blassgelb.
Die Legierungen werden durch eine thermische Behandlung zusätzlich verfestigt, und dabei verhält sich das Gold besonders eigenartig. Jedermann kennt den Vorgang der Stahlhärtung. Das Metall wird bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt und danach schnell abgekühlt. Diese Behandlung verleiht dem Stahl Härte. Um die Härtung wieder zu beseitigen, wird das Metall erneut erwärmt und diesmal langsamer abgekühlt. Man bezeichnet diesen Vorgang als Glühen. Gold-Kupfer- bzw. Gold-Silber-Legierungen werden bei raschem Abkühlen weich und plastisch, während sie beim langsamen Glühen Härte und Sprödigkeit erwerben.
Aus Gold-Platin-Legierungen werden gelegentlich auch chemische Geräte und Apparaturen hergestellt.

Die Vergoldung

Gold ist eins der schwersten Metalle; nur von Osmium, Iridium und Platin wird es in der Dichte übertroffen. Wenn die Sänften der Pharaonen wirklich aus Gold bestanden hätten, wären sie zweieinhalbmal so schwer wie Sänften aus Eisen gewesen. Aber sie waren aus Holz und mit hauchdünnem Blattgold überzogen.
Die Dichte von Wolfram stimmt fast genau mit der Dichte von Gold überein. Man kannte das Wolfram im Altertum nicht, aber angenommen, die goldene Krone des Tyrannen Hieron von Syrakus wäre unter der Vergoldung nicht aus Silber, sondern aus Wolfram gewesen, dann hätte selbst der große Archimedes nach dem von ihm abgeleiteten Gesetz die Fälschung nicht aufdecken und den betrügerischen Goldschmied nicht überführen können.
Goldüberzüge sind schon lange bekannt. Feinstes Blattgold wurde mit besonderen Lacken auf Holz, Kupfer und später auch auf Eisen aufgeklebt. Diese Vergoldung hielt auch an Gegenständen, die ständig im Gebrauch waren, ungefähr fünfzig Jahre. Bei einem anderen Vergoldungsverfahren wurde das Teil mit einem eigens dafür hergestellten Leim versehen und dann mit feinstem Goldstaub bestreut.
Mitte des vorigen Jahrhunderts, nachdem M. H. von Jakobi die Kupfergalvanoplastik erfunden hatte, kamen die alten Vergoldungsverfahren fast völlig aus dem Gebrauch. Der galvanische Prozess ist nicht nur produktiver, sondern erlaubt es auch, der Vergoldung unterschiedliche Farbtöne zu verleihen. Ein geringer Zusatz von Kupfercyanid zum Goldelektrolyten gibt dem Überzug einen roten Schimmer. Bringt man außerdem noch Silbercyanid hinzu, wird der Farbton rosa. Silbercyanid allein schafft die Möglichkeit, Goldüberzüge herzustellen, deren Farbton ins Grünliche spielt.
Goldüberzüge sind durch große Beständigkeit und gute Lichtreflexion ausgezeichnet. Heute werden Leiterteile im Hochspannungsteil von Sendern sowie einzelne Bauteile in Röntgenapparaten vergoldet. Man stellt auch Reflektoren mit einem Goldüberzug her, die in

der Infrarottrocknung eingesetzt werden. Auch die Oberfläche einiger künstlicher Erdsatelliten war vergoldet. Die Vergoldung schützte die Satelliten vor Korrosion und überschüssiger Wärme.
Das neueste Verfahren zur Aufbringung von Goldüberzügen besteht in der kathodischen Zerstäubung. Elektrische Entladungen in einem verdünnten Gas zerstören die Kathoden. Dabei fliegen Kathodenpartikeln mit großer Geschwindigkeit davon und können sich nicht nur auf Metall, sondern auch auf anderen Werkstoffen, wie Papier, Holz, Keramik oder Plasten, niederschlagen. Dieses Verfahren wird zur Herstellung extrem dünner Goldüberzüge für Photozellen, Spezialspiegel usw. benutzt.



So kann gediegenes Gold aussehen

Goldfarben

Gold ist zwar ein Edelmetall, aber man kann Verbindungen von Gold mit anderen Elementen verhältnismäßig leicht darstellen. Selbst in der Natur trifft man Erze an, in denen das Gold nicht im freien Zustand, sondern in Gestalt von Verbindungen mit Tellur oder Selen vorliegt.
Ein großtechnisches Verfahren zur Goldgewinnung aus goldhaltigen Erzen, die so genannte Cyanidlaugerei, beruht auf der Reaktion von Gold mit Alkalicyaniden:

$$4\ Au + 8\ KCN + 2\ H_2O + O_2 \longrightarrow 4\ K[Au(CN)_2] + 4\ KOH.$$

Einem anderen wichtigen Prozess, der Chlorination, die man heute weniger zur Abtrennung als vielmehr zur Affination des Goldes benutzt, liegt die Reaktion von Gold mit Chlor zugrunde.
Einige Goldverbindungen haben technische Bedeutung. Das gilt in erster Linie für Goldchlorid $AuCl_3$, das bei Auflösung von Gold in Königswasser entsteht. Mit Hilfe dieser Verbindung erzeugt man ein hochwertiges rotes Glas, das so genannte Goldrubinglas.
Erstmals ist solches Glas Ende des 17. Jahrhunderts von Johann Kunckel hergestellt worden, doch eine Beschreibung des Verfahrens erschien erst 1836. Die Glasmischung wird mit einer Goldchloridlösung versetzt; durch Änderung der letzteren erhält man Glas mit unterschiedlichen Farbtönen, die vom zarten Rosa bis zum dunklen Purpur reichen. Am besten lassen sich Gläser einfärben, die Bleioxid enthalten. Allerdings muss die Glasmischung hier mit einer weiteren Komponente versehen werden, und zwar mit einem Aufklärungsmittel in Gestalt von 0,3 bis 1,0 % »weißem Arsenik« As_2O_3. Das Einfärben von Glas mittels Goldverbindungen ist nicht allzu teuer, da zur homogenen und intensiven Einfärbung der gesamten Masse höchstens 0,001 bis 0,003 % $AuCl_3$ erforderlich sind.
Glas kann auch durch Zugabe von Kupfer- oder Selenverbindungen in die Glasmischung rot gefärbt werden. Zwar sind sie ohne Frage billiger als Goldverbindungen, doch fällt es

erheblich schwerer, mit ihnen zu arbeiten und mit ihrer Hilfe hochwertige Erzeugnisse herzustellen.
Als Färbungsmittel wird Goldchlorid auch zur Glas- und Porzellanmalerei und schon seit langem als Tonungsmittel für Fotografien verwendet. Je nach der Verarbeitung kann man schwarzviolett-, braun- oder purpurviolettgetonte Bilder herstellen. Für den gleichen Zweck benutzt man gelegentlich auch eine andere Goldverbindung, das Natriumchloroaurat $NaAuCl_4$.

Das Gold in der Medizin

Die ersten Versuche, Gold zu medizinischen Zwecken zu nutzen, gehören noch in die Zeit der Alchemie, waren jedoch kaum erfolgreicher als die Suche nach dem Stein der Weisen. Im 16. Jahrhundert versuchte Paracelsus, Goldpräparate zur Heilung verschiedener Krankheiten, darunter der Syphilis, zu verwenden. »Nicht die Verwandlung von Metall in Gold muss das Ziel der Chemie sein, sondern die Zubereitung von Arzneien«, schrieb er.
Sehr viel später wurden goldhaltige Verbindungen als Arzneimittel gegen die Tuberkulose vorgeschlagen. Dabei ging man von der Tatsache aus, dass diese Salze den Tuberkuloseerreger vernichten. Zur effektiven Bekämpfung der Krankheit ist aber eine zu hohe Konzentration der Salze erforderlich.
Ein wirksameres medizinisches Mittel ist das Goldnatriumthiosulfat $AuNaS_2O_3$, das erfolgreich zur Therapie einer schwer ausheilenden Hautkrankheit, des Lupus erythematosus, angewendet wird. Auch organische Goldverbindungen wurden in die medizinische Praxis eingeführt.
Nach Entdeckung der radioaktiven Goldisotope nahm der Einfluss des Goldes in der Medizin beträchtlich zu. Man benutzt kolloide Goldisotopenpartikeln zur Therapie bösartiger Geschwülste. Diese Partikeln sind physiologisch inert und müssen daher nicht so schnell wie möglich wieder aus dem Organismus entfernt werden. Bei Einführung in einzelne Teile der Geschwulst bestrahlen sie nur die befallenen Stellen. Mit Hilfe von radioaktivem Gold gelingt die Heilung bestimmter Krebsformen. Man hat dafür eine Art radioaktiver Pistole entwickelt, in deren Magazin sich fünfzehn Stäbchen aus radioaktivem Gold mit einer Halbwertszeit von 2,7 Tagen befinden. Wie die Praxis zeigte, kann bei Therapie mit »radioaktiven Nadeln« eine oberflächennahe Geschwulst der Milchdrüsen bereits am fünfundzwanzigsten Tag beseitigt werden.

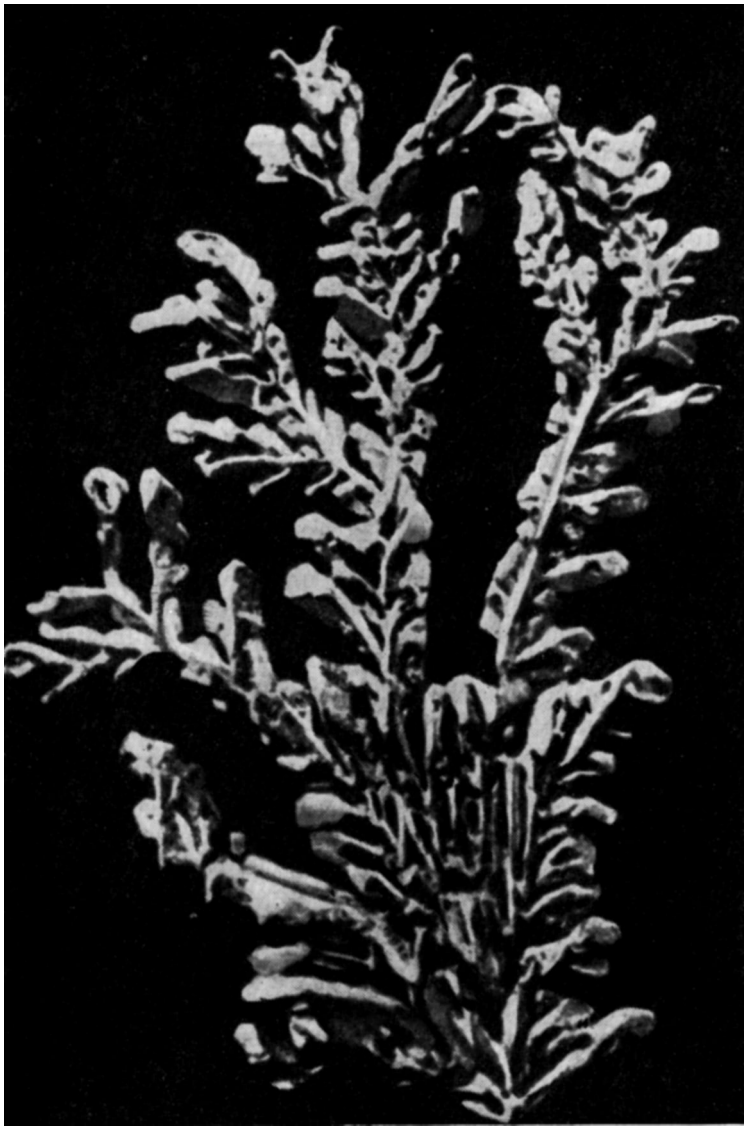
Die goldene Katalyse

Radioaktives Gold hat nicht nur in der Medizin Verwendung gefunden. In den letzten Jahren sind Mitteilungen darüber aufgetaucht, dass es möglich sein soll, bei einigen wichtigen petrolchemischen und chemischen Prozessen Platinkatalysatoren durch Katalysatoren aus radioaktivem Gold zu ersetzen.
Hochinteressant sind die Perspektiven zur Nutzung der katalytischen Eigenschaften von Gold in den Triebwerken überschneller Flugzeuge. Bekanntlich gibt es oberhalb 80 km in der Erdatmosphäre bereits recht viel atomaren Sauerstoff. Die Rekombination von Sauerstoffatomen zu Sauerstoffmolekülen O_2 lässt eine große Wärmemenge frei werden. Gold beschleunigt diesen Vorgang katalytisch. Dass ein überschnelles Flugzeug praktisch ohne Kraftstoff funktionieren sollte, kann man sich schwer vorstellen, doch theoretisch wäre die Konstruktion möglich. Das Triebwerk würde mit der Energie arbeiten, die bei der Rekombinationsreaktion von atomarem Sauerstoff frei wird. Nach dem Aufstieg auf eine Höhe von 80 km (was beträchtlich mehr ist als die Gipfelhöhe moderner Flugzeuge) könnte der Pilot das katalytische Sauerstofftriebwerk einschalten, worin der atomare Sauerstoff mit dem Katalysator in Berührung kommt. Gewiss kann man sich vorläufig schwer vorstellen,

welche Kennwerte ein derartiges Triebwerk im einzelnen haben sollte, doch an und für sich ist der Gedanke sehr interessant und wahrscheinlich auch nicht nur rein theoretischer Natur. Auf den Seiten ausländischer wissenschaftlicher Zeitschriften wurden mögliche Konstruktionen von Katalysekammern besprochen und unter anderem sogar die Unzweckmäßigkeit des Einsatzes von feindispersem Katalysator nachgewiesen. Das alles zeigt, wie ernst die Absichten sind. Vielleicht wird man Triebwerke dieser Art nicht bei Flugzeugen, sondern bei Raketen einsetzen. Es kann aber auch geschehen, dass man diesen Einfall im Zuge weiterer Untersuchungen als nicht realisierbar zu den Akten legt.

Auf einer goldenen Unterlage

Bei der Kernsynthese des Mendeleviums diente eine Goldfolie, die man auf elektrochemischem Wege mit einer verschwindend geringen Menge (nur etwa eine Milliarde Atome) Einsteinium versehen hatte, als Target. Auch bei der Synthese anderer Transurane wurden Goldunterlagen für die Kerntargets verwendet.



Manchmal hat gediegenes Gold recht bizarre Formen

Die Goldbegleiter

Nuggets bestehen selten aus reinem Gold. Gewöhnlich enthalten sie ziemlich viel Kupfer oder Silber, außerdem gelegentlich auch Tellur.

Gold wird oxidiert

Bei einer Temperatur von über 100 °C bildet sich an der Goldoberfläche eine Oxidhaut, die beim Abkühlen nicht verschwindet. Die Dicke dieser Haut beträgt bei 20 °C ungefähr 3 nm.

Noch ein Wort zu den Goldfarben

Ende des 19. Jahrhunderts vermochten die Chemiker zum ersten Mal, kolloide Goldlösungen darzustellen. Ihre Farbe war violett. 1905 gelang es dann durch Behandlung schwacher Goldchloridlösungen mit Alkohol, kolloide Goldlösungen von blauer und roter Farbe zu erzeugen. Die Farbe der Lösungen hängt von der Größe der Goldpartikeln ab, die etwa zwischen 10^{-7} und $6 \cdot 10^{-7}$ cm liegt.

Gold in der Faserproduktion

Die Düsen zur Produktion von Kunst- und Synthesefasern müssen aus einem Werkstoff bestehen, der in der aggressiven Spinnlösung beständig und auch hinreichend fest ist. Bei der Herstellung von Polyacrylnitrilfasern verwendet man Düsen aus Platin mit einem Goldzusatz. Durch den Goldzusatz erreicht man zwei Ziele, die Düsen werden billiger und fester. Das eine wie das andere Metall ist in reiner Form weich, bildet als Legierung jedoch einen Werkstoff von höherer Festigkeit, der sogar eine gewisse Federelastizität aufweist.

Goldene Kugeln

In der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts reiste der Kaufmann Schelkownikow aus Irkutsk nach Jakutsk. Im Gespräch an der Raststätte Krestowaja erfuhr er, dass die Tungusen (Ewenken) das Pulver für die Jagd in der Faktorei kaufen, das Blei jedoch selbst gewinnen. Im Lauf des Flüsschens Tonguda kann man, so hieß es, viele »weiche, gelbe Steine« auflesen, die sich leicht abrunden lassen und die ebenso schwer sind wie Blei. Der Kaufmann begriff sogleich, dass hier von einer Goldseife die Rede war, und schon bald entstanden am Oberlauf dieses Flüsschens Goldwäschereien.

Das goldene Sieb

Wie wir bereits berichteten, kann man Gold zu dünnen, nahezu durchsichtigen Plättchen auswalzen, die im durchscheinenden Licht eine bläuliche Farbe haben. Bei dieser Behandlung entstehen im Metall feinste Poren, die eigentlich als Molekularsieb dienen könnten. Die Amerikaner hatten seinerzeit versucht, eine Isotopentrennanlage für Uran auf der Grundlage von goldenen Molekularsieben zu entwickeln, und zu diesem Zweck einige Tonnen des kostbaren Metalls zu feinster Folie verarbeitet. Dann aber verlief die ganze Angelegenheit im Sande. Ob die Siebe nicht effektiv genug waren, ob man eine billigere Technologie entwickelt hatte oder ob den Amerikanern nur das Gold leid tat, ist unbekannt. Die Folie wurde jedenfalls wieder eingeschmolzen und in Goldbarren verwandelt.

Wenn der Stahl spröde wird

Soll eine Apparatur in der chemischen Industrie hohem Druck standhalten, dann wird sie aus hochfestem Stahl angefertigt. Problematisch wird die Sache allerdings, wenn der Stahl bei hohem Druck und erhöhter Temperatur der Wirkung von Wasserstoff ausgesetzt ist, wie etwa bei der Ammoniaksynthese. Bei erhöhter Temperatur liegt ein Teil des Wasserstoffs nämlich nicht mehr molekular, sondern in Gestalt einzelner Atome vor. Da die Wasserstoffatome extrem klein sind und bei hoher Temperatur und hohem Druck auch eine beträchtliche Energie aufweisen, dringen sie in die Poren des Stahls ein. Im Innern des Stahls können sie zwei Vorgänge auslösen. Einmal reagieren sie mit dem im Stahl enthaltenen Kohlenstoff unter Bildung von Methan (CH_4), zum anderen erfolgt auch eine Wiedervereinigung der Wasserstoffatome zu Molekülen, die so genannte Rekombination. Beide Vorgänge bewirken dort, wo sie stattfinden, eine Volumenvergrößerung, und so kommt es im Stahl zu innerkristallinen Zerreißungen. Der Stahl verliert seine Festigkeit völlig und wird spröde wie Glas. Eine Möglichkeit, diese Gefahr zu bannen, besteht darin, die entsprechenden Bauteile bzw. auch die Apparate insgesamt mit einer dünnen Goldschicht zu versehen. Gewiss ist dieses Verfahren teuer, doch man muss sich damit abfinden, weil das Gold den Stahl besser als jeder andere Überzug vor Wasserstoff schützt.

Die Geschichte des Duellanten

Der bekannte Erfinder Ernst Werner von Siemens hatte sich in seiner Jugendzeit duelliert und war deshalb zu einigen Jahren Festungshaft verurteilt worden. Er bekam jedoch die Erlaubnis, sich in seiner Zelle ein Laboratorium einzurichten und seine Versuche zur Galvanotechnik fortzusetzen. Dabei entwickelte er unter anderem ein Verfahren zur Vergoldung unedler Metalle. Als er unmittelbar vor der Lösung des Problems stand, erreichte ihn die Nachricht von seiner Begnadigung. Statt sich seiner endlich gewonnenen Freiheit zu freuen, äußerte der Häftling die Bitte, noch einige Zeit in der Festung verbleiben zu dürfen, um seine Experimente abzuschließen. Die Behörden kamen Siemens' Bitte nicht nach. Nun musste er sich erst ein neues Laboratorium einrichten, ehe er die während der Festungshaft begonnene Arbeit abschließen konnte.

Quecksilber (hydrargyrum)

von B. I. Kasakow



Es braucht wohl kaum bewiesen zu werden, dass Quecksilber ein eigentümliches Metall ist. Diese Kombination der Eigenschaften eines Metalls und einer Flüssigkeit (der schwersten Flüssigkeit!) legt von vornherein die besondere Stellung des Elements Nummer 80 fest. Über Quecksilber kann vieles berichtet werden, zahlreiche Bücher sind dem flüssigen Metall gewidmet. Unser Bericht soll in der Hauptsache ein Bild von den vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten für Quecksilber und seine Verbindungen geben.
Die Zugehörigkeit des Quecksilbers zu den Metallen war lange Zeit umstritten. Selbst Lomonossow schwankte bei der Entscheidung, ob man das Quecksilber den Metallen zurechnen dürfe, obwohl es auch im flüssigen Zustand nahezu sämtliche metallischen Eigenschaften besitzt. Das gilt für seine Wärmeleitfähigkeit, seine elektrische Leitfähigkeit, den metallischen Glanz usw. Bei Abkühlung auf –39 °C wird dann offenkundig, dass auch Quecksilber »einer jener hellen Körper ist, die der Schmiedehammer zu formen vermag«.

Das flüssige Metall

Quecksilber hat der Wissenschaft außerordentliche Dienste geleistet. Es ist nicht vorstellbar, wie sehr der Fortschritt von Technik und Naturwissenschaften ohne Messgeräte wie Thermometer, Manometer, Barometer usw., deren Wirkung auf den ungewöhnlichen Eigenschaften des Quecksilbers beruht, aufgehalten worden wäre. Welche Eigenschaften meinen wir damit?
Erstens die Tatsache, dass Quecksilber eine Flüssigkeit ist.
Zweitens, dass es eine schwere Flüssigkeit ist, 13,6mal schwerer als Wasser.
Drittens hat Quecksilber einen verhältnismäßig großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der etwa 75 % des entsprechenden Wertes für Wasser entspricht und um ein bis zwei Größenordnungen höher liegt als bei gewöhnlichen Metallen.
Natürlich gäbe es hier auch ein Viertens, Fünftens und auch ein Zwanzigstens, doch das alles braucht wohl kaum aufgezählt zu werden.
1 mm Quecksilbersäule ist nicht die einzige physikalische Einheit, die mit dem Element Nummer 80 verknüpft ist. Eine der Definitionen des Ohms, der Einheit des elektrischen Widerstandes, ist der Widerstand einer Quecksilbersäule von 106,3 cm Länge und 1 mm^2 Querschnitt.
Das alles steht nicht nur in Beziehung zur reinen Wissenschaft. Thermometer, Manometer und andere Geräte mit Quecksilberfüllung sind nicht nur in Laboratorien, sondern auch in den Betrieben unentbehrliche Hilfsmittel geworden. Quecksilberdampflampen und Quecksilbergleichrichter beruhen ebenfalls auf der einmaligen Eigenschaftskombination, die dem Quecksilber Zutritt zu den unterschiedlichsten Zweigen der Technik, darunter auch der Radioelektronik und der Automatik, verschafft hat.
Quecksilbergleichrichter waren lange Zeit die wichtigsten und leistungsfähigsten Gleichrichter für elektrischen Strom, die in der Industrie in größtem Umfang eingesetzt wurden. Auch heute verwendet man sie in vielen elektrochemischen Produktionsanlagen

sowie im Bereich der Elektrotraktion, obwohl sie in den letzten Jahren nun allmählich von den wirtschaftlicheren und unschädlichen Halbleitergleichrichtern verdrängt werden.
Die moderne Kampftechnik macht sich ebenfalls die bemerkenswerten Eigenschaften des flüssigen Metalls zunutze. Ein wichtiges Bauteil im Zünder eines Flugzeugabwehrgeschosses ist ein poröser Ring aus Eisen oder Nickel. Seine Poren sind mit Quecksilber gefüllt. Nach erfolgtem Abschuss setzt sich das Geschoss in Bewegung, seine Geschwindigkeit nimmt immer weiter zu, und immer rascher rotiert es um seine eigene Achse. Das schwere Quecksilber beginnt, aus den Poren auszutreten. Dadurch wird ein elektrischer Stromkreis geschlossen; das Geschoss detoniert.
Oft finden wir das Quecksilber dort, wo man seine Anwesenheit am wenigsten erwartet. Gelegentlich legiert man andere Metalle mit Quecksilber. Geringfügige Zusätze des Elements Nummer 80 steigern die Härte von Legierungen aus Blei mit Erdalkalimetallen. Selbst zum Löten wird zuweilen Quecksilber gebraucht. Ein Lot aus 93 % Blei, 3 % Zinn und 4 % Quecksilber ist zum Löten verzinkter Rohre am besten geeignet.

Amalgame

Eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft des Quecksilbers besteht in seiner Fähigkeit, andere Metalle aufzulösen und dabei feste oder flüssige Lösungen, die so genannten Amalgame, zu bilden. Einige von ihnen, z. B. die Amalgame von Silber und Cadmium, sind chemisch beständig und bei Körpertemperatur fest. Erwärmt man sie jedoch, so erweichen sie rasch. Aus ihnen werden Zahnplomben hergestellt.
Thalliumamalgam verwendet man für Tieftemperaturthermometer, da es erst bei –60 °C erstarrt.
Alte Spiegel waren nicht wie heutzutage mit einer dünnen Silberschicht versehen, sondern mit einem Amalgam überzogen, das 70 % Zinn und 30 % Quecksilber enthielt. In der Vergangenheit war die Amalgamierung das wichtigste technologische Verfahren zur Extraktion von Gold aus seinen Erzen. Erst im 20. Jahrhundert vermochte dieses Verfahren der Konkurrenz nicht länger zu widerstehen und wich der Cyanidlaugerei. Allerdings findet auch das alte Verfahren heute noch Verwendung, hauptsächlich zur Gewinnung von sehr fein im Erz verteiltem Gold.
Einige Metalle, insbesondere Eisen, Cobalt und Nickel, lassen sich praktisch nicht amalgamieren. Deshalb wird das flüssige Metall in Behältern aus gewöhnlichem Stahl transportiert. Hochreines Quecksilber bewahrt man allerdings in Gefäßen aus Glas, Keramik oder Kunststoff. Neben dem Eisen und seinen Homologen lassen sich auch Tantal, Silizium, Rhenium, Wolfram, Vanadium, Beryllium, Titan, Mangan und Molybdän nicht amalgamieren, d. h. fast alle Metalle, die zum Legieren von Stahl dienen. Somit braucht legierter Stahl das Quecksilber nicht zu fürchten.
Natrium hingegen wird sehr leicht amalgamiert. Natriumamalgam lässt sich mit Wasser leicht zersetzen. Diese beiden Umstände haben für die Chlorindustrie eine bedeutende Rolle gespielt und spielen sie heute noch. Bei der Herstellung von Chlor und Natronlauge durch Elektrolyse einer Kochsalzlösung benutzt man eine Kathode aus metallischem Quecksilber. Zur Gewinnung einer Tonne Natriumhydroxid benötigt man dabei 125 bis 400 g Quecksilber. Heute ist die Chlorindustrie einer der Hauptverbraucher von metallischem Quecksilber.

Quecksilberdampf

Quecksilber siedet bei 357 °C, d. h. bei einer Temperatur, bei der die meisten Metalle noch weit von ihrem Schmelzpunkt entfernt sind. Diese Tatsache war bereits im Altertum bekannt, und die Verfahren zur Gewinnung von metallischem Quecksilber aus Quecksilbererzen fußten auf dieser Eigenschaft. Die erste Methode bestand im Erhitzen von Zinnober unter

anschließender Kondensation des Quecksilberdampfes an kalten Gegenständen, insbesondere an frisch geschlagenem, grünem Holz. Später begann man, Retorten aus Keramik und Gusseisen zu verwenden. Beginnend mit dem Jahre 1842 wurde das Quecksilber in Reflexionsöfen aus seinen Erzen abgeschieden und ab 1857 in Mehrstufenöfen. Im 20. Jahrhundert kamen mechanische Etagenöfen und Drehrohröfen hinzu.
Zinnober enthält 86,2 % Quecksilber. Andere Erze jedoch, die immer noch als quecksilberreich gelten, weisen im Durchschnitt nur 8 % auf, arme Quecksilbererze hingegen höchstens 0,12 %. Solche Erze müssen unbedingt angereichert werden, um auf dem einen oder anderen Wege die nutzlosen Bestandteile abzutrennen.
Auch heute wird das Quecksilber hauptsächlich nach pyrometallurgischen Verfahren aus Erzen und Konzentraten gewonnen. Das Brennen erfolgt in Schacht-, Reflexions- oder Röhrenöfen bei 700 bis 750 °C. Diese hohe Temperatur ist erforderlich, damit der Zinnober oxidiert wird, ohne zu sublimieren, und damit der Oxidationsprozess

$$HgS + O_2 \longrightarrow Hg + SO_2$$

vollständig abläuft. Als Produkt entsteht beim Brennen dampfförmiges Quecksilber, das man in Kondensatoren verflüssigt.
Obwohl die beim Brennen entstehenden Gase mehrere Reinigungsstufen durchlaufen, kondensiert weniger metallisches Quecksilber als vielmehr die so genannte Stupp, ein feindisperses Gemisch aus kleinsten Quecksilbertröpfchen und einem feinen Staub komplizierter chemischer Zusammensetzung. Stupp enthält sowohl Quecksilberverbindungen als auch Verbindungen anderer Elemente. Die Stupp wird geschlagen, um jene feinen Staubhäutchen zu zerstören, die die mikroskopisch kleinen Metalltröpfchen am Zusammenfließen hindern. Den gleichen Zweck verfolgt auch eine weitere Destillation. Und doch gelingt es nicht, alles Quecksilber aus der Stupp zu gewinnen; wir haben es hier mit einem bis heute ungelösten Problem der Quecksilbermetallurgie zu tun. Dabei handelt es sich um eines der ältesten Gebiete der Metallurgie überhaupt.
Die Fähigkeit von Quecksilber, bei relativ niedriger Temperatur zu verdampfen, wurde genutzt, um Goldüberzüge auf unedle Metalle aufzubringen. Nach diesem Verfahren ist beispielsweise die Kuppel der Isaakskathedrale in Leningrad vergoldet worden. Wegen der Giftigkeit von Quecksilberdampf ist das Verfahren heute aus dem Gebrauch gekommen. Elektrochemische Vergoldungsverfahren sind besser und obendrein ungefährlich.
Im Quecksilberdampf jedoch nur das Gift zu sehen wäre falsch. Quecksilberdampf kann auch sehr nützlich sein.
1936 wurde eine Mitteilung veröffentlicht, wonach eine ausländische Erdölfirma ein Quecksilberbergwerk erworben habe. Wie sich herausstellte, benötigte die Firma das Quecksilber für die Errichtung einer Quecksilberdampfanlage zur Reinigung des Erdöls. Heute wird Quecksilberdampf in immer größerem Umfang in der Erdölverarbeitungsindustrie eingesetzt. Mit seiner Hilfe lässt sich die Temperatur der Prozesse exakt regeln, was für die Erdölverarbeitung außerordentlich wichtig ist.
Noch früher – Anfang des 20. Jahrhunderts – waren die Wärmetechniker durch eine Mitteilung auf die Arbeiten von Dr. Emmet aus den USA aufmerksam gemacht worden. Emmet hatte als erster versucht, in Dampfkesseln nicht Wasser, sondern Quecksilber zu verwenden. Seine Versuchsanlage mit einer Leistung von etwa 2000 PS verbrauchte etwa 45 % weniger Brennstoff als ein gewöhnlicher Dampfkessel mit Generator. Natürlich wurde sogleich das Problem diskutiert, woher man denn das Quecksilber nehmen solle, schließlich sei Quecksilber kein Wasser, das sich aus dem Fluss schöpfen ließe. Einwände gegen die Verwendung von Quecksilber in Dampfkesselanlagen gab es mehr als genug. Doch die Untersuchungen wurden fortgesetzt.

Sehr erfolgreich war die Arbeit sowjetischer Forschungsinstitute zum Problem des Einsatzes von Quecksilberkesseln, die mit einer Turbine gekoppelt sind. Dabei konnte die Wirtschaftlichkeit von Quecksilberdampfturbinen nachgewiesen werden ebenso wie die Möglichkeit der Schaffung eines so genannten Quecksilber-Wasser-Doppelkreislaufs, in dem die Wärme des kondensierenden Quecksilberdampfs in einem Spezialkondensator, der zugleich als Verdampfer dient, zur Erzeugung von Wasserdampf genutzt wird. Vorher aber findet der Quecksilberdampf noch Gelegenheit, die Welle eines Generators anzutreiben. Der bei diesem Verfahren erzeugte Wasserdampf treibt seinerseits einen zweiten Elektroturbogenerator an. Benutzt man bei einem derartigen System ausschließlich Wasserdampf, dann kann im günstigsten Fall ein Wirkungsgrad von 30 % erreicht werden. Der theoretische Wirkungsgrad eines Quecksilber-Dampf-Kreislaufs (45 %) liegt dagegen sehr viel höher als bei einer Gasturbine (18 bis 20 %) oder einer Dieselanlage (35 bis 39 %). In den 1950 Jahren arbeiteten bereits mehrere solche Energieanlagen mit einer Leistung bis 20.000 kW. Weiter sind diese Entwicklungen allerdings nicht gediehen, hauptsächlich wegen des Quecksilbermangels.
Gegenwärtig haben Vakuumanlagen für die Wissenschaft ebenso wie für die Industrie sehr große Bedeutung. Auch hier treffen wir das Quecksilber nicht nur als Füllmittel für das Röhrchen des Vakuummeters an. Bereits 1916 hatte Irving Langmuir eine Vakuumpumpe entwickelt, in der Quecksilber verdampfte und kondensierte. In dem an die Pumpe angeschlossenen System verblieb dabei nur ein Restdruck von wenigen Hundertmillionstel des Atmosphärendruckes. Moderne Quecksilberdiffusionspumpen liefern ein noch größeres Vakuum, wenige Hundertmillionstel eines Millimeters Quecksilbersäule.
Die Erforschung der UV-Strahlung kam lange Zeit nur mühsam voran, weil man keine künstliche UV-Quelle besaß. Dann zeigte sich, dass Quecksilberdampf im Vakuum dafür verwendet werden kann. Lässt man einen elektrischen Strom durch den Quecksilberdampf fließen, dann emittiert der Dampf im sichtbaren Bereich ein bläuliches Licht und außerdem sehr viel UV-Strahlung. Je höher die Quecksilberdampftemperatur ist, umso intensiver ist die UV-Strahlung einer Quecksilberdampf-Quarzlampe.
Das sichtbare Leuchten von Quecksilberdampf wurde für die Konstruktion von Lampen sehr großer Leistung ausgenutzt. Tageslichtlampen sind Entladungsröhren, in denen sich Edelgase und Quecksilberdampf befinden. Was schließlich »kaltes Licht« darstellt, braucht wahrscheinlich nicht erläutert zu werden. Von jeder Mark, die wir als Lichtgeld bezahlen, entfallen nur 4 Pfennige wirklich auf die Lichtstrahlung. Die übrigen 96 Pfennige hingegen geben wir für die nicht benötigte und unerwünschte Wärme aus, die von gewöhnlichen Glühlampen abgestrahlt wird. Tageslichtlampen sind sehr viel wirtschaftlicher.

Quecksilberverbindungen

Ohne Zweifel muss an erster Stelle der Zinnober HgS genannt werden. Dieser Verbindung verdankt der Mensch seine Bekanntschaft mit dem Quecksilber, die nun schon viele Jahrhunderte alt ist. Eine Rolle haben dabei sowohl die leuchtendrote Farbe des Zinnobers als auch die Einfachheit gespielt, mit der man Quecksilber daraus gewinnen kann. Manchmal sind die Zinnoberkristalle mit einer dünnen, bleigrauen Haut von Metazinnabarit überzogen, wovon weiter unten noch die Rede sein wird. Es genügt jedoch, ein wenig mit dem Messer an der Oberfläche zu kratzen, um das leuchtende Rot durchtreten zu lassen.
Quecksilbersulfid wird in der Natur in drei Modifikationen angetroffen, die sich durch ihre Kristallstruktur unterscheiden. Neben dem allgemein bekannten Zinnober mit einer Dichte von 8,18 g/cm^3 existieren noch der schwarze Metazinnabarit mit der Dichte von 7,7 g/cm^3 und der so genannte β-Zinnober (Dichte 7,2 g/cm^3). Die russischen Meister, die in alten Zeiten aus natürlichem Zinnober rote Farbe bereiteten, wandten besondere Aufmerksamkeit auf die Entfernung von »Funken« und »Sternchen« aus dem Erz. Sie wussten nicht, dass es sich dabei

um allotrope Abwandlungen des gleichen Quecksilbersulfids handelte; beim Erwärmen auf 386 °C unter Luftausschluss verwandeln sich diese Modifikationen in »echten« Zinnober.
Einige Quecksilberverbindungen ändern ihre Färbung in Abhängigkeit von der Temperatur. Dazu gehören das rote Quecksilberoxid HgO und das Kupferquecksilberiodid $HgI_2 \cdot 2\,CuI$.
Alle Quecksilbersalze sind giftig, was beim Umgang mit ihnen große Vorsicht erfordert. Menschen verschiedener Berufe haben mit Quecksilberverbindungen zu tun. Das Quecksilbersalz der Chromsäure beispielsweise ist ein ausgezeichneter grüner Farbstoff für Keramik. Das starke Gift Quecksilbersublimat $HgCl_2$ dient in der Galvanoplastik, bei der Herstellung feinstrukturierter Zinn- und Zinklegierungen, beim Gravieren sowie in der Lithographie und sogar in der Fotografie. Einige Quecksilbersalze, darunter das Sublimat, werden in Trockenbatterien verwendet.
Auch die großtechnische Katalyse kann nicht ohne bestimmte Quecksilberverbindungen auskommen. Ein Verfahren zur Herstellung von Essigsäure und Ethanol beruht auf einer von dem russischen Wissenschaftler M. G. Kutscherow entdeckten Reaktion. Als Rohstoff dient Ethin. In Gegenwart von Katalysatoren – in unserem Fall Salze von zweiwertigem Quecksilber – reagiert Ethin mit Wasserdampf und setzt sich in Acetaldehyd um. Durch Oxidation dieses Stoffs erhält man Essigsäure, durch Reduktion dagegen Alkohol.
Die gleichen Salze helfen, aus Naphthalin Phthalsäure herzustellen, ein wichtiges Produkt der organischen Grundlagensynthese.
In den Jahren des Krieges nahm der Quecksilberverbrauch sprunghaft zu. Das flüssige Metall ist notwendig zur Produktion von Knallquecksilber $Hg(ONC)_2$, des ersten in der Technik bekannten Initialzünders. Obwohl uns heute auch andere ähnliche Sprengstoffe (z. B. Bleiazid) zur Verfügung stehen, bleibt das Knallquecksilber einer der wichtigsten Stoffe, die man zur Füllung von Sprengkapseln benötigt.
Die Giftigkeit der Quecksilberverbindungen schränkt deren Anwendung ein, aber gelegentlich ist gerade diese Eigenschaft von Nutzen. Mit Quecksilberfarben werden Schiffsböden gestrichen, um den Bewuchs durch Muscheln zu verhüten. Die bekannteste Farbe dieser Art wird auf der Basis von Quecksilberhydrogenarsenat $HgHAsO_4$ hergestellt. Allerdings soll nicht unerwähnt bleiben, dass man in letzter Zeit auch synthetische Farbstoffe einsetzt, die kein Quecksilber enthalten.
Obwohl alle Quecksilbersalze giftig sind, finden viele von ihnen Verwendung in der Medizin. Sublimat ist ein Gift, aber es war auch eins der ersten antiseptischen Mittel Quecksilbercyanid wurde antiseptischer Seife zugesetzt. Gelbes Quecksilberoxid, das bei sehr feiner Zerkleinerung aus rotem Quecksilberoxid entsteht, verwendet man bis heute zur Therapie von Augen- und Hautkrankheiten.



Quecksilberabbau in der Kirgisischen SSR

Kalomel Hg_2Cl_2, in dessen Molekül, verglichen mit dem Sublimatmolekül, ein »überflüssiges« Quecksilberatom vorliegt, ist ein allgemein bekanntes Abführmittel. Die

Medizin verwendet auch Phosphate des Quecksilbers sowie sein Sulfat, sein Iodid und andere. In unserer Zeit werden die meisten anorganischen Quecksilberverbindungen allmählich durch quecksilberorganische Verbindungen aus der Medizin verdrängt, da diese nicht leicht ionisieren und deshalb nicht so toxisch und weniger gewebereizend sind. Organische Antiseptika auf der Basis von Quecksilberverbindungen sind selbst zur Behandlung von Schleimhäuten geeignet. Dabei liefern sie keinen geringeren therapeutischen Effekt als die anorganischen Verbindungen.
Die Medizin wendet jedoch nicht nur Verbindungen, sondern auch das Quecksilber selbst und seinen Dampf an. Die Körpertemperatur ermittelt man mit Hilfe von Quecksilberthermometern und den Blutdruck mit Quecksilbermanometern. In jedem Krankenhaus ebenso wie in den physiotherapeutischen Abteilungen der Polikliniken, ja selbst in vielen Haushalten sind Quecksilber-Quarz-Lampen, die bekannten Höhensonnen, zu finden.
Quecksilber gehört zu den ältesten und erstaunlichsten Metallen. Seit undenklichen Zeiten bekannt, findet es in der modernen Technik ebenso wie in der Medizin und im Alltag immer neue Anwendungsgebiete.

Bei den alten Völkern

Die Geschichte hat uns den Namen des Metallurgen nicht bewahrt, der das Quecksilber als erster gewann; dazu liegt dieses Ereignis zu weit zurück. Wir wissen nur, dass man im alten Ägypten metallisches Quecksilber sowie sein wichtigstes Mineral, den Zinnober, bereits im 3. Jahrtausend v. u. Z. benutzte. Die Inder lernten das Quecksilber im 2. bis 1. Jahrhundert v. u. Z. kennen. Bei den alten Chinesen erfreute sich Zinnober eines besonderen Ruhmes, und zwar nicht nur als Farbe, sondern auch als Arzneimittel. Quecksilber und Zinnober werden in der »Naturgeschichte« Plinius des Älteren erwähnt. Also war den Römern beides bekannt. Plinius berichtet auch, dass die Römer Zinnober in Quecksilber zu verwandeln verstanden.
Alle Metalle sollten aus dem Quecksilber stammen. Davon waren die Alchemisten des Altertums und des Mittelalters überzeugt. Den Unterschied in den Eigenschaften der Metalle erklärten sie mit der Gegenwart eines der vier Elemente des Aristoteles im Metall (Feuer, Luft, Wasser und Erde). Charakteristisch ist der Umstand, dass auch viele bedeutende Wissenschaftler der Vergangenheit diese Auffassungen teilten. So war der bedeutende Arzt und Chemiker Ibn Sina (980 bis 1037 u. Z.) der Meinung, dass alle Metalle vom Quecksilber und Schwefel abstammen.

Lavoisier berichtet

»In diese Retorte brachte ich vier Unzen sehr reinen Quecksilbers und ließ dann das Quecksilber durch Absaugen mit Hilfe eines Siphons, den ich unter die Glocke geführt hatte, auf einem bestimmten Stand, den ich durch einen Streifen angeklebtes Papier sorgfältig abgemessen habe. Dabei beobachtete ich die Anzeigen des Barometers und des Thermometers genau.
Nachdem ich alle Vorbereitungen so abgeschlossen hatte, entzündete ich das Feuer im Ofen und hielt es fast ohne Unterbrechung zwölf Tage lang aufrecht, wobei das Quecksilber bis zu jener Temperatur erhitzt wurde, derer es zu seinem Sieden bedurfte.
Während des ganzen ersten Tages geschah nichts Bemerkenswertes. Das Quecksilber, obwohl im Sieden begriffen, befand sich im Zustand ständiger Verdampfung und bedeckte die inneren Wände der Retorte mit zunächst sehr kleinen Tröpfchen, die sich allmählich vergrößerten und nach Erreichen eines bestimmten Volumens unter der eigenen Schwere auf den Boden der Retorte fielen, wo sie sich mit dem übrigen Quecksilber vereinigten.

Am zweiten Tag begann ich an der Oberfläche des Quecksilbers schwimmende, kleine, rote Partikeln zu bemerken, die im Verlauf von vier oder fünf Tagen an Menge und Volumen zunahmen. Danach hörten sie auf, sich zu vergrößern, und verblieben in absolut unveränderlicher Gestalt. Nach Ablauf der zwölf Tage, als ich nun sah, dass die Verzunderung des Quecksilbers auf keinerlei Weise weiter voranschreitet, löschte ich das Feuer und ließ mein Gerät abkühlen. Das in der Retorte ebenso wie im Hals und im freien Teil der Glocke enthaltene Luftvolumen entsprach vor dem Versuch ungefähr 50 Kubikzoll. Nach Abschluss der Operation entsprach dieses Volumen beim gleichen Druck und bei der gleichen Temperatur jedoch nur noch 42 bis 43 Kubikzoll. Infolgedessen hat sich das Volumen um etwa ein Sechstel verringert. Andererseits fand ich, dass das Gewicht jener roten Partikeln, die ich sorgfältig an der Oberfläche eingesammelt und, soweit dies möglich war, von flüssigem Quecksilber abgetrennt hatte, worin sie schwammen, gleich 45 Gran war.
Die nach dieser Operation zurückgebliebene Luft, die wegen der Erhitzung des Quecksilbers in ihr auf fünf Sechstel ihres Volumens abgenommen hatte, war nicht länger zur Atmung tauglich noch zum Brennen. Tiere, die man hineinbrachte, starben in kurzer Frist, brennende Gegenstände hingegen erloschen im Augenblick, gleichsam als hätte man sie in Wasser getaucht. Andererseits nahm ich 45 Gran des im Versuch erzeugten roten Stoffs und brachte ihn in eine kleine Glasretorte, an welche ein Gerät angeschlossen war, geeignet zur Aufnahme möglicherweise freigesetzter flüssiger oder luftartiger Produkte. Als ich das Feuer im Ofen entzündet hatte, bemerkte ich, dass nach Maßgabe der Erhitzung des roten Stoffs seine Farbe immer intensiver wurde. Als die Retorte dann zu glühen begann, verminderte sich der rote Stoff darin allmählich im Volumen und war nach einigen Minuten ganz verschwunden. Zur gleichen Zeit sammelten sich in der kleinen Vorlage 41½ Gran flüssiges Quecksilber, und unter die Glocke gelangten 7 bis 8 Kubikzoll elastische Flüssigkeit (Gas), wesentlich besser geeignet, die Verbrennung und die Atmung der Tiere zu unterhalten als atmosphärische Luft.
Ich gab ihr zunächst die Bezeichnung ‚im höchsten Maße leicht einzuatmende oder höchst bequem einzuatmende Luft'. In der Folgezeit wurde dieser Name ersetzt durch die Bezeichnung ‚Lebensluft' oder ‚belebende Luft'.«
Das schrieb Antoine Laurent Lavoisier 1775 in den »Notizen der Französischen Akademie der Wissenschaften«.

Das Quecksilber und die Entdeckung Joseph Priestleys

Aber Lavoisier war nicht der erste Wissenschaftler, der Sauerstoff aus rotem Quecksilberoxid erhielt. Karl Scheele hatte diesen Stoff bereits 1771 in Quecksilber und »Feuerluft« zersetzt, und der hervorragende englische Chemiker Joseph Priestley untersuchte als erster Sauerstoff. Am 1. August 1774 brachte Priestley, nachdem er das Oxid durch Erhitzen zersetzt hatte, eine brennende Kerze in die erhaltene »Luft« und sah, dass die Flamme ungewöhnliche Helligkeit gewann.
Die Kerze verbrannte in dieser Luft auch schneller. Unter grellem Aufflammen verbrannten glühende Steinkohlenstückchen darin ebenso wie glühende Eisendrähte. Auf diesen Versuch folgten andere, und im Ergebnis ermittelte Priestley die wichtigsten Eigenschaften der »dephlogistonierten Luft«.
Joseph Priestley machte noch viele wichtige Entdeckungen, aber bei nahezu allen diesen Arbeiten benutzte er Quecksilber. Mit seiner Hilfe vermochte Priestley den gasförmigen Chlorwasserstoff zu entdecken. Die Reaktion von Kochsalz mit Schwefelsäure hatten auch vor Priestley viele Chemiker beobachtet. Doch alle versuchten sie, das entstehende Gas über Wasser aufzufangen, und so entstand Salzsäure. Priestley ersetzte das Wasser durch Quecksilber. In der gleichen Weise erhielt er reines, gasförmiges Ammoniak aus Salmiakgeist. Später stellte sich heraus, dass die beiden von Priestley entdeckten Gase, NH_3 und HCl, imstande sind, miteinander zu reagieren, wobei sie sich in feine, weiße Kristalle

verwandeln. So wurde zum ersten Mal Ammoniumchlorid im Labor dargestellt. Auch Schwefeldioxid hat Priestley entdeckt und ebenfalls über Quecksilber aufgefangen.

Die Quecksilberkathode als Ausweg

1807 stellte der englische Wissenschaftler Davy durch Zersetzung von Alkalien mittels elektrischem Strom zum ersten Mal elementares Natrium und Kalium dar. Seine Versuche wurden von dem bedeutenden schwedischen Chemiker Berzelius wiederholt, aber die ihm zur Verfügung stehende Stromquelle, eine so genannte Voltasche Säule, war zu schwach, und anfangs gelang es Berzelius nicht, Davys Ergebnisse zu reproduzieren. Da entschloss er sich, als Kathode Quecksilber zu benutzen und erhielt die Alkalimetalle mit geringerem Energieaufwand. Zur gleichen Zeit bemühte sich Davy darum, auch die Erdalkalimetalle mit Hilfe der Elektrizität abzutrennen. Hierbei brannte ihm seine Riesenbatterie durch, und er schrieb Berzelius von seinem Missgeschick. Jener riet ihm, eine Quecksilberkathode zu benutzen, und 1808 erhielt Davy Calciumamalgam, bei dem die Abtrennung des Metalls nun keine Schwierigkeiten mehr bereitete. Im gleichen Jahr und nach dem gleichen Verfahren stellte Davy auch Barium, Strontium und Magnesium in elementarer Form her.

Der erste Supraleiter

Fast anderthalb Jahrhunderte nach Priestleys und Lavoisiers Versuchen war Quecksilber an einer weiteren hervorragenden Entdeckung beteiligt, diesmal auf dem Gebiet der Physik. 1911 untersuchte der holländische Wissenschaftler Heike Kamerlingh Onnes die elektrische Leitfähigkeit von Quecksilber bei tiefer Temperatur. Mit jedem Versuch setzte er die Temperatur weiter herab, und als diese 4,12 K erreichte, verschwand der Widerstand des Quecksilbers, der sich bis dahin allmählich verringert hatte, gänzlich. In einem Quecksilberring floss der elektrische Strom nun, ohne gedämpft zu werden. So wurde die Supraleitung entdeckt, und Quecksilber war zum ersten Supraleiter geworden. Heute sind einige Dutzend Legierungen und reine Metalle bekannt, die bei einer Temperatur in der Nähe des absoluten Nullpunkts diese Eigenschaft erwerben.

Wie man Quecksilber reinigt

In chemischen Laboratorien steht man häufig vor der Notwendigkeit, das flüssige Metall zu reinigen. Das hier beschriebene Verfahren ist wohl das einfachste unter den zuverlässigen und das zuverlässigste unter den einfachen. Man befestigt an einem Stativ ein Glasrohr von 1 bis 2 cm Durchmesser, dessen unteres Ende durch einen Hahn verschlossen ist, und füllt es mit verdünnter Salpetersäure, die ungefähr 5 % Quecksilbernitrat $Hg_2(NO_3)_2$ enthält. Oben in das Rohr setzt man einen Trichter mit einem Papierfilter ein, den man mit einer Nadel durchstochen hat. Nun wird der Trichter mit dem verunreinigten Quecksilber gefüllt. Im Filter selbst wird das Quecksilber von mechanischen Verunreinigungen befreit, im Rohr dagegen vom größten Teil der in ihm gelösten Metalle. Wie das? Quecksilber ist ein Edelmetall, und Verunreinigungen, wie Kupfer, verdrängen es daher aus dem $Hg_2(NO_3)_2$. Ein Teil der Verunreinigungen löst sich einfach in der Säure auf. Das gereinigte Quecksilber sammelt sich im unteren Teil des Rohres und kann durch den Hahn abgelassen werden. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operation kann das Quecksilber recht vollständig von Verunreinigungen durch sämtliche Metalle befreit werden, die in der Spannungsreihe links von ihm stehen.
Quecksilber von Edelmetallen zu reinigen, beispielsweise von Gold und Silber, ist viel komplizierter. Um diese abzutrennen, wendet man die Vakuumdestillation an.

Und ähnelt doch dem Wasser etwas

Nicht nur sein flüssiger Zustand begründet die »Verwandtschaft« des Quecksilbers mit dem Wasser. Auch die Wärmekapazität des Quecksilbers nimmt wie beim Wasser mit zunehmender Temperatur (vom Schmelzpunkt bis +80 °C gerechnet) konsequent ab und beginnt erst nach einer bestimmten »Temperaturschwelle« (über 80 °C) allmählich zu wachsen. Kühlt man Quecksilber sehr langsam ab, so lässt es sich genau wie Wasser unterkühlen. Im unterkühlten Zustand existiert flüssiges Quecksilber bei Temperaturen unter –50 °C, während es gewöhnlich bei –38,9 °C erstarrt. Übrigens wurde Quecksilber erstmals 1759 durch das Mitglied der Petersburger Akademie I. A. Braun eingefroren.

Einwertiges Quecksilber gibt es nicht

Diese Feststellung wird vielen unrichtig erscheinen. Schon in der Schule wird bekanntlich gelehrt, dass das Quecksilber ähnlich dem Kupfer die Wertigkeiten +2 und +1 betätigt. Sehr bekannt sind Verbindungen wie das schwarze Quecksilberoxid Hg_2O oder das Kalomel Hg_2Cl_2. Doch das Quecksilber ist hier nur formal einwertig. Wie entsprechende Untersuchungen gezeigt haben, ist in allen derartigen Verbindungen eine aus zwei Quecksilberatomen bestehende Gruppe enthalten, also – Hg_2– oder –Hg–Hg–. Beide Atome sind zweiwertig, doch wird jeweils eine Wertigkeit für die Kettenbildung verbraucht, ähnlich wie beim Kohlenstoff in den Kettenmolekülen vieler organischer Verbindungen. Das Ion Hg^{2+} ist instabil, instabil sind auch die Verbindungen, in denen es enthalten ist, besonders das Hydroxid und das Carbonat. Die letztgenannten beiden Verbindungen zerfallen rasch in Hg und HgO sowie H_2O bzw. CO_2.

Gift und Gegengift

Dämpfe von Quecksilber und seinen Verbindungen sind äußerst giftig. Flüssiges Quecksilber ist vor allem wegen seiner Flüchtigkeit gefährlich. Bewahrt man es offen in einem Laborraum auf, dann stellt sich in der Luft ein Quecksilberpartialdruck von 0,001 mm ein. Das ist sehr viel, wenn man bedenkt, dass die höchstzulässige Quecksilberkonzentration in Betriebsräumen 0,01 mg/m^3 Luft beträgt. Der Grad der toxischen Wirkung von metallischem Quecksilber richtet sich in erster Linie danach, welcher Quecksilberanteil Zeit gefunden hat, im Organismus in Reaktion zu gehen, ehe man es wieder entfernt hat.
Eine akute Vergiftung durch Quecksilbersalze kommt als Darmstörung, Erbrechen und Anschwellen des Zahnfleisches zum Ausdruck. Charakteristisch ist ein Absinken der Herztätigkeit, der Puls wird langsam und schwach; Ohnmachtsanfälle sind möglich. Das erste, was in dieser Situation unternommen werden muss, besteht darin, den Patienten zum Erbrechen zu veranlassen. Dazu ist Milch mit einigen Eiern zu verabreichen. Quecksilber wird hauptsächlich über die Nieren aus dem Organismus ausgeschieden.
Bei chronischer Vergiftung durch Quecksilber bzw. seine Verbindungen macht sich ein metallischer Geschmack im Mund bemerkbar; das Zahnfleisch ist gelockert; es treten starker Speichelfluss, leichte Erregbarkeit und ein Nachlassen des Gedächtnisses ein. Die Gefahr einer Quecksilbervergiftung besteht in allen Räumen, in denen Quecksilber mit Luft in Kontakt kommt. Besonders gefährlich sind feinste Tröpfchen verschütteten Quecksilbers, die in Fußbodenritzen, unter den Fußbodenbelag sowie unter Scheuerleisten oder Möbelstücke geraten. Die Gesamtoberfläche vieler kleiner Quecksilberkügelchen ist groß und die Verdampfung daher besonders intensiv. Deshalb muss zufällig verschüttetes Quecksilber sorgfältig aufgenommen werden. Sämtliche Stellen, wo kleinste Tröpfchen des flüssigen Metalls zurückgeblieben sein könnten, sind mit einer $FeCl_3$-Lösung oder Iodkohle zu behandeln, um das Quecksilber chemisch zu binden.

Quecksilber im Weltraum

Raumflugkörper benötigen beträchtliche Elektroenergiemengen. Die Regelung der Triebwerksfunktionen, die Nachrichtenübermittlung, wissenschaftliche Untersuchungen, die Funktion des Lebenserhaltungssystems – alles das erfordert Elektrizität. Hauptstromquellen sind bisher Akkumulatoren und Sonnenbatterien. Der Energiebedarf von Raumflugkörpern wächst und wird in Zukunft noch stärker wachsen. Um beispielsweise ein Fernsehbild vom Mars zu übertragen, wird eine elektrische Leistung von einer Million Watt benötigt. In nicht allzu ferner Zukunft werden Raumschiffe ein Kraftwerk an Bord haben müssen. Einer der Varianten für solche Kraftwerke liegt eine nukleare Energieerzeugung zugrunde, wobei ein Generator von einer Turbine angetrieben wird. Die Anlage ähnelt in vielem einem gewöhnlichen Wärmekraftwerk, nur dient nicht Wasserdampf als Betriebsmittel, sondern Quecksilberdampf. Seine Aufheizung erfolgt durch einen Brennstoff auf der Basis radioaktiver Isotope. Die Anlage besitzt einen geschlossenen Kreislauf. Nach Passieren der Turbine wird der Quecksilberdampf kondensiert und in den Boiler zurückgeführt, wo er wieder erhitzt wird, um erneut die Turbine in Drehung zu versetzen.

Quecksilberisotope

Natürliches Quecksilber besteht aus einem Gemisch von sieben stabilen Isotopen mit den Massenzahlen 196, 198, 199, 200, 201, 202 und 204. Am verbreitetsten ist das schwerste Isotop. Sein Anteil beträgt 29,8 %. An zweiter Stelle steht das Isotop ^{200}Hg mit 23,13 %. Die geringste Häufigkeit im natürlichen Gemisch weist ^{196}Hg auf (0,146 %).
Unter den radioaktiven Isotopen des Elements Nummer 80, von denen wir elf kennen, haben nur ^{203}Hg (Halbwertszeit 46,9 Tage) und ^{205}Hg (Halbwertszeit 5,5 Minuten) praktische Bedeutung. Man verwendet sie bei analytischen Quecksilberbestimmungen und bei der Untersuchung des Verhaltens von Quecksilber innerhalb technologischer Prozesse.
Europa besitzt die größten Lagerstätten
Quecksilber ist eines der wenigen Metalle, deren größte Vorkommen sich auf dem europäischen Kontinent befinden. Zu den bedeutendsten Quecksilberlagerstätten gehören Almaden (Spanien), Monte Amiate (Italien) sowie Idrija (Jugoslawien).

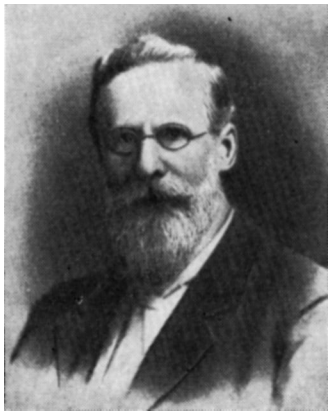
Thallium

von W. I. Kornew & M. N. Konjuchow



Es fehlt in der Entdeckungsgeschichte der chemischen Elemente nicht an Paradoxa. So kam es vor, dass ein Forscher ein bestimmtes Element suchte, während es ein anderer fand. Manchmal »liefen« mehrere Wissenschaftler »auf Parallelkurs«, so dass nach der Entdeckung, die dann immer durch den einen ein wenig früher als durch die anderen erfolgte, Prioritätsstreitigkeiten entstanden. Manchmal geschah es auch, dass das neue Element ganz plötzlich und unerwartet auftauchte. Auf diese Weise wurde das Element Nummer 81, das Thallium, entdeckt.

Im März 1861 untersuchte der englische Wissenschaftler William Crookes den Rückstand aus einer Schwefelsäurefabrik im Harz, weil er vermutete, dass dieser Rückstand die Schwefelhomologe Selen und Tellur enthalte. Er fand zwar das Selen, konnte jedoch Tellur mit den üblichen chemischen Verfahren nicht nachweisen. Da entschloss sich Crookes zur Benutzung des damals neuen, sehr empfindlichen Verfahrens der Spektralanalyse. Im Spektrum fand er unerwartet eine neue hellgrüne Linie, die sich keinem der damals bekannten Elemente zuordnen ließ. Die hell leuchtende Linie war der erste Vorbote eines neuen Elements. Dank dieser Linie hatte man es entdeckt, und auch bei der Namensgebung hatte sie Pate gestanden. Nach dem griechischen Wort für einen grünen Zweig wurde es Thallium genannt.



W. Crookes entdeckte 1861 das Thallium

Ein Element mit Eigenheiten

Seit Crookes Entdeckung waren über dreißig Jahre vergangen, und Thallium blieb noch immer eins der am wenigsten erforschten Elemente. Man suchte es in der Natur und fand es auch, doch in der Regel in minimalen Konzentrationen. Erst 1896 entdeckte der russische Wissenschaftler I. A. Antipow einen erhöhten Thalliumgehalt in schlesischen Markasiten.

So betrachtete man das Thallium in jener Zeit als ein seltenes, stark zerstreutes Element, darüber hinaus aber noch als ein Element mit Eigenheiten. Das gilt auch in unseren Tagen fast alles. Nur kommt das Thallium gar nicht so selten vor; sein Gehalt in der Erdrinde ist mit 0,0003 % erheblich größer als beispielsweise der Gehalt an Gold, Silber oder Quecksilber.

Man hat auch eigentliche Thalliumminerale entdeckt, und zwar die sehr seltenen Minerale Lorandit $TlAsS_2$, Vrbait $Tl(As, Sb)_3S_5$ und andere. Aber kein einziges Thalliummineralvorkommen auf der Erde ist für die Industrie von Interesse. Man gewinnt das Element bei der Verarbeitung verschiedener Stoffe und Erze als Nebenprodukt. Thallium ist in der Tat außerordentlich stark zerstreut.
Besonderheiten in seinen Eigenschaften schließlich gibt es mehr als genug. Einerseits ähnelt das Thallium den Alkalimetallen, andererseits aber auch dem Silber und in gewisser Beziehung den Elementen Blei und Zinn. Ebenso wie Kalium und Natrium betätigt Thallium gewöhnlich die Wertigkeitsstufe +1; das Hydroxid von einwertigem Thallium, TlOH, ist eine starke, gut wasserlösliche Base. Wie die Alkalimetalle vermag Thallium Polyiodide, Polysulfide und Alkoholate zu bilden. Die schlechte Wasserlöslichkeit des Chlorids, Bromids und Iodids von einwertigem Thallium hingegen lässt es dem Silber verwandt erscheinen. Äußerlich wiederum, nach Dichte, Härte, Schmelztemperatur, d. h. nach den physikalischen Eigenschaften, erinnert Thallium am ehesten an Blei.
Bei alledem steht es in der 3. Hauptgruppe des Periodensystems, d. h. in einer Gruppe mit dem Gallium und dem Indium, und die Eigenschaften der Elemente dieser Gruppe ändern sich durchaus gesetzmäßig.
Neben der Wertigkeitsstufe +1 kann Thallium auch die Wertigkeitsstufe +3 betätigen, wie es für ein Element der 3. Hauptgruppe natürlich ist. Die Salze von dreiwertigem Thallium sind in der Regel schlechter löslich als die entsprechenden einwertigen Thalliumsalze. Die letzteren sind übrigens besser erforscht und haben größere praktische Bedeutung.
Es gibt aber auch Verbindungen, in denen das eine wie das andere Thallium enthalten ist. So können die Halogenide von ein- und dreiwertigem Thallium miteinander reagieren. Dann entstehen interessante Komplexverbindungen, insbesondere $Tl^{(I)}[Tl^{(III)}Cl_2Br_2]^-$. Darin tritt einwertiges Thallium als Kation und dreiwertiges Thallium als Bestandteil des komplexen Anions auf.
Um die Kombination so unterschiedlicher Eigenschaften in diesem Element zu betonen, schrieb der französische Chemiker Dumas: »Es ist keine Übertreibung, wenn wir unter dem Aspekt der allgemeinüblichen Klassifikation der Metalle sagen, dass Thallium entgegengesetzte Eigenschaften in sich vereinigt, die es erlauben, Thallium als paradoxes Metall zu bezeichnen.«

Die Anwendung von Thallium

Thallium blieb nach seiner Entdeckung durch Crookes sechzig Jahre lang »arbeitslos«. Erst zu Beginn der zwanziger Jahre unseres Jahrhunderts wurden bestimmte Eigenschaften von Thalliumpräparaten entdeckt, die sogleich eine Nachfrage nach Thallium entstehen ließen.
1920 wurde in Deutschland ein gegen Nager wirksames Gift patentiert, das Thalliumsulfat Tl_2SO_4 enthielt. Dieser geruch- und geschmackfreie Stoff ist auch heute noch Bestandteil von Insektiziden und Zooziden.
Ebenfalls im Jahre 1920 erschien in der Zeitschrift »Physical Review« ein Artikel von Keys, der festgestellt hatte, dass sich die elektrische Leitfähigkeit einer Thalliumverbindung, und zwar seines Oxisulfids, unter dem Einfluss von Licht verändert. Schon bald wurden die ersten Photozellen auf der Basis dieser Verbindung hergestellt. Besonders empfindlich waren sie im Infrarotbereich.
Andere Verbindungen des Elements Nummer 81, insbesondere die Mischkristalle von einwertigem Thalliumbromid und Thalliumiodid, zeigen eine gute Infrarotdurchlässigkeit. Solche Kristalle wurden erstmals in den Jahren des zweiten Weltkriegs hergestellt. Man züchtete sie in Platintiegeln bei 470 °C und verwendete sie in Infrarotnachrichtenanlagen sowie in Nachtsichtgeräten. Später wurden TlBr und TlI in Szintillationszählern zur Registrierung von α- und β-Strahlung eingesetzt.

Jedermann weiß heute, dass wir unsere Sonnenbräune hauptsächlich infolge der Einwirkung von Ultraviolettstrahlung erwerben und dass diese Strahlung außerdem bakterizide Wirkung hat. Wie jedoch festgestellt wurde, wirkt nicht die gesamte Strahlung des Ultraviolettbereichs gleichartig. Die Mediziner gliedern vielmehr die Erythemstrahlung heraus, die eigentliche »Bräunungsstrahlung«. Naturgemäß sind nun Stoffe für die Physiotherapie von großer Bedeutung, die die primäre Ultraviolettstrahlung in Erythemstrahlung umwandeln. Einige Silikate und Phosphate von Erdalkalimetallen sind dazu imstande, wenn man sie mit Thallium aktiviert.
Die Medizin benutzt auch andere Verbindungen des Elements Nummer 81, insbesondere zur Enthaarung bei Scherpilzflechte, denn Thalliumsalze in entsprechender Dosierung führen zeitweilig zum vollständigen Haarausfall. Einem medizinischen Einsatz von Thalliumsalzen in größerem Umfang steht der Umstand entgegen, dass der Unterschied zwischen therapeutischen und toxischen Dosen gering ist. Die Toxizität von Thallium und seinen Salzen erfordert einen sehr sorgfältigen und vorsichtigen Umgang.
In unserem Bericht vom praktischen Nutzen des Thalliums haben wir bisher nur seine Verbindungen berührt. Hier kann ergänzt werden, dass Thalliumcarbonat Tl_2CO_3 zur Herstellung von Glas mit großem Brechungsindex dient.
Und was ist nun mit dem Thallium selbst? Auch Thallium wird verwendet, wenn auch vielleicht nicht in so großem Umfang wie die Salze. Metallisches Thallium ist Bestandteil einiger Legierungen, denen es Säurefestigkeit, mechanische Festigkeit und Verschleißfestigkeit verleiht. Meist wird Thallium Legierungen zugesetzt, deren Grundlage das dem Thallium verwandte Blei bildet. Ein Lagermetall aus 72 % Pb, 15 % Sb, 5 % Sn und 8 % Tl übertrifft die besten Lagermetalle auf Zinnbasis. Eine Legierung aus 70 % Pb, 20 % Sn und 10 % Tl hingegen ist beständig gegen Einwirkung von Salpetersäure und Salzsäure.
Eine gewisse Sonderstellung nimmt die Legierung von Thallium mit Quecksilber, d. h. das Thalliumamalgam, ein, das ungefähr 8,5 % des Elements Nr. 81 enthält. Unter Normalbedingungen ist es flüssig und verbleibt im Unterschied zu reinem Quecksilber auch bei einer Temperatur bis –60 °C im flüssigen Zustand. Diese Legierung wird für Flüssigkeitsverschlüsse, Schalter und Thermometer benutzt, die im hohen Norden sowie bei Tieftemperaturexperimenten eingesetzt werden.
In der chemischen Industrie verwendet man metallisches Thallium ebenso wie einige seiner Verbindungen als Katalysator, insbesondere bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Wasserstoff.
Auch die radioaktiven Isotope des Thalliums sind nicht »arbeitslos« geblieben. Thallium 204 (Halbwertszeit 3,56 Jahre) ist ein reiner β-Strahler. Man setzt es in Prüf- und Messanlagen zur Messung der Dicke von Überzügen bzw. dünnwandigen Erzeugnissen ein. Analoge Vorrichtungen mit radioaktivem Thallium dienen zur Beseitigung der statischen Aufladung an den Fertigerzeugnissen der Papier- und Textilindustrie.
Diese Beispiele dürften genügen, um den Nutzen des Elements Nummer 81 unstreitig nachzuweisen.

Noch ein wenig Geschichte

Der französische Chemiker Lamy entdeckte das Thallium unabhängig von Crookes. Er fand die grüne Spektrallinie bei der Untersuchung des Bleikammerschlamms aus einer anderen Schwefelsäurefabrik und war der erste, der ein wenig elementares Thallium darstellte, seinen Metallcharakter nachwies und einige Eigenschaften feststellte. Grookes kam Lamy nur um einige Monate zuvor.

Über Thalliumminerale

In einigen seltenen Mineralen, dem Lorandit, Vrbait, Hutchinsonit und dem Crookesit, ist der Thalliumgehalt sehr groß und liegt zwischen 16 und 80 %. Schade ist nur, dass alle diese Minerale sehr selten sind. Ein weiteres Mineral stellt fast reines dreiwertiges Thalliumoxid Tl_2O_3 (79,52 % Tl) dar und wurde 1956 in der Usbekischen SSR gefunden. Dieses Mineral hat den Namen Avicennit erhalten, zu Ehren des Arztes und Philosophen Avicenna oder richtiger Abu Ali Ibn Sina.

Das Thallium in der belebten Natur

Thallium wurde in pflanzlichen und tierischen Organismen nachgewiesen. Es ist im Tabak, in den Wurzeln der Zichorie, im Spinat, im Buchenholz, in Weintrauben, in der Zuckerrübe und in anderen Pflanzen enthalten. Unter den Tieren besitzen Medusen, Aktinien, Seesterne und andere Meeresbewohner das meiste Thallium. Einige Pflanzen akkumulieren Thallium im Prozess ihrer Lebenstätigkeit. Man wies Thallium beispielsweise in Zuckerrüben nach, die auf einem Boden wuchsen, in dem sich mit den exaktesten Analysenverfahren kein Thallium feststellen ließ. Später erkannte man, dass die Zuckerrübe selbst bei minimaler Thalliumkonzentration im Boden imstande ist, dieses zu konzentrieren und zu akkumulieren.

Thallium aus dem Flugstaub

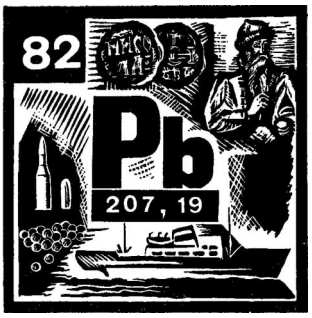
Der Entdecker des Thalliums fand es im Bleikammerschlamm einer Schwefelsäurefabrik. Heute erscheint es uns ganz natürlich, dass man Thallium im Flugstaub findet, denn bei der Schmelztemperatur von Erzen werden die Thalliumverbindungen flüchtig. Im Staub, der in die Esse geführt wird, kondensiert es in der Regel als Oxid und Sulfat. Aus dem Gemisch (und solcher Flugstaub ist ein Gemisch sehr vieler Stoffe) kann das Thallium wegen der guten Löslichkeit der meisten einwertigen Thalliumverbindungen gut extrahiert werden. Auch die Reinigung des Thalliums von den vielen Verunreinigungen verläuft dank seiner guten Löslichkeit erfolgreich. Im Anschluss daran erzeugt man metallisches Thallium. Wie man metallisches Thallium erhält, hängt davon ab, welche Thalliumverbindung das Endprodukt der vorhergehenden Produktionsstufe darstellt. Hat man ein Carbonat, Sulfat oder Perchlorat erhalten, dann gewinnt man das Element Nummer 81 daraus mittels Elektrolyse; wurde dagegen ein Chlorid oder ein Oxalat erzeugt, dann wendet man die übliche Reduktion an. Technologisch am günstigsten ist das wasserlösliche Thalliumsulfat Tl_2SO_4. Es dient selbst als Elektrolyt, bei dessen Elektrolyse sich an Kathoden aus Aluminium Thalliumschwamm abscheidet. Dieser Schwamm wird anschließend gepresst, geschmolzen und in Formen gegossen. Wir dürfen auch nicht vergessen, dass das Thallium stets ein Nebenprodukt ist, Nebenprodukt von Blei, Zink, Cadmium und einigen weiteren Elementen.

Das leichteste Thalliumisotop

In sämtlichen Nachschlagewerken wird gesagt, dass das Element Nummer 81 zwei stabile und achtzehn radioaktive Isotope mit den Massenzahlen von 191 bis 210 besitzt. Die Nachschlagewerke müssen jetzt korrigiert werden. 1972 fand man im Laboratorium für Kernprobleme des Vereinigten Kernforschungsinstituts in Dubna das leichteste Isotop dieses Elements, das Thallium 189. Man erhielt es durch Bestrahlung eines Targets aus Bleidifluorid mit beschleunigten Protonen einer Energie von 660 MeV unter anschließender Auftrennung der Kernreaktionsprodukte im Massentrenner. Die Halbwertszeit des leichtesten Thalliumisotops war ungefähr dieselbe wie die seines schwersten Isotops; sie beträgt 1,4 ± 0,4 Minuten, bei ^{210}Tl dagegen 1,32 Minuten.

Blei (plumbum)

von B. I. Kasakow



Im nichttechnischen Sprachbereich, z. B. in der Belletristik, findet man häufig Adjektive wie bleigrau oder bleischwer. Bleischwer bedeutet Schwere in direktem oder in übertragenem Sinn. Die Farbe bleigrau dagegen wird meist verwendet, um eine trostlose, niederdrückende Stimmung zu charakterisieren. Während es gegen die zweite Metapher keinen Einwand gibt, bedarf die erstere der Präzisierung. Unter den in der Technik unserer Tage verwendeten Metallen sind etliche schwerer als Blei. Blei schwimmt auf, wenn es in Quecksilber getaucht wird. In einer Kupferschmelze würde ein Schiffchen aus Blei ohne Zweifel auf den Grund sinken, während es in Gold an der Oberfläche bliebe. Beides kann allerdings nicht geschehen: Blei schmilzt lange vor dem Kupfer bzw. dem Gold (die Schmelztemperaturen betragen 327 °C, 1083 °C, 1063 °C), und unser Schiffchen würde schneller schmelzen als untergehen.
Die Völker des Altertums waren außerstande, ein Schwert, eine Pflugschar oder doch wenigstens einen Topf aus Blei anzufertigen, denn für alle diese Zwecke ist Blei zu weich und schmilzt zu leicht. Es gibt in der Natur kein Metall, das unter Normalbedingungen hinsichtlich seiner Plastizität mit dem Blei wetteifern könnte. Nach der zehnstufigen Mohsschen Härteskala, worin der Diamant als härtestes Material an der Spitze steht, wird die relative Härte des Elements Nummer 82 durch die Zahl 1,5 angegeben. Um auf Blei eine Abbildung oder eine Inschrift zu erhalten, bedarf man der Hilfe des Ziseleurs nicht; einfaches Prägen genügt. Auf dieser Erkenntnis beruhte die Herstellung von Bleisiegeln im Altertum. Auch heute ist es üblich, beladene Eisenbahnwaggons, Geldschränke oder Lagerräume mit einer Bleiplombe zu sichern. Übrigens stammt auch das Wort Plombe, ob wohl die Plomben heutzutage aus unterschiedlichen Werkstoffen bestehen, offenbar von plumbum, dem lateinischen Wort für Blei.



Bleisiegel aus der Vergangenheit

Diese primitive Art der Ausnutzung der Bleiplastizität sieht in der modernen Technik wie ein Anachronismus aus. Trotzdem sind Abdrücke in Blei zuweilen immer noch unersetzlich.
Bei Tiefbohrungen gibt es keine Gewähr dafür, dass das Werkzeug nicht zu Bruch geht. Tritt dieser Fall ein, dann muss versucht werden, die Havarie zu beheben. Stellen wir uns vor, in einer Tiefe von mehreren hundert Metern sei der abgebrochene Bohrer im Bohrloch stecken geblieben, und wir sollen ihn herausholen. Die Frage ist, wie das Hebezeug befestigt werden

kann. Das einfachste und sicherste Mittel besteht hierbei in einem Bleiklotz. Man lässt den Bleiklotz an einer entsprechenden Befestigung in das Bohrloch fallen. Beim Auftreffen auf den abgebrochenen Bohrer erfolgt die Verformung des Bleiklotzes, und wenn man ihn dann wieder an die Oberfläche zurückholt, so »zeigt« er einen Abdruck, anhand dessen sich genau feststellen lässt, auf welche Weise und an welcher Stelle der abgebrochene Bohrer zu befestigen ist. Inzwischen sind auch bequemere »Kundschafter« in Gebrauch gekommen, Fernsehanlagen zur Inspektion von Bohrlöchern. Aber wieviel teurer sind sie und wieviel komplizierter!
Blei lässt sich sehr leicht schmieden und walzen. Schon hei einem Druck von 2 Mp/cm^2 können Bleispäne zu einer kompakten monolithischen Masse zusammengepresst werden. Mit Zunahme des Drucks auf 5 Mp/cm^2 geht festes Blei in den fließfähigen Zustand über. Bleidraht wird nicht hergestellt, indem man eine Bleischmelze durch die Düse laufen lässt, sondern indem man festes Blei hindurchdrückt. Nach dem sonst zur Drahtherstellung üblichen Ziehverfahren kann Bleidraht wegen der geringen Reißfestigkeit nicht gefertigt werden.

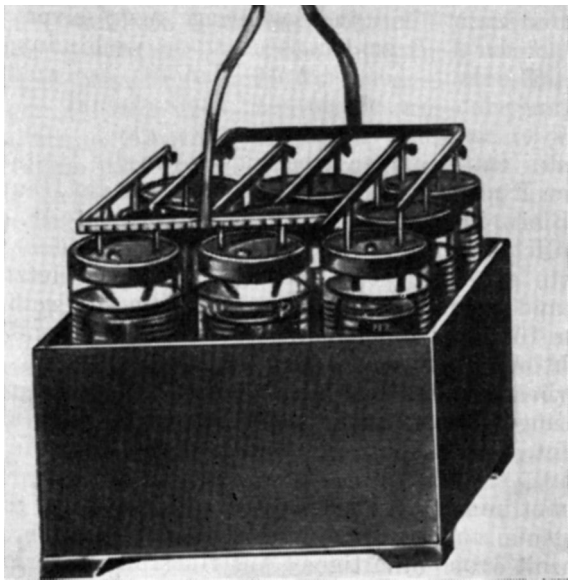
Blei und die chemische Industrie

Schwefelsäure mit einer Konzentration bis 80 % löst Blei selbst beim Erhitzen nicht. Auch gegen die Einwirkung von Salzsäure ist es recht beständig. Schwache organische Säuren hingegen, z. B. Methansäure und Ethansäure, greifen das Element Nummer 82 stark an. Dieser Umstand ist nur auf den ersten Blick seltsam. Unter dem Einfluss von Schwefel- und Salzsäure entsteht an der Bleioberfläche eine schwerlösliche Bleisulfat- oder Bleichloridschicht, die die weitere Zerstörung des Metalls verhütet; dagegen bilden organische Säuren leichtlösliche Bleisalze, die die Metalloberfläche in keiner Weise schützen.
In der Schwefelsäureindustrie ist Blei daher ein unersetzlicher Werkstoff. Die gesamte Grundausrüstung – Kammern, Waschtürme, Rinnen, Rohre, Kühler sowie Pumpenteile – wird entweder aus Blei angefertigt oder mit Blei verkleidet. Schwieriger ist es, bewegte Teile auf analogem Wege vor dem aggressiven Medium zu schützen, etwa die Laufräder von Lüftern, Rührer oder rotierende Trommeln. Diese Bauteile müssen eine größere Festigkeit haben. Ein Ausweg besteht in der Herstellung dieser Teile aus einer Blei-Antimon-Legierung, dem so genannten Hartblei. Auch verbleite Stahlteile werden verwendet; das Verbleien erfolgt dadurch, dass man die Teile in eine Bleischmelze taucht. Um einen gleichmäßigen Bleiüberzug zu erhalten, werden die Teile vorher verzinnt; auf den Zinnüberzug bringt man dann das Blei auf.
Die säureproduzierende Industrie ist nicht der einzige Bereich, der sich die Korrosionsfestigkeit des Bleis zunutze macht. Auch in der Galvanotechnik werden Heißverchromungsbäder mit Blei ausgekleidet.
Bestimmte Bleiverbindungen schützen Metall vor Korrosion, und zwar nicht in Gegenwart aggressiver Medien, sondern an der Luft schlechthin. Diese Verbindungen sind Bestandteil entsprechender Anstrichstoffe. Bleiweiß ist mit Firnis angeriebenes basisches Bleicarbonat $2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Die gute Deckkraft, Festigkeit und Langlebigkeit des entstandenen Überzugs sowie die Beständigkeit gegen den Einfluss von Luft und Licht sind die Hauptvorzüge von Bleiweiß. Allerdings gibt es auch Nachteile, die hohe Empfindlichkeit gegen Schwefelwasserstoff und – was das wichtigste ist – die große Toxizität. Gerade der letztgenannte Umstand ist der Grund dafür, dass man Bleiweiß heutzutage nur für den Außenanstrich von Schiffen und Metallkonstruktionen verwendet.
Ölfarben werden auch mit anderen Bleiverbindungen versetzt. Lange Zeit wurde als Gelbpigment Bleiglätte PbO verwendet. Seit jedoch Chromgelb $PbCrO_4$ auf den Markt gekommen ist, hat die Bleiglätte ihre Bedeutung verloren, gehört aber immer noch zu den besten Sikkativen. Sikkative sind so genannte Trockenstoffe, d. h. Substanzen, die die Trockenzeit von ölhaltigen Anstrichstoffen verkürzen.

Das bekannteste Pigment auf Bleigrundlage ist jedoch die Mennige Pb_3O_4. Mit dieser ausgezeichneten leuchtendroten Farbe werden insbesondere die unter Wasser befindlichen Teile von Schiffsrümpfen gestrichen.

Blei und die Elektrotechnik

Besonders viel Blei verbraucht die Kabelindustrie; hier dient es zum Korrosionsschutz von Telegrafie- und Energiekabeln, die unterirdisch bzw. unter Wasser verlegt werden sollen. Viel Blei wird auch zur Herstellung leichtschmelzender Legierungen (mit Bismut, Zinn und Cadmium) verwendet, aus denen Einsätze in elektrischen Sicherungen gefertigt werden; außerdem dienen solche Legierungen zur genauen Zurichtung von Kontaktbauteilen. Den größten Anteil stellt jedoch offenbar die Verwendung von Blei in chemischen Stromquellen dar.
Seit seiner Entwicklung hat der Bleiakkumulator viele konstruktive Veränderungen erfahren, aber seine Basis ist unverändert geblieben. Er besteht im ungeladenen Zustand aus zwei in 20 bis 30%ige Schwefelsäure eintauchenden



Die erste, von G. Plante entwickelte Bleibatterie

gitterförmigen Bleigerüsten, von denen das eine mit schwammförmigem Blei, das andere mit Bleidioxid ausgefüllt ist. Bei der Entladung entsteht aus dem Blei und dem Bleidioxid Bleisulfat, und Schwefelsäure wird verbraucht. Deshalb ist es möglich, den Ladungszustand anhand der Dichte der Schwefelsäure festzustellen. Beim Laden wird aus dem Bleisulfat wieder Blei bzw. Bleidioxid.
Obwohl die Fertigung alkalischer Akkumulatoren gegenwärtig ein riesiges Ausmaß angenommen hat, konnte sie jedoch die Bleiakkumulatoren nicht verdrängen. Die Bleiakkumulatoren sind zwar im Vergleich zu den alkalischen Akkumulatoren weniger fest und schwerer, liefern aber eine höhere Spannung. Zur Herstellung einer Starterbatterie benötigt man entweder fünf Nickel-Cadmium-Zellen oder drei Bleizellen. So ist die Akkumulatorenindustrie einer der größten Bleiverbraucher. Man kann auch sagen, dass Blei mit den Ursprüngen der modernen Rechentechnik in Beziehung steht.
Blei war eins der ersten Metalle, das in den supraleitfähigen Zustand überführt worden ist. Übrigens liegt die Temperatur, unterhalb der Blei die Fähigkeit erwirbt, den elektrischen Strom widerstandsfrei zu leiten, relativ hoch und beträgt 7,17 K. Bei Zinn liegt sie zum Beispiel bei 3,72 K, bei Zink 0,82 K und bei Titan 0,4 K. Aus Blei bestand die Wicklung des ersten Supraleitungstransformators, der 1961 gebaut worden ist.

Auf der Supraleitfähigkeit von Blei beruht eines der wirkungsvollsten physikalischen »Zauberkunststückchen«, das in den dreißiger Jahren erstmals durch den sowjetischen Physiker W. K. Arkadjew vorgeführt worden ist.
Nach der Überlieferung soll der Sarg mit den sterblichen Überresten des Propheten Mohammed frei im Raum gehangen haben. Kein nüchtern denkender Mensch kann dieser Erzählung Glauben schenken. Bei Arkadjews Versuchen fand jedoch etwas Derartiges statt, ein kleiner Magnet hing völlig stützenfrei über einer Bleiplatte, die sich in flüssigem Helium befand, d. h. bei einer Temperatur von 4,2 K, also beträchtlich unterhalb der für Blei kritischen Temperatur.
Man weiß, dass bei Änderung des Magnetfeldes in jedem Leiter Wirbelströme entstehen. Unter normalen Verhältnissen kommen sie durch den Widerstand rasch zum Erliegen. Wo es aber keinen Widerstand gibt (Supraleitfähigkeit!), werden diese Ströme nicht gedämpft, und das von ihnen erzeugte Magnetfeld bleibt erhalten. Der Magnet über der Bleiplatte hatte sein eigenes Feld und erzeugte beim Herunterfallen auf die Platte ein von dieser ausgehendes Magnetfeld, das dem Feld des Magneten entgegengerichtet war und diesen abstieß. Damit reduzierte sich das Problem auf die Auswahl eines kleinen Magneten mit geeignetem Gewicht, so dass er von der oben geschilderten Abstoßungskraft in angemessener Entfernung festgehalten werden konnte.
Die Supraleitfähigkeit ist gegenwärtig ein ausgedehntes Forschungs- und Anwendungsgebiet. Natürlich darf dabei nicht der Eindruck entstehen, es handele sich nur um Blei. Aber die Bedeutung des Bleis auf diesem Gebiet erschöpft sich nicht mit den genannten Beispielen.
Einer der besten elektrischen Leiter, das Kupfer, konnte bisher nicht in den supraleitenden Zustand überführt werden. Warum das so ist, dazu haben die Wissenschaftler noch keine einhellige Meinung. Bei Versuchen zur Supraleitung dient Kupfer als elektrischer Isolator. Eine Legierung aus Kupfer und Blei jedoch benutzt man auch in der Supraleitungstechnik. Im Temperaturbereich 0,1 bis 5 K zeigt diese Legierung eine lineare Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur. Man verwendet sie deshalb in Messgeräten für extrem niedrige Temperaturen.

Blei und der Verkehr

Auch dieses Thema umfasst mehrere Aspekte. Der erste betrifft Lagermetalle auf Bleibasis. Neben den allgemein bekannten Weißmetallen sowie den Bleibronzen wird als Lagermetall häufig eine Blei-Calcium-Legierung (3 bis 4 % Calcium) verwendet. Die gleiche Zweckbestimmung haben auch bestimmte Lote, die durch einen niedrigen Zinngehalt und – in Einzelfällen – durch einen Antimonzusatz ausgezeichnet sind. Eine Rolle von zunehmender Bedeutung beginnen Blei-Thallium-Legierungen zu spielen. Die Anwesenheit von Thallium erhöht die Wärmebeständigkeit von Lagern und vermindert die Korrosion, von Blei durch organische Säuren, die bei der physikalisch-chemischen Zerstörung der Schmieröle entstehen.
Ein weiterer Aspekt besteht in der Erhöhung der so genannten Klopffestigkeit von Kraftstoff. Die beim Klopfen im Motor ablaufenden Prozesse sind der dort üblicherweise stattfindenden Verbrennung verwandt, nur ist ihre Geschwindigkeit zu groß. Sie entstehen in Verbrennungsmotoren durch den Zerfall von Molekülen noch unverbrannter Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluss wachsenden Drucks und steigender Temperatur. Im Zerfallen lagern diese Moleküle Sauerstoff an und bilden Peroxide, die nur in einem sehr schmalen Temperaturintervall stabil sind. Sie entzünden den Kraftstoff, noch ehe die notwendige Kompression des Gemisches im Zylinder erreicht ist, was dann die als Klopfen bezeichneten Erscheinungen auslöst. Der Motor beginnt zu »husten«, er wird zu heiß, und dem Auspuff entquellen schwarze Wolken, ein Merkmal unvollständiger Verbrennung. Der Verschleiß von Kolben und Kurbelwelle wird beschleunigt, und die Leistung sinkt.

Das verbreitetste Antiklopfmittel Bleitetraethyl $Pb(C_2H_5)_4$ ist eine farblose, giftige Flüssigkeit. Seine Wirkung (ebenso wie die Wirkung anderer metallorganischer Antiklopfmittel) erklärt sich damit, dass die Antiklopfmittelmoleküle oberhalb 200 °C zerfallen. Dabei entstehen aktive freie Radikale, die bevorzugt mit den Peroxiden reagieren und deren Konzentration dadurch herabsetzen. Die Rolle des bei vollständigem Zerfall von Bleitetraethyl freigesetzten Metalls reduziert sich auf die Entaktivierung der Partikeln, die sich beim explosionsartigen Zerfall der Peroxide bilden.

Blei und der Krieg

Blei ist ein Schwermetall; seine Dichte beträgt 11,34 g/cm^3. Das ist einer der Hauptgründe dafür, dass man aus Blei Geschosse herstellt. Übrigens bewarfen bereits im Altertum die Schleuderer in Hannibals Heer die Römer mit Bleikugeln. Geschosse werden auch heute noch aus Blei gegossen, nur der Mantel besteht aus härteren Metallen.
Ein beliebiger Zusatz zum Blei lässt dessen Härte zunehmen, doch ist der quantitative Einfluss solcher Zusätze nicht gleichwertig. Blei, das für Schrapnells verwendet wird, enthält bis 12 % Antimon, während Blei für Gewehrschrot höchstens 1 % Arsen besitzen darf.
Ohne Initialsprengstoffe würde kein Schnellfeuergewehr funktionieren. Unter den zu dieser Klasse gehörenden Stoffen überwiegen Schwermetallsalze. Insbesondere benutzt man Bleiazid PbN_6, das das klassische Knallquecksilber übertrifft. Die Detonationsgeschwindigkeit von Knallquecksilber beträgt zwar etwa 5400 m/s, während sie beim Bleiazid nur 5100 m/s erreicht; dafür ist Bleiazid aber nicht feuchtigkeitsempfindlich und leichter zu handhaben.
Hinsichtlich der Handhabungssicherheit werden an alle Sprengstoffe harte Forderungen gestellt; das gilt auch in Bezug auf die Sprengleistung sowie die chemische und physikalische Stabilität bzw. Empfindlichkeit. Unter den Initialsprengstoffen halten nur Knallquecksilber, Bleiazid und Bleitrinitroresorzinat diesen Forderungen in allen Belangen stand.

Blei und die Wissenschaft

Nach der ersten Versuchsexplosion einer Atombombe fuhr Enrico Fermi in einem mit Bleiplatten geschützten Panzerwagen an den Ort des Geschehens.
Um zu begreifen, warum man sich gegen Gammastrahlung ausgerechnet durch Blei schützt, müssen wir uns zunächst darüber klar werden, worin die Absorption kurzwelliger Strahlung besteht. Gammastrahlen, die beim radioaktiven Zerfall emittiert werden, stammen aus dem Kern, dessen Energieinhalt millionenfach größer ist als die Energie, die in der äußeren Hülle des Atoms »konzentriert« wurde. Deshalb enthält Gammastrahlung im Vergleich zum Licht sehr viel mehr Energie. Beim Auftreffen auf Stoff verliert ein Photon oder ein Quant jeder beliebigen Strahlung seine Energie. Doch der Energieinhalt verschiedener Strahlungen ist unterschiedlich. Strahlung kürzerer Wellenlänge ist energiereicher oder, wie man auch sagt, härter. Je höher die Elektronendichte des Mediums ist, das die Strahlen passieren, umso stärker werden sie von dem Medium absorbiert. Bei Blei ist wie bei allen Elementen hoher Ordnungszahl diese große Elektronendichte vorhanden.
Möglich ist auch ein anderer Fall, bei dem das Gammaquant mit einem Elektron zusammenstößt, diesem einen Teil seiner Energie übermittelt und seine Bewegung fortsetzt. Doch nach dieser Begegnung ist es energieärmer, also »weicher« geworden, und eine Schicht eines schweren Elements kann dieses Quant nun leichter absorbieren. Diese Erscheinung trägt die Bezeichnung Compton-Effekt nach dem Namen des amerikanischen Wissenschaftlers, der sie entdeckte.
Lange war man der Meinung, dass die härteste Strahlung auch die größte Durchdringungsfähigkeit besitzt. Das galt als Axiom und bedurfte keines Beweises. Doch die

Wissenschaftler, die sich auf das Axiom verließen, erwartete eine bemerkenswerte Überraschung. Es stellte sich plötzlich heraus, dass Gammastrahlen mit einer Energie von über einer Million Elektronenvolt von Blei nicht schwächer, sondern stärker absorbiert werden als weniger harte Strahlung! Nach Ausführung hochexakter Experimente zeigte sich, dass ein Gammaquant mit einer Energie von über 1,02 MeV in unmittelbarer Nähe des Kerns »verschwindet« und in ein Teilchenpaar, bestehend aus einem Elektron und einem Positron, übergeht, wobei jede Partikel die Hälfte der zu ihrer Erzeugung aufgewendeten Energie mit sich fortträgt. Ein Positron ist nicht langlebig und verwandelt sich beim Zusammenstoß mit einem Elektron wiederum in ein Gammaquant, das nun allerdings energieärmer ist. Die Bildung von Elektronen-Positronen-Paaren wird nur bei Gammaquanten hoher Energie und nur in der Nähe »massiver« Kerne beobachtet, d. h. bei einem Element hoher Ordnungszahl. Diesen Effekt nennt man Paarbildungseffekt.
Blei ist eins der letzten stabilen Elemente im Periodensystem. Unter den schweren Elementen wiederum ist es am leichtesten zugänglich; seine Produktionstechnologie ist in Jahrhunderten erprobt und ausgefeilt worden, und die Lagerstätten sind bekannt. Außerdem ist Blei sehr plastisch. Seine Bearbeitung fällt leicht. Deshalb ist ein Strahlungsschutz aus Blei am häufigsten anzutreffen. Eine 15 bis 20 cm dicke Bleischicht reicht aus, um Menschen vor der Wirkung jeder beliebigen Strahlungsart zu schützen.
Noch ein Dienst, den das Blei der Wissenschaft leistet, sei hier kurz erwähnt. Auch er steht mit der Radioaktivität im Zusammenhang.
Die Uhren, deren wir uns bedienen, enthalten keine Bleiteile. Doch in den Fällen, bei denen die Zeit nicht nach Stunden und Minuten, sondern Millionen Jahren gemessen wird, könnten wir ohne Blei nicht auskommen. Radioaktive Umwandlungen von Uran und Thorium enden mit der Entstehung stabiler Isotope des Elements Nummer 82. Allerdings entsteht hierbei Blei unterschiedlicher Art. Der Zerfall von ^{235}U und ^{238}U führt im Endeffekt zu den Isotopen ^{207}Pb und ^{206}Pb. Das meistverbreitete Thoriumisotop ^{232}Th beendet seine Umwandlungen mit dem Isotop ^{208}Pb. Durch Ermittlung des Isotopen Verhältnisses von Blei, das in Gesteinen enthalten ist, kann man feststellen, seit welchem Zeitraum ein Mineral existiert. Mit Hilfe hochgenauer Geräte, so genannter Massenspektrometer, wird das Alter des Gesteins durch drei unabhängige Bestimmungen ermittelt, nämlich aus den Verhältnissen $^{206}Pb : ^{238}U$, $Pb : ^{235}U$ und $^{208}Pb : ^{232}Th$

Blei und die Kultur

Beginnen wir damit, dass auch diese Zeilen mit Lettern gedruckt sind, die aus einer Bleilegierung bestehen. Die Hauptbestandteile der Letternmetalle sind Blei, Zinn und Antimon. Es ist interessant, dass man Blei und Zinn für den Buchdruck bereits verwendete, als dieser noch in den Kinderschuhen steckte. Damals bildeten beide aber noch keine Legierung. Der Erfinder des Buchdrucks, Johann Gutenberg, goss Lettern aus Zinn in Bleiformen, da die Formen aus dem weichen Blei eine bestimmte Zahl von Abgüssen aus Zinn lieferten. Die heutzutage üblichen Zinn-Blei-Letternmetalle werden so aufgebaut, dass sie vielen Forderungen genügen. Sie müssen gute Gießeigenschaften bei geringer Schrumpfung besitzen, hinreichend hart und in Bezug auf die verwendeten Druckfarben und Reinigungsmittel chemisch beständig sein; beim Umschmelzen muss ihre Zusammensetzung konstant bleiben.
Doch der Einsatz von Blei im Dienst der menschlichen Kultur begann lange vor den ersten Büchern. Die Malerei entstand früher als die Schriftkunst. Im Verlauf vieler Jahrhunderte benutzten Maler Farben auf Bleibasis, und sie sind bis heute nicht außer Gebrauch gekommen. Als Bleigelb verwendet man Bleichromat, als rote Farbe dient Mennige, und schließlich darf man Bleiweiß nicht vergessen. Übrigens liegt es am Bleiweiß, dass die Bilder

alter Meister so dunkel erscheinen. Unter dem Einfluss von Schwefelwasserstoffspuren in der Luft verwandelt sich Bleiweiß in das dunkle Bleisulfid PbS.
Töpfereierzeugnisse werden mit einer Glasur versehen. Die einfachste Glasur besteht aus Bleioxid und Quarzsand. Heute ist die Verwendung dieser Glasur für Haushaltgeschirr aus medizinischen Gründen verboten, da jede Berührung von Nahrungsmitteln mit Bleisalzen ausgeschlossen sein muss. Für Majolikaglasuren dagegen, die für dekorative Zwecke bestimmt sind, benutzt man die verhältnismäßig leichtschmelzenden Bleiverbindungen nach wie vor.
Schließlich ist Blei – genauer gesagt, nicht Blei, sondern sein Oxid – Bestandteil von Kristallglas. Bleiglas kann ohne alle Komplikationen hergestellt, leicht geblasen und geschliffen und verhältnismäßig einfach mit Mustern und gewöhnlichem Gewinde, insbesondere Schraubengewinde, versehen werden. Solches Glas zeichnet sich durch gute Lichtbrechung aus und findet deshalb in optischen Geräten Verwendung. Durch Zusatz von Blei und Pottasche (anstelle von Kalk) stellt man Straß her, ein Glas, das stärker glänzt als Edelsteine.

Blei und die Medizin

Gelangt Blei in den Organismus, so ruft es dort wie die meisten Schwermetalle Vergiftungen hervor. Trotzdem wird Blei auch in der Medizin gebraucht. Schon die alten Griechen haben Bleiwasserumschläge und Bleipflaster in die ärztliche Praxis eingeführt, doch beschränkt sich der Einsatz von Blei in der Medizin nicht allein hierauf.
Nicht nur die Satiriker benötigen Galle. Die in der Gallenflüssigkeit enthaltenen Säuren, vor allem die Glycocholsäure $C_{28}H_{36}(OH)_3CONH–CH_2COOH$ und die Taurocholsäure $C_{23}H_{36}(OH)_3CONH–CH_2CH_2SO_3H$, stimulieren die Lebertätigkeit. Da die Leber nun nicht bei allen und nicht immer mit der Genauigkeit eines gut einregulierten Mechanismus funktioniert, werden diese Säuren in reiner Form für medizinische Zwecke benötigt. Ihre Extraktion und Trennung erfolgt mittels Bleiazetat. Das dabei entstehende Bleisalz der Glycocholsäure fällt als Niederschlag aus, während das Bleisalz der Taurocholsäure in der Mutterlösung zurückbleibt. Nachdem der Niederschlag abfiltriert worden ist, gewinnt man auch das zweite Präparat aus der Mutterlösung, indem man wiederum eine Bleiverbindung, basisches Bleiazetat, anwendet.
Die Hauptfunktion des Bleis in der Medizin hängt jedoch mit der Diagnostik und der Röntgentherapie zusammen. Mit Blei schützen sich die Ärzte vor der ständigen Einwirkung von Röntgenstrahlung. Um eine praktisch vollständige Absorption von Röntgenstrahlen zu erreichen, genügt es, ihnen eine Bleischicht von 2 bis 3 mm Dicke in den Weg zu stellen. Deshalb trägt das medizinische Personal von Röntgenabteilungen Schürzen, Handschuhe und Kappen aus Gummi, in dem Blei eingearbeitet ist. Das Röntgenbild wird durch Bleiglas betrachtet.
Das sind die wichtigsten Aspekte der Wechselbeziehung zwischen Menschheit und Blei, einem Element, das aus grauer Vorzeit bekannt ist und dem Menschen auf vielen Gebieten dient.

Die wundertätigen Töpfe

Die Herstellung von Metallen und vor allem natürlich von Gold galt im alten Ägypten als heilige Kunst. Die Eroberer Ägyptens folterten die gefangenen Priester und versuchten, ihnen die Geheimnisse der Goldgewinnung abzupressen. Doch die Priester starben und gaben das Geheimnis nicht preis. Den Inhalt des Verfahrens, das die Ägypter so behüteten, klärte man viele Jahre später auf. Sie behandelten das Golderz mit geschmolzenem Blei, das Edelmetalle auflöst. So extrahierten sie das Gold aus den Erzen. Die Lösung wurde später geröstet und das

Blei in sein Oxid verwandelt. Das entscheidende Geheimnis des Prozesses lag in den Töpfen, die man für das Rösten verwendete. Sie wurden aus Knochenasche hergestellt. Beim Schmelzen drang das Bleioxid in die Wandungen der Töpfe ein und riss Verunreinigungen mit. Am Boden blieb die reine Legierung zurück.

Die Kraft des Wortes

Am 26. Mai 1931 sollte Professor Auguste Piccard mit einem Ballon eigener Konstruktion in die Stratosphäre aufsteigen. Der Ballon war zu diesem Zweck mit einer luftdichten Gondel ausgerüstet. Der Aufstieg fand statt. Als Piccard jedoch die Einzelheiten des bevorstehenden Fluges ausarbeitete, stieß er unerwartet auf ein Hindernis von ganz und gar nicht technischer Art. Er hatte sich entschlossen, nicht Sand als Ballast mit an Bord zu nehmen, sondern Bleischrot, da der Platzbedarf in der Gondel in diesem Fall wesentlich geringer war. Die Beamten, die ihre Zustimmung zu dem Flug geben sollten, verboten die vorgesehene Änderung kategorisch, kaum dass sie davon erfahren hatten. In den Vorschriften hieß es, Sand und nichts anderes dürfte den Leuten auf den Kopf geworfen werden. Piccard beschloss, die Ungefährlichkeit seines Ballasts nachzuweisen. Er berechnete die Reibung des Bleischrots an der Luft und gab Anweisung, ihm vom höchsten Bauwerk Brüssels solches Bleischrot auf den Kopf zu werfen. So wurde die absolute Ungefährlichkeit des »Bleiregens« anschaulich bewiesen. Die Ämter jedoch blieben völlig ungerührt: »Ein Gesetz ist ein Gesetz, und wenn es Sand heißt, dann muss es eben Sand sein und kein Schrot.« Das Hindernis schien unüberwindlich, doch der Wissenschaftler fand einen Ausweg. Er erklärte, dass sich als Ballast »Bleisand« in der Gondel des Ballons befinden würde. Der bloße Ersatz des Wortes Schrot gegen das Wort Sand entwaffnete die Bürokraten, so dass sie Piccard keine Hindernisse mehr in den Weg legten.

Aus Weiß mach Rot

Schon vor dreitausend Jahren verstand man sich auf die Herstellung von Bleiweiß. Der Hauptlieferant dafür war die Insel Rhodos im Mittelmeer. An Farbstoffen bestand damals großer Mangel, und sie waren außerordentlich teuer. Der berühmte griechische Maler Nikias erwartete einmal voller Ungeduld die Ankunft von Bleiweiß aus Rhodos. Die kostbare Fracht kam in Piräus, dem Hafen von Athen, an, als dort plötzlich ein Brand ausbrach. Die Flammen erfassten auch die Schiffe, die das Bleiweiß herbeigebracht hatten. Als es gelungen war, den Brand zu löschen, stieg der fassungslose Maler an Bord eines der beschädigten Schiffe. Er hoffte, dass nicht die ganze Ladung vernichtet sei; vielleicht war doch wenigstens ein Fässchen mit der so dringend benötigten Farbe erhalten geblieben! Tatsächlich fand man im Frachtraum des Schiffes Fässer mit Bleiweiß. Sie waren nicht verbrannt, aber stark verkohlt. Als man die Fässer öffnete, kannte das Erstaunen des Malers keine Grenzen: Nicht weiße Farbe war ihr Inhalt, sondern leuchtendrote! So hatte ihm der Brand im Hafen den Weg zur Herstellung einer vortrefflichen Farbe, der Mennige, gewiesen.

Das Blei und die Gase

Beim Schmelzen mancher Metalle muss man dafür Sorge tragen, dass alle Gase aus der Schmelze entfernt werden, weil man sonst einen minderwertigen Werkstoff erhält. Man erreicht das gewünschte Ergebnis durch unterschiedliche technologische Verfahren. Das Schmelzen von Blei bereitet den Metallurgen diesbezüglich keinerlei Schwierigkeiten: Sauerstoff, Stickstoff, Schwefeldioxid, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid sowie Kohlenwasserstoffe lösen sich weder im flüssigen noch im festen Blei.

Die »bleierne Moschee«

Im Altertum kam es nicht selten vor, dass man die Steine von Gebäuden oder Festungsbauwerken mit flüssigem Blei verband. In der Siedlung Stary Krym sind bis zum heutigen Tag die Ruinen der so genannten bleiernen Moschee erhalten geblieben, die im 14. Jahrhundert errichtet worden ist. Das Gebäude hat seinen Namen erhalten, weil die Fugen des Mauerwerks mit Blei vergossen sind.

Bismut

von N. N. Popowa



Unter den Elementen des Periodensystems ist Bismut das letzte praktisch nicht radioaktive. Zugleich eröffnet es die Gruppe der schweren Elemente, die natürliche α-Strahler darstellen. Allgemein wird das Bismut, das wir aus seinen Verbindungen, Mineralen und Legierungen kennen, als stabil angesehen. Hochexakte Experimente zeigten allerdings, dass die Stabilität von Bismut nur scheinbar ist. Hin und wieder gehen auch die Atomkerne des Bismuts »zugrunde«. Die Halbwertszeit des wichtigsten natürlichen Bismutisotops ^{209}Bi beträgt jedoch über $2 \cdot 10^{18}$ Jahre. Das ist ungefähr das Einhalbmilliardenfache des Alters unseres Planeten. Neben dem Bismut 209 kennt man noch weitere neunzehn Isotope des Elements Nummer 83. Sie sind alle radioaktiv und kurzlebig, die Halbwertszeiten umfassen höchstens einige Tage.
Dreizehn Bismutisotope mit den Massenzahlen 197 bis 208 sowie das schwerste Isotop ^{215}Bi wurden künstlich dargestellt. Die übrigen – ^{210}Bi, ^{211}Bi, ^{212}Bi, ^{213}Bi und ^{214}Bi – entstehen in der Natur durch den radioaktiven Zerfall von Uran-, Thorium-, Actinium- und Neptuniumkernen.
Ungeachtet der Tatsache also, dass wir in der Regel nur dem praktisch stabilen Bismut 209 begegnen, dürfen wir die wichtige Rolle des Elements Nummer 83 auf allen Wissensgebieten nicht vergessen, die auf die eine oder andere Weise mit der Radioaktivität in Zusammenhang stehen.
Wir wollen aber auch nicht in das andere Extrem verfallen. Praktische Bedeutung hat vor allem das stabile oder, richtiger gesagt, pseudostabile Bismut erworben. Darum soll dieses Bismut auch im Mittelpunkt unseres weiteren Berichts stehen.

Warum »Bismut«?

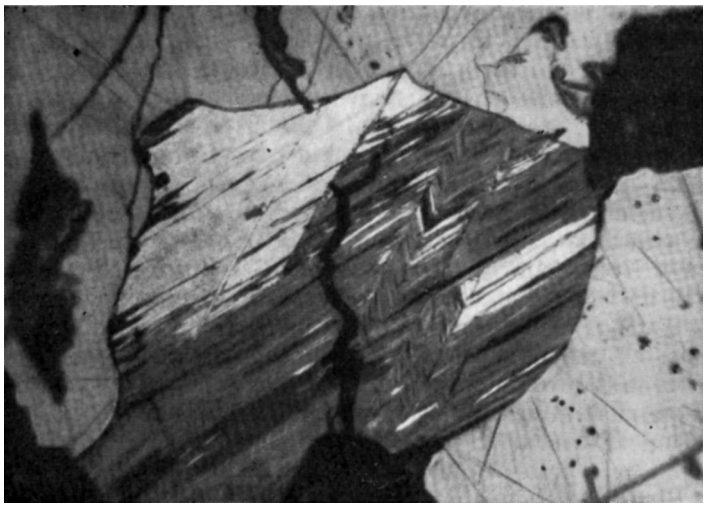
Es musste eine sehr lange Zeit vergehen, ehe sich das Bismut »greifen« ließ. Dabei hatte man es ohne Zweifel bereits im Altertum »in den Händen« gehalten, und zwar des öfteren. Nur begriff man damals noch nicht, dass das schöne, weiße Mineral mit einem kaum merklichen rötlichen Schimmer im Grunde genommen nichts anderes war als elementares Bismut.
Lange Zeit wurde dieses Metall vielmehr für eine Spielart von Antimon, Blei oder Zinn gehalten. Erste Angaben über metallisches Bismut, seine Gewinnung und Verarbeitung finden wir in den Arbeiten des bedeutendsten Metallurgen und Mineralogen des Mittelalters, Georgius Agricola, datiert aus dem Jahre 1529. Die Auffassung, dass Bismut ein selbständiges chemisches Element sei, entstand erst im 18. Jahrhundert.
Der Ursprung seines Namens wird auf verschiedene Weise erklärt. So findet man einmal die Ableitung von dem altgermanischen Wort Wismuth (weißes Metall). Andererseits trifft man auch den Hinweis auf die beiden Worte Wiese und muten (dieses Wort bedeutete soviel wie die bergmännische Gewinnung eines Erzes), da das Bismut in Sachsen früher auf den Wiesen um Schneeberg gewonnen worden ist. Schließlich gibt es noch eine Version, nach der die Bezeichnung des Elements vom arabischen bi ismid stammen soll, was soviel wie Besitzer der Eigenschaften von Antimon bedeutet. Tatsächlich ähnelt Bismut dem Antimon sehr.
Welche von diesen Auffassungen der Wahrheit am nächsten kommt ist schwer zu sagen. Das heute verwendete Symbol des Elements Nummer 83, Bi, wurde 1819 von dem schwedischen Chemiker Berzelius in die chemische Nomenklatur eingeführt.

Bismut unter den Metallen

Im Unterschied zum Antimon überwiegen die metallischen Eigenschaften im Bismut offenkundig gegenüber den nichtmetallischen. Bismut ist spröde und verhältnismäßig weich, schwer (Dichte 9,8 g/cm^3) und leichtschmelzend (Schmelztemperatur 271 °C). Es zeigt starken metallischen Glanz und ist von weißer, rosaschattierter Farbe. Unter den übrigen Metallen zeichnet sich Bismut durch seine geringe Wärmeleitfähigkeit (nur Quecksilber leitet die Wärme noch schlechter) und – wenn man sich so ausdrücken darf – durch seinen extremen Diamagnetismus aus. Bringt man einen Bismutstab zwischen die Pole eines Magneten, dann wird er von beiden Polen abgestoßen und findet genau in der Mitte seine Ruhestellung. Für die Bismutkristalle ist eine komplizierte Zwillingsstruktur charakteristisch, die man nur unter dem Mikroskop erkennen kann.
Bismut hat noch eine weitere seltene Eigenschaft. Beim Erstarren nimmt sein Volumen beträchtlich zu (um 3,32 % bei 271 °C). Diese Eigenschaft des Bismuts nutzt man zum Gießen sehr genauer, kompliziert geformter Teile.
Man vermutet, dass die Fähigkeit des Bismuts, beim Schmelzen größere Dichte zu erlangen, durch die Änderung des Bindungstyps zwischen den Atomen hervorgerufen wird. Für festes Bismut sind kovalente und metallische Bindungen charakteristisch; beim Schmelzen werden die kovalenten Bindungen zerstört, so dass die Atome nur noch Metallbindungen aufweisen. Der heterogene (uneinheitliche) Bindungscharakter im festen Bismut verhindert die dichtestmögliche Packung seiner Atome im Kristallgitter.
Die eine ungewöhnliche Eigenschaft zieht eine andere nach sich. Durch Druck wird Bismut anders beeinflusst als »normale« Metalle. Mit wachsendem Druck sinkt die Schmelztemperatur, von Bismut, während bei den meisten anderen Metallen das Gegenteil eintritt. Man hält das für eine Folge der Fähigkeit des Bismuts, beim Erstarren zu expandieren und beim Schmelzen zu kontrahieren. Erstaunliches ist nicht daran. Für alle physikalischen Körper ist eine bestimmte Korrelation der Änderungen charakteristisch, die unter dem Einfluss von Temperatur und Druck vonstatten gehen.

Das Bismut als chemisches Individuum

Die wichtigsten chemischen Eigenschaften eines jeden Elements ergeben sich bekanntlich aus seiner Stellung im Periodensystem, also aus dem Aufbau seiner Elektronenschalen, besonders der äußeren Schale. Unter den Elementen der 5. Hauptgruppe (N, P, As, Sb und Bi) ist Bismut das schwerste und das »metallischste«. Gegenüber elektropositiven Elementen, wie Wasserstoff oder den Metallen, treten die Elemente der 5. Hauptgruppe nur dreiwertig auf, gegenüber elektronegativen Elementen, wie Sauerstoff, Schwefel oder Chlor, sind sie drei- und fünfwertig, wobei mit steigendem Atomgewicht die Dreiwertigkeit mehr und mehr die Fünfwertigkeit übertrifft. So ist z. B. Ammoniak NH_3 gegenüber dem leichtzersetzlichen Bismutwasserstoff BiH_3 sehr beständig, während umgekehrt die Oxide, Sulfide und Halogenide des Stickstoffs viel unbeständiger sind als die des Bismuts. Praktische Bedeutung haben nur Verbindungen von dreiwertigem Bismut (+3), und dreiwertig sind auch alle natürlichen Verbindungen dieses Elements.
Die innere Elektronenstruktur des Bismutatoms ($5s^2p^6d^{10}6s^2p^3$) lässt es oft gemeinsam mit dem Arsen ($3s^2p^6d^{10}4s^2p^3$), dem Antimon ($4s^2p^6d^{10}5s^2p^3$) und auch mit vielen anderen Metallen erscheinen. Interessant ist nun die Tatsache, dass das Bismut nicht selten an seinen Fundorten mit den Elementen Silber und Gold verbunden ist, da der Ionenradius von dreiwertigem Bismut (0,120 nm) sich nur wenig vom Ionenradius des Silbers (0,113 nm) und des Goldes (0,137 nm) unterscheidet.



Gediegenes Bismut (helle Streifen) in einem Bismutinkristall bei 500facher Vergrößerung

In Sauerstofffreien Säuren ist Bismut unlöslich; nur in Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure löst es sich gut. Das Bismutatom zeigt eine relativ große Elektronenaffinität (das Redoxpotential des Systems Bi^{3+}/Bi ist nur +0,226 V), deshalb wird ein Bi^{3+}-Ion verhältnismäßig leicht zum neutralen Atom reduziert, und man findet Bismut in der Natur nicht selten in gediegenem Zustand, manchmal sogar in Konzentrationen, die von praktischem Interesse sind.
Bei Normaltemperatur ist Bismut an der Luft beständig und erhält nur einen leichten, charakteristisch rötlichgefärbten Anflug; bei Rotglut dagegen verbrennt es leicht und setzt sich in Bi_2O_3 um. Diese wasserunlösliche Verbindung wird von Säuren leicht, von Basen dagegen, selbst wenn sie konzentriert sind, nur sehr schwer gelöst.
In der Natur trifft man Bi_2O_3 in Gestalt erdiger Ansammlungen von gelber und brauner Farbe an. Es ist das Mineral Bismit. Neben einer anderen natürlich vorkommenden Verbindung, dem Bismutcarbonat, das den Namen Wismutit erhalten hat, gilt es als das wichtigste sauerstoffhaltige Bismutmineral.
Für die Geochemiker sind jedoch Bismutverbindungen mit Schwefel, Selen und Tellur besonders wichtig. Unter den Bismutmineralen (und davon gibt es über siebzig) sind die Sulfide und Telluride am häufigsten. Solche Minerale haben große praktische Bedeutung. In den letzten Jahren beginnt man immer überzeugter von den Bismutsulfiden als typischen Komplexverbindungen zu sprechen; gelegentlich bezeichnet man sie auch als anorganische Polymere. In der Tat kann man sich eins der verbreitetsten Minerale des Elements Nummer 83, das Bismutin Bi_2S_3, leicht als Kombination der Ionen $[BiS]+$ und $[BiS_2]-$ vorstellen. Unter natürlichen Bedingungen trifft man Bismutin in Gestalt gut ausgebildeter silbriger Kristalle an.

Bismut ist ein seltenes Element

Diese Behauptung könnte seltsam anmuten, nachdem gerade von siebzig Mineralen des Elements Nummer 83 die Rede war. Dessenungeachtet beträgt der Bismutgehalt in der Erdrinde nur ganze $2 \cdot 10^{-5}$ %. Das bedeutet, dass auf eine Tonne des Materials, aus dem die Erdrinde besteht, etwa ein hundertstel Gramm Bismut entfällt. Das ist weniger als beim Silber, weniger auch als bei vielen Elementen, die schon seit langem unerschütterlich in die Reihen der seltenen und zerstreuten Elemente eingegliedert sind, wie Thallium, Indium und Cadmium.
Auch hier tritt im Verhalten des Bismuts in der Natur seine Zwielichtigkeit zutage. Einerseits vermag es sich in Mineralen anzureichern, andererseits aber auch in Erzen (besonders sulfidischen Erzen) so zu zerstreuen, dass man seinen Gehalt darin mit nur einem einzigen Wort charakterisieren kann: Spuren. Die deutlich ausgeprägte Eigenschaft des Bismuts zur

Bildung eigener Minerale lässt es nicht zu, dass man es zu den zerstreuten Elementen im allgemeinüblichen Sinn dieses Wortes rechnet. In fremde Kristallgitter dringt es in der Regel nicht ein. Eine Ausnahme bildet das Bleimineral Galenit PbS, in dessen Gitter Bismut unter bestimmten Bedingungen ohne Bildung eigener Minerale festgehalten werden kann.
Ansammlungen reicher Bismuterze sind aber äußerst selten. Sie treten auf außerordentlich begrenztem Raum auf und sind durch ungleichmäßige Verteilung ausgezeichnet, was den Geologen und Bergleuten, die sich mit der Erkundung und Ausbeutung von Bismutlagerstätten befassen, manchen Verdruss bereitet.
Bismutminerale verstecken sich gewissermaßen in den Erzen anderer Elemente wie Wolfram, Zinn, Kupfer, Nickel, Molybdän, Uran, Cobalt, Arsen, Gold usw., sehr verschiedenen und einander unähnlichen Elementen.
Es fällt schwer, eine Erzlagerstätte zu nennen, die kein Bismut enthält, aber noch schwerer ist es, auf eine Lagerstätte zu verweisen, wo die Bismutkonzentration so hoch wäre, dass der Abbau allein des Bismuts wegen lohnt. Was tun? Man nimmt sich das Bismut überall dort, wo seine Gewinnung ökonomisch (oder technologisch) gerechtfertigt ist. Die wichtigsten Rohstoffquellen für Bismut, die etwa drei Viertel des Weltbedarfs (ohne die UdSSR) decken, sind die Kupfer-, Blei- und Silberbergwerke Perus, die Bleilagerstätten Mexikos, die Kupfer- und Blei-Zink-Erze Japans, die Blei- und Silber-Cobalt-Lagerstätten Kanadas, die Wolfram-Zinn- und Zinn-Silber-Erze Boliviens.
Sind diese Rohstoffquellen vielleicht alle sehr bismutreich? Nein! Mit Ausnahme der bolivianischen Vorkommen sind alle hier genannten Erze bismutarm. Der Hauptproduzent für Bismut, die Bleiindustrie, gewinnt es aus Konzentraten, die höchstens einige hundertstel und nur selten einige zehntel Prozent Bismut enthalten, während sein Anteil in den Ausgangserzen solcher Polymetalllagerstätten 0,0001 bis 0,01 % Bi beträgt. Ungefähr das gleiche Bild ist auch in der Kupferindustrie zu beobachten. Gewöhnlich erhält man Bismut hier aus dem Anodenschlamm, der bei der elektrolytischen Kupferraffination anfällt.
1968 betrug die Weltproduktion an Bismut 3800 t (ohne die UdSSR). Man nimmt an, dass im Jahre 2000 die Weltproduktion an Bismut auf 5000 bis 6000 t anwachsen wird.

Die Verwendung von Bismut

Traditionelle Bismutverbraucher sind die metallurgische, die pharmazeutische und die chemische Industrie. In den letzten Jahrzehnten sind Kerntechnik und Elektronik dazugekommen.
Um Glas und Metall zuverlässig miteinander zu verbinden, werden leichtschmelzende Legierungen auf Bismutbasis verwendet. Ähnliche Legierungen (mit Cadmium, Zinn oder Blei) benutzt man in automatischen Feuerlöschanlagen. Sobald die Umgebungstemperatur 70 °C erreicht, schmilzt ein Einsatz, der aus einer entsprechenden Bismutlegierung (49,41 % Bi, 27,67 % Pb, 12,88 % Sn und 10,02 % Cd) besteht, und die Anlage tritt automatisch in Funktion.
Die leichte Schmelzbarkeit des Bismuts ist auch einer der Gründe dafür, dass es in der Kernenergetik Eingang fand. Es gab aber auch noch andere Gründe. Nur hinter dem Beryllium bleibt Bismut in seiner Fähigkeit zurück, thermische Neutronen zu streuen, wobei es sie nahezu überhaupt nicht absorbiert. Deshalb dient Bismut als Wärmeträger und Kühlmittel in Kernreaktoren. Gelegentlich bringt man in flüssigem Bismut gelöstes Uran in die »heiße Zone« des Reaktors.
Das erste Verfahren zur Abtrennung von Plutonium aus bestrahltem Uran bestand in der Fällung von Plutonium mit Bismutphosphat. Gemeinsam mit Lithiumtrifluorid LiF_3 war das Bismutphosphat in den ersten technischen Anlagen zur Plutoniumproduktion »beschäftigt«. Das mit Neutronen bestrahlte Uran wurde in Salpetersäure gelöst und diese Lösung dann mit H_2SO_4 versetzt. Mit dem Uran bildete sie einen unlöslichen Komplex, z. B. $[UO_2(SO_4)_2]$,

während das vierwertige Plutonium in Lösung blieb. Man fällte es daraus mit $BiPO_4$ und trennte es damit von der Hauptmasse des Urans ab. Heute wird dieses Verfahren bereits nicht mehr verwendet, aber wir haben es hier erwähnt, weil die mit Hilfe dieses Verfahrens erworbene Erfahrung dazu beigetragen hat, moderne und immer modernere Methoden zur Abtrennung von Plutonium durch Fällung aus saurer Lösung zu entwickeln.
Mit Hilfe von Bismut gewinnt man das Isotop Polonium 210, das als Energiequelle für Raumschiffe dient.
In der Metallurgie wird Bismut in verhältnismäßig großem Umfang eingesetzt. Neben den hier bereits erwähnten leichtschmelzenden Legierungen und Loten verwendet man Bismut (ungefähr 0,01 %) in Legierungen auf der Basis von Aluminium und Eisen. Dieser Zusatz verbessert die plastischen Eigenschaften des Metalls und vereinfacht seine Bearbeitung.
Einige Bismutlegierungen haben einmalige magnetische Eigenschaften. Starke Dauermagneten stellt man aus einer Legierung her, deren Zusammensetzung durch die Formel MnBi angegeben wird. Eine Legierung mit der Zusammensetzung 88 % Bi und 12 % Sb hingegen zeigt im Magnetfeld einen anormalen Effekt von magnetischem Widerstand; aus dieser Legierung baut man schnell ansprechende Verstärker und Schalter.
Viele Bismutlegierungen werden bei tiefer Temperatur supraleitend.
Zur umfangreichen Verwendung von Bismut in der Metallurgie und in der Elektronik hat auch der Umstand beigetragen, dass Bismut unter allen Schwermetallen am wenigsten toxisch ist.
Von den Bismutverbindungen wird sein Trioxid Bi_2O_3 am meisten verwendet. Insbesondere wird es in der pharmazeutischen Industrie zur Darstellung vieler Arzneimittel gegen Magen-Darm-Erkrankungen benutzt, weiterhin zur Herstellung antiseptischer und wundheilungsfördernder Mittel.
Bei der Produktion von Polymeren dient Bismuttrioxid als Katalysator, insbesondere zur Herstellung von Akrylpolymeren. Bi_2O_3 benutzt man auch zur Produktion von Emaillen, Porzellan und Glas, und zwar hauptsächlich als Flussmittel, das die Schmelztemperatur einer Mischung anorganischer Stoffe herabsetzt, aus denen Email, Porzellan oder Glas gebildet werden.
Bismutsalze werden in Gebieten eingesetzt, die voneinander sehr weit entfernt sind. Das sind z. B. die Produktion von perlmuttfarbenen Lippenstiften und die Produktion von Farben für Straßenschilder, die im Licht der Autoscheinwerfer »aufflammen«.
Längst ist die Zeit Vergangenheit, da das Bismut als wertloses Metall mit begrenztem Anwendungsbereich galt. Heute wird es in allen Ländern mit einer hoch entwickelten Industrie benötigt. Deshalb steigt auch die Nachfrage nach Bismut weiter an.

Das erste Bismut in Russland

»Von einem deutschen Trust okkupiert, ist Bismut gegenwärtig ein Produkt, bei dessen Bezug wir in totaler Abhängigkeit von Deutschland stehen. Dabei haben wir Hinweise auf die Möglichkeit, seine Verbindungen beispielsweise im Transbaikalgebiet vorzufinden.« Das schrieb Wladimir Iwanowitsch Wernadski 1915 in seiner »Notiz an die Kommission zur Untersuchung der natürlichen Produktivkräfte Russlands«. Er hatte recht und war sehr weitsichtig. Nur drei Jahre vergingen, bis ein anderer russischer Wissenschaftler, K. A. Nenadkewitsch, im Jahre 1918 die ersten Kilogramm einheimischen Bismuts erschmolz, und zwar aus Erzen, die aus dem Transbaikalgebiet stammten, aus sulfidischen Konzentraten des Wolframvorkommens von Bukuk.

Für die Schönheiten der Renaissance

Bismutnitrat $BiNO_3 \cdot 5\,H_2O$ wird gewöhnlich durch Eindampfen einer Bismutlösung mit Salpetersäure dargestellt. In wässriger Lösung hydrolysiert das Salz leicht, und bei Erwärmen fällt basisches Bismutnitrat (Bismutylnitrat) $(BiO)NO_3$ aus. Dieses Salz war bereits im 16. Jahrhundert bekannt und unter den Schönheiten der Renaissance sehr beliebt. Man verwendete es als kosmetisches Mittel und kannte es unter dem Namen Spanischweiß.

Es wird im Lichte dunkel und im Dunklen hell

Unter den Halogenverbindungen des Bismuts ist Bismuttrichlorid wohl die interessanteste. Dabei handelt es sich um einen weißen, kristallinen Stoff, den man nach verschiedenen Verfahren, insbesondere durch Behandlung von metallischem Bismut mit Königswasser, erhalten kann.
$BiCl_3$ besitzt eine ungewöhnliche Eigenschaft. Im Lichte färbt es sich intensiv dunkel, bringt man es anschließend jedoch ins Dunkle, dann wird es wieder farblos. In wässriger Lösung hydrolysiert $BiCl_3$ unter Bildung von Bismutylchlorid BiOCl. Bismuttrichlorid benutzt man zur Herstellung wasserfester Bismutharze und nicht eintrocknender Öle.

Polonium

von W. W. Stanzo



Das Element Nummer 84 – Polonium – ist das erste Element, das nach Entdeckung der Radioaktivität in das Periodensystem von Mendelejew eingeschrieben wurde. Es ist zugleich (in der Reihenfolge der Ordnungszahlen) das erste und leichteste unter den Elementen, die keine stabilen Isotope aufweisen. Polonium ist außerdem auch eines der ersten radioaktiven Elemente, die in der Kosmosforschung Anwendung fanden.
Aber das Element Nummer 84 ist wohl auch eines der am wenigsten bekannten und am wenigsten populären radioaktiven Elemente. Anfangs blieb es im Schatten des Radiums und wurde vom Ruhm dieses Elements in den Hintergrund gedrängt. Später hingegen wurde über das Polonium wie über fast alle Materialien der Atom- und Kosmosforschung nicht allzuviel veröffentlicht.

Entdeckung und Name

Die Geschichte des Elements Nummer 84 ist recht gut bekannt. Es wurde von Pierre Curie und Marie Sklodowska-Curie entdeckt. Im Laborjournal des Ehepaars Curie tauchte das Symbol Po (von Pierres Hand) zum ersten Mal am 13. Juli 1898 auf.



Marie Sklodowska-Curie
(1867 – 1934)



Pierre Curie
(1859 – 1906)

Einige Jahre nach dem Tod Pierre Curies schrieb seine Gattin und Mitarbeiterin bei seinen beiden wichtigsten Entdeckungen das Buch »Pierre Curie«. Diesem Buch ist es zu danken, dass wir die Entdeckungsgeschichte des Poloniums und des Radiums »aus erster Hand« kennen und etwas über die Besonderheiten und Prinzipien der Arbeit beider hervorragender Gelehrter erfahren. In diesem Buch heißt es: »Wir wählten die Pechblende als Ausgangsmaterial, also ein Uranerz, das in reiner Form etwa viermal so aktiv ist wie Uranoxid ... Das von uns angewendete Verfahren ist ein neues Verfahren der chemischen Analyse, das auf der Radioaktivität beruht. Es besteht in der Trennung mit Hilfe der üblichen Mittel, die der chemischen Analyse zur Verfügung stehen, und in der Messung der

Radioaktivität sämtlicher abgetrennter Produkte unter angemessenen Bedingungen. So kann man sich eine Vorstellung von den chemischen Eigenschaften des gesuchten radioaktiven Elements machen; das letztere wird in den Fraktionen angereichert, deren Radioaktivität nach Maßgabe der fortschreitenden Auftrennung immer größer wird. Alsbald konnten wir feststellen, dass die Radioaktivität vorwiegend in zwei verschiedenen chemischen Fraktionen zunimmt, und wir schlossen daraus, dass es in der Pechblende mindestens zwei neue radioaktive Elemente geben müsse: Polonium und Radium. Die Mitteilung über die Existenz des Elements Polonium machten wir im Juli 1898 und die Mitteilung über das Radium im Dezember des gleichen Jahres...«
Die erste Mitteilung über das Polonium ist vom 18. Juli datiert. Sie ist äußerst zurückhaltend und korrekt abgefasst Wir finden darin den Satz: »Wenn sich die Existenz dieses neuen Metalls bestätigen sollte, dann schlagen wir vor, es Polonium zu nennen, nach dem Namen der Heimat des einen von uns beiden.«

Polonia ist die lateinische Bezeichnung für Polen

Polonium ist nicht der erste »geographische« Elementname. Zu jener Zeit waren bereits Germanium, Ruthenium, Gallium und Scandium entdeckt. Trotzdem hat dieser Name etwas Besonderes und kann als ein Zeichen des Protestes angesehen werden, denn damals existierte kein selbständiger polnischer Staat. Polen war zerstückelt und unter die Kaiserreiche Österreich, Deutschland und Russland aufgeteilt.
In dem bekannten Buch »Marie Curie«, das die jüngere Tochter der Curies, Eva, geschrieben hat, gelangt sie zu folgendem Schluss: »Die Wahl dieses Namens zeigt, dass Marie sich auch, nachdem sie ein französischer Physiker geworden war, nicht von ihrer Heimat losgesagt hatte. Dafür spricht auch die Tatsache, dass Marie, ehe die Notiz über einen neuen radioaktiven Stoff im Uraninit (ein Uranmineral der Zusammensetzung UO_2, Anm. d. Red.) in den Berichten der Akademie der Wissenschaften erschien, ein Manuskript in die Heimat zu Iosif Bogusski, dem Leiter jenes Laboratoriums im Museum für Industrie und Landwirtschaft, sandte, wo sie ihre ersten wissenschaftlichen Untersuchungen begonnen hatte. Die Mitteilung wurde im ‚Swialto', einer illustrierten Monatsübersicht, fast gleichzeitig mit dem Erscheinen dieser Nachricht in Paris veröffentlicht.«

Warum Radium und nicht Polonium?

Wie kam es eigentlich, dass das Radium und nicht das Polonium dem Ehepaar Curie Weltruhm einbrachte? Das erste von ihnen entdeckte Element war schließlich das Element Nummer 84.
Nach einjähriger Arbeit zweifelten die Curies nicht daran, dass die Uranpechblende zwei neue Elemente enthielt. Doch beide Elemente zeigten ihre Anwesenheit nur durch Radioaktivität. Um jedoch alle Wissenschaftler, vor allem die Chemiker, davon zu überzeugen, dass die Entdeckung tatsächlich stattgefunden hatte, musste man diese Aktivitäten abtrennen und die neuen Elemente zumindest in Gestalt isolierter Verbindungen darstellen.
Sämtliche radioaktiven Elemente und Isotope sind, wie wir heute wissen, in Familien zusammengeschlossen. Beim Zerfall setzt sich der Kern eines radioaktiven Atoms zum Atomkern eines anderen Elements, eines sogenannten Tochterelements, um. Alle Elemente der radioaktiven Familien stehen untereinander in einem bestimmten Gleichgewicht. Durch Messungen wurde gezeigt, dass das Gleichgewichtsverhältnis von Uran zu Polonium in Uranerzen $1{,}9 \cdot 10^{10}$ beträgt, während 0,2 mg Polonium im Gleichgewicht mit 1 g Radium stehen. Das bedeutet, dass Uranminerale nur ein Zwanzigmilliardstel Radium im Vergleich zu Uran enthalten und dass der Poloniumgehalt wiederum nur ein Fünftausendstel des Radiumgehalts beträgt.

Diese genauen Zahlen waren dem Ehepaar Curie natürlich nicht bekannt. Trotzdem trafen sie, nachdem sie eingesehen hatten, welche Titanenarbeit ihnen zur Abtrennung der neuen Elemente bevorstand, die einzig richtige Entscheidung. In dem von uns bereits zitierten Buch über Pierre Curie heißt es: »Die nach einjähriger Arbeit erzielten Ergebnisse zeigten deutlich, dass die Abtrennung des Radiums leichter sein würde als die des Poloniums; darum wurden alle Anstrengungen auf das Radium konzentriert.«

Künstliches Polonium

An dieser Stelle ist eine Frage durchaus angebracht: Wenn Polonium tatsächlich außerordentlich selten vorkommt und so schwer zugänglich ist, was kostet dann die Gewinnung von Polonium in unseren Tagen?
Genaue Zahlen stehen uns nicht zur Verfügung, doch das Element Nummer 84 ist heute nicht schlechter zugänglich als Radium. Seine Darstellung aus Erz ist in der Tat kompliziert, aber es gibt einen anderen Weg, die Kernsynthese.
Man gewinnt Polonium heute nach zwei Verfahren, wobei das Ausgangsmaterial in beiden Fällen Bismut 209 ist. In Kernreaktoren bestrahlt man es mit Neutronen, und dann entsteht innerhalb einer relativ unkomplizierten Kernreaktionsfolge das in der Gegenwart wichtigste Isotop des Elements Nummer 84, das Polonium 210:

$$^{209}\mathrm{Bi} + {}^{1}\mathrm{n} \xrightarrow{\gamma} {}^{210}\mathrm{Bi} \xrightarrow{\beta^-} {}^{210}\mathrm{Po}.$$

Bringt man das gleiche Bismutisotop dagegen in eine andere wichtige »Kernsynthesemaschine«, das Zyklotron, und beschießt es dort mit Protonen, dann entsteht nach der Reaktion

$$^{209}\mathrm{Bi} + {}^{1}\mathrm{p} \xrightarrow{\gamma} {}^{209}\mathrm{Po} + {}^{1}\mathrm{n}$$

das längstlebige Isotop des Elements Nummer 84.
Die erste Reaktion ist wichtiger. Polonium 210 ist ein für die Technik weitaus interessanteres Isotop als Polonium 209. (Von den Ursachen wird weiter unten die Rede sein.) Außerdem entsteht nach der zweiten Reaktion neben dem Polonium Blei 209, eine der am schwierigsten aus dem Polonium zu entfernenden Verunreinigungen.
Ganz allgemein jedoch stellen die Reinigung von Polonium und seine Abtrennung aus Gemischen mit anderen Metallen für die moderne Technik keine besonders schwierigen Probleme dar. Es gibt verschiedene Verfahren zur Poloniumabtrennung, insbesondere das elektrochemische Verfahren, wobei metallisches Polonium an einer Platin- oder Goldkathode abgeschieden und anschließend durch Sublimation abgetrennt wird.
Polonium ist ein leichtschmelzendes und verhältnismäßig niedrigsiedendes Metall, Schmelz- bzw. Siedetemperatur betragen 254 bzw. 962 °C.

Chemische Grundlagen

Die gegenwärtig existierenden modernen Verfahren zur Darstellung und Abtrennung des Poloniums wurden natürlich erst nach gründlicher Untersuchung dieses seltenen radioaktiven Metalls und seiner Verbindungen möglich. Die Grundlagen der Chemie des Poloniums stammen von seinen Entdeckern. In einem Laborheft des Ehepaars Curie steht folgende Notiz aus dem Jahre 1898: »Nach der ersten Behandlung der Pechblende mit Schwefelsäure fällt das Polonium nicht vollständig und kann teilweise durch Waschen mit verdünnter SO_4H_2 (hier

und im Folgenden ist die chemische Schreibweise des Originals beibehalten, Anm. d. Red.) extrahiert werden. Im Gegensatz dazu liefern zwei Behandlungen des Rückstandes der Pechblende und eine Behandlung des Rückstandes des deutschen [Erzes] mit Carbonaten ebenfalls Carbonate, wobei SO_4H_2 den aktiven Stoff aus dem in Essigsäure gelösten Carbonat vollständig ausfällt.«

Später erfuhr man über dieses Element erheblich mehr. Man stellte insbesondere fest, dass elementares Polonium ein Metall von silberweißer Farbe ist und in zwei allotropen Modifikationen vorkommt. Die Kristalle der einen Modifikation – die bei tiefen Temperaturen beständig ist – haben ein kubisches, die der bei hohen Temperaturen beständigen Modifikation dagegen ein rhombisches Gitter. Der Phasenübergang der einen Form in die andere findet bei 36 °C statt, aber Polonium liegt bei Zimmertemperatur in der bei hoher Temperatur beständigen Form vor. Das wird durch die Eigenaufheizung des Materials infolge seiner eigenen radioaktiven Strahlung bewirkt.

Äußerlich ist Polonium ein ganz gewöhnliches Metall. Bezüglich seiner leichten Schmelzbarkeit steht es dem Blei und dem Bismut, in seinen elektrochemischen Eigenschaften den Edelmetallen nahe. Das optische und das Röntgenspektrum sind einmalig. Das Verhalten in Lösung dagegen ähnelt dem aller übrigen radioaktiven Elemente: Wegen der ionisierenden Strahlung werden in poloniumhaltigen Lösungen ständig Ozon und Wasserstoffperoxid gebildet und zersetzt.

In den chemischen Eigenschaften ist Polonium das direkte Homolog von Schwefel, Selen und Tellur. Es betätigt die Wertigkeitsstufen –2, +2, +4 und +6, was für ein Element dieser Gruppe ganz natürlich ist. Bekannt und hinreichend gut erforscht sind auch zahlreiche Poloniumverbindungen, beginnend mit dem einfachen wasserlöslichen Oxid PoO_2 bis hin zu komplizierten Komplexverbindungen. Die Neigung zur Komplexbildung ist charakteristisch für die meisten Schwermetalle, und Polonium gehört dazu. Übrigens liegt die Dichte des Poloniums mit 9,4 g/cm^3 nur wenig niedriger als die von Blei.

Eine für die Radiochemie insgesamt sehr bedeutungsvolle Untersuchung der Eigenschaften des Poloniums wurde in den Jahren 1925 bis 1928 vom Radiuminstitut Leningrad vorgenommen. Es war von prinzipieller Bedeutung, zu klären, ob radioaktive Elemente, die in verschwindend geringen Mengen in Lösung vorlagen, eigene Kolloidverbindungen bilden. Die Antwort auf diese Frage – und zwar ihre Bejahung – wurde in der Arbeit »Zur Frage der kolloidalen Eigenschaften des Poloniums« gegeben. Ihr Verfasser war I. J. Starik, ein später sehr bekannt gewordener Radiochemiker und Korrespondierendes Mitglied der Akademie der Wissenschaften der UdSSR.

Polonium auf der Erde und im Kosmos

Wer der Radiochemie und der Kernphysik fernsteht, wird folgende Feststellung merkwürdig finden: Polonium ist heute ein sehr viel wichtigeres Element als Radium. Die historischen Verdienste des letzteren stehen außer Frage, aber sie gehören der Vergangenheit an. Polonium dagegen ist ein Element von heute und morgen. Das gilt vor allem für das Isotop Polonium 210.

Insgesamt kennt man 27 Poloniumisotope mit den Massenzahlen von 192 bis 218. Es gehört zu den Elementen mit der größten Isotopenzahl. Die Halbwertszeit des längstlebigen Isotops, des Poloniums 209, beträgt 103 Jahre. Aus diesem Grunde existiert in der Erdrinde naturgemäß ausschließlich radiogenes Polonium, und dessen Anteil ist extrem gering; er liegt bei $2 \cdot 10^{-14}$ %. Einige Poloniumisotope, die in der Natur vorkommen, besitzen eigene Namen und Symbole, die die Stellung dieser Isotope in den radioaktiven Zerfallsreihen charakterisieren. So wird Polonium 210 auch als Radium F (RaF) bezeichnet, ^{211}Po als AcC', ^{212}Po als ThC', ^{214}Po als PaC', ^{215}Po als AcA, ^{216}Po als ThA und ^{218}Po als RaA.

Jede dieser Bezeichnungen hat ihre eigene Geschichte; sie sind samt und sonders mit den »elterlichen« Isotopen der einen oder anderen Spielart des Poloniums verknüpft. Seit das moderne System zur Bezeichnung von Isotopen aufgekommen ist, werden die hier genannten alten Bezeichnungen fast nicht mehr gebraucht.
Das wichtigste Poloniumisotop, das Polonium 210, ist ein reiner Alphastrahler. Die von diesem Isotop emittierten Partikeln werden im Metall gebremst und legen darin eine Wegstrecke von einigen µm zurück, wobei sie ihre Energie verbrauchen. Doch Energie kann weder aus dem Nichts entstehen noch ins Nichts verschwinden. Die Energie der aus dem Polonium stammenden Alphateilchen wandelt sich in Wärme um, die sich zur Erhitzung verwenden lässt und deren Verwandlung in elektrische Energie leicht ist.
Diese Energie wiederum wird sowohl auf der Erde als auch im Weltraum benutzt. Das Isotop ^{210}Po hat in den Energieversorgungsanlagen einiger künstlicher Erdsatelliten Verwendung gefunden. Insbesondere hat es mit den sowjetischen Sputniks Kosmos 84 und Kosmos 90 den Bannkreis der Erde verlassen.
Reine Alphastrahler – wie Polonium 210 – haben vor anderen Strahlungsquellen eine Reihe offensichtlicher Vorzüge. Erstens sind Alphateilchen verhältnismäßig massereich und führen daher viel Energie mit. Zweitens erfordern derartige Strahler praktisch keinerlei Schutzmaßnahmen, das Durchdringungsvermögen und die Weglänge der Alphateilchen sind minimal. Es gibt noch mehrere andere Vorzüge, aber diese beiden sind die wichtigsten.
Im Prinzip lassen sich für den Einsatz in Raumstationen Plutonium 238, Polonium 210, Strontium 90, Cer 144 und Curium 244 als Energiequellen verwenden. Polonium 210 jedoch hat vor allen übrigen radioaktiven Nukliden einen wichtigen Vorzug, die höchste spezifische Leistung von 1210 W/cm^3. Es setzt so viel Wärmeenergie frei, dass diese Wärme eine Poloniumprobe schmelzen kann. Damit das nicht geschieht, wird Polonium in eine Bleimatrize gebracht. Die entstehende Polonium-Blei-Legierung hat eine Schmelztemperatur von etwa 600 °C, die also beträchtlich höher liegt als die jedes der beiden Metalle für sich genommen. Zwar wird die Leistung dabei etwas geringer, bleibt jedoch mit etwa 150 W/cm^3 groß genug.
W. Corliss und D. Harvy, die Verfasser des Buches »Energiequellen auf der Basis radioaktiver Isotope«, schreiben: »Wie neueste Untersuchungen zeigen, kann ^{210}Po in bemannten Raumschiffen eingesetzt werden.« Als weiteren Vorzug des Poloniums 210 erwähnen sie die Zugänglichkeit dieses Isotops. Im gleichen Buch wird gesagt, dass sich Bismut und das daraus erhaltene Polonium durch Ionenaustausch leicht voneinander trennen lassen. So steht das Polonium offenbar erst am Beginn seiner »Raumfahrtkarriere«. Dieser Beginn indes ist vielversprechend. Das radioaktive Isotop Polonium 210 diente als Brennstoff für den in Lunochod 2 installierten »Ofen«.
Die Mondnächte, oder, besser gesagt, die Nächte auf dem Mond, sind sehr lang und sehr kalt. Im Verlauf von 14,5 Erdtagen befand sich Lunochod bei einer Temperatur unter –130 °C. Im Gerätecontainer jedoch musste während dieser ganzen Zeit eine für die komplizierte wissenschaftliche Apparatur akzeptable Temperatur aufrechterhalten werden.
Die Polonium-Wärmequelle war außerhalb des Gerätecontainers angeordnet. Das Polonium strahlte kontinuierlich Wärme ab; doch nur, wenn die Temperatur in der Gerätesektion unter die Gefahrengrenze sank, begann das vom Polonium aufgeheizte und als Wärmeträger dienende Gas in den Container einzutreten. Während der übrigen Zeit wurde die Überschusswärme in den Raum abgeführt.
Der »Atomofen« von Lunochod 2 zeichnete sich durch völlige Autonomie und absolute Zuverlässigkeit aus.
Das Polonium 210 hat aber auch seine Grenzen. Die verhältnismäßig kurze Halbwertszeit von nur 138 Tagen setzt für die Lebensdauer von Radioisotopenquellen auf Poloniumbasis eine natürliche Grenze.

Ähnliche Vorrichtungen werden auch auf der Erde benutzt. Von Bedeutung sind auch noch Polonium-Beryllium- und Polonium-Bor-Neutronenquellen. Es handelt sich dabei um dichte Metallampullen, in denen sich eine mit Polonium 210 überzogene Tablette aus Bor- oder Berylliumkarbid befindet. Die Neutronen entstehen in einer (α, n)-Reaktion, z. B. $^{9}Be(\alpha, n)^{12}C$.
Derartige Neutronenquellen sind leicht und transportabel, ungefährlich und betriebssicher. Eine Messingampulle von 2 cm Durchmesser und 4 cm Höhe – so sieht die sowjetische Polonium-Beryllium-Neutronenquelle aus – liefert z. B. anfangs in der Sekunde 90 Millionen Neutronen.
Unter den übrigen »irdischen« Geschäften des Elements Nummer 84 sollte man noch seine Verwendung in Standardelektrodenlegierungen erwähnen. Man benötigt diese Legierungen für Zündkerzen von Verbrennungsmotoren. Die von Polonium 210 emittierten Alphateilchen vermindern die zur Funkenbildung notwendige Spannung und erhöhen infolgedessen die Zündwilligkeit des Motors.

Sicherheitstechnik

Beim Umgang mit Polonium ist besondere Vorsicht erforderlich. Polonium dürfte eines der gefährlichsten Radioelemente sein. Seine Aktivität ist so groß, dass man es, obwohl es nur Alphateilchen emittiert, nicht mit den Händen anfassen darf, da das Ergebnis ein Strahlenschaden der Haut und möglicherweise des Gesamtorganismus wäre. Polonium dringt verhältnismäßig leicht durch die Hautoberfläche ein. Das Element Nummer 84 ist auch in einer Entfernung gefährlich, die größer als die Weglänge der Alphateilchen ist. Es vermag rasch in den Aerosolzustand überzugehen und dadurch eine Verseuchung der Luft hervorzurufen. Deshalb wird nur in gasdichten Boxen mit Polonium gearbeitet. Andererseits wirkt sich der relativ unkomplizierte Schutz vor der Poloniumstrahlung außerordentlich günstig für alle aus, die mit diesem Element arbeiten.
Der aufmerksame Leser wird wahrscheinlich bereits bemerkt haben, dass in diesem Artikel überall, wo von der praktischen Anwendung des Poloniums die Rede war, nur ein einziges Isotop in Erscheinung tritt, das Isotop mit der Massenzahl 210. In der Tat haben die übrigen Isotope des Elements Nummer 84, darunter auch das längstlebige Polonium 209, das Laboratorium vorläufig nicht verlassen.
Viele Wissenschaftler sind allerdings der Auffassung, dass auch Polonium 208 – ebenfalls ein reiner Alphastrahler – aussichtsreich als Energiequelle für die Raumfahrt ist. Seine Halbwertszeit ist beträchtlich größer als die von Polonium 210 und beträgt 2,9 Jahre. Doch vorläufig sieht es mit der Zugänglichkeit dieses Isotops noch zu schlecht aus. Wie lange es noch unter den »Aussichtsreichen« in Wartestellung verharren muss, wird die Zukunft zeigen.

Astat

von W. I. Kusin



Astat ist das fünfte Halogen und das am wenigsten verbreitete Element auf unserem Planeten, natürlich ohne Berücksichtigung der Transurane. Eine Überschlagsrechnung zeigt, dass in der gesamten Erdrinde nur etwa 30 g Astat enthalten sind, dabei ist diese Schätzung noch sehr optimistisch. Stabile Isotope besitzt das Element Nummer 85 nicht, und das längstlebige radioaktive Isotop hat eine Halbwertszeit von 8,3 Stunden, d. h., von dem Astat, das am Morgen erzeugt wurde, ist abends nicht einmal mehr die Hälfte übrig.
Der Name Astat, der aus dem Griechischen stammt und das Unbeständige bedeutet, spiegelt also die Natur dieses Elements treffend wider. Was aber könnte das Astat dann interessant machen, und lohnt es sich überhaupt, Zeit und Mühe auf seine Erforschung zu verwenden? Es lohnt sich, weil Astat ebenso wie Technetium und Francium im vollen Sinne dieses Wortes vom Menschen geschaffen wurde und weil die Erforschung dieses Elements viel Wissenswertes ergibt, vor allem für die Erkenntnis der Gesetzmäßigkeiten in der Änderung der Elementeigenschaften innerhalb des Periodensystems. Während es in bestimmten Fällen metallische Eigenschaften zeigt, verhält sich Astat andererseits wie ein Nichtmetall und stellt damit eines der merkwürdigsten Elemente dar.
Bis zum Jahre 1962 wurde das Element in der chemischen Literatur als Astatin bezeichnet, jetzt heißt es richtig Astat. Weder in der griechischen noch in der lateinischen Bezeichnung dieses Elements (lateinisch astatium) existiert das Suffix -in.

Auf der Suche nach dem Ekaiod

D. I. Mendelejew bezeichnete das letzte Halogen nicht nur als Ekaiod, sondern auch als Halogen X. Er schrieb 1898: »So kann man beispielsweise sagen, dass bei Entdeckung des Halogens X mit einem größeren Atomgewicht als Iod dieses trotz allem KX, KXO_3 usw. bilden wird, dass seine Wasserstoffverbindung gasförmig sein wird, dass es sich dabei um eine sehr instabile Säure handeln wird und dass das Atomgewicht... ungefähr bei 215 liegen wird.«
1920 machte der deutsche Chemiker E. Wagner erneut auf das noch immer hypothetische fünfte Mitglied der Halogengruppe aufmerksam, indem er behauptete, dass dieses Element radioaktiv sein müsse. Damals setzte eine intensive Suche nach dem Element Nummer 85 in natürlichen Objekten ein.
Bei ihren Vermutungen über die Eigenschaften des 85. Elements gingen die Chemiker von seiner Stellung im Periodensystem und von den Eigenschaften seiner Nachbarn im Mendelejewschen System aus. Betrachtet man die übrigen Mitglieder der Halogengruppe, dann kann leicht folgende Gesetzmäßigkeit erkannt werden: Fluor und Chlor sind Gase, Brom ist bereits eine Flüssigkeit und Iod ein Feststoff, der, wenn auch in geringem Maße, Metalleigenschaften zeigt. Ekaiod ist das schwerste Halogen. Offenbar musste es noch metallähnlicher als Iod sein und – mit vielen Merkmalen der Halogene ausgestattet – auf die eine oder andere Art auch seinem Nachbarn zur Linken, dem Polonium, ähnlich sein. Gemeinsam mit anderen Halogenen musste sich das Ekaiod offenbar im Wasser der Meere, Ozeane und Bohrlöcher befinden. Man versuchte, Astat – ähnlich wie Iod – aus Algen, Solen

und dergleichen zu isolieren. Der englische Chemiker I. Friend bemühte sich, die heute als Astat und Francium bezeichneten Elemente im Wasser des Toten Meeres nachzuweisen, in dem es bekanntlich Halogene ebenso wie Alkalimetalle mehr als genug gibt. Um Ekaiod aus der Lösung von Chloriden zu gewinnen, wurde eine Fällung in Form von Silberchlorid vorgenommen; Friend nahm an, dass der Niederschlag auch Spuren des 85. Elements mitreißen würde. Doch weder die Röntgenspektralanalysen noch die Massenspektrometrie lieferten positive Ergebnisse.
1932 teilten die Chemiker des Polytechnischen Instituts im Staat Alabama (USA) unter der Leitung von F. Allison mit, dass sie aus Monazitsand ein Produkt abgetrennt hätten, das etwa 0,000.002 g einer Verbindung des Elements Nummer 85 enthielte. Zu Ehren ihres Staates nannten sie das Element Alabamium und beschrieben sogar seine Verbindung mit Wasserstoff sowie seine Sauerstoffsäuren. Die Bezeichnung Alabamium für das Element Nummer 85 hielt sich bis zum Jahr 1947 in Chemielehrbüchern und -nachschlagewerken.
Doch schon bald nach dieser Mitteilung tauchten bei einigen Wissenschaftlern Zweifel an der Richtigkeit von Allisons Entdeckung auf. Die Eigenschaften des Alabamiums unterschieden sich entscheidend von den aus dem Periodensystem abgeleiteten Vorhersagen. Außerdem war zu dieser Zeit inzwischen klargeworden, dass sämtliche schwereren Elemente als Bismut keine stabilen Isotope haben. Hätte sie die Stabilität des Elements Nummer 85 anerkannt, dann hätte sich die Wissenschaft einer unerklärlichen Anomalie gegenübergesehen. Wenn jedoch das Element Nummer 85 nicht stabil ist, dann hätte man es auf der Erde nur dann entdecken können, wenn wenigstens einer der beiden folgenden Fälle zuträfe: Das Element musste ein Isotop mit einer Halbwertszeit besitzen, die größer ist als das Alter der Erde, oder seine Isotope bilden sich beim Zerfall langlebiger radioaktiver Elemente.
Die Annahme, das Element Nummer 85 könne ein Produkt des radioaktiven Zerfalls anderer Elemente sein, wurde zum Ausgangspunkt für eine andere große Gruppe von Forschern, die sich mit der Suche nach dem Ekaiod befassten. An erster Stelle ist der bekannte deutsche Radiochemiker Otto Hahn zu nennen, der bereits 1926 die Möglichkeit der Entstehung von Isotopen des 85. Elements beim Betazerfall des Poloniums vermutete.
Von 1925 bis 1943 erschien in den Fachzeitschriften mindestens ein halbes Dutzend Mitteilungen über die Entdeckung des Ekaiods. Man schrieb ihm bestimmte chemische Eigenschaften zu und verlieh ihm klangvolle Namen Helvetium (zu Ehren der Schweiz), Anglohelvetium (zu Ehren Englands und der Schweiz), Dakin (vom Namen des alten Landes der Daker), Leptin (was in der Übersetzung aus dem Griechischen soviel wie das Schwache, Wacklige, Beraubte bedeutet) usw. Doch die erste gesicherte Mitteilung über die Entdeckung und Identifizierung des Elements Nummer 85 kam von Physikern, die sich mit der Synthese neuer Elemente befassten.
Im Zyklotron der Universität von Kalifornien bestrahlten D. Corson, K. McKenzie und E. Segre ein Bismuttarget mit Alphateilchen. Die Energie dieser Partikeln betrug 21 MeV, und die bei Darstellung des Elements Nummer 85 ablaufende Kernreaktion hatte folgendes Aussehen:

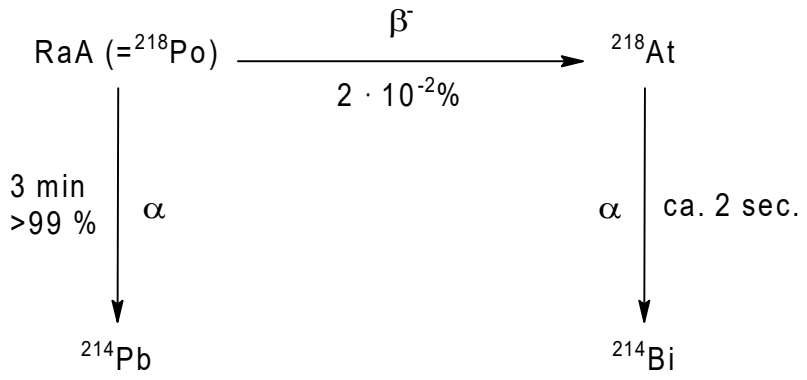
$$^{209}\mathrm{Bi} + {}^{4}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{211}\mathrm{At} + 2\ {}^{1}\mathrm{n}.$$

Das neue synthetische Element erhielt seinen Namen erst nach dem Krieg, 1947. Doch bereits früher, 1943, wurde nachgewiesen, dass Astatisotope in allen drei radioaktiven Zerfallsreihen entstehen. Infolgedessen kommt Astat in der Natur vor.

Astat in der Natur

Als erste fanden die österreichischen Chemiker B. Karlik und T. Bernet Astat in der Natur. Bei Untersuchung der Radioaktivität von Tochterprodukten des Radons stellten sie fest, dass

ein unbedeutender Anteil des Radiums A (so nannte man damals und so nennt man auch jetzt noch das Isotop ^{218}Po) auf zwei verschiedene Arten zerfällt, es bildet sich eine sogenannte radioaktive Verzweigung:



In einer frisch dargestellten Probe von RaA wurden neben Alphateilchen, die das Polonium 218 erzeugt, auch Alphateilchen mit anderen Merkmalen nachgewiesen. Genau diese Partikeln jedoch konnten nach theoretischen Berechnungen aus dem Kern des Isotops ^{218}85 stammen.
Später wurden bei anderen Versuchen die kurzlebigen Isotope ^{215}At, ^{216}At und ^{217}At nachgewiesen. 1953 schließlich trennten die amerikanischen Radiochemiker E. Hyde und A. Ghiorso auf chemischem Wege das Isotop ^{219}At aus Francium 223 ab. Das ist der einzige Fall einer chemischen Identifizierung eines Astatisotops aus einem in der Natur vorkommenden Isotop. Etwas einfacher und bequemer ist es, Astat auf künstlichem Wege herzustellen.

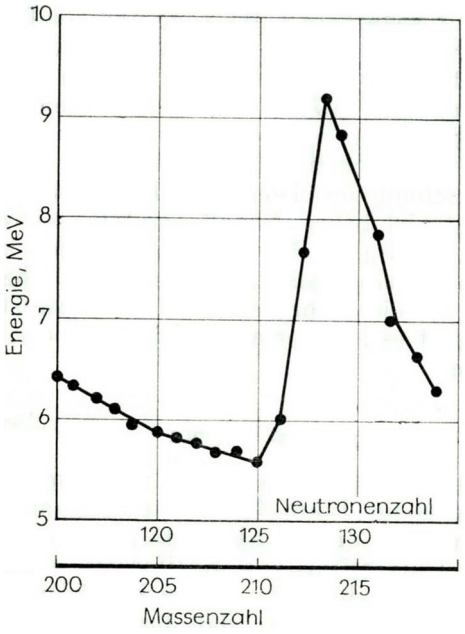
Nachweisen, Abtrennen, Erkennen

Die Bestrahlung von Bismut mit Alphateilchen lässt sich zur Synthese anderer Astatisotope verwenden. Es genügt zu diesem Zweck, die Energie der für den Beschuss verwendeten Teilchen auf 30 MeV zu erhöhen, um eine Reaktion unter Aussendung dreier Neutronen in Gang zu setzen, wobei dann anstelle von Astat 211 Astat 210 entsteht. Je höher die Energie der Alphateilchen ist, umso mehr sekundäre Neutronen entstehen, und umso kleiner ist infolgedessen die Massenzahl des sich bildenden Isotops. Als Target wird metallisches Bismut oder Bismutoxid verwendet, das man auf eine Aluminium- oder Kupferunterlage aufschmilzt oder aufstäubt.
Ein anderes Verfahren der Astatsynthese besteht in der Bestrahlung eines Goldtargets mit beschleunigten Kohlenstoff-Ionen. In diesem Fall findet folgende Reaktion statt:

$$^{197}\mathrm{Au} + {}^{12}\mathrm{C} \longrightarrow {}^{205}\mathrm{At} + 4\ {}^{1}\mathrm{n}.$$

Zur Abtrennung des erzeugten Astats aus den Bismut- oder Goldtargets nutzt man die relativ hohe Flüchtigkeit des Astats, denn es ist immerhin ein Halogen. Die Destillation wird im Stickstoffstrom oder im Vakuum unter Erwärmung des Targets auf 300 bis 600 °C vorgenommen. Astat kondensiert an der Oberfläche einer Glasfalle, die mit Flüssigstickstoff oder Trockeneis gekühlt wird.
Ein weiteres Verfahren zur Gewinnung von Astat beruht auf der Spaltungsreaktion von Uran- oder Thoriumkernen bei deren Bestrahlung mit Alphateilchen oder Protonen hoher Energie. So entstehen beispielsweise bei Bestrahlung von 1 g metallischen Thoriums mit Protonen von 660 MeV im Synchrozyklotron des Vereinigten Instituts für Kernforschung in Dubna etwa

20 Mikrocurie (oder, anders ausgedrückt, $3 \cdot 10^{13}$ Atome) Astat. Allerdings ist es in diesem Fall beträchtlich schwieriger, das Astat aus dem komplizierten Gemisch verschiedener Elemente abzutrennen. Dieses Problem löste eine Gruppe von Radiochemikern aus Dubna unter der Leitung von W. A. Chalkin.
Meist arbeitet eine große Gruppe von Forschern mit dem Astat, da das Experiment jeweils kontinuierlich im Verlauf mehrerer Tage ausgeführt wird, d. h. so lange, bis sämtliches Astat zerfallen ist. Gewöhnlich sind es 2 bis 3 Tage. Wir kennen gegenwärtig bereits 20 Astatisotope mit den Massenzahlen von 200 bis 219. Das längstlebige Isotop ist das ^{210}At (Halbwertszeit 8,3 Stunden), und das kürzestlebige ist das ^{214}At (Halbwertszeit $2 \cdot 10^{-6}$ Sekunden).



Die Beziehung zwischen der Energie der emittierten Teilchen und der Massenzahl bzw. der Neutronenzahl im Kern der Astatisotope

Da Astat nicht in wägbaren Mengen darstellbar ist, konnten auch seine physikalischen und chemischen Eigenschaften nur unvollständig ermittelt werden; die physikalisch-chemischen Konstanten werden meist in Analogie zu den zugänglicheren Nachbarn des Astats im Periodensystem berechnet. Berechnet wurden insbesondere die Schmelz- und Siedetemperatur des Astats mit 411 bzw. 299 °C, da Astat ebenso wie Iod leichter sublimieren als schmelzen muss.
Alle Untersuchungen zur Chemie des Astats erfolgten mit Ultramikromengen dieses Elements in einer Größenordnung von 10^{-9} bis 10^{-13} g je Liter Lösungsmittel. Dabei geht es nicht einmal darum, dass es unmöglich wäre, konzentriertere Lösungen zu erhalten. Selbst wenn dies gelänge, wäre es äußerst kompliziert, damit umzugehen. Die Alphastrahlung des Astats würde zur Radiolyse der Lösungen führen, zu ihrer starken Aufheizung und zur Bildung großer Mengen an Nebenprodukten, z. B. Wasserstoffperoxid.
Ungeachtet aller dieser Schwierigkeiten und ungeachtet der Tatsache, dass die Zahl von Astatatomen in der Lösung mit zufälligen (wenn auch sorgfältig vermiedenen) Verunreinigungen vergleichbar ist, wurden bestimmte Fortschritte in der Erforschung der chemischen Eigenschaften des Astats erzielt. Heute ist bekannt, dass Astat in mehreren Wertigkeitsstufen, z. B. –1, 0 und +5, existieren kann. Hierin zeigt sich Astat als typisches Iodhomolog. Ebenso wie Iod ist es in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich, doch geht es leichter als Iod in den positiv geladenen Zustand über.

Versuch mit tauglichen Mitteln

Die ersten Versuche zur praktischen Verwendung des Astats wurden bereits im Jahre 1940 unternommen, unmittelbar nach Darstellung dieses Elements. Die Wissenschaftlergruppe der Universität von Kalifornien stellte fest, dass Astat ebenso wie Iod selektiv in der Schilddrüse angereichert wird. Die Versuche zeigten, dass der Einsatz von ^{211}At zur Therapie von Schilddrüsenerkrankungen vorteilhafter ist als der Einsatz von radioaktivem ^{131}I.
Astat 211 emittiert nur Alphastrahlen, die außerordentlich energiereich sind, jedoch keine große Reichweite haben.
Im Ergebnis beeinflussen sie nur die Schilddrüse, ohne die benachbarte Glandula parathyroideae anzugreifen. Die radiobiologische Wirkung der Alphateilchen des Astats auf die Schilddrüse ist um den Faktor 2,8 stärker als die Wirkung der β-Teilchen, die von Iod 131 emittiert werden. Das spricht dafür, dass Astat als Therapeutikum zur Behandlung der Schilddrüse aussichtsreich ist. Auch ein sicheres Mittel zur Wiederentfernung des Astats aus dem Organismus wurde gefunden. Das Thiocyanat-Ion blockiert die Astatakkumulation in der Schilddrüse und geht mit diesem einen stabilen Komplex ein. So dürfen wir das Element Nummer 85 nicht länger als praktisch nutzlos bezeichnen.

Radon

von W. W. Stanzo



Auch heute noch findet man die Namen der Entdecker dieses Elements in den verschiedenen Nachschlagewerken nicht einheitlich angegeben. Neben Ramsay werden – wenn auch seltener – Rutherford, Debierne und andere Wissenschaftler genannt.

Man entdeckte verschiedene Isotope...

Das Radon ist tatsächlich mehrfach entdeckt worden. Aber im Unterschied zu anderen ähnlichen Ereignissen widerlegten die Neuentdeckungen beim Radon die früheren Arbeiten nicht, sondern ergänzten sie nur, weil keiner der Wissenschaftler wirklich mit dem Element Radon zu tun hatte, einem Element im gewohnten Sinne dieses Wortes. Eine der heute üblichen Definitionen des Begriffes Element spricht von »der Gesamtheit aller Atome mit der gleichen Protonenzahl im Kern«. Das bedeutet, dass nur in der Neutronenzahl ein Unterschied vorhanden sein kann. Damit besteht ein Element aber aus der Gesamtheit seiner Isotope.
In den ersten Jahren unseres Jahrhunderts jedoch war das Proton noch nicht entdeckt, vom Neutron ganz zu schweigen. Auch der Begriff Isotopie existierte nicht.
Rutherford und Owens, Ramsay und Soddy, Dorn oder Debierne fanden unabhängig voneinander und praktisch gleichzeitig (in den Jahren 1900 bis 1904) verschiedene Isotope des gleichen Elements, des Elements Nummer 86. Alle diese Entdeckungen setzten die Pionierarbeiten des Ehepaars Curie im Bereich der Radioaktivität fort. Bei jeder dieser Untersuchungen war nach Meinung der Entdecker ein neues radioaktives Gas, ein neues Element entdeckt worden. Die Entdecker konnten auch gar keine andere Auffassung haben: Der Ursprung dieser neuen Gase und ihr wichtigster radioaktiver Kennwert – die Halbwertszeit – waren bei weitem nicht gleich. Die Rutherfordsche Emanation (vom lateinischen emanare, ausströmen) wurde vom Thorium erzeugt. Das Debiernesche Aktinon entstand aus Actinium. Dorns Radon und Ramsays Niton (vom lateinischen nitere, leuchten, glänzen) waren ein Produkt des Radiums.
Dorn entdeckte das Radon früher als Ramsay und Soddy, aber die beiden letztgenannten Wissenschaftler werden zu Recht als eigentliche Entdecker des Elements Nummer 86 genannt. Ramsay war es, der als erster sein Niton als chemisches Element untersuchte, der die dafür charakteristischen Spektrallinien fand, die Atommasse bestimmte, das chemisch indifferente Verhalten erklärte und dem Element seinen Platz im Periodensystem zuwies.
In chronologischer Reihenfolge hingegen haben Rutherford und Owens in Kanada die erste dieser Arbeiten ausgeführt. Rutherford, später einer der bedeutendsten Physiker, berichtete darüber 1936 in seinem letzten öffentlichen Vortrag »40 Jahre Entwicklung der Physik« u. a. folgendes:

Ein Physiker sagt aus

»1898 kam ich an die McGill-Universität in Montreal und traf dort R. Owens, den neuen Professor für Elektrotechnik, der gleichzeitig mit mir eingetroffen war. Owens war Inhaber eines Stipendiums, das ihn zur Ausführung einiger physikalischer Untersuchungen

verpflichtete; er fragte mich, ob ich ihm nicht ein Thema vorschlagen könne, das er zur Rechtfertigung dieses Stipendiums bearbeiten solle. Ich schlug ihm vor, mit Hilfe des Elektroskops Thorium zu untersuchen, dessen Radioaktivität damals entdeckt worden war... Ich half ihm bei Ausführung der Versuche, und wir fanden einige sehr seltsame Erscheinungen. Wie sich zeigte, konnte die radioaktive Wirkung von Thoriumoxid ein Dutzend Papierblätter durchdringen, die man auf das Oxid gelegt hatte; sie wurde jedoch vom allerdünnsten Glimmerplättchen aufgehalten. Man konnte annehmen, es würde etwas emittiert, das imstande sei, durch die Papierporen hindurchzudiffundieren. Die Tatsache, dass das Gerät außerordentlich empfindlich für Luftbewegungen war, unterstützte diese Diffusionshypothese. Anschließend unternahmen wir Versuche, in deren Verlauf die Luft über das Thoriumoxid geführt wurde und danach in eine Ionisationskammer gelangte. Diese Versuche zeigten, dass die Aktivität von der Luft transportiert werden konnte. Hörte der Luftstrom auf, dann verschwand die Aktivität in der Ionisationskammer nicht sogleich, sondern zeigte eine allmähliche exponentielle Abnahme. Ich nannte diesen gasförmigen Stoff, der durch Papier hindurchdiffundierte, von der Luft transportiert wurde und seine Aktivität im Verlauf einer gewissen Zeit unter exponentieller Verminderung bewahrte, Thoriumemanation. Ich stellte fest, dass diese Emanation die äußerst merkwürdige Eigenschaft besaß, Körper radioaktiv werden zu lassen, über die sie hinweggeführt wurde. Es schien, als sei diese Eigenschaft am ehesten durch das Absetzen einer bestimmten materiellen Substanz bedingt und nicht durch irgendeine Aktivität, die unter dem Einfluss der Strahlung in den Körpern selbst entstand, denn in dem Fall müsste sich die Menge abgesetzten Stoffes bei Anlegen eines elektrischen Feldes vergrößern. In jenen Tagen erhielten viele Wissenschaftler nicht reproduzierbare und seltsame Ergebnisse, wenn sie irgendwelche Gegenstände in die Nähe radioaktiver Stoffe legten; offenbar konnte man das alles mit der Existenz ebensolcher Emanationen erklären, wie wir sie beim Thorium entdeckt hatten.
Ehe man diese Erklärung jedoch für richtig ansehen konnte, war es notwendig, die wahre Natur der Emanation zu ermitteln. Das war sehr schwer, da die verfügbare Menge immer sehr gering ist. Von Anfang an vermuteten Soddy und ich, dass es sich um ein Edelgas, wie etwa Helium, Neon oder Argon, handeln müsse, da wir außerstande waren, die Emanation zur Verbindung mit irgendeinem chemischen Stoff zu veranlassen.«
Über diese Annahme ging Rutherford jedoch nicht hinaus, wahrscheinlich deshalb, weil er kein Chemiker, sondern Physiker war.

Ein Chemiker sagt aus

Um der Gerechtigkeit willen sollten wir nun einem Chemiker das Wort erteilen. Zu diesem Zweck geben wir hier – mit einigen Kürzungen – den Artikel »Emanation« wieder, der 1910 von dem hervorragenden russischen Chemiker Professor Tschugajew (sozusagen, als die Spur noch warm war) verfasst worden ist.
»Löst man ein Radiumsalz in Wasser auf oder erhitzt man es im Vakuum, so wird daraus ein radioaktives Gas freigesetzt, das die Bezeichnung Emanation erhielt. Dieses Gas hat höchst erstaunliche Eigenschaften. Einerseits ist es absolut inert. Alle Versuche, eine Verbindung mit anderen Körpern herbeizuführen, endeten mit einem Misserfolg. Andererseits gehört die Emanation zu den aktivsten und veränderlichsten Körpern, die man sich nur vorstellen kann. Sie wird unter Aussendung von Alphateilchen rasch zerstört und verliert dabei ihre radioaktiven Eigenschaften. Dieser Prozess läuft ähnlich anderen Umwandlungen radioaktiver Stoffe nach dem weiter oben von uns betrachteten Gesetz monomolekularer Reaktionen ab. Die Konstante □für die Emanation ist gleich 0,000.002, wenn die Sekunde als Zeiteinheit gewählt wird. Das bedeutet, dass in einer Sekunde von der insgesamt vorhandenen Emanationsmenge 0,000.002 oder der 500.000ste Teil umgewandelt wird.

Hieraus lässt sich leicht errechnen, dass die Hälfte der Emanation im Verlauf von rund vier (genauer: 3,86) Tagen zerstört wird.
Bei etwa –65 °C kondensiert die Emanation unter Normaldruck zu einer Flüssigkeit, deren kleinster Tropfen mit blauem oder violettem Licht hell fluoresziert, so dass man es mit dem elektrischen Licht vergleicht. Bei –71 °C erstarrt die Emanation zu einer festen undurchsichtigen Masse. Für diese Versuche standen Rutherford 0,14 g Radium zur Verfügung (die 0,082 mm^3 Emanation ergaben); Ramsay hatte 0,39 g kristallines Radiumbromid, was 0,21 g metallischem Radium entspricht. Bei so verschwindend geringen Emanationsmengen mussten diese in feinsten Kapillarröhren (von 0,1 bis 0.2 mm Durchmesser) aufgefangen und unter dem Mikroskop beobachtet werden. Durch Ermittlung der Geschwindigkeit, mit welcher die Emanation aus feinen Öffnungen ausströmt, konnte man (natürlich nur angenähert) ihre Dichte und daraus das Molekulargewicht bestimmen, welches (bei den zuverlässigsten Versuchen) nahe bei 220 lag.
In letzter Zeit (wir erinnern daran, dass dieser Artikel 1910 geschrieben wurde, Anm. d. Red.) kamen Ramsay und Gray durch direkte Wägung eines bestimmten Emanationsvolumens, das in einer Quarzkapillare eingeschlossen war, fast zu dem gleichen Ergebnis. Bemerkenswert hinsichtlich seiner Eleganz ist das Verfahren, das sie zu diesem Zweck wählten. Zur Wägung diente eine Mikrowaage besonderer Konstruktion, die vollständig aus Quarz gefertigt war.
Ihre Empfindlichkeit erreichte 1/500.000 mg, und die größte zur Wägung gelangende Emanationsmenge hatte ein Volumen von allenfalls 0,1 mm^3. Die Wägung selbst geschah ohne Gewichte. Der zu wägende Körper (die Quarzkapillare, die die Emanation enthielt) wurde durch ein und dieselbe Quarzhohlkugel ins Gleichgewicht gebracht, worin eine bestimmte Luftmenge eingeschlossen war. Das (scheinbare) Gewicht dieses Kügelchens änderte sich abhängig vom Luftdruck im Gerät. Als Mittelwert aus einer Versuchsreihe erhielt man die Dichte der Emanation zu 111,5, was einem Molekulargewicht von 223 entspricht. Berücksichtigt man, dass die Emanation ihren Eigenschaften nach zu den indifferenten (im Original »idealen«; offenbar ein Druckfehler, Anm. d. Red.) Gasen der nullten Gruppe gerechnet werden muss, bei welchen die Moleküle stets nur aus einem Atom bestehen, so kommt man zu dem Schluss, dass das Atomgewicht der Emanation bei 223 liegen muss. Und da man heute nicht länger am Elementcharakter der Emanation zweifeln kann, hat Ramsay einen eigenen Namen, nämlich Niton, dafür vorgeschlagen.
Die Bildung von Niton aus Radium wird von Alphateilchenemission begleitet; wie wir gleich sehen werden, stellen die Alphateilchen Heliumatome dar, die positiv geladen sind. Deshalb nahmen Rutherford und Soddy an, dass sich die erste Phase der Radiumumwandlung wie folgt angeben lässt:

Ra = Emanation + Helium (oder Ra = Nt + He), d. h. 226,4 – 4 = 222,4.

Aus diesem Grunde muss das Atomgewicht von Niton bei 222,4 liegen.
Berücksichtigt man die Schwierigkeit der entsprechenden experimentellen Arbeiten, kann man diese Übereinstimmung nicht anders als geradezu glänzend bezeichnen.«

Was bliebe zu ergänzen?

Vor allem sei festgestellt, dass die wichtigsten Konstanten in den Jahren, die seit der Entdeckung des Radons vergangen sind, so gut wie nicht präzisiert oder revidiert wurden. Das zeugt von der hohen Experimentierkunst der Wissenschaftler, die sie zum ersten Mal bestimmten. Nur die Siedetemperatur wurde präzisiert. In modernen Handbüchern ist sie völlig eindeutig mit –62 °C angegeben.
Außerdem muss noch ergänzt werden, dass auch die Vorstellung von der absoluten chemischen Inertheit des Radons der Vergangenheit angehört, wie es übrigens auch bei den

anderen schweren Edelgasen der Fall ist. Noch vor dem Krieg gelang es dem Korrespondierenden Mitglied der Akademie der Wissenschaften der UdSSR B. A. Nikitin, im Radiuminstitut Leningrad die ersten Komplexverbindungen von Radon mit Wasser, Phenol und einigen anderen Stoffen darzustellen und zu untersuchen. Schon aus den Formeln dieser Verbindungen, $Rn \cdot 6H_2O$, $Rn \cdot 2\ C_6H_5OH$ und $Rn \cdot 2\ CH_3C_6H_5$, ist zu erkennen, dass es sich um sogenannte Einschlussverbindungen handelt, dass das Radon darin also nur durch sogenannte Van-der-Waalssche Kräfte an die Moleküle des Wassers bzw. des organischen Stoffes gebunden ist. Später, in den sechziger Jahren, wurden auch echte Radonverbindungen dargestellt. Nach den zu jener Zeit entstandenen theoretischen Vorstellungen von den Edelgashalogeniden mussten folgende Radonverbindungen chemisch genügend stabil sein: RnF_2, RnF_4, $RnCl_4$, RnF_6.
Die Radonfluoride wurden unmittelbar nach den ersten Xenonfluoriden synthetisiert, aber ihre genaue Identifizierung gelang nicht. Sehr wahrscheinlich stellt der wenig flüchtige Stoff ein Gemisch von Radonfluoriden dar. Im Unterschied zu den flüchtigen Fluoriden des Xenons sublimiert dieser Stoff bis zu einer Temperatur von 250 °C nicht. Wasserstoff bewirkt seine Reduktion bei 500 °C.
Am Schluss unseres Berichtes über die Chemie des Radons sei noch ein missglücktes Experiment erwähnt, das Rutherford zu Beginn unseres Jahrhunderts unternahm. Da ihm bekannt war, dass der Radiumzerfall zur Bildung von Helium und Radon führt, versuchte Rutherford (ohne große Hoffnungen auf einen Erfolg), die umgekehrte Reaktion

$$Rn + He \longrightarrow Ra$$

ablaufen zu lassen. Natürlich wurde nichts aus diesem Vorhaben.

What is what?

Das von Dorn entdeckte Radon ist das längstlebige Isotop des Elements Nummer 86. Es entsteht beim Alphazerfall von Radium 226. Die Massenzahl dieses Isotops ist 222, und seine Halbwertszeit beträgt 3,82 Tage. Es existiert in der Natur als eines der Zwischenglieder in der Zerfallsreihe von Uran 238.
Die von Rutherford und Owens entdeckte Thoriumemanation (Thoron) stammt aus einer anderen, und zwar der Thoriumzerfallsreihe. Es handelt sich um das Isotop mit der Massenzahl 220 und der Halbwertszeit 54,5 Sekunden.
Das von Debierne entdeckte Aktinon gehört ebenfalls zur radioaktiven Zerfallsreihe des Thoriums. Hier handelt es sich um das dritte natürliche Isotop des Radons, das unter allen natürlichen Isotopen die kürzeste Halbwertszeit hat. Sie beträgt 3,92 Sekunden, die Massenzahl ist 219.

Niton ist das gleiche wie Radon.

Insgesamt kennt man heute neunzehn Radonisotope mit den Massenzahlen 204 und 206 bis 224. Auf künstlichem Wege wurden sechzehn Isotope gewonnen. Die Neutronenmangelisotope mit den Massenzahlen bis 212 entstehen bei Spaltungsreaktionen von Uran- und Thoriumkernen unter Verwendung hochenergiereicher Protonen. Man benötigt diese Isotope für die Herstellung und Untersuchung des künstlichen Elements Astat. Ein leistungsfähiges Verfahren zur Trennung der Neutronenmangelisotope des Radons wurde kürzlich im Vereinigten Institut für Kernforschung entwickelt.
Lange Zeit hindurch war das Wort Emanation der Sammelname des Elements Nummer 86. Bis 1918 gab es im Grunde genommen weder Thoron noch Aktinon, sondern nur

Thoriumemanation und Actiniumemanation. Später jedoch verhalfen die internationalen Organisationen, die sich mit der chemischen Nomenklatur befassen, der heutigen Bezeichnung des Elements Nummer 86 zur allgemeinen Anerkennung. Einerseits kann man das mit dem Streben nach Vereinheitlichung erklären; die Bezeichnung Radon passt besser zu den übrigen Elementnamen als Emanation, andererseits hat sich herausgestellt, dass gerade Radon die längstlebige und nützlichste aller Emanationen ist.

Nutzen und Schaden des Radons

Radon ist ein schädliches, aber auch sehr nützliches Element. Unter den radioaktiven Giften ist Radon eines der gefährlichsten. Es ist kein Zufall, dass die für den Menschen zugelassene Radondosis nur ein Zehntel der zulässigen Beta- und Gammastrahlungsdosis beträgt.
Bereits eine Stunde nach Einführung einer verhältnismäßig geringen Radondosis von 10 Mikrocurie in das Blut eines Kaninchens nimmt die Leukozytenzahl im Blut sprunghaft ab. Darauf folgt die Schädigung der Lymphknoten, der Milz, des Knochenmarks usw.
Dabei ist es nicht so sehr das Radon selbst, das im lebenden Organismus festgehalten wird, als vielmehr seine radioaktiven Zerfallsprodukte. Alle Forscher, die mit festem Radon gearbeitet haben, unterstreichen seine Undurchsichtigkeit. Die Ursache dieser Undurchsichtigkeit ist jedoch die momentane Ausfällung fester Zerfallsprodukte. Diese Produkte »liefern« nun das »volle Strahlungssortiment«: wenig durchdringende, aber sehr energiereiche Alphastrahlen, Betastrahlen und harte Gammastrahlen.
Ungeachtet dessen nehmen Radonbäder seit langer Zeit in der Balneologie und Physiotherapie einen hervorragenden Platz ein. Das in Wasser (in Ultramikrodosen) gelöste Radon hat einen positiven Einfluss auf das zentrale Nervensystem und auf viele Organfunktionen.
Die Mediziner glauben, dass die Rolle des Radons 222 selbst minimal ist. Radon emittiert nur Alphastrahlen, die fast vollständig vom Wasser aufgehalten werden und nicht auf die Haut gelangen. Dafür jedoch könnte ein Anflug radioaktiver Zerfallsprodukte auch nach Abschluss der Behandlung weiter auf den Organismus einwirken. Radonbäder sind ein effektives Therapeutikum bei vielen Erkrankungen des Herzens und des Kreislaufs, der Haut sowie des Nervensystems. Gelegentlich wird Radonwasser auch zum Einnehmen verschrieben, um den Verdauungstrakt zu behandeln. Wirksam sind auch Radonmoorpackungen sowie das Inhalieren radonhaltiger Luft. Wie jedes stark wirkende Mittel bedarf auch das Radon der ständigen ärztlichen Kontrolle und einer außerordentlich genauen Dosierung. Bei einigen Erkrankungen ist die Radontherapie absolut kontraindiziert.
Die Medizin verwendet sowohl natürliche radonhaltige Wässer als auch künstliche Zubereitungen. Man gewinnt Radon aus Radium; daher genügen in einer Klinik wenige Milligramm dieses Elements, um im Verlauf eines langen (im Grunde genommen unbegrenzt langen) Zeitraums täglich einige Dutzend Radonbäder bereitzustellen.
In der Natur gibt es nur sehr wenig Radon; man kann es zu den auf unserem Planeten am wenigsten verbreiteten chemischen Elementen rechnen. Der Radongehalt in der Atmosphäre wird auf $7 \cdot 10^{-17}$ Ma.-% geschätzt. In der Erdrinde gibt es auch nur sehr wenig davon, da es überwiegend aus dem extrem seltenen Radium entsteht. Trotzdem können diese wenigen Atome mit Hilfe geeigneter Instrumente registriert werden.
Man bezeichnet solche Geräte als Emanometer, bestimmt mit ihrer Hilfe beispielsweise den Radongehalt in der Bodenluft und schließt aus dem so erhaltenen Wert auf Dichte und Gasdurchlässigkeit von Gesteinen. Durch Ansaugen von Luft aus Bohrlöchern von verschiedenen Horizonten ermittelt man aus dem Radongehalt die Gesteinseigenschaften in großen Tiefen. Aus Emanationsanomalien schließen die Geophysiker auf den Gehalt an radioaktiven Erzen in den verschiedenen Teilen der Erdrinde.
Die Freisetzung von Radon aus Festkörpern, in denen das Ursprungselement enthalten ist, hängt von Temperatur, Feuchtigkeit sowie Struktur des Festkörpers ab und ändert sich

innerhalb sehr weit auseinanderliegender Grenzen. Hieraus resultieren die großen Möglichkeiten zur Untersuchung von Festkörpern in Wissenschaft und Technik nach dem Emanationsverfahren.
Radon kann zur Untersuchung des Zustandes sowie eventueller Defekte verschiedener Werkstoffe verwendet werden. Insbesondere benutzt man Radonindikatoren zur Dichtheitsprüfung von Gasmasken. Mit Hilfe von Radon lässt sich der Ablauf technologischer Prozesse bei der Produktion so verschiedenartiger Werkstoffe wie Stahl und Glas verfolgen.

Francium

von W. I. Kusin



Unter den am Ende des Periodensystems von Mendelejew stehenden Elementen gibt es manche, von denen auch die Nichtfachleute etwas gehört haben, aber einige sind auch darunter, von denen selbst der Chemiker nur wenig zu berichten weiß. Zu den ersteren gehören beispielsweise Radon (Nr. 86) und Radium (Nr. 88), zu den letzteren hingegen zählt beider Nachbar im Periodensystem, das Element Nummer 87, Francium.
Francium ist aus zwei Gründen interessant: Erstens ist es das schwerste und aktivste Alkalimetall; zweitens kann Francium als das unbeständigste unter den ersten hundert Elementen des Periodensystems angesehen werden. Das längstlebige Franciumisotop, ^{223}Fr, hat eine Halbwertszeit von nur 22 Minuten. Diese seltene Kombination von hoher chemischer Aktivität und niedriger Kernstabilität war ausschlaggebend für die Schwierigkeiten bei der Entdeckung und Erforschung dieses Elements.

Wie Francium gesucht wurde

Wissenschaftlerinnen hatten nicht oft das Glück, neue Elemente zu entdecken. Jedermann kennt den Namen von Marie Sklodowska-Curie, die das Radium und das Polonium entdeckte. Weniger bekannt ist Ida Noddack (Tacke), die das Rhenium fand. Die Entdeckung des Elements Nummer 87 ist mit dem Namen einer weiteren Wissenschaftlerin, der Französin Marguerite Perey, verknüpft, übrigens einer Schülerin von Marie Sklodowska-Curie. Am 9. Januar 1939 berichtete sie über das Element Nummer 87. Wir wollen hier die Entdeckungsgeschichte des Elements ausführlicher darstellen, wie sie sich vor mehr als siebzig Jahren abspielte.
Die Möglichkeit der Existenz des Elements Nummer 87 und seine wichtigsten Eigenschaften hatte Mendelejew vorausgesagt. 1871 schrieb er in dem Artikel »Das natürliche System der Elemente und seine Anwendung zur Angabe der Eigenschaften unentdeckter Elemente«, der in der Zeitschrift der Russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft veröffentlicht wurde: »Weiterhin lassen sich in der 10. Reihe noch basische Elemente erwarten, die der I., II. und III. Gruppe angehören. Das erste unter diesen Elementen muss Oxide der Formel R_2O bilden, das zweite RO und das dritte R_2O_3; das erste wird dem Cäsium und das zweite dem Barium ähnlich sein, und sämtliche Oxide müssen natürlich höchst energische Basen sein.«
Ausgehend von der Stellung des Ekacäsiums im Periodensystem, war zu erwarten, dass das Metall bei Zimmertemperatur eine Flüssigkeit ist, da das Cäsium bei 28 °C schmilzt. Wegen der hohen Reaktionsfähigkeit durfte das gesamte irdische Ekacäsium nur in Gestalt von Salzen anzutreffen sein, die hinsichtlich ihrer Löslichkeit die Salze der übrigen Alkalimetalle übertreffen mussten, da die Löslichkeit der Salze in Richtung vom Lithium zum Cäsium steigt. Doch den Wissenschaftlern des 19. Jahrhunderts gelang es nicht, dieses interessante Element zu finden.
Nach Entdeckung der radioaktiven Nachbarn des Elements Nummer 87 wurde offensichtlich, dass es ebenfalls radioaktiv sein musste. Doch auch das brachte keine Klarheit in die Situation.
Die Wissenschaftler, die sich mit der Suche nach dem Element Nummer 87 befassten, kann man in zwei Gruppen unterteilen. Die erste Gruppe nahm die Existenz stabiler oder

langlebiger Isotope dieses Elements in der Natur an und richtete die Suche auf Minerale sowie Konzentrate von Alkalimetallen. Man suchte im Wasser der Meere und Ozeane, in der Asche von Heu und von Pilzen, in der Melasse und in der Zigarrenasche. Die zweite Gruppe von Wissenschaftlern orientierte sich auf die Radioaktivität des Elements Nummer 87 und suchte es unter den Zerfallsprodukten der Nachbarelemente.

Bei der Suche nach Ekacäsium im Wasser der Meere und Ozeane war das Wasser des Toten Meeres von besonderem Interesse. Expeditionen hatten festgestellt, dass das Wasser dieses Meeres beträchtliche Mengen von Alkalimetall-Ionen, Halogenen und anderen Elementen enthält. »Im Wasser des Toten Meeres kann man nicht ertrinken«, berichteten populäre Zeitschriften. Den englischen Wissenschaftler I. Friend, der 1925 in dieser Gegend mit seinen Untersuchungen begann, interessierte hingegen etwas anderes. »Schon vor einigen Jahren kam mir in den Sinn, dass man Ekacäsium im Toten Meer finden kann, sofern es nur zur beständigen Existenz fähig ist.«

Man entfernte sämtliche Elemente – die Alkalimetalle ausgenommen – aus den Wasserproben. Die Chloride der Alkalimetalle wiederum trennte man durch fraktionierte Fällung. Das Chlorid des Ekacäsiums hätte am leichtesten löslich sein müssen. Doch die Röntgenspektralanalyse nach Abschluss der letzten Trennungsstufe erbrachte keinen Nachweis von Ekacäsium.

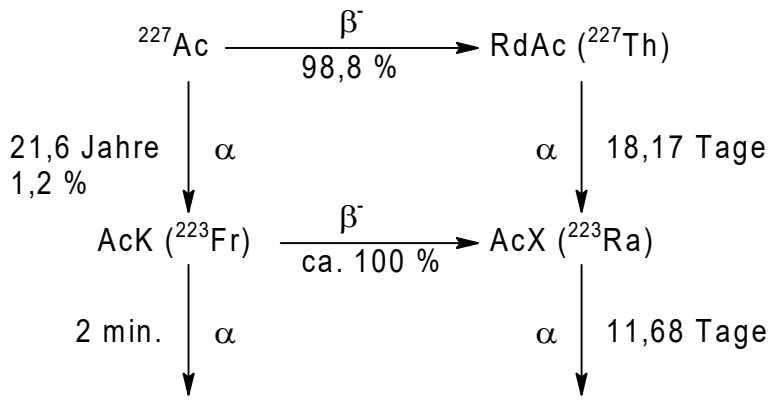
Trotzdem tauchten in der Literatur alsbald einige Mitteilungen über die Entdeckung des Elements Nummer 87 auf, die sich jedoch alle in der Folgezeit nicht bestätigten. 1926 teilten die englischen Chemiker G. Drews und F. Loring mit, sie hätten die Linien des Ekacäsiums in den Röntgenogrammen von Mangansulfat beobachtet und schlugen für das neuentdeckte Element die Bezeichnung Alkalinium vor. 1929 entdeckte der amerikanische Physiker F. Allison mit Hilfe seines in der Grundlage falschen magnetooptischen Analysenverfahrens Spuren des Elements in seltenen Mineralen von Alkalimetallen wie Samarskit, Pollucit und Lepidolith. Er nannte es Virginium. 1931 hatten die amerikanischen Wissenschaftler G. Papish und E. Wajner angeblich sogar Ekacäsium aus dem Mineral Samarskit abgetrennt, und der rumänische Chemiker G. Hulubey fand das Ekacäsium 1937 im Mineral Pollucit und nannte es Moldawium. Doch alle diese Entdeckungen konnten nicht bestätigt werden, da die Entdecker des Alkaliniums, Virginiums und Moldawiums eine wichtige Eigenschaft des Ekacäsiums, seine Radioaktivität, nicht berücksichtigt hatten.

Doch auch die zweite Wissenschaftlergruppe, die sich mit der Suche nach dem Ekacäsium unter den Produkten radioaktiver Zerfallsreihen befasste, war vom Missgeschick verfolgt. In keiner der damals bekannten radioaktiven Zerfallsreihen, die vom Uran 238 (4 n + 2), Uran 235 (4 n + 3) und Thorium 232 (4 n) ausgehen, verlaufen die radioaktiven Umwandlungen über Isotope des Elements Nummer 87. Das konnte zwei Gründe haben: Entweder trat das Element Nummer 87 in der fehlenden Reihe (4 n + 1) auf, oder der radioaktive Zerfall von Uran 238 bzw. Uran 235 im Abschnitt Radium–Polonium war nicht sorgfältig genug untersucht worden.

Tatsächlich entdeckte man gleich zu Beginn einer sorgfältigen Untersuchung der Zerfallsreihe von Uran 238, dass das Isotop ^{214}Bi auf zwei Wegen zerfallen kann, durch Alphazerfall unter Übergang in ^{210}Tl oder durch Betazerfall unter Übergang zum Isotop ^{214}Po. Diese Erscheinung erhielt die Bezeichnung verzweigter Zerfall oder radioaktive Verzweigung, und die Existenz einer derartigen Verzweigung im Abschnitt Radium–Polonium konnte erwartet werden.

Die erste Mitteilung über die Entdeckung des Elements Nummer 87 als radioaktives Zerfallsprodukt tauchte bereits 1913 auf und ging auf den englischen Chemiker J. A. Cranston zurück. Bei der Arbeit an einem ^{228}Ac-Präparat entdeckte er die schwache Alphastrahlung dieses Isotops (neben der bereits früher bekannten Betastrahlung). Durch Alphazerfall verwandelt sich ^{228}Ac in ein Isotop des Elements Nummer 87, in ^{224}87. Leider blieb Cranstons Mitteilung unbemerkt.

Ein Jahr später beobachteten gleich drei österreichische Radiochemiker, Meyer, Heß und Paneth, den verzweigten Zerfall des Isotops ^{227}Ac, das zur Zerfallsreihe von Uran 235 (4 n + 3) gehört. Sie entdeckten Alphateilchen mit einer Weglänge von 3,5 cm in Luft. »Diese Teilchen entstehen beim Alphazerfall von gewöhnlich betaaktivem ^{227}Ac«, überlegten sie, »... dann muss das Zerfallsprodukt ein Isotop des Elements Nummer 87 sein.«
Vielerorts jedoch betrachtete man die Schlüsse dieser Wissenschaftler mit Misstrauen. Das lag hauptsächlich daran, dass die beobachtete Alphaaktivität sehr schwach war und eine Fehlermöglichkeit enthielt, um so mehr, als sich im Actinium-227-Präparat Protactiniumverunreinigungen befinden konnten, und Protactinium ist imstande, Alphateilchen der erwähnten Art auszusenden.
Neben den hier genannten experimentellen Arbeiten ist auch eine theoretische Untersuchung des Odessaer Chemikers D. Dobrosserdow von Interesse. 1925 veröffentlichte er in der »Ukrainischen chemischen Zeitschrift« eine Mitteilung, worin er interessante Überlegungen zum Atomgewicht sowie zu den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Elements Nummer 87 anstellte sowie auch darüber, wo und nach welchen Verfahren es zu suchen sei. Insbesondere unterstrich er, dass das Ekacäsium »unvermeidlich ein höchst radioaktives Element sein muss«. Dobrosserdow unterlief jedoch ein ärgerlicher Fehler, weil er annahm, die bekannte Radioaktivität von Kalium und Rubidium erkläre sich aus der Anwesenheit von Ekacäsium in diesen Elementen.
Falls russische Wissenschaftler ein Element mit so interessanten Eigenschaften entdecken sollten, schlug Dobrosserdow vor, ihm die Bezeichnung »Russium« zu geben.
Ein Jahr später erschienen zwei Arbeiten gleichzeitig. Der hervorragende Radiochemiker O. Hahn (Deutschland) und G. Hevesy (Ungarn) unternahmen Versuche, das Vorhandensein von Ekacäsium in radioaktiven Zerfallsreihen nachzuweisen. Hevesy hatte den Alphazerfall von ^{228}Ac und ^{227}Ac sowie den Betazerfall von Emanationen, d. h. Radonisotopen, untersucht und gezeigt, dass beim Betazerfall von Emanationen keine Isotope des gesuchten Elements gebildet werden und dass die Menge des Isotops ^{224}87 beim Zerfall von Actinium 228, wenn das genannte Isotop dabei wirklich entstehen sollte, kleiner sein müsse als 1/200.000 der Ausgangsmenge an ^{228}Ac-Kernen.
Zwölf Jahre vergingen, und Ende 1938 begann die französische Chemikerin Marguerite Perey, eine Mitarbeiterin des Pariser Radiuminstituts, die Suche nach dem Element Nummer 87. Sie wiederholte die Versuche von Meyer, Heß und Paneth und entdeckte natürlich ebenfalls Alphateilchen mit einer Weglänge von 3,5 cm. Um nachzuweisen, dass diese rätselhaften Teilchen vom Actinium und nicht vom Protactinium emittiert werden, reinigte Frau Perey das Actinium sehr sorgfältig von Verunreinigungen und Tochterprodukten. Durch Fällung mit vierwertigem Cerhydroxid entfernte sie das Radioactinium, ein Thoriumisotop, aus der Lösung; mit Bariumcarbonat wurden die Radiumisotope beseitigt und mit Lanthanhydroxid schließlich das Actinium.
Die nach dieser Behandlung zurückbleibende Mutterlauge konnte nur noch Alkali- und Ammoniumsalze enthalten und durfte, so schien es, nicht radioaktiv sein. Doch nach dem Eindampfen konnte im Rückstand eine deutlich ausgeprägte Betaaktivität mit einer Halbwertszeit von 22 Minuten registriert werden. So war klar, dass diese Aktivität mit einem Alkalimetall zusammenhängen musste. Die Annahme lag nahe, dass dieses Element beim Alphazerfall von Actinium entsteht und nach dem Verschiebungssatz auf Kerne des Elements Nummer 87 zurückgeht. Um das nachzuweisen, überführte Frau Perey die Aktivität zusammen mit Cäsiumperchlorat in den Niederschlag. Die Aktivität der erhaltenen Cäsiumperchloratkristalle nahm ebenfalls mit der Halbwertszeit von 22 Minuten ab.
So hatte Frau Perey festgestellt, dass beim ^{227}Ac eine radioaktive Verzweigung besteht: In 1,2 % aller Fälle bildet sich bei Emission von Alphateilchen ein Betastrahler mit den Eigenschaften eines schweren Alkalimetalls und der Halbwertszeit von 22 Minuten:



Eine lange, mühselige Arbeit war erfolgreich abgeschlossen worden, und am 9. September 1939 teilte Frau Perey die Entdeckung des Elements Nummer 87 mit. Entsprechend der Nomenklatur, die für natürliche radioaktive Elemente verwendet wurde, wählte sie zunächst den Namen Actinium K. Später, 1946, nannte Frau Perey ihr Element Francium zu Ehren ihres Heimatlandes, und 1949 bestätigte die Internationale Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) diese Bezeichnung sowie das Symbol Fr.

Wie man es untersuchte

Neben dem ^{223}Fr sind heute einige weitere Isotope des Elements Nummer 87 bekannt. Doch nur das ^{223}Fr kommt in der Natur in halbwegs merklichen Mengen vor. Aus dem radioaktiven Zerfallsgesetz lässt sich berechnen, dass in einem Gramm natürlichen Urans $4 \cdot 10^{-18}$ g ^{223}Fr enthalten sind. Das bedeutet aber, dass etwa 500 g Francium 223 mit der Gesamtmasse allen irdischen Urans im radioaktiven Gleichgewicht stehen. In verschwindend geringen Mengen existieren auf der Erde noch zwei weitere Isotope des Elements Nummer 87, ^{224}Fr (ein Mitglied der radioaktiven Familie des Thoriums) und ^{221}Fr. Natürlich ist es praktisch unmöglich, auf der Erde ein Element nachzuweisen, dessen Weltvorrat nicht einmal ein Kilogramm erreicht. Deshalb erfolgen alle Untersuchungen des Franciums und seiner wenigen Verbindungen an künstlichen Produkten.
Lange Zeit hindurch war Francium 223 das einzige Isotop, das in Versuchen zur Erforschung der chemischen Eigenschaften des Elements Nummer 87 Verwendung fand. Deshalb suchten] die Chemiker naturgemäß Verfahren zur Beschleunigung seiner Abtrennung aus dem ^{227}Ac. 1953 entwickelten M. Perey und der bekannte französische Radiochemiker G. Adlow ein Schnellverfahren zur Abtrennung dieses Isotops mittels Papierchromatographie. Bei diesem Verfahren wird die ^{223}Fr-haltige ^{227}Ac-Lösung auf das eine Ende eines Papierbandes aufgetragen, das danach in das Eluierungsmittel getaucht wird. Bei Bewegung des Lösungsmittels längs des Papierbandes erfolgt eine Auftrennung der radioaktiven Elemente in Längsrichtung. ^{223}Fr als Alkalimetall bewegt sich mit der Lösungsmittelfront vorwärts und wandert im Vergleich mit anderen Elementen am weitesten. In der Folgezeit schlug Adlow zur Abtrennung des ^{223}Fr eine komplizierte organische Verbindung, das alpha-Thenoyltrifluoroaceton (TTA), vor.
Nach dem beschriebenen Verfahren gelingt es, innerhalb von 10 bis 40 Minuten ein reines Francium-223-Präparat abzutrennen. Wegen der geringen Halbwertszeit kann man höchstens zwei Stunden mit dem Präparat arbeiten, weil dann bereits eine merkliche Menge von Tochterprodukten entsteht und das Francium entweder davon gereinigt werden muss oder eine erneute Abtrennung des Franciums notwendig ist.
Mit der Entwicklung der Ionenbeschleunigungstechnik und der Schaffung der Zyklotrone wurden neue Verfahren zur Franciumdarstellung erarbeitet. Bei Bestrahlung von Thorium- oder Urantargets mit hochenergiereichen Protonen entstehen Franciumisotope. Das

längstlebige so gewonnene Isotop ist das Francium 212 mit einer Halbwertszeit von 19,3 Minuten. Innerhalb von 15 Minuten entstehen bei Bestrahlung von 1 g Uran mit) einem Protonenbündel der Energie 660 MeV im Synchrozyklotron des Laboratoriums für Kernprobleme des Vereinigten Instituts für Kernforschung in Dubna $5 \cdot 10^{-13}$ g Francium 212 mit einer Aktivität von $2{,}5 \cdot 10^{7}$ Zerfallsvorgängen in der Minute.
Die Gewinnung des Franciums aus den bestrahlten Targets ist ein äußerst komplizierter Vorgang. In sehr kurzer Zeit muss das Francium aus einem Gemisch extrahiert werden, das fast sämtliche Elemente des Periodensystems enthält. Einige Verfahren zur Abtrennung von Francium aus bestrahltem Uran wurden von den sowjetischen Radiochemikern A. K. Lawruchina, A. A. Posdnjakow und S. S. Rodin entwickelt; mit der Abtrennung aus bestrahltem Thorium hat sich der amerikanische Radiochemiker E. Hyde befasst. Die Abtrennung von Francium beruht auf seiner gemeinsamen Fällung mit schwerlöslichen Salzen (Cäsiumperchlorat oder Cäsiumsilikowolframat) oder mittels freier Silizium-Wolfram-Säure. Die Abtrennungsdauer für das Francium beträgt bei diesem Verfahren 25 bis 30 Minuten.
Ein weiteres Verfahren zur Darstellung von Francium beruht auf Reaktionen, die bei Bestrahlung von Targets aus Blei, Thallium oder Gold mit mehrfachgeladenen Bor-, Kohlenstoff- oder Neon-Ionen stattfinden, die in Zyklotronen oder Linearbeschleunigern beschleunigt wurden. Geeignet sind folgende Target-Geschoss-Paare:
Pb + B, Tl + C und Au + Ne.
Francium 212 entsteht beispielsweise bei Bestrahlung einer Goldfolie mit Neon-22-Ionen der Energie 140 MeV nach folgender Reaktionsgleichung:

$$^{197}\mathrm{Au} + {}^{22}\mathrm{Ne} \longrightarrow {}^{219}\mathrm{Ac} \longrightarrow {}^{212}\mathrm{Fr} + {}^{4}\mathrm{He} + 3\ {}^{1}\mathrm{n}.$$

Das bequemste und rascheste Verfahren zur Abtrennung von Franciumisotopen aus bestrahltem Gold haben die sowjetischen Radiochemiker N. Malzewa und M. Schalajewski entwickelt. Francium wird in Gegenwart von Tetraphenylborat mit Nitrobenzol aus einer Silikagelsäule extrahiert.
Mit Hilfe dieser drei Verfahren wurden 18 Franciumisotope mit den Massenzahlen 203 bis 213 und 218 bis 224 erhalten.
Da Francium nicht in wägbaren Mengen dargestellt werden kann, sind seine physikalisch-chemischen Konstanten meist unter Berücksichtigung der Eigenschaften der übrigen Alkalimetalle berechnet worden. So hat man festgestellt, dass die Schmelztemperatur von Francium etwa 8 °C, seine Siedetemperatur dagegen ungefähr 620 °C beträgt.
Alle Versuche zur Ermittlung der chemischen Eigenschaften von Francium erfolgten natürlich mit ultrakleinen Mengen. Die Lösungen enthielten nur 10^{-13} bis 10^{-9} g Francium. Bei diesen Konzentrationen können Vorgänge Bedeutung erlangen, die wir gewöhnlich vergessen, wenn wir es mit makroskopischen Stoffmengen zu tun haben. Beispielsweise kann unter derartigen Verhältnissen das radioaktive Isotop aus der Lösung »verlorengehen«, weil es von den Gefäßwänden, an der Oberfläche von Niederschlägen sowie an möglichen Verunreinigungen adsorbiert wird. Aus diesem Grunde sollte man bei Untersuchungen der Franciumeigenschaften offenbar mit konzentrierteren Lösungen arbeiten. Dabei treten jedoch infolge Radiolyse- und Ionisationsvorgängen neue Schwierigkeiten auf.
Doch trotz aller Schwierigkeiten wurden einige gesicherte Daten über die chemischen Eigenschaften von Francium erhalten. Am besten untersucht ist die gemeinsame Fällung von Francium mit verschiedenen unlöslichen Verbindungen. So wird es durch die Cäsium- und Rubidiumchloroplatinate Cs_2PtCl_6 und Rb_2PtCl_6, von Cäsiumchlorobismutat Cs_2BiCl_5, von Cäsiumchlorostannat Cs_2SnCl_6 und von Cäsiumchloroantimonat $Cs_2SbCl_5 \cdot 2{,}5\ H_2O$ aus der Lösung mitgerissen, desgleichen von freien Heteropolysäuren wie Wolframatokieselsäure und Wolframatophosphorsäure.

Francium wird an Ionenaustauscherharzen (Sulfokationiten) aus neutralen und schwach sauren Lösungen leicht adsorbiert. Mit Hilfe solcher Harze wird Francium von den meisten chemischen Elementen abgetrennt. Das dürften auch schon sämtliche Erfolge gewesen sein.
Eine umfangreiche Verwendung des Elements Nummer 87 in der Praxis zu erwarten ist natürlich unangebracht. Trotzdem ist auch Francium nützlich. Erstens kann man mit seiner Hilfe (d. h. anhand seiner Strahlung) rasch die Anwesenheit von Actinium in natürlichen Objekten ermitteln; zweitens hofft man, Francium zur Frühdiagnostik des Sarkoms zu benutzen. Man hat Vorversuche zum Studium des Verhaltens von Francium im Organismus von Ratten unternommen. Dabei wurde festgestellt, dass Francium selektiv in Geschwülsten akkumuliert wird, und zwar in frühen Erkrankungsstadien. Diese Ergebnisse sind äußerst interessant, doch erst die Zukunft kann zeigen, ob es gelingen wird, sie auch in der onkologischen Praxis zu nutzen.

Radium

von W. W. Stanzo



Das Element Nummer 88 wurde 1898 durch das Ehepaar Curie in einem Mineral entdeckt, das unter den Bezeichnungen Uranpechblende, Uranpecherz und Nasturan bekannt ist. Bereits während dieser allerersten Arbeiten wurde klar, dass es sich bei dem neuen Element um ein Bariumhomolog handelt. Bei der fraktionierten Trennung der Komponenten fand eine Akkumulierung der Aktivität in der Bariumfraktion statt.
Dem Namen des Elements Nummer 88 wurde ebenso wie den Halogennamen eine der jeweils offenkundigsten Eigenschaften zugrunde gelegt. Das Wort Radium stammt vom lateinischen radius, der Strahl, so dass sich der Elementname wörtlich mit »das Strahlende« übersetzen lässt.
Wodurch ist Radium nun so bedeutungsvoll und interessant?
»Die Erforschung und Nutzung der radioaktiven Eigenschaften von Radium hat in der Untersuchung der Struktur des Atomkerns und der Radioaktivität eine ungeheure Rolle gespielt. Die bei der Abtrennung von Verbindungen aus den Radiumerzen entwickelten Verfahren und das Studium der Verbindungseigenschaften bildeten die Grundlage der radiochemischen Verfahren.«
Diese beiden Sätze aus der kleinen sowjetischen Enzyklopädie »Atomenergie« sagen in allgemeinster Form das Wichtigste und Interessanteste über das Radium.

Die Geschichte des Dienstes an der Wissenschaft 1898

November/Dezember: Entdeckung des Radiums.
Ein genaueres Datum dieser Entdeckung ist im Unterschied zum Polonium nicht bekannt. Aus erhalten gebliebenen Laborjournalen geht hervor, dass Pierre und Marie Curie im November 1898 bereits »von der Existenz eines aktiven Stoffes« wussten, »der im Unterschied zu Polonium durch Schwefelsäure gefällt wird«. Die Bezeichnung Radium, allerdings noch mit einem Fragezeichen versehen, tauchte erstmals in einer Notiz von der Hand Pierre Curies auf und ist vom 17. November datiert: »Also löst sich das Radiumsulfat in SO_4H_2 besser als Bariumsulfat?«
Doch danach kommt es in den Laborjournalnotizen zu einer Unterbrechung von etwa einem Monat. Die nächste Notiz wurde erst am 18. Dezember niedergeschrieben. Das Ehepaar Curie hatte zu diesem Zeitpunkt bereits Gewissheit gewonnen, dass sich in der Uranpechblende neben dem Polonium auch Radium befindet.
Die erste Mitteilung »Über einen neuen stark radioaktiven Stoff, der in der Pechblende enthalten ist« stammt vom 26. Dezember 1898. Die Zusammenfassung lautet: »Entdeckung eines stark radioaktiven Stoffes, der als Bariumbegleiter auftritt. Demarsay hat eine neue Linie im Spektrum entdeckt, deren Intensität mit zunehmender Aktivität ansteigt. Für diesen Stoff wird der Name Radium vorgeschlagen.«
Zwei neue chemische Elemente – Polonium und Radium – sind das Ergebnis des ersten gemeinsamen Arbeitsjahres des Ehepaars Curie zum Problem der Radioaktivität. Das erste Arbeitsheft wurde am 16. Dezember 1897 begonnen, ein Jahr und neun Tage vor der Mitteilung über die Entdeckung des Radiums. Doch das war nur der Anfang einer

Titanenarbeit. Die neuen Elemente fielen durch eine Strahlung auf, die beträchtlich stärker war als die Strahlung des Urans. Pierre und Marie Curie waren davon überzeugt, dass sie neue Elemente entdeckt hatten. Doch »um die Chemiker zu veranlassen, diese Meinung zu akzeptieren, musste man die neuen Elemente abtrennen«.

1899/1901: Die Arbeit am Radium wurde fortgesetzt.
»Pierre Curie konzentrierte sich auf die Untersuchung der Eigenschaften des Radiums, ich dagegen setzte die chemische Bearbeitung fort, mit dem Ziel, die reinen Radiumsalze darzustellen. Ich musste immer je 20 kg Ausgangsmaterial aufarbeiten; deshalb war unser Schuppen mit großen Bottichen vollgestellt, in denen sich Niederschläge und Lösungen befanden; es war eine mühvolle Arbeit; das Schleppen der Gefäße, das Umgießen der Flüssigkeiten und das stundenlange Rühren der in einem gusseisernen Kessel siedenden Masse mit einer Eisenstange. Ich gewann aus dem Erz das radiumhaltige Barium, das dann in Gestalt seines Chlorids fraktioniert kristallisiert wurde. Das Radium sammelte sich in den schwerstlöslichen Fraktionen an, und dieses Verfahren sollte zur Abtrennung von reinem Radiumchlorid führen.«
So berichtete Marie Sklodowska-Curie über jene Zeit. Die reinen Radiumpräparate waren noch nicht dargestellt, aber wir dürfen nicht glauben, dass diese Jahre für die Wissenschaftler nur Schwerstarbeit mit sich gebracht hätten. Bei der Gewinnung von Radiumpräparaten immer größerer Konzentrat-Ionen entdeckten sie:
- die vom Radium verursachte induzierte Radioaktivität;
- den Einfluss der Strahlung auf einige chemische Prozesse;
- den Leuchteffekt stark radioaktiver Präparate.
»Besonders froh waren wir«, schrieb Marie Sklodowska-Curie, »als wir feststellten, dass alle von uns erhaltenen angereicherten Radiumprodukte leuchteten. Pierre Curie, der davon träumte, dass sie eine schöne Farbe haben sollten, musste zugeben, dass ihm diese unerwartete Besonderheit Freude bereitete. Ungeachtet der schweren Arbeitsbedingungen waren wir sehr glücklich.«
Das Radium wurde berühmt, ja sogar – in gewissem Maße – modern. Berühmt wurde auch das Ehepaar Curie. Dabei blieben sich aber beide selbst treu. Lassen Sie uns dazu nochmals aus dem von Marie über Pierre Curie geschriebenen Buch zitieren:
»Pierre Curie machte sich die uneigennützigste großzügigste Position zu Eigen. Im Einverständnis mit mir lehnte er es ab, aus unserer Entdeckung materiellen Nutzen zu ziehen. Deshalb nahmen wir keinerlei Patent, sondern veröffentlichten rückhaltlos alle Ergebnisse unserer Untersuchungen ebenso wie das Verfahren der Radiumgewinnung.«
Dieser Umstand musste sich unvermeidlich auf die Entwicklung der Forschungsarbeiten im Bereich der Radioaktivität auswirken. Die Wissenschaftler verschiedener Länder begannen, Radiumpräparate und Radiumzerfallsprodukte zu untersuchen. Das führte zu neuen Erkenntnissen.
1899 fand ein junger französischer Physiker, der zu den wenigen Helfern des Ehepaars Curie gehörte, Andre Debierne, das neue radioaktive Element Actinium. Im Januar 1900 berichtete der englische Wissenschaftler E. Dorn über die Entdeckung der Radiumemanation, eines gasförmigen radioaktiven Stoffes, der später als das neue Element Radon erkannt wurde. Im Mai 1900 wurde eine Radiumstrahlung entdeckt (sie wird heute als Gammastrahlung bezeichnet), die den Röntgenschen X-Strahlen ähnlich ist.
Eine Kettenreaktion hervorragender Entdeckungen in der Kernphysik setzte ein und entwickelte sich unaufhaltsam weiter.

1902: Das Ehepaar Curie hatte endlich das erste Dezigramm reinen Radiumchlorids dargestellt.

An dieser Probe wurde zum ersten Mal das Atomgewicht des Radiums bestimmt. Nach Marie Curies Messungen betrug es 225,9 – verblüffend genau! Wir wissen heute, dass das Radium aus dem Uranerz das Isotop mit der Massenzahl 226 ist.
Im gleichen Jahr wurde die Wärmeemission des Radiums durch Pierre Curie entdeckt. Und im November dieses Jahres veröffentlichten schließlich Ernest Rutherford und Frederic Soddy ihre Theorie des radioaktiven Zerfalls und formulierten das Gesetz der radioaktiven Umwandlungen.
»Insbesondere lässt sich feststellen, dass das Radium ein Nachfahre des Urans und das Polonium ein Nachfahre des Radiums ist«, schrieb Marie Curie.

1903: Die Lawine großer und kleiner Entdeckungen wuchs immer weiter an.
Aus England kam die Mitteilung von der Entdeckung des Heliums in den Produkten der Radiumstrahlung (W. Ramsay und F. Soddy); so gelangte die Vorstellung von der Natur der Alphastrahlung in die Physik. Die Tatsache der Existenz zweier verschiedener Strahlungsarten, der Alpha- und Betastrahlung, wurde 1899 von Rutherford entdeckt.
Im gleichen Jahr erhielten Pierre und Marie Curie gemeinsam mit Henri Becquerel den Nobelpreis für Physik. Mit dem Nobelpreis für Chemie, in der Hauptsache ebenfalls für Untersuchungen am Radium, wurde Marie Curie 1911 ausgezeichnet.
In Pierre Curies Rede aus Anlass der Nobelpreisverleihung heißt es u. a.: »Es ist zu vermuten, dass das Radium in verbrecherischen Händen zu einer sehr großen Gefahr werden wird, und so ist es hier angebracht, die Frage zu stellen, ob die Menschheit eigentlich an der Enthüllung weiterer Geheimnisse der Natur interessiert ist, ob sie genügende Reife erwarb, um das erhaltene Wissen mit Nutzen zu verwenden, und ob dieses nicht vielmehr nachteiligen Einfluss auf die Zukunft der Menschheit nehmen könnte. Das Beispiel der Entdeckung Nobels ist hier ein Markstein: Hochleistungsfähige Sprengstoffe erlaubten es, hervorragende Arbeiten ins Werk zu setzen, doch gleichzeitig stellen sie in den Händen großer Verbrecher ein entsetzliches Vernichtungsmittel dar, das die Völker zum Kriege treibt. Ich gehöre zur Zahl jener, die gemeinsam mit Nobel glauben, dass die Menschheit aus den neuen Entdeckungen mehr Nutzen als Schaden ziehen wird.«
Das Jahr 1903 zeichnete sich noch dadurch aus, dass in diesem Jahr auch die ersten Untersuchungen des Radiums und der Radioaktivität in Russland begannen. Im Sommer 1903 stellte der Physikprofessor der Moskauer Universität Alexej Petrowitsch Sokolow (1854–1928) fest, dass das Kohlendioxid der Mineralquelle Narsan radioaktiv ist und dass die Luft in der Nähe der Fontäne von Pjatigorsk Ionisierung aufweist. In der Folgezeit untersuchten Sokolow und seine Mitarbeiter die Radioaktivität anderer Mineralwässer des Kaukasus sowie die Radioaktivität von Heilerden ebenso wie die Radioaktivität der Luft. An der Universität las Sokolow eine Vorlesungsreihe mit dem Titel »Radioaktivität«, aber erst zehn Jahre später konnte er auch praktische Übungen zu dieser Vorlesungsreihe organisieren. Zwei Jahre zuvor gründete er das radiologische Laboratorium in Moskau. Zu diesem Zeitpunkt waren ähnliche Arbeitsstellen bereits in Tomsk und in Odessa entstanden.
Außerdem begannen sich in Petersburg im mineralogischen Laboratorium W. I. Wernadski und K. A. Nenadkewitsch mit der praktischen Untersuchung radioaktiver Minerale zu befassen und erzielten dabei neue wissenschaftliche Erkenntnisse.
Sokolows Laboratorium wurde auch noch dadurch bekannt, dass hier erstmals die Radioaktivität des Ferganaerzes untersucht wurde, jenes Erzes, aus dem man 1921 die ersten sowjetischen konzentrierten Radiumpräparate gewann.

1904/1906: Untersuchungen von Pierre Curie (gemeinsam mit A. Labord) über die Radioaktivität von Mineralwässern und Gasen, die von Mineralquellen ausgeschieden werden. Beginn der Erforschung der physiologischen Wirkung der Radiumstrahlung und der Radiumemanation (gemeinsam mit Becquerel).

1906 wurde in Frankreich das erste radiologische klinische Laboratorium gegründet. Zwei Jahre früher entstand die erste Radiumfabrik. Der Begründer dieses Werkes war Arme de Nille, der auch die neue Zeitschrift »Radium« unterstützte, die erste Publikation, die ganz und gar den Problemen der Radioaktivität gewidmet war.
Am 19. April 1906 starb Pierre Curie. Ein Unglücksfall setzte seinem Leben ein Ende. Marie Sklodowska-Curie führte die Arbeiten allein fort. Sie wurde zur Nachfolgerin Pierres auf dem Lehrstuhl für Physik an der Sorbonne und damit zugleich der erste weibliche Professor an einer der berühmtesten Universitäten der Welt.
Einige Monate vor dem tragischen Ereignis gelang es einem übermäßig neugierigen amerikanischen Reporter, in den Garten am Haus des Ehepaars Curie einzudringen. Er überraschte Marie Curie, und so kam sie nicht umhin, ihm ein Interview zu gewähren. Der Reporter interessierte sich buchstäblich für alles: Mitteilungen über Maries Jugend, über den Appetit und die Neigungen ihrer Töchter, über die Psychologie einer Frau, die sich der Wissenschaft gewidmet hat, doch am wenigsten interessierte ihn die Wissenschaft selbst. Damals geschah es, dass Marie, Sklodowska-Curie seine aufdringliche Fragerei unterbrach und zum ersten Mal jenen Satz aussprach, den sie in der Folgezeit oft wiederholte: »In der Wissenschaft müssen wir uns für die Dinge und nicht für die Persönlichkeiten interessieren.«
In Kenntnis dieses ihres Prinzips hat sich der Verfasser dieser Zeilen bemüht, die »Dinge« in den Vordergrund zu bringen: Stoffe, Ereignisse, Tatsachen. Doch dessenungeachtet berichten sowohl die »Dinge« als auch die stets zurückhaltenden Zeilen aus den Dokumenten sehr vieles über die »Persönlichkeiten«, über zwei in höchstem Grade ungewöhnliche Persönlichkeiten, über ihr Talent und ihre außergewöhnliche Arbeitsfähigkeit, über Hartnäckigkeit und Uneigennützigkeit sowie über Menschlichkeit im wahrsten Sinne dieses Wortes.
Marie Sklodowska-Curies fast stets mit dem Radium im Zusammenhang stehende Arbeit dauerte noch 28 Jahre. Am 4. Juli 1934 starb sie an der Strahlenkrankheit.
Kehren wir jedoch zur Geschichte des Elements Nummer 88 zurück.

1910: Marie Curie und Andre Debierne gelang es, metallisches Radium darzustellen.
Es wurde durch Elektrolyse gewonnen, und zwar aus einer wässrigen Lösung, die 0,106 g $RaCl_2$ enthielt. Dabei fanden eine Quecksilberkathode und eine Anode, die aus einer Platin-Iridium-Legierung hergestellt war, Verwendung. Das erhaltene Radiumamalgam wurde, um das Quecksilber abzudestillieren, im Wasserstoffstrom auf 700 °C erhitzt.
Radium ist ein silberweißes, verhältnismäßig leichtes Metall mit einer Dichte von etwa 6 g/cm^3. Es besitzt auch keinen besonders hohen Schmelzpunkt, dieser liegt bei 960 °C. An der Luft erfolgt rasch eine Schwärzung des Radiums infolge seiner Reaktion mit dem Stickstoff unter Bildung des Nitrids Ra_3N_2. In seiner chemischen Aktivität übertrifft das Element Nummer 88 die Erdalkalimetalle merklich. Insbesondere bewirkt es eine stürmische Zersetzung von Wasser nach der Reaktion:

$$Ra + 2\ H_2O \longrightarrow Ra(OH)_2 + H_2.$$

Alltag und Praxis

Damit endet im Grunde genommen die hervorstechendste Periode in der Geschichte des Elements Nummer 88. In der Geschichte der Radioaktivität wird es noch einmal zwei stürmische Jahrzehnte in den dreißiger und vierziger Jahren unseres Jahrhunderts geben, wenn die Kettenreaktion der Entdeckungen in die zweite Runde geht. Doch diese Entdeckungen werden in der Hauptsache bereits mit anderen Elementen, vor allem mit dem Uran, verknüpft sein.

Und was ist mit dem Radium? Wir können sagen, dass nach 1910 der Alltag des Radiums begann. Es wurde in verhältnismäßig großem Umfang verwendet. Radiumpräparate benutzte man zur Therapie bösartiger Geschwülste und anderer schwerer Krankheiten. Radiumsalze wurden Bestandteil von Leuchtfarben. Etwas später unternahm man erstmals den Versuch, die Gammastrahlung des Radiums in der Defektoskopie von Metallteilen einzusetzen. Es wurden Radiumvergleichsmuster als Einheiten der Radioaktivität hergestellt. Später, nach der Entdeckung des Neutrons 1932 durch J. Chadwick, kamen die Radium-Beryllium-Neutronenquellen auf. Untersuchungen der Eigenschaften des Radiums und seiner Verbindungen wurden fortgesetzt.
Doch mit den Jahren, mit der Fortentwicklung der Kerntechnik und Kernphysik wurde das Radium allmählich in den Hintergrund gedrängt. Andere radioaktive Elemente und Isotope waren günstiger, sowohl für die Gammadefektoskopie als auch für die Strahlentherapie. Cobalt 60, das heute für diese Zwecke eingesetzt wird, ist sehr viel billiger und leichter zugänglich als Radium.
Andere, weniger gefährliche Strahler fanden Eingang in die Leuchtfarbenproduktion. Auch die Radium-, Beryllium- und Radon-Beryllium-Neutronenquellen sind allmählich von der Bildfläche verschwunden, bessere sind an ihre Stelle getreten.
Nur als Etalou der Radioaktivität und als Radonquelle haben die Radiumsalze ihre Position nicht aufgeben müssen.
Das letzte große Ereignis in der Geschichte des Elements Nummer 88 geschah 1967. Praktisch gleichzeitig wurden in den berühmten Laboratorien von Dubna und Berkeley die Neutronenmangelisotope des Radiums mit den Massenzahlen von 206 bis 214 dargestellt. Bis dahin waren nur die Isotope mit den Massenzahlen 213 sowie 218 bis 230 bekannt gewesen. Alle diese Isotope sind kurzlebige Alphastrahler mit Halbwertszeiten zwischen 0,4 und 15 Sekunden. Das längstlebige Radiumisotop aber ist jenes Radium 226, das das Ehepaar Curie entdeckte: Es »lebt« 1617 Jahre.

Radiuminstitute

Das Radium ist also in den Hintergrund getreten. Trotzdem gibt es auch heute einige Radiuminstitute auf der Welt, die eine sehr aktive Tätigkeit entfalten.
Pierre Curie träumte bis ans Ende seiner Tage von der Schaffung eines Radiuminstituts in Paris. Seine Errichtung fand erst 1913 statt. Es bestand aus zwei Abteilungen, dem radioaktiven Laboratorium unter der Leitung von Marie Sklodowska-Curie und dem Laboratorium für biologische Forschung und Strahlentherapie, dessen erster Leiter der hervorragende französische Mediziner Claude Rego war. Dieses Institut existiert heute noch.
1922 wurde das Radiuminstitut in Leningrad gegründet, sein erster Direktor war Akademiemitglied W. I. Wernadski. In diesem Institut gibt es im Unterschied zu der Pariser Einrichtung neben physikalisch-chemischen Abteilungen sowie einem Laboratorium, das medizinisch-biologische Forschungen ausführt, noch eine weitere Abteilung, die sich mit der Geochemie radioaktiver Elemente und Minerale befasst.
Das dritte Radiuminstitut mit überwiegend medizinischem bzw. radiologischem Profil entstand 1932 in Warschau. Es heißt heute Onkologisches Institut und trägt den Namen Marie Sklodowska-Curies. Ein weiteres Radiuminstitut gibt es in Wien.

Actinium

von W. W. Stanzo



Es gibt nur einen Grund, warum das Element Nummer 89, das Actinium, heute so großes Interesse findet. Es ist ähnlich wie das Lanthan der »Stammvater« einer großen Familie von Elementen, und Glieder dieser Familie sind alle drei Säulen der Atomenergetik: Uran, Plutonium und Thorium. Natürlich ist das kein Verdienst des Actiniums; trotzdem nimmt es im Periodensystem eine Sonderstellung ein.
Übrigens wollen wir gleich erwähnen, dass in keiner Arbeit Mendelejews, die im Zusammenhang mit der Entdeckung und Weiterentwicklung des Periodensystems steht, auch nur einigermaßen nennenswerte Überlegungen zu dem Element enthalten sind, das den Platz Nummer 89 einnehmen sollte. Sogar in den letzten Ausgaben der »Grundlagen der Chemie«, die noch zu Lebzeiten Mendelejews, aber bereits im 20. Jahrhundert erschienen, sind dem Actinium lediglich einige Zeilen gewidmet, und auch die nur in den Ergänzungen zum 21. Kapitel. Mendelejew erwähnt die Ähnlichkeit des Actiniums mit dem Thorium und spricht davon, dass dieses Element »mit dem Thorium abgeschieden und früher als dieses durch Natriumsulfit ebenso wie durch Wasserstoffperoxid gefällt wird«. Das ist alles! Wohl kaum einem unter den damals entdeckten Elementen wurde in den »Grundlagen der Chemie« so wenig Raum gewidmet. Das hatte seine Ursachen.

Ursachen

Zehn Jahre nach der Entdeckung des Actiniums stellte der berühmte englische Physiker Frederic Soddy eine scharfsinnige Systematisierung der Summe aller zu jener Zeit über das Element Nummer 89 gesammelten Informationen zusammen. Hier ist sie:
»Atomgewicht: unbekannt; mittlere Lebensdauer: unbekannt; Strahlungscharakter: emittiert keine Strahlung; Ausgangssubstanz: unbekannt; wahrscheinlich ist Uran der Ursprungsstoff; Zerfallsprodukt: Radioactinium.« Radioactinium ist ein Thoriumisotop mit der Masse 227 und einer Halbwertszeit von 18,17 Tagen.
Die Tatsache, dass man die Entdeckung des Elements Nummer 89 im Jahre 1899 schließlich doch als geschehen anerkannte, erklärt ein Teil der Wissenschaftshistoriker damit, dass das Ehepaar Pierre und Marie Curie an der Angelegenheit beteiligt war und dass beide in allem, was mit Radioaktivität zusammenhing, unübertroffene Autoritäten waren.
In der chronologischen Tabelle der Entdeckungen von Elementen folgt Actinium unmittelbar auf Polonium und Radium. Im Oktober 1899 berichtete darüber der französische Chemiker Andre Debierne, einer der wenigen freiwilligen Helfer Pierre und Marie Curies bei deren Untersuchungen radioaktiver Elemente.
Über diesen Wissenschaftler ist allgemein nur wenigen etwas bekannt, doch selbst diesen nicht sehr viel. So erscheint es angebracht, einige Worte hierzu zu sagen. Debierne wurde als junger Mann – er war damals ungefähr 25 Jahre alt – Mitarbeiter des Ehepaars Curie. Seine bedeutendste Entdeckung ist das Actinium. Außerdem gelang es ihm gemeinsam mit Marie Sklodowska-Curie, 1910 das erste metallische Radium zu gewinnen. Im gleichen Jahre bestätigten sie die Entdeckung des Poloniums. Nach dem Tode Marie Sklodowska-Curies war Debierne Leiter des Pierre-Curie-Laboratoriums am Pariser Radiuminstitut.

In Marie Sklodowska-Curies Notizen sind die folgenden Zeilen erhalten geblieben: »Um das Jahr 1900 lernte Pierre Curie den jungen Chemiker Andre Debierne kennen, der bei Professor Fridel als Präparator arbeitete und von diesem als Wissenschaftler sehr geschätzt wurde. Auf Pierres Vorschlag, sich mit der Radioaktivität zu befassen, ging Andre Debierne bereitwillig ein: Er begann die Untersuchung eines neuen Radioelements, dessen Existenz in der Eisengruppe sowie unter den seltenen Erden vermutet wurde. Er entdeckte dieses Element, das den Namen Actinium (im Original unterstrichen, Anm. d. Red.) erhielt. Obwohl Andre Debierne im Chemisch-physikalischen Laboratorium der Sorbonne arbeitete, das von Jean Perrin geleitet wurde, kam er häufig in unseren Schuppen und wurde bald ein sehr naher Freund von uns und von Dr. Curie und später auch unserer Kinder.« Mit Dr. Curie ist in diesem Zusammenhang Pierre Curies Vater gemeint.
Was hatte dieser junge Chemiker eigentlich im Herbst 1899 unternommen?
Bei der Untersuchung der Uranpechblenderückstände, aus denen Radium und Polonium bereits extrahiert waren, entdeckte er eine schwache Strahlung. Demnach enthielt die berühmte Pechblende noch ein weiteres neues Element? Diese Annahme erschien nach der Entdeckung des Radiums und Poloniums natürlich und unbestreitbar. Debierne schlug vor, dieses Element Actinium (vom griechischen Wort für Strahlung oder Licht) zu nennen. Die Versuche, das neue Element abzutrennen, blieben jedoch erfolglos, und Debierne konzentrierte sich gemeinsam mit dem Ehepaar Curie auf das Radium.
Mehr als ein Jahr später erhielt der deutsche Forscher F. Giesel aus einer gleichfalls Seltene Erden enthaltenden Fraktion der Uranpechblende eine stark strahlende Lösung. Es gelang ihm sogar (und dies erforderte einen kolossalen Arbeitsaufwand), die Lösung von vielen Verunreinigungen zu befreien und den relativ reinen Strahler, im Grunde genommen das erste Actiniumpräparat, darzustellen. Aber Giesel wusste das nicht. Er glaubte, ein neues Element entdeckt zu haben, und nannte es Emanium. Doch schon bald wurde die Identität des Emaniums und des Actiniums nachgewiesen.
Das Ungewöhnlichste dürfte wohl die Tatsache sein, dass dieses Element, das den Namen das Strahlende erhielt, in Wahrheit nicht anhand seiner Strahlung entdeckt werden konnte. Wie wir heute wissen, zerfällt das längstlebige natürliche Actiniumisotop ^{227}Ac in der überwältigenden Mehrzahl der Fälle unter Aussendung sehr weicher, energiearmer Betastrahlen. Die an der Schwelle vom 19. zum 20. Jahrhundert existierenden Anzeigegeräte waren nicht imstande, diese Strahlung zu erfassen. Unmöglich war es auch, jene seltenen (ungefähr 1,2 %) Fälle nachzuweisen, in denen die Kerne unter Aussendung von Alphateilchen zerfallen. Sowohl Debierne als auch Giesel entdeckten das Element Nummer 89 nicht anhand seiner eigenen Strahlung, sondern anhand der Strahlung von Tochterprodukten. Im Grunde genommen beobachteten sie die Strahlung eines Isotops des damals bereits bekannten Thoriums.
Doch die neue Aktivität assoziierte sich mit dem Lanthan und seiner Familie. Im Periodensystem war ein Platz frei für ein Lanthanhomolog, ein schweres, radioaktives Element der 3. Nebengruppe. Dieser Platz wurde dem Actinium zugewiesen. Und das war kein Irrtum.

Folgen

Actinium ähnelt tatsächlich dem Lanthan. Beide haben sehr ähnliche chemische Eigenschaften. Gemeinsam ist ihnen die Wertigkeit +3, die Atomradien liegen mit 0,187 bzw. 0,203 nm nahe beieinander, und fast identisch ist die Struktur der meisten Verbindungen. Ebenso wie beim Lanthan sind die meisten Actiniumsalze weiß, das Oxid Ac_2O_3 ebenfalls. Die Tatsache, dass das Actinium nach seiner chemischen Aktivität das Lanthan übertrifft, ist durchaus natürlich. Es ist das schwerere Metallhomolog; die Valenzelektronen bewegen sich auf kernferneren Bahnen. Wenn übrigens von den Valenzelektronen des Lanthans, des

Actiniums und denen ihrer Familien die Rede ist, dann ist noch sehr die Frage, welche Elektronen man als die wichtigsten ansehen muss.
Actinium kommt in der Natur vor. Sein wichtigstes und längstlebiges Isotop, das ^{227}Ac, entsteht beim Zerfall von Uran 235. Die Menge des dabei erhaltenen Actiniums ist so gering, dass dieses Element zu den zehn seltensten Elementen auf der Erde überhaupt gehört. Sein Gehalt in der Erdrinde wird mit einigen zehnmilliardstel Prozent angegeben. Man hat ausgerechnet, dass in sämtlichen auf der Erde vorkommenden Mineralen nur 2600 t Actinium vorhanden sind, während es sich beim Radium um ungefähr 40 bis 50 Millionen Tonnen handelt.
Die Gewinnung des Actiniums aus natürlichen Quellen (Uranmineralen) wird dadurch noch komplizierter, dass das Actinium den seltenen Erden so extrem ähnlich ist. Der bekannte französische Radiochemiker M. Haissinsky schrieb: »Bei einigen Prozessen wird Actinium vom Lanthan abgetrennt, bei anderen dagegen folgt es dem Lanthan. Doch bei der fraktionierten Kristallisation der Doppelnitrate der Lanthaniden mit Magnesium oder Mangan wird Actinium nicht mit der ersten Fraktion vor dem Lanthan abgetrennt, sondern reichert sich zwischen dem Neodym und dem Samarium an. Diese Anomalie hat vorläufig keine Erklärung gefunden. Gegenwärtig gilt die Bestrahlung von Radium mit Neutronen als Vorzugsverfahren für die Darstellung von Actinium.« Dabei geschieht folgendes:

$$^{226}Ra + {}^{1}n \longrightarrow {}^{227}Ra \xrightarrow{\beta^-} {}^{227}Ac$$

Offenbar lassen sich das zweiwertige Radium und das dreiwertige Actinium leichter voneinander trennen, als die Heraustrennung des Actiniums aus einem Gemisch von Lanthan und dessen Homologen gelingt. Die Halbwertszeit von Radium 227 ist jedoch gering und beträgt nur 41 Minuten. Darum geht es schneller und ist am billigsten (sofern in diesem Zusammenhang überhaupt von billig gesprochen werden darf), das Actinium aus dem superkostbaren Radium zu gewinnen. Genau auf diesem Wege erhielt man reine Präparate des Elements Nummer 89, an welchen dessen Haupteigenschaften bestimmt wurden. Elementares Actinium erwies sich als silberweißes Metall; es war recht schwer (die Dichte liegt etwas über 10 g/cm^3) und chemisch äußerst aktiv. Seine experimentell ermittelte Schmelztemperatur ist 1040 ± 50 °C und seine theoretisch berechnete Siedetemperatur etwa 3200 °C.
An der Luft wird Actinium bis zum Ac_2O_3 oxidiert. Es gelang auch, metallisches Actinium (in Milligrammengen) nach zwei anderen Verfahren darzustellen, durch Reduktion von $AcCl_3$ mit Kaliumdampf bei 350 °C sowie aus dem Trifluorid, indem man es mit dampfförmigem Lithium behandelte. Im letztgenannten Fall wurde eine höhere Temperatur (über 1000 °C) benötigt, doch waren die erhaltenen Proben reiner.
Wir kennen heute neunzehn Actiniumisotope, von denen drei in der Natur angetroffen werden. Es handelt sich dabei um das verhältnismäßig langlebige Actinium 227, das Actinium 228 (Mesothorium II) mit der Halbwertszeit von 6,13 Stunden sowie um das Actinium 225 mit einer Halbwertszeit von etwa 10 Tagen. Die übrigen Isotope sind künstlich; die meisten wurden beim Beschuss von Thorium mit verschiedenen Partikeln gewonnen.

Weitere Folgen

Die praktische Nutzung von Actinium beschränkt sich auf Neutronenquellen. Die Neutronen darin entstehen bei Bestrahlung von ^{94}Be mit Alphateilchen. Diese Alphateilchen jedoch liefern Tochterprodukte des Actiniums 227. Wir haben Grund zu der Annahme, dass die Actinium-Beryllium-Neutronenquellen längst nicht die besten und auch nicht die wirtschaftlichsten Geräte dieser Art sind. Das bedeutet jedoch nicht, dass Actinium nutzlos wäre. Die Wissenschaft und vor allem die Kernphysik haben aus der Erforschung des

Actiniums viel gelernt. Allerdings wollen wir an dieser Stelle gleich darauf hinweisen, dass die Aktinometrie (ein wichtiges Gebiet der Geophysik) mit der Erforschung des Actiniums ebensowenig zu tun hat wie die Actinien (Meeresbewohner) oder die Aktinomyzine (Antibiotika). Doch auf das Actinium stützt sich die berühmte Actinidentheorie G. Seaborgs. Auch das Element Francium wäre nicht entdeckt worden, gäbe es kein Actinium.
Die Erforschung dieses Elements wird der Wissenschaft noch manches Neue bringen. Die Physiker sind beispielsweise bis heute außerstande, zu erklären, warum das bekannteste und am besten erforschte Isotop des Elements Nummer 89, das Actinium 227, eine nicht konstante Halbwertszeit aufweist. Das aus dem Radium künstlich erzeugte oder beim Alphazerfall von reinem Protactinium 231 entstandene Actinium hat eine Halbwertszeit von 21,8 Jahren, während die Halbwertszeit des aus Actiniumhaltigen Mineralen gewonnenen Actiniums beträchtlich geringer ist. Die Chemiker streiten sich noch immer über die Möglichkeit der Existenz einwertiger Actiniumverbindungen. Nach den gegenwärtigen Vorstellungen von der Elektronenkonfiguration des Actiniumatoms müsste es solche Verbindungen geben, aber es will nicht gelingen, sie darzustellen.

Thorium

von I. G. Minejewa und D. A. Minejew



Thorium ist eines der wenigen radioaktiven Elemente, das lange vor Entstehung des Begriffes Radioaktivität selbst bekannt war. Interessanterweise tauchte der Name dieses Elements etliche Jahre früher, als es wirklich gefunden wurde, auf.

Am Anfang war der Name

Der hervorragende schwedische Wissenschaftler Jons Jakob Berzelius wird zu Recht als ungekrönter König unter den Chemikern der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts bezeichnet. Als ein Mann enzyklopädischen Wissens und hervorragender Analytiker leistete Berzelius eine äußerst fruchtbare Arbeit und irrte sich fast nie. Seine Autorität war so groß, dass die meisten Chemiker seiner Zeit, ehe sie die Ergebnisse irgendeiner wichtigen Arbeit veröffentlichten, zunächst eine Mitteilung nach Stockholm zu Berzelius sandten. In seinem Labor wurden die Atomgewichte der meisten damals bekannten Elemente (etwa 50) bestimmt, Cer und Calcium, Strontium und Barium sowie Silizium und Zirkonium wurden frei dargestellt und außerdem Selen und Thorium entdeckt. Doch ausgerechnet bei der Entdeckung des Thoriums unterliefen dem sonst nahezu unfehlbaren Berzelius zwei Fehler.
1815 entdeckte Berzelius bei der Analyse eines seltenen Minerals, das in der Gegend von Falun in Schweden gefunden worden war, das Oxid eines neuen Elements. Er nannte dieses Element Thorium, zu Ehren der allmächtigen altskandinavischen Gottheit Thor.
Es vergingen zehn Jahre, bevor Berzelius seinen Fehler bemerkte. Der Stoff, den er für Thoriumoxid gehalten hatte, war in Wahrheit das Phosphat des bereits bekannten Yttriums.
Nachdem er sein Thorium »begraben« hatte, »erweckte« Berzelius es zu neuem Leben. Drei Jahre später sandte man ihm nämlich aus Norwegen ein weiteres seltenes Mineral, das heute als Thorit ($ThSiO_4$) bezeichnet wird. Thorit enthält bis 77 % Thoriumoxid ThO_2. Einen so »dicken« Bestandteil nachzuweisen bereitete Berzelius natürlich keine besondere Mühe. Nach Untersuchung der abgetrennten Erde war Berzelius davon überzeugt, dass das wirklich das Oxid eines neuen Elements sei, und diesem Element gab er nun den Namen Thorium.
Reines metallisches Thorium darzustellen gelang Berzelius nicht. Er reduzierte Fluoridverbindungen des neuen Elements mit Kalium und erhielt ein graues, metallisches Pulver, das stark verunreinigt war. Dieser Verunreinigungen wegen kam es zum zweiten Fehler oder, besser gesagt, zu einer Serie von Fehlern bei der Beschreibung der Eigenschaften von elementarem Thorium.
Das erste reine Thoriumpräparat wurde 1882 von einem anderen bekannten schwedischen Chemiker, dem Entdecker des Scandiums, Lars Frederick Nielson, dargestellt.
Das nächste wichtige Ereignis in der Geschichte des Elements Nummer 90 fand 1898 statt, als Marie Sklodowska-Curie und der deutsche Wissenschaftler Herbert Schmidt unabhängig voneinander und praktisch gleichzeitig feststellten, dass Thorium radioaktiv ist. Frau Sklodowska-Curie erkannte außerdem, dass die Aktivität von reinem Thorium größer ist als die Aktivität von Uran.
Die Radioaktivität ist auch die Hauptursache für das gesteigerte Interesse, das man heute dem Element Nummer 90 entgegenbringt. Thorium wird in immer zunehmendem Umfang in der

Atomenergetik als Rohstoff zur Herstellung von primärem Kernbrennstoff verwendet. Aber wir wollen den Ereignissen nicht vorauseilen.

Außer Radioaktivität

Die erste Bekanntschaft der Menschheit mit dem Thorium war alles andere als vielversprechend. Es ist ein gewöhnliches, grauweißes, verhältnismäßig schwerschmelzendes (Schmelztemperatur 1750 °C) Metall von geringer Festigkeit, das sehr leicht korrodiert. In heißem Wasser ist beispielsweise die Korrosionsgeschwindigkeit von Thorium und Legierungen auf Thoriumbasis hundertfach größer als von Aluminium. Infolgedessen war Thorium als Baustoff oder als Basis für Konstruktionswerkstoffe uninteressant. Alsbald stellte sich jedoch heraus, dass Thoriumzusätze Eisen- und Kupferlegierungen verfestigen; aber Thorium hatte im Vergleich mit anderen Legierungselementen keinerlei besondere Vorzüge. Viele Jahre vergingen, ehe das Legieren mit Thorium praktische Bedeutung gewann. In der Luftfahrt- und Verteidigungstechnik unserer Tage werden Vielkomponentenlegierungen auf Magnesiumbasis in großem Umfang verwendet. Neben Zink, Mangan und Zirkon enthalten sie Thorium und Seltenerdmetalle. Thorium erhöht die Festigkeit und Warmfestigkeit dieser Leichtmetalllegierungen merklich, so dass man daraus wichtige Bauteile für Düsenflugzeuge, Raketen und elektronische Geräte herstellen kann.
Heute wird Thorium auch als Katalysator bei organischen Synthesen sowie beim Kracken von Erdöl und zur Gewinnung von flüssigen Treibstoffen aus Kohle verwendet. Doch das alles sind, wenn man sich so ausdrücken darf, Errungenschaften des 20. Jahrhunderts. Im 19. Jahrhundert hingegen gewann nur eine einzige Verbindung des Elements Nummer 90 praktische Bedeutung, sein Dioxid ThO_2. Man brauchte es bei der Produktion von Gasglühstrümpfen.
Ende des 19. Jahrhunderts war die Gasbeleuchtung stärker verbreitet als das elektrische Licht. Die von dem hervorragenden österreichischen Chemiker Carl Auer von Welsbach erfundenen Glühstrümpfe aus Cer- und Thoriumoxiden steigerten die Helligkeit und verschoben das Spektrum der Gasflamme: Ihr Licht wurde heller und gleichmäßiger.
Aus Thoriumdioxid – einer äußerst schwerschmelzenden Verbindung – versuchte man auch, Tiegel zum Erschmelzen seltener Metalle herzustellen. Doch obwohl es extrem hohen Temperaturen standhielt, löste sich das Material teilweise in vielen flüssigen Metallen und verunreinigte diese. Deshalb haben Tiegel aus ThO_2 keine große Verbreitung gefunden.

Thoriumquellen

Wahrscheinlich wäre eine Unterhaltung über die praktische Anwendung von Thorium schlechthin gegenstandslos, verfügte die Menschheit nur über das im Thorit enthaltene Thorium. Dieses Mineral ist zwar sehr reich, aber selten, ebenso wie ein anderes reiches Thoriummineral, der Thorianit $(Th, U)O_2$, der 45 bis 93 % ThO_2 enthält.
Doch bereits Ende des vorigen Jahrhunderts wurde unter Beteiligung Auer von Welsbachs an der atlantischen Küste Brasiliens mit dem Abbau von Monazitsanden begonnen. Das Mineral Monazit ist eine außerordentlich wichtige Quelle für Seltenerdmetalle und Thorium. Allgemein wird die Formel dieses Minerals folgendermaßen angegeben: $(Ce, Th)PO_4$; doch außer Cer finden sich darin auch Lanthan sowie Praseodym, Neodym und andere Seltenerdmetalle, außerdem noch Uran.
Thorium ist im Monazit in der Regel mit 2,5 bis 12 % vertreten. Reiche Monazitseifen gibt es außer in Brasilien auch in Indien, den USA, Australien und Malaysia. Bekannt sind auch Ganglagerstätten dieses Minerals im Süden Afrikas.
Der obenerwähnte Thorit ebenso wie der Thorianit (bzw. eine Spielart des letzteren, der Uranothorianit) gelten ebenfalls als abbauwürdige Thoriumminerale, aber ihr Anteil an der

Weltproduktion dieses Elements ist ganz unbedeutend. Die bekannteste Uranothorianitlagerstätte liegt auf der Insel Madagaskar.
Thorium ist kein sehr seltenes Mineral, in der Erdrinde sind $8 \cdot 10^{-4}$ % davon enthalten, also ungefähr ebensoviel wie von Blei. Aber Thoriumrohstoffe sind stets komplexe Rohstoffe.

Vom Strand ins Kombinat

Monazit ist ein beständiges, verwitterungsfestes Mineral. Bei der Verwitterung von Gesteinen, die in den Tropen und Subtropen besonders intensiv verläuft und durch die fast sämtliche Minerale zerstört und aufgelöst werden, bleibt Monazit unverändert. Bäche und Flüsse transportieren ihn gemeinsam mit anderen stabilen Mineralen, etwa Zirkon, Quarz und Titanmineralen, zum Meer. Die Wellen der Meere und Ozeane vollenden die Zerstörung und Sortierung der Minerale, die in der ufernahen Zone akkumuliert werden. Unter ihrem Einfluss erfolgt eine Konzentration der schweren Minerale, und die Sande am Strand werden dunkel. So entstehen an den Stränden Monazitseifen. Natürlich ist der Monazitsand auch hier mit Quarz, Zirkon und Rutil vermischt. Deshalb besteht der erste Schritt der Thoriumproduktion in der Gewinnung eines reinen Monazitkonzentrats.
Zur Abtrennung des Monazits werden verschiedene Verfahren und Vorrichtungen verwendet. Zunächst erfolgt eine grobe Trennung in Desintegratoren und an Konzentrationstischen, wobei die Dichteunterschiede der Minerale sowie ihre Benetzbarkeit, durch verschiedene Flüssigkeiten ausgenutzt werden. Die Feintrennung wird durch elektromagnetische und elektrostatische Scheidung erreicht. Das so erhaltene Konzentrat enthält 95 bis 98 % Monazit.
Nun beginnt der komplizierteste Teil der Arbeit. Die Abtrennung des Thoriums wird dadurch außerordentlich erschwert, dass der Monazit Elemente enthält, die dem Thorium in ihren Eigenschaften nahestehen, die Seltenerdmetalle und das Uran. Zuerst wird das Mineral »aufgeschlossen«. Zu diesem Zweck behandelt mau Monazit großtechnisch mit heißer konzentrierter Schwefelsäure oder mit heißer konzentrierter Natronlauge. Im ersten Fall entstehen hierbei wasserlösliche Sulfate von Thorium, Uran sowie den Seltenerdmetallen.
Beim alkalischen Aufschluss hingegen bleiben die wertvollsten Monazitbestandteile in Form fester Hydroxide im Rückstand und werden erst im Anschluss daran in lösliche Verbindungen überführt. Die »Abzweigung« des Urans und des Thoriums von den Seltenerdmetallen findet im Verlauf des nächsten Stadiums statt. Heute benutzt man für diesen Zweck hauptsächlich Extraktionsprozesse. Meist werden Thorium und Uran aus wässrigen Lösungen durch mit Wasser nicht mischbares Tributylphosphat extrahiert. Die Auftrennung von Uran und Thorium geschieht mittels selektiver Reextraktion. Unter bestimmten Bedingungen wird Thorium aus einem organischen Lösungsmittel durch Salpetersäure in die wässrige Lösung überführt, während das Uran in der organischen Phase zurückbleibt. Es sei unterstrichen, dass wir hier nur eine prinzipielle Darstellung gegeben haben; in der Praxis liegen die Dinge beträchtlich komplizierter.
Sobald das Thorium abgetrennt ist, müssen die Thoriumverbindungen in das Thoriummetall umgewandelt werden. Dafür sind zwei Verfahren verbreitet, die Reduktion von Thoriumdioxid ThO_2 oder von Thoriumtetrafluorid ThF_4 durch metallisches Calcium oder die Elektrolyse geschmolzener Thoriumhalogenide. Das Produkt dieser Umsetzungen ist gewöhnlich Thoriumpulver, das anschließend bei 1100 bis 1350 °C im Vakuum gesintert wird.
Die große Zahl von Schwierigkeiten bei der Thoriumproduktion wird noch dadurch verschärft, dass ein sicherer Strahlungsschutz notwendig ist.
(Anm.: Eine weitere Anwendung findet das Thorium in Elektroden beim WIG-Schweißen in denen es bis zu einem Anteil von 4 % der Wolframelektrode zugesetzt wird. Es erhöht – wie auch ein Zusatz von Cer – die Zündwilligkeit der Elektrode.)

Thorium und die Wissenschaft von der Radioaktivität

Die Radioaktivität ist die wichtigste Eigenschaft des Thoriums. Doch bereits die ersten tiefgehenden Untersuchungen dieser Erscheinung am neuen Objekt lieferten unerwartete Ergebnisse. Die Radioaktivität des Thoriums zeichnete sich durch eine merkwürdige Inkonstanz aus: Eine zugeschlagene Tür, das Niesen des Experimentators oder das Anbrennen einer Zigarette genügen, um die Strahlungsintensität zu verändern. Als erste stießen zwei junge Professoren der McGill-Universität in Montreal auf diese Merkwürdigkeit, als sie ihre Arbeit am Thorium begannen, E. Rutherford und R. B. Owens. Beide waren sehr erstaunt, als die Radioaktivität des Thoriums nach sorgfältigem Lüften des Labors überhaupt nicht mehr nachweisbar war. Hing die Radioaktivität von der Luftbewegung ab?
Es war nur natürlich, anzunehmen, dass die Aktivität von der Thoriumoberfläche »weggeblasen« wird, weil sich im Zerfallsprozess ein radioaktives gasförmiges Produkt bildet. Dieses Produkt wurde entdeckt, untersucht und auf den Namen Thoriumemanation oder Thoron getauft. Heute wird diese Bezeichnung verhältnismäßig selten verwendet, Thoron ist als das Isotop Radon 220 bekannter.
Schon bald, 1902, gelang es F. Soddy ebenfalls in einem Laboratorium der McGill-Universität in Montreal, aus einer Thoriumsalzlösung noch ein weiteres radioaktives Produkt abzutrennen, das Thorium X. Thorium X wurde überall nachgewiesen, wo Thorium zugegen war, doch nach seiner Abtrennung vom Thorium fiel die Strahlungsintensität jedesmal rasch ab. In weniger als vier Tagen sank sie auf die Hälfte und setzte den Abfall dann in exakt geometrischer Progression fort. So fand der Begriff Halbwertszeit Eingang in die Physik. Später wurde festgestellt, dass Thorium X das verhältnismäßig kurzlebige Isotop Radium 224 darstellt.
Im Laufe der Zeit wurden noch mehr Produkte der »alchemischen« Umwandlungen des Thoriums entdeckt. Rutherford untersuchte sie und ermittelte ihre genetischen Beziehungen. Auf der Grundlage dieser Untersuchungen formulierte er das radioaktive Umwandlungsgesetz und veröffentlichte im Mai 1903 die radioaktive Zerfallsreihe des Thoriums.
Thorium zeigte sich hier als Vaterelement einer recht zahlreichen Familie. Vaterelement, Familie – diese Worte sind nicht der Anschaulichkeit wegen gewählt, sondern stellen allgemeinübliche wissenschaftliche Termini dar. In seiner Familie könnte man das Thorium auch noch als Patriarchen bezeichnen: Es zeichnet sich innerhalb seiner Zerfallsreihe durch größte Langlebigkeit aus. Die Halbwertszeit von Thorium 232 (und praktisch besteht alles natürliche Thorium aus dem Isotop ^{232}Th) beträgt 13,9 Milliarden Jahre. Das Lebensalter aller »Sprösslinge des hochberühmten Geschlechts« ist unvergleichlich kürzer: Der längstlebige Spross, das Mesothorium I (Radium 228), hat die Halbwertszeit 6,7 Jahre. Die meisten Isotope der Thoriumreihe »leben« nur Tage, Stunden, Minuten, Sekunden und zuweilen sogar nur Millisekunden. Das Endprodukt des Zerfalls von Thorium 232 ist ebenso wie beim Uran Blei. Doch Uranblei und Thoriumblei sind nicht ganz ein und dasselbe. ^{232}Th verwandelt sich im Endeffekt in ^{208}Pb, ^{238}U dagegen in ^{206}Pb.
Die Konstanz der Zerfallsgeschwindigkeit und die gemeinsame Gegenwart von Mutter- und Tochterisotopen in den Mineralen (und zwar in einem bestimmten radioaktiven Gleichgewicht) erlaubten es bereits 1904 festzustellen, dass es mit ihrer Hilfe möglich ist, geologische Altersbestimmungen auszuführen. Als erster hat diesen Gedanken einer der hervorragendsten Köpfe seiner Zeit, Pierre Curie, ausgesprochen.

Radioaktives Thorium

Den vorangegangenen Teil unseres Berichtes hätte man ein wenig hochgestochen zwar, doch im Großen und Ganzen richtig mit »der Dienst des radioaktiven Thoriums an der reinen Wissenschaft« überschreiben können. Doch der Wissenschaft geziemt es, sich der Praxis

zuzuwenden. Der erste Versuch, radioaktives Thorium in der Praxis einzusetzen, wurde 1913 unternommen. Man begann, ein »Kind« des Thoriums, das Mesothorium, bei der Produktion von Leuchtfarben, mit denen die Zahlen auf den Zifferblättern von Uhren aufgebracht wurden, zu verwenden. Einige Jahre später stellte man fest, dass solche Zifferblätter im Laufe der Zeit ihre Leuchtkraft verlieren. (Wir kennen die Ursache: die verhältnismäßig kurze Halbwertszeit des Mesothoriums.) Doch das wurde nicht zur Ursache der überhasteten Vertreibung des Mesothoriums aus dem Industriezweig Lacke und Farben. In den zwanziger Jahren nahmen die Todesfälle unter den Arbeiterinnen, die damit beschäftigt waren, die Zahlen auf den Zifferblättern mit feinen Pinseln aufzutragen, merklich zu. Die Pathologen stellten eine Akkumulation von Mesothorium in den Knochen der Verstorbenen fest. Man fand heraus, dass die Arbeiterinnen, wie übrigens viele Zeichner, die Pinsel mit den Lippen angespitzt hatten. Dabei nahmen sie im Jahre bis 1,75 g Leuchtfarbe und darin fast 10 mg Mesothorium auf.

Doch Mesothorium ist nicht dasselbe wie Thorium. Wie liegen die Dinge beim Thorium selbst? Erstaunlicherweise hat das Eindringen von Thorium in den Magen-Darm-Trakt (ein Schwermetall, zu allem Überfluss auch noch radioaktiv!) keine Vergiftungen zur Folge. Das erklärt sich daraus, dass Thoriumverbindungen im Magen wegen der dort vorhandenen Magensäure hydrolysieren. Das dabei entstehende Endprodukt ist das unlösliche Thoriumhydroxid, das den Organismus wieder verlässt. Nur eine völlig irreale Dosis von 100 g Thorium könnte zu einer akuten Vergiftung führen.

Wenn Thorium jedoch ins Blut gelangt, ist das außerordentlich gefährlich. Das allerdings haben die Menschen leider nicht sogleich bemerkt. In den zwanziger und dreißiger Jahren wurde bei Erkrankungen der Leber und der Milz für diagnostische Zwecke ein Kontrastmittel benutzt, das Thoriumoxid enthielt. Die Ärzte, überzeugt davon, dass Thoriumpräparate nicht toxisch sind, verwendeten das thoriumhaltige Kontrastmittel bei vielen tausend Patienten. Dann setzten die Komplikationen ein. Einige Menschen kamen infolge von Erkrankungen des blutbildenden Systems ums Leben, bei anderen entstanden spezifische Tumore. Das durch Injektion ins Blut gelangte Thorium führte zu einer Fällung von Protein und damit zum Verschluss von Kapillargefäßen. Bei Ablagerung von natürlichem Thorium 232 in den Knochen, und zwar in der Nähe der blutbildenden Gewebe, wurde es zur Quelle von Isotopen, die für den Organismus ungleich gefährlicher sind: Mesothorium, Thorium 228, Thoron.

So endeten die ersten Versuche, radioaktives Thorium in der Praxis zu verwenden, mit Misserfolgen. Zu einem Element erstrangiger Bedeutung und zu einem strategischen Metall wurde Thorium erst nach dem zweiten Weltkrieg.

Wie jedes geradzahlig-geradzahlige Isotop (ein Isotop also, bei dem sowohl die Zahl der Neutronen als auch die Zahl der Protonen gerade Zahlen darstellen) wird Thorium 232 unter dem Einfluss thermischer Neutronen nicht gespalten und kann damit nicht als Kernbrennstoff dienen. Unter dem Einfluss von thermischen Neutronen aber geschieht mit dem Thorium folgendes:

$$^{232}\mathrm{Th} + {}^{1}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{233}\mathrm{Th} \xrightarrow{\beta^-} {}^{233}\mathrm{Pa} \xrightarrow{\beta^-} {}^{233}\mathrm{U}.$$

Uran 233 indes ist ein vorzüglicher Kernbrennstoff, der die Kettenreaktion unterhält.

Vor anderen Kernbrennstoffarten hat das Uran 233 einige Vorzüge: Bei der Spaltung seiner Kerne werden mehr Neutronen freigesetzt. Jedes Neutron, das von einem Kern Plutonium 239 oder Uran 235 absorbiert wird, liefert 2,03 bis 2,08 neue Neutronen; beim Uran 233 dagegen sind es viel mehr: 2,37!

Die Verwendung von Thorium als Kernbrennstoff wird vor allem dadurch erschwert, dass im Verlauf von Nebenreaktionen hochaktive Isotope entstehen. Die wichtigste unter diesen Verunreinigungen ist das Uran 232, ein Alpha- und Gammastrahler mit einer Halbwertszeit von 73,6 Jahren. Dessenungeachtet gibt es bereits in mehreren Ländern

Thoriumkernreaktoren. Insbesondere produziert die Firma Edison Brennelemente für Reaktoren, in denen das Thorium-Uran-Verhältnis größer als 15 : 1 ist. Uran dient hier als eine Art Zündkerze.
Vorläufig liegt der jährliche Verbrauch an metallischem Thorium in sämtlichen Reaktoren der kapitalistischen Länder nicht über einigen hundert Kilogramm. Seine Verwendung wird auch durch die Tatsache gehemmt, dass Thorium teurer ist als Uran. Die Abtrennung von Uran ist einfacher. Bestimmte bergmännisch gewonnene Uranminerale (Uranit, Uranpechblende) sind einfache Uranoxide. Beim Thorium dagegen existieren derart einfache Minerale (von technischer Bedeutung) nicht. Die Gewinnung von Thorium als Nebenprodukt bei der Aufarbeitung von Mineralen von seltenen Erden wird dagegen, wie wir bereits wissen, durch die Ähnlichkeit des Thoriums mit den Lanthaniden kompliziert.
Dessenungeachtet muss die auf Thorium begründete Kernenergetik allen Ernstes ins Auge gefasst werden. Die Vorräte an diesem Element übertreffen allein in Seltenerdmetallerzen die Weltvorräte an Uran um das Dreifache. Das wird unvermeidlich zur Steigerung der Rolle von Thoriumkernbrennstoff in der Energetik der Zukunft führen.

Thoriumverbindungen

Da bisher fast ausschließlich die Rede von Thorium und seinen Zerfallsprodukten war, wollen wir nun kurz über die wichtigsten Verbindungen des Elements Nummer 90 berichten. Der Zusatz »wichtigste« ist offenbar nicht ganz angebracht; nur eine einzige Verbindung des Elements Nummer 90, sein Dioxid ThO_2, hat selbständige Bedeutung. Die übrigen Verbindungen sind nur für die Wissenschaft und für die Thoriumproduktion interessant.
Das weiße, schwerschmelzende Thoriumdioxidpulver hat die Struktur eines Fluorits. Man erhält es durch Verbrennen von Thorium. Der gleiche Stoff ThO_2 ist es auch, der die Schutzschicht an korrodierendem, oxidierendem Thorium bildet. ThO_2 ist eine recht stabile und thermisch extrem beständige Verbindung. Es genügt wohl zu sagen, dass der Rückstand eines verbrannten Gasglühstrumpfes in der Hauptsache Thoriumdioxid darstellt.
Die Existenz zweier weiterer Sauerstoffverbindungen des Elements Nummer 90 bleibt strittig. Das Thoriummonoxid ThO scheint doch zu existieren. In der Literatur wird sein Kristallgitter beschrieben, das dem Natriumchloridgitter analog ist. Unter dem Einfluss von Wasserstoffperoxid entsteht Thoriumperoxid, dem man früher die Formel Th_2O_7 zuschrieb. Heute weiß man, dass die Zusammensetzung dieses Stoffes wesentlich komplizierter ist, da sein Molekül auch aus der Lösung stammende Anionen einschließt.
Eine in Wasser unlösliche Verbindung der Zusammensetzung $Th(OH)_4$ hat basischen Charakter und löst sich daher in Säuren, nicht jedoch in Basen. Diese Verbindung beginnt bereits bei einem pH-Wert, von 3,5 auszufallen, während man die Hydroxide der dreiwertigen Seltenerdmetalle erst bei pH-Werten von 7 bis 8 erhält. Diese Eigenschaft nutzt man zur Grobtrennung der Seltenerdmetalle von Thorium.
Bekannt ist eine verhältnismäßig große Zahl von Thoriumhalogeniden: drei Chloride, drei Bromide, drei Iodide und ein Fluorid. Die Wertigkeit des Thoriums in diesen Verbindungen beträgt +4, +3 und +2. Die Chloride und das Fluorid sind farblos, die Bromide und Iodide gelb. Das wasserfreie Tetrachlorid ist sehr hygroskopisch. Am wichtigsten für die Praxis sind das Fluorid ThF_4 und das Iodid ThI_4. Die erstgenannte Verbindung wird zur Thoriumgewinnung mittels Elektrolyse und zur Auflösung von Thorium in Salpetersäure benötigt. Reines Thorium löst sich in reiner HNO_3 nicht auf; dazu wird ein Fluoridzusatz gebraucht. Das Tetraiodid hingegen wird zur Gewinnung von hochreinem Thorium benutzt, da diese Verbindung bei Temperaturen über 90 °C zur thermischen Dissoziation fähig ist:

$$ThI_4 \longrightarrow Th + 2\ I_2.$$

Erhitzt man Thorium in einer Wasserstoffatmosphäre auf 400 bis 600 °C, dann entsteht das Hydrid ThH_2. Lässt man – ohne die Bedingungen zu ändern – die Temperatur wieder absinken, dann erfolgt bei 250 bis 320 °C eine weitere Aufsättigung des Thoriums mit Wasserstoff, und es bildet sich ein Hydrid der Zusammensetzung Th_4H_{15}. Gelegentlich benutzt man Thoriumhydride zur Gewinnung von hochreinem Thorium.

Protaktinium

von R. A. Djatschkowa



Protactinium ist eines der wenigen Elemente, deren Existenz fast ein halbes Jahrhundert vor der Entdeckung vorhergesagt worden ist.
Protactinium ist eines der wenigen Elemente mit chemischem Doppelcharakter. In bestimmten Fällen und einem bestimmten Wertigkeitszustand ähnelt es den Elementen der 5. Nebengruppe (Niob und Tantal), in anderen Fällen hingegen den Actiniden.
Protactinium ist eines der wenigen Elemente, die vorläufig beträchtlich teurer sind als Gold.
Protactinium ist eines der wenigen Elemente, die bisher keinerlei praktische Verwendung gefunden haben.

Drei Entdeckungen des gleichen Elements

Bei der Anordnung der chemischen Elemente im Periodensystem ließ Mendelejew bekanntlich freie Plätze für noch nicht entdeckte Elemente übrig. So blieb zwischen Thorium und Uran, den schwersten damals bekannten Elementen, ein Platz offen. In der Annahme, dass das Atomgewicht des neuen Elements etwa 235 beträgt und seine Eigenschaften dem Tantal analog sind, nannte Mendelejew dieses Element Ekatantal. Ekatantal war Protactinium.
Die Entdeckungsgeschichte des Elements Nummer 91 ist Bestandteil der Geschichte der Suche nach radioaktiven Elementen und Isotopen in der Natur. Deshalb darf man sie nicht losgelöst von der Geschichte der übrigen radioaktiven Elemente, vor allem des Actiniums, betrachten.
Protactinium wurde fast gleichzeitig von O. Hahn und L. Meitner in Deutschland und F. Soddy und J. Cranston in England entdeckt, und zwar bei der chemischen Verarbeitung von Uranmineralen, ebenso wie Polonium, Radium und Actinium. Neben Tantal war es in einer Uranpechblendefraktion enthalten. Mendelejew hatte also recht gehabt, als er dieses Element Ekatantal nannte.
Damals wurde auch die Verbindung dieses Elements mit dem einige Jahre früher entdeckten Actinium bekannt. Beide Gruppen der ersten Erforscher des Protactiniums fanden ein Isotop, das sich unter Emission von Alphateilchen in Actinium umwandelte. Davon ist auch die Bezeichnung des Elements Nummer 91 abgeleitet. Protactinium heißt soviel wie das dem Actinium Vorangehende.
So wurde das längstlebige Isotop des Elements Nummer 91, Protactinium 231 mit einer Halbwertszeit von etwa 35.000 Jahren, entdeckt. Aber nicht dieses Isotop des Protactiniums wurde als erstes entdeckt.
Bereits 1913 hatten jedoch K. Fajans und O. Göhring unter den Zerfallsprodukten des Urans ein kurzlebiges Isotop mit einer Halbwertszeit von etwas über einer Minute gefunden. In der Annahme, dass hier ein neues Element entdeckt worden sei, nannten es die beiden Wissenschaftler Brewium, d. h. das Kurzlebige.
Beim Versuch, die Chemie des Brewiums zu studieren, entdeckten Hahn und Meitner dessen Ähnlichkeit mit dem Tantal. Doch eine hinreichend gründliche Untersuchung des Elements gelang ihnen vor allem wegen der geringen Lebensdauer des Brewiums nicht. Sie waren damals außerstande, zu zeigen, dass es sich beim Brewium um das Mendelejewsche Ekatantal

handelte, und so ging man dazu über, dieses Uranzerfallsprodukt als Uran Xn zu bezeichnen. Erst einige Jahre später wurde nachgewiesen, dass es sich beim Brewium oder Uran Xn um ein natürliches Isotop des Protactiniums mit der Massenzahl 234 handelt.



Kristalle von Kaliumheptafluoroprotaktinat K_2PaF_7
in etwa sechzigfacher Vergrößerung

So sind im Grunde genommen nicht O. Hahn und L. Meitner die Entdecker des Protactiniums gewesen, sondern K. Fajans und O. Göhring.
Noch einige Jahre später, 1921, ging das Protactinium 234 in die Wissenschaftsgeschichte ein. Bei einer gründlichen Untersuchung entdeckte Otto Hahn die Kernisomerie.
Diese Erscheinung besteht darin, dass einige radioaktive Kerne imstande sind, zweifach zu zerfallen, auf verschiedene Art bzw. mit unterschiedlichen Halbwertszeiten. Beim Protactinium 234 wandelt sich die Mehrzahl der Kerne unter Aussendung von Betastrahlen (mit einer Halbwertszeit von 1,17 Minuten) sogleich in das Uran 234 um. Dreizehn Kerne von 10.000 wählen einen anderen Weg. Unter Aussendung eines Gammaquants wandeln sie sich in neue, ebenfalls betaaktive Kerne um, die sich jedoch von den übrigen Kernen des Protactiniums 234 durch ein niedrigeres Energieniveau unterscheiden. Diese Kerne sind stabiler, und die Halbwertszeit dieses Protactiniums 234 beträgt 6,7 Stunden.
Die von Hahn unternommene Arbeit erforderte außergewöhnliche Sorgfalt. Ebenso wie die anderen ersten Erforscher des Protactiniums arbeitete er mit verschwindend geringen Mengen des Elements (verschwindend übrigens in jeder Beziehung des Wortes), genauer, seiner nicht genau identifizierten Verbindungen.

1927 stellte der amerikanische Radiochemiker A. Grosse die ersten zwei Milligramm reinen Protactiniumoxids Pa_2O_5 her. Sieben Jahre später gelang es A. Grosse und M. Agruss bereits, 100 mg Pa_2O_5 darzustellen und daraus metallisches Protactinium abzutrennen. Nun erfuhr man auch, dass das Metall hellgraue Farbe besitzt und dass sich das Protactinium an der Luft, ähnlich dem Aluminium, durch eine schützende Oxidhaut vor der Oxidation in der Masse abschirmt.
Pa_2O_5 ist die beständigste und wohl auch am besten erforschte Verbindung des Elements Nummer 91. Dieses weiße Oxid löst sich in Flusssäure gut, in Salpetersäure und Salzsäure dagegen nicht.
Es gibt bis heute nur wenige Protactiniumverbindungen, deren Zusammensetzung genau ermittelt werden konnte. Das hat seine Gründe. Der Hauptgrund liegt in der Neigung sehr vieler Verbindungen des Elements Nummer 91 zur Hydrolyse. In wässriger Lösung existieren sie in den unterschiedlichsten Formen, als Ionen, Kolloide und Polymere. In welcher Form man das Protactinium in Lösung findet, hängt nicht nur von der ursprünglichen Zusammensetzung der Lösung ab, sondern auch davon, wie die Lösung hergestellt worden ist und welche Zeit seit ihrer Herstellung verging.
Nicht selten verschwindet das Protactinium schlicht und einfach aus der Lösung; viele Protactiniumverbindungen werden von den Wänden der Glasgefäße adsorbiert.
So ist es wirklich kein Zufall, wenn dieses Element als eines der am schwierigsten zu untersuchenden Elemente gilt. Um dem Ganzen die Krone aufzusetzen, zeigt das Protactinium – wie zu Anfang erwähnt worden ist – chemisch einen ausgeprägten Doppelcharakter.

Actinid oder d-Element?

Vor G. Seaborgs Actinidenkonzeption nahm Protactinium im Periodensystem den Platz ein, der für das Ekatantal freigelassen worden war. Dafür gab es allen Grund. Es war aus der Tantalfraktion abgetrennt worden und bildete ein Oxid, das den Pentoxiden des Tantals und des Niobs analog ist. Die meisten Verbindungen des fünfwertigen Protactiniums, über welche gesicherte Kenntnisse zur Verfügung stehen, die Halogenide, Oxyhalogenide, Fluoroprotaktinate, ähneln den entsprechenden Verbindungen des Tantals. Dessenungeachtet wurde das Protactinium inzwischen ebenso wie Thorium und Uran in eine getrennte Spalte, die Spalte der Actiniden, gesetzt. Warum?
Bekanntlich ergeben sich die chemischen Eigenschaften von Elementen in erster Linie aus der Struktur der äußeren Elektronenschalen der Atome. Doch nicht immer. Bei den Nebengruppenelementen findet die Auffüllung der vorletzten Schale, die mit dem lateinischen Buchstaben *d* bezeichnet wird, mit »zusätzlichen« Elektronen statt. Daraus resultiert die relative Ähnlichkeit aller Nebengruppenelemente (die auch als *d*-Elemente bezeichnet werden), unabhängig von der Gruppe, der sie angehören. Noch größer ist die Ähnlichkeit von Elementen, bei deren Atomen die Auffüllung der nächsten Schale, der sogenannten *f*-Schale, erfolgt; als Beispiel dafür sei hier die seltene Einförmigkeit in den Eigenschaften der Lanthaniden erwähnt. In der siebenten Periode wäre nun zu erwarten, dass, beginnend mit dem Element Nummer 89, dem Actinium, das »überflüssige« Elektron in die vorletzte Schale, die 6*d*-Schale, geht. Genau das tritt eigentlich auch ein. Doch bereits beim nächsten Element, dem Thorium, sucht sich das neunzigste Elektron einen Platz in der nächsten, der 5*f*-Schale. Das gleiche ist auch beim Protactinium zu beobachten. So erklärt sich die heutige Stellung des Elements Nummer 91 im Periodensystem unter dem Aspekt der Actinidenkonzeption.
Doch nicht alles, was sich logisch erklären lässt, stimmt gut mit den experimentell gesicherten Tatsachen überein. Die für die Actiniden geltenden Vorschriften werden vom Protactinium sehr nachlässig befolgt. Während die ausgeprägteste Wertigkeitsstufe für die meisten Elemente in diesem Fall +3 beträgt, ist Protactinium meist fünfwertig und konnte bisher überhaupt noch nicht in dreiwertiger Form dargestellt werden. Zwar kennt man Verbindungen

des vierwertigen Protactiniums, die unter Verwendung von Reduktionsmitteln in einer Wasserstoff- oder Edelgasatmosphäre entstehen. Sie ähneln analogen Verbindungen einiger Lanthaniden und Actiniden im vierwertigen Zustand. Diese Tatsache rechtfertigt die Anordnung des Elements Nummer 91 im zweiten »interperiodischen Knoten« des Periodensystems.
Die Dualität im chemischen Verhalten des Protactiniums – es verhält sich einmal wie ein typisches *d*-Element und ähnelt dem Niob bzw. dem Tantal, während es sich ein anderes Mal wie ein Actinid benimmt – hat ihre Erklärung gefunden. Die Energiedifferenz zwischen Elektronen der 5- und der 6-Schale ist bei den Protactiniumatomen sehr gering, kleiner als bei den übrigen Actiniden (Thorium ausgenommen). Die Elektronen dieser Schalen können leicht von einem Niveau auf das andere überwechseln, damit die Elektronenkonfiguration des Atoms ändern und infolgedessen auch die chemischen Eigenschaften des Elements.
Nach Seaborg ist Protactinium »eines der launischsten und unfassbarsten Elemente«, und diesen Ausspruch dürfte wohl jeder Chemiker bereitwillig unterschreiben, der irgendwann einmal mit dem Element Nummer 91 zu tun gehabt hat.

Vom Uran erzeugt

Im Vergleich mit dem Alter der Erde, d. h. $4{,}5 \cdot 10^9$ Jahren, ist die Lebensdauer eines beliebigen Protactiniumisotops sehr gering. Das primäre Protactinium, das in der Entstehungszeit unseres Planeten gebildet wurde, ist natürlich schon längst zerfallen, ausgestorben sozusagen. Trotzdem gibt es Protactinium in der Natur. Es ist sehr wenig, in der Größenordnung 10^{-10} %. Dieses Protactinium (das Isotop ^{231}Pa) wird durch den Zerfall von Uran 235 erzeugt:

$$^{235}\mathrm{U} \xrightarrow[7 \cdot 10^8\ \mathrm{y}]{\alpha} {}^{231}\mathrm{Th} \xrightarrow[25{,}6\ \mathrm{h}]{\beta^-} {}^{231}\mathrm{Pa}$$

Dieser Vorgang findet laufend statt, deshalb ist Protactinium 231 stets in sämtlichen Erzen zugegen, die Uran enthalten. Doch da die Lebensdauer von Protactinium 231 nur ein Zweiundzwanzigtausendstel der Lebensdauer von Uran 235 beträgt, stehen auch die Zahlen, die den Gehalt beider Isotope in der Erdrinde angeben, in diesem Verhältnis.
Der Anteil des protactiniumerzeugenden Urans 235 im natürlichen Isotopengemisch dieses Elements beträgt nur 0,7 %. Das ist der Grund, warum Protactinium zu den am wenigsten verbreiteten Elementen der Erde gehört.
Bei dieser Berechnung wurde selbstverständlich das andere natürliche Protactiniumisotop mit der Massenzahl 234, das ehemalige Brewium, nicht berücksichtigt. Doch die Genauigkeit unserer Berechnungen wurde davon nicht beeinflusst. Zu klein ist die Lebensdauer dieses Isotops.
Außer diesen beiden Protactiniumisotopen kennt man heute noch elf weitere mit den Massenzahlen 224 bis 237 und Halbwertszeiten von einigen Sekunden bis zu einigen Tagen. Sie alle entstehen auf künstlichem Wege in radioaktiven Zerfallsreihen, die bei Bestrahlung von Uran 238 und Thorium 232 mit Protonen, Deuteronen oder Alphateilchen ablaufen.

Über Protactiniumquellen

Es existieren reale, aber aussichtslose sowie aussichtsreiche, aber noch nicht reale Protactiniumquellen. Hieraus dürfte klarwerden, warum Protactinium bislang noch keine praktische Bedeutung gefunden hat. Die außergewöhnlich schwere Zugänglichkeit (im Uranerz gibt es mehr Radium als Protactinium), die ungenügende Kenntnis und das Fehlen

irgendwelcher (nach heutigen Kriterien) hervorragender Eigenschaften spielen dabei die Hauptrolle. Zu allem kommt noch die Toxizität, die etwa 250millionenfach größer ist als die Toxizität von Blausäure. Diese Zahl wurde aus einem Vergleich der zulässigen Konzentrationen beider Stoffe in Luft abgeleitet.

Es ist bekannt, dass es 1955 in sämtlichen chemischen Laboratorien der Welt nur etwa 3 g Protactinium gab. Später begann man etwas mehr Protactinium zu produzieren, jedoch nicht aus Uranerzen, sondern aus den sogenannten Etherschlämmen, die bei der Extraktion von Uran mittels Ether aus salpetersauren Lösungen anfallen. Allein in einem der englischen Uranwerke hatten sich (ehe das Werk zu einer anderen Urangewinnungstechnologie überging) etwa 60 t solchen Schlamms angesammelt, der beträchtlich reicher an Protactinium ist als jedes beliebige Uranerz. Doch auch dieses Protactinium war sagenhaft teuer. Da jedoch in der Uranindustrie der ganzen Welt eine Tendenz zur Verarbeitung und Nutzung armer Erze beobachtet wird, sind die natürlichen Protactiniumquellen praktisch aussichtslos.

Doch hier taucht naturgemäß folgende Frage auf: Lohnt es sich überhaupt, darüber zu sprechen, wie aussichtsreich oder aussichtslos ein Protactiniumrohstoff ist? Wofür sollte man überhaupt dieses launische, toxische und nutzlose Element gewinnen?

Vor allem für die Wissenschaft: Die Erforschung des Protactiniums wird fortgesetzt, und nicht etwa nur, weil es irgendjemandem Spaß bereitet. Vor einigen Jahren wurde ein Verfahren zur Datierung von Ozeansedimenten vorgeschlagen und weiterentwickelt, das auf dem Verhältnis von Protactinium 231 und Thorium 230 (Ionium) in diesen Sedimenten beruht. Das Verfahren hat wertvolle Ergebnisse geliefert. Allein schon deshalb lohnt sich die Beschäftigung mit dem Protactinium. Außerdem war auch Thorium ein »arbeitsloses« Element, Germanium auch, und viele andere Elemente ebenfalls.

Schließlich lohnt die Erforschung des Protactiniums um der Zukunft willen. Wir wissen, dass man aus Protactinium 231 verhältnismäßig unkompliziert (bei Bestrahlung mit Neutronen) das künstliche Uranisotop mit der Massenzahl 232 herstellen kann. Das vom Uran erzeugte Element erzeugt seinerseits Uran. Uran 232 jedoch ist ein aussichtsreicher Alphastrahler, der mit Plutonium 238 und Polonium 210 in Wettbewerb treten kann, die gegenwärtig auf der Erde und im Weltraum als autonome Energiequellen benutzt werden. Rechnerisch wurde festgestellt, dass die spezifische Energiefreisetzung beim Uran 232 ungefähr neunmal so groß ist wie beim Plutonium 238, wobei die Halbwertszeiten beider Isotope sich nicht sehr unterscheiden. Schon deshalb darf man das Protactinium nicht als aussichtslos betrachten, denn der einfachste Weg zum Uran 232 führt über das Protactinium 231.

Auf künstlichem Wege kann man Protactinium 231 in Mengen herstellen, die beträchtlich größer sind, als man je aus dem Uran gewonnen hat bzw. noch gewinnt. »Rohstoff« für diesen Zweck ist vorhanden: Die Thoriumisotope mit den Massenzahlen 230 und 232. Sehr wahrscheinlich wird man Protactinium 231 in Energiereaktoren produzieren, die auf Thoriumbasis arbeiten; hier fällt das Protactinium 231 als Nebenprodukt bei der Produktion des Kernbrennstoffes Uran 233 an. Man nimmt an, dass derartige Reaktoren in der Energetik der nächsten Zukunft eine bedeutsame Rolle spielen werden.

Uran

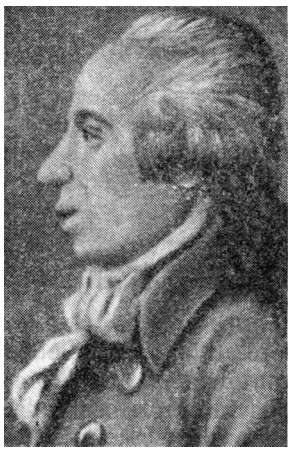
von W. I. Kusnezow



Das Element Nummer 92 nimmt heute in unserem Leben eine Sonderstellung ein. Es ist das Hauptelement der Atomenergetik und der Rohstoff für die Gewinnung eines anderen wichtigen energetischen Elements, des Plutoniums. Uran ist an vielen großen Entdeckungen des 20. Jahrhunderts beteiligt. Es hat auf zahlreiche Aspekte unseres Seins denkbar ernst zu nehmenden Einfluss gehabt, darunter auch auf die internationale Politik.
Dieses Element ist besonderer Aufmerksamkeit wert, und wir haben ihm deshalb drei Berichte gewidmet. Der erste Bericht behandelt historische Aspekte, der zweite befasst sich mit Technik und Technologie, und der dritte schließlich ist der Bericht eines Teilnehmers an einer der wichtigsten Entdeckungen, die mit dem Uran verknüpft sind.

I. VIER ETAPPEN DER ERKENNTNIS

Man kann die Kettenreaktion hören. Im entscheidenden Augenblick, wenn der Uranreaktor angefahren wird, überträgt man die Impulse der Zähler, die das Anwachsen des Neutronenstromes registrieren, auf einen großen Lautsprecher, den »Ticker«. Zunächst lässt sich kein regelmäßiges Ticken vernehmen; die Abstände sind groß. Dann erinnert das Geräusch des »Tickers« an die gleichmäßige Funktion eines Metronoms. Anschließend gewinnt die Reaktion an Stärke; das Geräusch gleicht einem Trommelwirbel. Noch einige Sekunden später verschmelzen die Einzelgeräusche zu einem einzigen Dröhnen. Die Leistung der Reaktion »geht in die Waagerechte«. So jedenfalls sieht die entsprechende Kurve aus.



Martin Heinrich Klaproth (1743–1817)

Die Untersuchungen des Urans entwickelten sich so ähnlich wie die Kettenreaktion, die im Uran ausgelöst wird. Am Anfang trafen die Nachrichten über seine Eigenschaften mit großen Unterbrechungen – von Fall zu Fall – ein, genau wie die ersten Impulse einer Kettenreaktion.
Das erste wichtige Datum in der Geschichte des Urans ist das Jahr 1789, da der deutsche Chemiker Martin Heinrich Klaproth eine goldgelbe »Erde« aus der sächsischen Pechblende zu einem schwarzen metallartigen Stoff reduzierte. Zu Ehren des fernsten unter allen damals

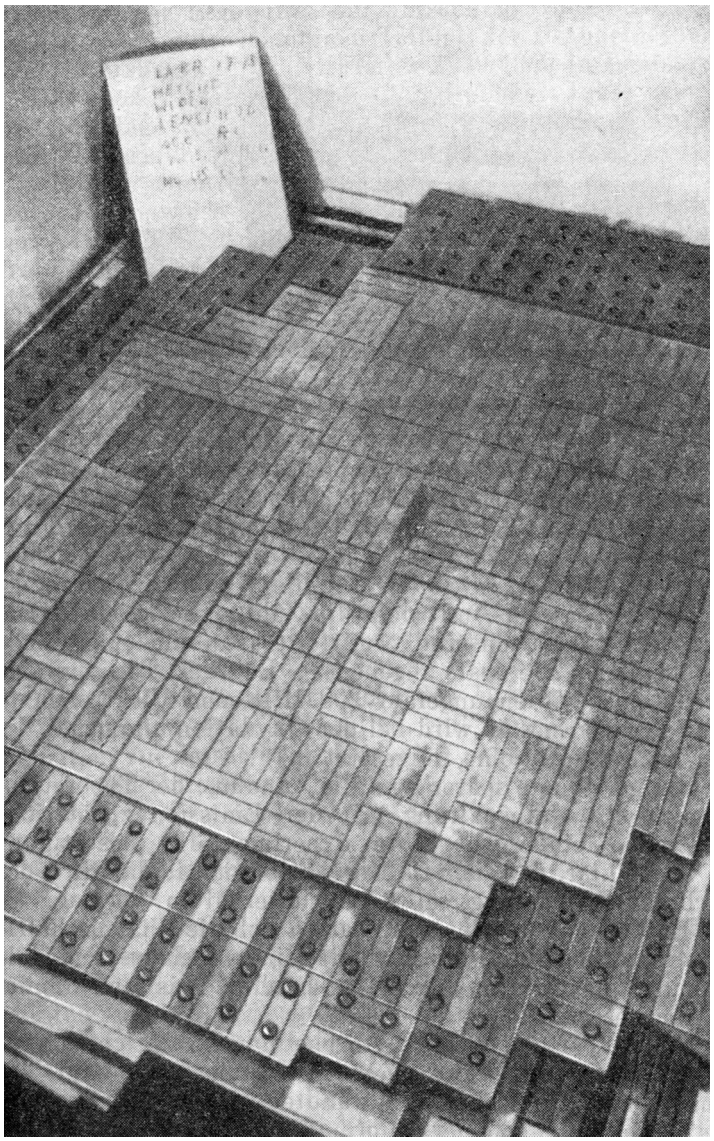
bekannten Planeten, den William Herschel acht Jahre zuvor entdeckt hatte, nannte Klaproth den neuen Stoff Uran, denn er sah ihn als ein Element an.
Fünfzig Jahre lang galt Klaproths Uran als Metall. Erst 1841 wies der Franzose Eugene Peligot nach, dass Klaproths Uran ungeachtet seines charakteristischen metallischen Glanzes kein Element, sondern eine Verbindung der Zusammensetzung UO_2 ist. Peligot gelang es, das wirkliche Uran herzustellen, ein schweres Metall von stahlgrauer Farbe.
Den nächsten wichtigen Schritt bei der Erforschung des Urans vollzog 1874 D. I. Mendelejew. Gestützt auf sein Periodensystem, stellte er das Uran in das allerletzte Fach seiner Tabelle. Bis dahin hatte man das Atomgewicht des Urans für 120 gehalten. Der große Chemiker verdoppelte diesen Wert. Zwölf Jahre später wurde Mendelejews Vorhersage durch die Versuche des deutschen Chemikers Zimmermann bestätigt.
»Für mich persönlich«, schrieb Mendelejew später, »ist Uran schon deshalb höchst bemerkenswert, weil es für die Bestätigung des Periodensystems eine hervorragende Rolle gespielt hat, da die Änderung seines Atomgewichts durch die Anerkennung des Periodensystems hervorgerufen und von der Wirklichkeit bestätigt wurde; für mich war diese Änderung (gemeinsam mit den Atomgewichten von Ce und Be) der Prüfstein für die Allgemeingültigkeit des Periodensystems.«
Damit endete im Grunde genommen die erste Etappe in der Geschichte des Elements Nummer 92. Man kannte es, man untersuchte es, und einige seiner Verbindungen verwendete man in der Glas- und Porzellanproduktion als Farbstoffe.
Systematische Untersuchungen des Urans begannen erst 1896 nach Entdeckung der Radioaktivität durch Henri Becquerel. Wir wollen dieses sehr bekannte Ereignis hier nur kurz in Erinnerung bringen, denn sonst wäre ein Bericht über das Element Nummer 92 unvollständig.
Ende 1895 hatte Wilhelm Conrad Röntgen seine Mitteilung über eine durchdringende Strahlung veröffentlicht, der er die Bezeichnung X-Strahlen verlieh. Diese Entdeckung wurde sehr schnell bekannt. Während der Tagung der Pariser Akademie der Wissenschaften am 20. Januar 1896 verlas der weltbekannte Mathematiker Henri Poincare Röntgens Brief und äußerte einige Überlegungen zu dieser Entdeckung. Die Röntgenstrahlen entstanden im Lumineszenzfleck einer gläsernen Vakuumröhre an der Stelle, an der die Kathodenstrahlen auftrafen. Poincare nahm an, dass X-Strahlen auch ohne Hilfe der Kathodenstrahlen entstehen können, dass sie vielmehr eine Begleiterscheinung der Phosphoreszenz schlechthin sind. Diese Idee bedurfte jedoch der experimentellen Überprüfung. Für Untersuchungen dieser Art wurde der dreiundvierzigjährige Physikprofessor Antoine Henri Becquerel gewonnen.
Die Erforschung der Phosphoreszenz war bei den Becquerels eine Familientradition, bereits Vater und Großvater hatten sich damit befasst. Außerdem besaß niemand in Paris eine vergleichbare Sammlung von Phosphoren. Insbesondere enthielt diese Sammlung auch Kaliumuranylsulfatkristalle, die nach Belichtung im Dunkeln hell leuchteten. Mit diesen Kristallen begann Becquerel seine Versuche.
Becquerel belichtete die feinen Kristalle, wobei er sie auf Fotoplatten legte, die zum Schutz vor einer Belichtung in schwarzes Papier gewickelt waren. Zwischen dem Uranpräparat und dem schützenden Papier ordnete er Metallringe an, weil er annahm, dass die vom Sonnenlicht erzeugten X-Strahlen das Papier leicht passieren, vom Metall jedoch zurückgehalten werden würden. In diesem Fall musste ein ringförmiger Schatten auf der fotografischen Platte entstehen. Die Versuche waren erfolgreich. Nach dem Entwickeln waren die Umrisse des Ringes deutlich zu erkennen.
Ebenso wie Röntgen entschied sich Becquerel dafür, zuerst einmal die Durchdringungsfähigkeit der unsichtbaren Strahlung zu studieren. Diese Arbeit erforderte eine Vielzahl von Versuchen. Die Metallringe und ihre Anordnung wurden verändert, ebenso die Zeiten, während der die Präparate der Sonne ausgesetzt waren. Doch Ende Februar gab es einige trübe Tage, und die bereits für die Versuche vorbereiteten Präparate nebst den

fotografischen Platten blieben im Schreibtischkasten des Professors liegen. Der 1. März kam heran und brachte erneut strahlenden Sonnenschein. Becquerel unternahm in seiner an Pedanterie grenzenden Sorgfalt zunächst einen Kontrollversuch: Die »alten« Platten wanderten in den Entwickler. Die Umrisse der Uranpräparate und der Metallringe waren hier sogar noch deutlicher als bei den früheren Versuchen. Nun war klar, dass die durchdringende Strahlung keinerlei Beziehung zur Phosphoreszenz hatte, sondern unabhängig von dieser existierte, wenn nur Uran oder seine Verbindungen zugegen waren.
So erfolgte die grundlegende Entdeckung der Kernphysik, die Entdeckung der Radioaktivität.
Alsbald stellten Becquerel und nach ihm auch andere Physiker fest, dass die Strahlungsintensität der Anzahl von Uranatomen proportional ist, die im Präparat enthalten sind, und nicht davon abhängt, in welcher chemischen Verbindung sich die Uranatome befinden. Mehr Uran bewirkt eine stärkere Strahlung. Eine Ausnahme gab es freilich. Uranpecherz strahlte stärker als reines Uran. Dieser Umstand führte zu den hervorragenden Entdeckungen Marie und Pierre Curies. Die von ihnen gefundenen neuen Elemente Radium und Polonium waren Zerfallsprodukte des Urans. Für einige Zeit ließ der Glanz des Radiums das Uran in den Hintergrund treten. Doch die Arbeit an diesem Element wurde fortgesetzt.
1899 entdeckte Rutherford, dass die Strahlung von Uranpräparaten inhomogen ist, dass zwei Strahlungsarten, und zwar die Alpha- und die Betastrahlen, vorliegen. Sie tragen unterschiedliche elektrische Ladung; sehr verschieden voneinander sind auch ihre Weglänge in Stoffen und ihr Ionisierungsvermögen. Ein wenig später, im Mai 1900, fand Paul Villard die dritte Strahlungsart, die Gammastrahlen.
Übrigens werden Betastrahlen – Kernelektronen – und harte elektromagnetische Strahlung – Gammastrahlen –, die zur Belichtung der fotografischen Platten führen, nur deshalb von Uranpräparaten emittiert, weil diese neben Uran auch andere Strahler enthalten, Tochterprodukte des Urans. Die natürlichen Uranisotope hingegen zeigen nur zwei Zerfallsarten; den Alphazerfall, wobei sich ein Heliumkern vom Urankern ablöst, sowie die spontane Teilung. Die letztere findet außerordentlich selten statt, nur etwa ein Kern von einer Million zerfallender Kerne ohne irgendeine Einwirkung von außen zerfällt der Kern in zwei ungefähr gleiche Teile.
Diese Zerfallsart wurde, das sei am Rande vermerkt, erst viele Jahre später entdeckt, 1939, als man in der »Kettenreaktion« von Entdeckungen, die mit dem Uran verknüpft waren, bereits deutlich die Kriegstrommeln hören konnte.
Am Ende des ersten Drittels unseres Jahrhunderts schien es, als ob alle Eigenschaften des Elements Nummer 92 schon »hin und zurück« erforscht waren. Doch es schien nur so.
1934 begann Enrico Fermi damit, die chemischen Elemente systematisch mit Neutronen zu bombardieren, Partikeln, die J. Chadwick 1932 entdeckt hatte. Im Ergebnis dieser Behandlung entstanden im Uran früher unbekannte radioaktive Stoffe. Fermi und seine Mitarbeiter meinten, sie hätten das Glück gehabt, Transurane zu entdecken. Ihr Optimismus wurde allerdings nicht von allen geteilt. Die bekannte deutsche Radiochemikerin Ida Noddak schrieb in ihrem Artikel »Über das Element Nummer 93«: »Man kann mit der gleichen Begründung annehmen, dass im Verlauf der nuklearen Wechselwirkung, die von den Neutronen verursacht wird, Reaktionen ablaufen, die von jenen verschieden sind, welche früher bei der Einwirkung von Protonen oder Alphateilchen beobachtet wurden. Es ist möglich, dass bei einem Beschuss mit Neutronen die schweren Urankerne in mehrere große Bruchstücke gespalten werden, die Isotope bekannter Elemente darstellen.«
Die Befürchtungen Ida Noddaks blieben unbeachtet. Der Glaube an die Transurane war stärker als der Glaube an die Möglichkeit der Teilung schwerer Kerne durch Neutronen. Den einen Glauben unterhöhlen und den anderen festigen konnten allein zielgerichtete Versuche. Weder in diesem Jahr noch im nächsten oder übernächsten machte sie jemand.
Ganze vier Jahre hindurch versuchten erfahrene Radiochemiker, unter den Produkten des Neutronenbeschusses Transurane zu finden. Diese vergeblichen Versuche endeten 1938

damit, dass die deutschen Wissenschaftler Otto Hahn und Fritz Straßmann nach langen und sorgfältigen Untersuchungen folgende Formel in ihr Laborjournal schrieben:

$A_u + A_n \approx A_{Ba} + A_{Te}$.

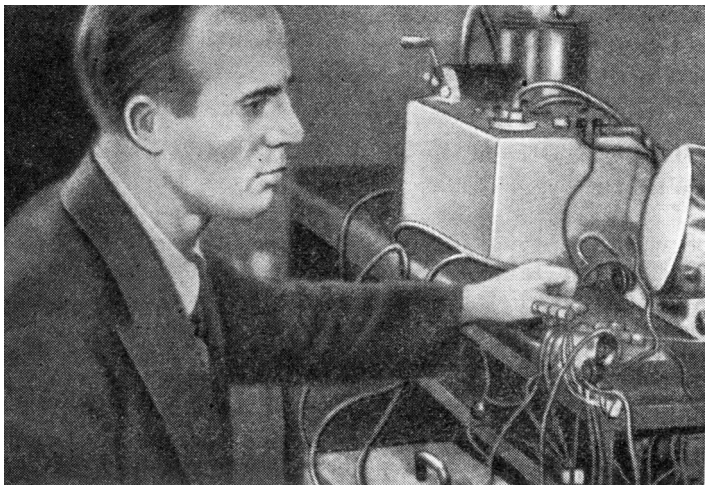
In Worten heißt das: Die Summe der Massenzahlen von Uran und einem Neutron ist ungefähr gleich der Summe der Massenzahlen von Barium und Technetium.
Was konnte das bedeuten? Hahn und Straßmann zogen noch keine endgültigen Schlussfolgerungen. Sie hatten Ida Noddaks skeptischen Artikel entweder nicht gelesen oder ihn wieder vergessen.
Am 16. Januar 1939 erschien in der englischen Zeitschrift »Nature« ein Brief von Lise Meitner und Otto Frisch, der Hahns und Straßmanns Ergebnisse erklärte. Es war darin von einem Zerfall des Kerns in zwei Teile die Rede; zum ersten Mal war das Wort Kernteilung niedergeschrieben worden, und die beim Zerbrechen des Atomkerns frei werdende Energie wurde abgeschätzt.



Beschickung des ersten Atomreaktors, der unter Leitung von Enrico Fermi in Chikago gebaut wurde

Mit den Artikeln von Hahn und Straßmann, Meitner und Frisch begann eine neue Etappe in der Erforschung der Uraneigenschaften. Nachdem diese Arbeiten erschienen waren, gewann die »Kettenreaktion« in der Erkenntnis des Elements Nummer 92 an Kraft. Viele physikalischen Laboratorien der Welt arbeiteten an der Aufspaltung des Urankerns.

Zahlreiche Wissenschaftler bestätigten die Richtigkeit der Schlüsse von Meitner und Frisch. Einer der ersten war Frederic Joliot. Der französische Physiker trug eine dünne Uranschicht auf die Oberfläche einer Folie auf und brachte das so erhaltene Target in einen Zähler für geladene Partikeln. Sobald eine Neutronenquelle in die Nähe des Zählers kam, entstanden intensive Impulse: Die Spaltprodukte ionisierten das Gas, mit dem die Zählkammer gefüllt war. Aus dem Ionisationsgrad ermittelte man die Energie der Bruchstücke. Sie war ungeheuer: Bei der Teilung eines Uranatoms wurden ungefähr 200 Millionen Elektronenvolt frei; so viel Energie wird bei der Oxidation einiger Millionen Kohlenstoffatome freigesetzt.
Einige Monate später fand die Annahme der Theoretiker, wonach die Uranspaltung mit der Emission zusätzlicher Neutronen einhergeht, ihre experimentelle Bestätigung. So wurde klar, dass sich die Kernkettenreaktion ähnlich dem Verbrennungsvorgang selbst zu unterhalten vermag. Bis zur Entdeckung der Spaltung hatten sich die Wissenschaftler skeptisch über die Möglichkeit einer Beherrschung der Atomenergie in den nächsten hundert bis zweihundert Jahren geäußert.
Nun änderten sich die Anschauungen hinsichtlich der Perspektive ihrer praktischen Anwendung schlagartig. Tausende von Wissenschaftlern wandten sich der Erforschung des Urans zu, doch der Informationsstrom über das Uran versiegte urplötzlich: Die Geheimhaltung setzte ein.
Die Spaltung des Urankerns und die Entdeckung der Kettenreaktion bildeten den Schlussakkord eines Stromes hervorragender Ergebnisse der Forschung. Eins davon war die Entdeckung der spontanen Teilung der Urankerne durch K. A. Petrshak und G. N. Flerow 1939/1940 in Leningrad.



K. A. Petrshak in den 1930er Jahren



G. N. Flerow in den 1930er Jahren

Die großen Entdeckungen der dreißiger Jahre wurden zur Grundlage der modernen Kernphysik und der Kernenergetik. Sie erlaubten ein tieferes Verständnis der Atomstruktur. In den Neutronenströmen der Uranreaktoren werden heute tonnenweise Elemente angehäuft, die dutzendfach wertvoller als Gold sind. In einem gewissen Sinne hat das Uran die Rolle des Steins der Weisen übernommen, von dem Generationen von Alchemisten träumten.
Doch damit versiegte der Strom bedeutender Entdeckungen, die mit dem Uran verknüpft waren, praktisch auch. Heute hat die Erforschung des Urans weit mehr anwendungstechnischen als fundamentalen Charakter. Nicht in Nobelpreisen wird der Wert dieser Forschungen gemessen; ein anderer, man könnte sagen, strategischer Maßstab ist hier in Gebrauch. In seinem Nenner stehen die aufgewendeten Millionen, im Zähler aber steht die energetische Leistungskraft der Welt von heute.
Die »Kettenreaktion« der Entdeckungen ist in die »Waagerechte gegangen«. Im dröhnenden Getöse der Einzelheiten vermag auch das empfindlichste Ohr nichts mehr zu erfassen, was sich erhebt über den Durchschnitt des Alltags.
Es ist heutzutage natürlich, das Uran mit den Augen des Ingenieurs, wenn Sie wollen, mit den Augen des Konsumenten zu betrachten. Das aber ist Gegenstand eines gesonderten Berichtes.

II. ENERGETISCHER ROHSTOFF

Nach einer Kette hervorragender Entdeckungen begann die Zeit, in der komplizierteste technische und technologische Probleme der Lösung bedurften. In bis dahin unbekannten Maßstäben wurde Uranerz gewonnen und die Metallurgie dieses neuen und so ungeheuer wichtigen Metalls eingefahren; aus dem Metall waren Legierungen herzustellen, beständig gegen den Einfluss der Strahlung und hinreichend fest, um daraus die Reaktorbrennelemente zu fertigen. Und schließlich galt es zu lernen, die Isotope des Elements Nummer 92 zu trennen und mit radioaktiven Strahlungsquellen umzugehen, die mehrfach stärker waren als die natürliche Radioaktivität aller Materie unseres Planeten. Das bestrahlte Uran war von den Spaltprodukten zu reinigen, um es dann erneut einsetzen zu können.
Von der Lösung dieser ingenieurtechnischen Probleme wird im Folgenden die Rede sein. Vorher wollen wir aber kurz die irdischen Vorräte des Elements Nummer 92, seine Minerale und Erze, betrachten.

Irdisches Uran

Bis zum Anfahren der ersten Kernreaktoren hatte man Uranerze hauptsächlich abgebaut, um Radium daraus zu gewinnen. Geringfügige Mengen von Uranverbindungen wurden für einige Farbstoffe und Katalysatoren verwendet. Als sich Uran aus diesem Element mit praktisch keiner technischen Bedeutung plötzlich in den strategischen Rohstoff Nummer 1 verwandelte, begann eine regelrechte Jagd nach Uranerzen. Nahezu sämtliche Winkel des Erdballs wurden auf Uran untersucht, zumal die Eigenschaften seiner Verbindungen – Radioaktivität und die Fähigkeit, im ultravioletten Licht zu leuchten – die Konstruktionsprinzipien für neue, empfindliche Erkundungsgeräte offenkundig werden ließen, die außerdem eine hinreichend große Selektivität besaßen.
Noch ehe man die Spaltung der Urankerne durch Neutronen entdeckt hatte, war allerdings der Urangehalt in vielen Gesteinen bestimmt worden, um deren absolutes Alter zu ermitteln. Dabei hatte man festgestellt, dass die mittlere Urankonzentration in der Erdrinde recht hoch ist und $3 \cdot 10^{-4}$ % beträgt. Demnach gibt es mehr Uran auf der Erde als Silber, Bismut und Quecksilber.
In einigen verbreiteten Gesteinen und Mineralen liegt der Urangehalt beträchtlich höher als jener Mittelwert. So enthält eine Tonne Granit etwa 25 g des Elements Nummer 92. Die Gesamtenergie dieser 25 g entspricht dem Heizwert von 125 t Steinkohle. Deshalb und weil in

der Welt eine stabile Tendenz zur Nutzung zunehmend ärmerer Uranerze zu beobachten ist, kann man annehmen, dass Granit im Laufe der Zeit unter die mineralischen Brennstoffe eingereiht wird. Insgesamt sind in einer verhältnismäßig dünnen Oberflächenschicht der Erde, die bis zu einer Tiefe von nur 20 km reicht, etwa 10^{14} t Uran eingeschlossen. Diese ungeheure Menge ist imstande, alle energetischen Bedürfnisse der Menschheit für viele Jahrtausende zu befriedigen. Die Energie dieses Urans wird auf $2{,}36 \cdot 10^{24}$ kWh geschätzt. Das ist millionenfach mehr, als alle erkundeten und vermuteten Lagerstätten fossiler Brennstoffe ergeben könnten.
Man hat ausgerechnet, dass eine rasche Freisetzung der Energie des in der Erdrinde eingeschlossenen Urans unseren Planeten auf eine Temperatur von mehreren Tausend Grad aufheizen würde. Glücklicherweise wird die Uranwärme nur allmählich freigesetzt, weil die Kerne von Uran und seinen Tochterprodukten jene lange Kette radioaktiver Umwandlungen durchlaufen. Dass dieser Vorgang sehr langsam abläuft, zeigen die Halbwertszeiten der natürlichen Uranisotope. Für Uran 235 beträgt die Halbwertszeit $7 \cdot 10^8$ Jahre und für Uran 238 sogar $4{,}51 \cdot 10^9$ Jahre.
Doch wie langsam die Uranwärme auch freigesetzt wird, sie führt zu einer wesentlichen Aufheizung der Erde. Wenn die Urankonzentration in der Masse des Planeten jedoch ebenso groß wäre wie in der 20 km dicken oberen Schicht, dann müsste die Erdtemperatur beträchtlich höher liegen als tatsächlich. Diese durch direkte Messungen (in großen Tiefen sind die vulkanischen Gesteine uranärmer) bestätigten Berechnungen zeigen, dass die Urankonzentration in dem Maße sinkt, wie wir uns dem Erdmittelpunkt nähern.

Minerale und Erze

Man kennt etwa 200 Uranminerale. Sie unterscheiden sich nach Zusammensetzung und Ursprung, und natürlich haben längst nicht alle technische Bedeutung. Uranminerale werden in primäre, die bei Bildung der Erdrinde entstanden, und sekundäre Minerale, die sich in späteren Entwicklungsstadien der Erde bereits an der Oberfläche bildeten, unterteilt.
Unter den Uranmineralen gibt es Oxide, Silikate, Titanate, Tantalo-Niobate usw. Von den primären oxidischen Mineralen ist Nasturan am bekanntesten; andere Namen sind Uranpecherz oder Pechblende. Gewöhnlich wird diesem Mineral die Formel U_3O_8 zugeschrieben, doch in Wahrheit ist seine Zusammensetzung veränderlich, und exakter wäre die Formel mit $UO_{2,25}$ wiederzugeben. Blende nennt man das Mineral wegen seiner veränderlichen Farbe, die dunkelgrau, schwarz oder grünschwarz sein kann. Die Bezeichnung Pech geht darauf zurück, dass die Körner des Minerals tatsächlich an Tropfen erstarrten Pechs erinnern.
Unter den sekundären Mineralen ist der gelbgrüne Autentit, das hydratisierte Calciumuranylphosphat $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8\ H_2O$, verbreitet.
Nicht jedes uranhaltige Gestein gilt als Erz. Das entscheidende Prinzip für die Einteilung in Erz und Nichterz ist der Urangehalt. Die notwendige »Punktzahl«, mit der die »Erzprüfung« bestanden wird, liegt für Uran gegenwärtig bei 0,1 %, gelegentlich ist es auch vorteilhaft, Uran aus noch ärmeren Erzen darzustellen. Kriterium ist die wirtschaftliche Zweckmäßigkeit. In Südafrika gewinnt man beispielsweise das Uran aus Erzen mit nur 0,01 % Uran, aber diese Erze enthalten auch noch Gold.
Häufig wird das Uran in seinen Mineralen von anderen nützlichen Elementen, wie Titan, Tantal sowie den seltenen Erden, begleitet. Deshalb ist das Streben nach komplexer Verarbeitung uranhaltiger Erze nur natürlich. Da das Uran außerdem ein zerstreutes Element ist, dessen Hauptmasse sich in Gesteinen mit 0,0025 % U und weniger konzentriert, ist die Zukunft des Elements Nummer 92 mit den armen Erzen verknüpft.
Verfahren zur Uranabtrennung aus seinen Erzen sind in Hülle und Fülle entwickelt worden. Gründe dafür waren einerseits die strategische Bedeutung des Elements Nummer 92 und

andererseits die Vielfalt seiner natürlichen Formen. Doch welches Verfahren auch immer angewendet wird und wie der Rohstoff auch beschaffen sein mag, umfasst jede Uranproduktion drei Stadien, die Anreicherung des Uranerzes, das Auslaugen des Urans und die Darstellung hinreichend reiner Uranverbindungen durch Fällung, Extraktion oder Ionenaustausch. Anschließend muss das Produkt abhängig von der Zweckbestimmung entweder an ^{235}U angereichert oder gleich zum elementaren Uran reduziert werden.
Über alle drei Stadien werden wir hier ausführlicher berichten, zuvor jedoch über die Grundlagen der Chemie des Elements Nummer 92, da jegliche Technologie auf den eigentümlichen Eigenschaften des Elements Nummer 92 und seiner Verbindungen beruht.

Das dritte Actinid

In einem Periodensystem nach Mendelejew, das in den dreißiger Jahren herauskam, hatte das Uran seinen Platz in der 6. Gruppe, und nicht ohne Grund. Es sind viele Verbindungen von sechswertigem Uran bekannt. Heute steht das Uran unter den Actiniden im zweiten »interperiodischen Knoten« des Periodensystems unmittelbar unter dem Neodym.
Uran ist kein sehr typisches Actinid, und wir kennen es in fünf Wertigkeitsstufen von +2 bis +6. Einige Uranverbindungen zeigen eine charakteristische Färbung. Lösungen dreiwertiger Uranverbindungen sind rot, bei vierwertigem Uran ist die Farbe grün, und das sechswertige Uran existiert in der Form des Uranylions UO_3^{2+}, das die Lösungen gelb färbt. Die Tatsache, dass sechswertiges Uran Verbindungen mit vielen organischen Komplexbildnern eingeht, war für die Technologie zur Darstellung des Elements Nummer 92 bedeutungsvoll.
Charakteristisch ist der Umstand, dass die äußere Elektronenschale der Uran-Ionen stets vollständig aufgefüllt ist; die Valenzelektronen befinden sich in der darunterliegenden Elektronenschicht, der Unterschale 5*f*.
Vergleicht man das Uran mit anderen Elementen, dann zeigt sich, dass es dem Plutonium am meisten ähnelt. Der Hauptunterschied zwischen beiden ist der größere Ionenradius des Urans. Außerdem ist Plutonium im vierwertigen Zustand stabiler, Uran dagegen im sechswertigen. Das erleichtert die Trennung beider Elemente und ist sehr wichtig, denn man gewinnt den Kernbrennstoff Plutonium 239 ausschließlich aus Uran, und zwar aus dem Uran 238, das, vom Standpunkt der Energetik aus betrachtet, einen Ballaststoff darstellt. Plutonium entsteht in der Masse des Urans, und beide Elemente müssen getrennt werden.
Vorher muss man natürlich erst jene Uranmasse gewinnen, indem man einen langen technologischen Weg zurücklegt, der beim Erz beginnt. In der Regel ist das ein aus vielen Komponenten bestehendes uranarmes Erz.

Der Weg vom Erz zum Uran

Das erste Stadium der Uranproduktion besteht in der Anreicherung. Dazu wird das Gestein zerkleinert und mit Wasser vermischt. Enthält das Gestein primäre Uranminerale, dann setzen diese sich rasch ab, weil sie schwerer sind. Sekundäre Minerale des Elements Nummer 92 dagegen sind leichter, und in diesem Fall ist es die schwere Gangart, die sich früher absetzt.
Im nächsten Stadium erfolgt die Auslaugung der Konzentrate, d. h. die Überführung des Urans in Lösung. In der Praxis finden eine saure und eine alkalische Laugung statt. Die erste Variante ist billiger, weil man dabei zur Abtrennung des Urans Schwefelsäure benutzt. Liegt das Uran im Ausgangsmaterial – etwa im Uranpecherz – in seiner vierwertigen Form vor, dann lässt sich dieses Verfahren nicht anwenden. Vierwertiges Uran ist in Schwefelsäure praktisch unlöslich. Nun muss man entweder zur alkalischen Laugung greifen oder das Uran zunächst in seinen sechswertigen Zustand oxidieren.

Die saure Laugung unterbleibt auch, wenn das Urankonzentrat Dolomit oder Magnesit enthält. In diesen Fällen würde zu viel Säure zum Auflösen verbraucht. Deshalb ist es besser, Natriumhydroxid zu verwenden.
In dieser Stufe der Produktion besteht also kein Mangel an Problemen und Komplikationen, aber sie sind alle rein ingenieurtechnischen oder ökonomischen Charakters, lösbar und größtenteils gelöst. Die chemischen Schwierigkeiten beginnen erst, wenn aus der nun erhaltenen Lösung selektiv das Uran abgetrennt werden muss. Moderne Verfahren, wie die Extraktion und der Ionenaustausch, haben es ermöglicht, auch dieses Problem zu lösen. Doch Komplikationen gab es hier viele.
Die Lösung enthält nicht nur Uran, sondern auch andere Kationen. Einige von ihnen verhalten sich unter bestimmten Bedingungen ebenso wie das Uran: Sie werden von den gleichen organischen Lösungsmitteln extrahiert, an den gleichen Ionenaustauschern adsorbiert, und sie fallen unter den gleichen Verhältnissen. Deshalb müssen zur selektiven Uranabtrennung viele Redoxreaktionen benutzt werden, um auf jeder Stufe den einen oder anderen unerwünschten Begleiter loszuwerden. An modernen Ionenaustauschern erfolgt die Abtrennung des Urans äußerst selektiv.
Die Ionenaustausch- und Extraktionsverfahren haben übrigens noch den Vorzug, dass sie eine nahezu vollständige Abtrennung des Urans aus armen Lösungen erlauben.
Nach diesen Operationen überführt man das Uran in den festen Zustand, und zwar in eines seiner Oxide oder in das Tetrafluorid UF_4. Dieses Uran muss nun noch von Verunreinigungen mit großem Einfangquerschnitt für thermische Neutronen gereinigt werden; das sind Bor, Cadmium, Lithium und die seltenen Erden. Ihr Gehalt im Endprodukt darf einige hunderttausendstel oder millionstel Prozent nicht überschreiten. So muss man das technisch reine Produkt, das man bereits in den Händen hatte, nochmals lösen, diesmal in Salpetersäure. Das Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2$ wird durch Extraktion mit Tributylphosphat und einigen anderen Stoffen zusätzlich bis zu der erforderlichen Qualität gereinigt. Anschließend wird dieser Stoff auskristallisiert (oder das Peroxid $UO_4 \cdot 2\,H_2O$ gefällt), und man beginnt, ihn vorsichtig zu glühen. Im Ergebnis dieser Operation entsteht Urantrioxid UO_3, das mittels Wasserstoff zum UO_2 reduziert wird.
Dieser Stoff bildet auf dem Wege vom Erz zum Metall die vorletzte Stufe. Bei einer Temperatur zwischen 430 und 600 °C reagiert er mit trockenem Fluorwasserstoff und setzt sich in das Tetrafluorid UF_4 um. Aus dieser Verbindung erhält man gewöhnlich metallisches Uran, und zwar durch Reduktion mit Calcium oder Magnesium.
Das ist der Weg zum metallischen Uran. Wir allerdings müssen nochmals zur Auslaugungsstufe zurückkehren, weil dieser Prozedur nicht nur Urankonzentrate, sondern auch die wichtigsten Erzeugnisse aus Uran unterzogen werden, die verbrauchten Brennelemente der Kernreaktoren.
In den 1950er Jahren bezeichnete man die Kernreaktoren in der Sowjetunion gewöhnlich als Atomkessel, um damit das Wesentliche der darin ablaufenden Prozesse zu unterstreichen: die Freisetzung von Energie. Während jedoch in gewöhnlichen Kesselhäusern der Brennstoff vollständig (oder nahezu vollständig) verbrennt, liegen die Dinge im Kernreaktor ganz anders. Im Arbeitszyklus brennt nur ein unerheblicher Urananteil aus. Einen Reaktor bis zum völligen Ausbrennen des Kernbrennstoffes »durchzufeuern« ist technisch unmöglich. Aber das Uran im Reaktor wird durch Spaltprodukte »verschlackt«; die Menge an Uran 235 nimmt ab; die Kettenreaktion kommt unvermeidlich zum Erliegen und kann nur aufrechterhalten werden, indem man die Brennelemente auswechselt. In den verbrauchten Brennelementen jedoch ist noch ein großer Teil des Kernbrennstoffes zurückgeblieben. Deshalb werden die alten Brennelemente aus dem Reaktor entfernt und zur Aufarbeitung gebracht. Man löst sie in Säuren und trennt das Uran durch Extraktion aus der so erhaltenen Lösung ab. Uran bildet leichtextrahierbare Komplexe und geht in die organische Phase über, während die zu beseitigenden Spaltprodukte in der wässrigen Lösung zurückbleiben. Aus den organischen

Lösungsmitteln gewinnt man das Uran dann praktisch mit den gleichen Verfahren wie bei seiner Darstellung aus dem Erz.
In der Sowjetunion ist die Uranindustrie zur ersten praktisch abfallfreien chemischen Produktion geworden. Die Probleme Verwertung, Reinigung und Umweltschutz wurden gleichzeitig mit den technologischen Hauptproblemen gelöst.

Das Metall

Je dichter man den Kernbrennstoff packt, um so eher wird die kritische Größe eines Kernreaktors erreicht und umso rascher kann er den Betrieb aufnehmen. Der dichteste uranhaltige Stoff ist natürlich das metallische Uran selbst. Deshalb stellt man die Brennelemente moderner Kernreaktoren aus metallischem Uran her. Früher beschickte man die Kernreaktoren mit Uranoxid. Das Metall reichte ungeachtet aller zu diesem Zweck eingeleiteten außerordentlichen Maßnahmen nicht aus; der Mangel erklärte sich hauptsächlich daraus, dass die Technologie zur Herstellung der Uranbarren zu kompliziert war.
Metallisches Uran ist ein launenhaftes Material. Das erhitzte Metall reagiert mit sämtlichen in der Metallurgie üblicherweise verwendeten schwerschmelzenden Werkstoffen. An der Luft überzieht sich die Uranoberfläche rasch mit einer gelben, später schwarzen nichtschützenden Schicht. Gepulvertes Uran ist häufig pyrophor. Die Reaktion mit Wasser verläuft komplex. Siedendes Wasser bildet UO_2 und Wasserstoff, der mit dem Metall zum Hydrid reagiert, wodurch das Metall zerfällt. Uran löst sich schnell in Salzsäure und Salpetersäure, von Schwefel-, Phosphor- oder Flusssäure wird es langsam gelöst, von Alkalien aber nicht angegriffen.
Ein moderner Apparat zur Uranreduzierung ist ein nahtloses Stahlrohr mit einer Auskleidung aus Calciumoxid; ohne die Auskleidung würde der Rohrwerkstoff mit dem Uran in Reaktion treten. Man beschickt das Rohr mit einem Gemisch aus Urantetrafluorid und Magnesium (oder Calcium) und erwärmt es auf 600 °C. Dann wird die elektrische Zündung eingeschaltet. Die rasche exotherme Reduktionsreaktion läuft momentan ab. Das Reaktionsgemisch wird auf eine hohe Temperatur erhitzt und schmilzt komplett nieder. Das schwere flüssige Uran (Schmelztemperatur 1132 °C) fließt zum Boden des Apparates.
Der Apparat wird abgekühlt, und dabei beginnt die Kristallisation des Urans. Seine Atome ordnen sich streng regelmäßig zu einem kubischen Gitter.
Der erste Phasenübergang findet bei 774 °C statt; das Kristallgitter des erkaltenden Metalls wird tetragonal. Sobald die Temperatur des Barrens auf 668 °C abfällt, ordnen sich die Atome neu und bilden parallelgeschichtete Wellen. Nun erreicht die Dichte mit 19,04 g/cm^3 ihr Maximum. Weitere Änderungen treten im Barren mit fortschreitendem Absinken der Temperatur nicht ein.
Die »wellige« Uranstruktur ist die Ursache für die geringe Festigkeit des Barrens. Innerhalb der einzelnen Schichten sind die Atome recht zuverlässig miteinander verknüpft, dafür ist die Bindung zwischen den Schichten merklich schwächer und das Uran bei Zimmertemperatur sehr spröde. Eine Verfestigung des Metalls ist möglich, wenn man das kubische Hochtemperaturgitter bewahrt. Dieses Gitter weist eine Uran-Molybdän-Legierung auf. Das ist der Grund, warum Molybdän zum Hauptlegierungselement bei der Produktion von metallischem Uran geworden ist.
Molybdän verleiht dem Uran auch eine andere nützliche Eigenschaft. In der Regel werden die Brennelemente in Hochleistungsreaktoren auf der Basis thermischer Neutronen (dieser Reaktortyp ist in der Gegenwart besonders verbreitet) mit Wasser gekühlt. Der geringste Defekt in der Schutzhülle bringt einen Block aus reinem Uran in Gefahr. Uran zersetzt das Wasser, und der frei werdende Wasserstoff reagiert mit dem Uran unter Bildung des Hydrids H_3U. Uranhydrid ist ein Pulver, das abbröckelt und mit dem strömenden Wasser weggeführt wird. Ganz anders ist das Bild, wenn man anstelle reinen Urans eine Uran-Molybdän-

Legierung verwendet. Legierungen dieser Art sind beständig gegen den Einfluss von Wasser und dienen als ausgezeichneter Werkstoff zur Herstellung der wichtigsten Erzeugnisse aus Uran, der Brennelemente für Kernreaktoren.

Das leichte Isotop eines schweren Elements

Als wir über die Gewinnung des Elements Nummer 92 sprachen, haben wir eine sehr wichtige Stufe weggelassen. Bekanntlich ist nicht jedes Uran imstande, die Kernkettenreaktion zu unterhalten. Nicht imstande ist dazu das Uran 238, auf das im natürlichen Isotopengemisch 99,28 % entfallen. Aus diesem Grunde wandelt man Uran 238 auch in Plutonium um und bemüht sich, das natürliche Gemisch der Uranisotope entweder aufzutrennen oder mit Uran 235 anzureichern, das durch thermische Neutronen gespalten werden kann.
Verfahren zur Trennung von Uran 235 und Uran 238 sind ebenfalls in großer Zahl entwickelt worden. Meist verwendet man Gasdiffusionsverfahren. Ihnen liegt der Gedanke zugrunde, dass die leichte Komponente eines Gemisches aus zwei Gasen eine poröse Zwischenwand rascher passiert als die schwere. F. Aston hat Neonisotope bereits 1913 teilweise auf diesem Wege getrennt.
Die meisten Uranverbindungen sind unter Normalbedingungen Festkörper und können nur bei sehr hohen Temperaturen in den gasförmigen Zustand überführt werden, Temperaturen, bei denen von irgendwelchen diffizilen Isotopentrennungsvorgängen gar keine Rede sein kann. Doch die farblose Verbindung des Urans mit dem Fluor, das Uranhexafluorid UF_6, sublimiert unter Atmosphärendruck bereits bei 56,5 °C. UF_6 ist die flüchtigste Uranverbindung und am besten zur Trennung der Uranisotope mittels Gasdiffusion geeignet.
Uranhexafluorid zeichnet sich durch große chemische Aktivität aus. Korrosion an Rohren, Pumpen und Behältern, Reaktion mit den Schmierstoffen aller Mechanismen sind nur einige der Unannehmlichkeiten, die die Schöpfer der Diffusionswerke überwinden mussten. Auch ernstere Schwierigkeiten traten auf.
Uranhexafluorid, das durch Fluorierung des natürlichen Uranisotopengemisches erhalten wird, kann unter dem »Diffusionsaspekt« als ein Gemisch zweier Gase mit sehr nahe beieinanderliegenden Molekulargewichten aufgefasst werden: 349 (= 235 + 19 · 6) g/mol und 352 (= 238 + 19 · 6) g/mol. Der maximale theoretische Trennfaktor an einer Diffusionsstufe beträgt für Gase, die sich im Molekulargewicht nur so geringfügig unterscheiden, 1,0043. Unter realen Verhältnissen ist dieser Wert noch kleiner. Das hat zur Folge, dass man die Konzentration des Urans 235 von 0,72 auf 99 % nur mit Hilfe einiger tausend Diffusionsstufen anheben kann. Deshalb beanspruchen Werke zur Trennung der Uranisotope Territorien von einigen Dutzend Hektar. Die Fläche der porösen Zwischenwände in den Trennstufen des Werkes entspricht einem Wert etwa der gleichen Größenordnung.

Einige Worte über die anderen Isotope

Neben dem Uran 235 und dem Uran 238 enthält natürliches Uran auch das Uran 234. Der Gehalt an diesem seltenen Isotop wird durch eine Zahl mit vier Nullen nach dem Komma angegeben. Wesentlich leichter zugänglich ist das künstliche Isotop Uran 233. Man erhält es, indem man Thorium im Neutronenstrom eines Kernreaktors bestrahlt:

$$^{232}\mathrm{Th} + {}^{1}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{233}\mathrm{Th} \xrightarrow{\beta^-} {}^{233}\mathrm{Pa} \xrightarrow{\beta^-} {}^{233}\mathrm{U}.$$

Nach allen Regeln der Kernphysik ist Uran 233 als nichtgeradzahliges (nichtparitätisches) Isotop durch thermische Neutronen spaltbar. Das Wichtigste aber ist, dass in Reaktoren mit Uran 233 eine erweiterte Reproduktion von Kernbrennstoff stattfinden kann und stattfindet –

in einem gewöhnlichen Reaktor, der mit thermischen Neutronen arbeitet! Die Berechnungen zeigen, dass beim »Verbrennen« von 1 kg Uran 233 im Thoriumreaktor 1,1 kg neues Uran 233 entstehen muss, und zwar durch Neutroneneinfang in Thoriumkernen.
Der Uran-Thorium-Zyklus in Reaktoren mit thermischen Neutronen ist der Hauptkonkurrent des Uran-Plutonium-Zyklus bei der Reproduktion von Kernbrennstoff in Reaktoren mit schnellen Neutronen. Im Grunde genommen hat man nur deshalb das Element Nummer 90, also Thorium, unter die strategischen Materialien eingereiht.
Andere künstliche Uranisotope spielen keine nennenswerte Rolle. Lediglich Uran 239 wäre noch zu erwähnen, das erste Isotop in der Kette der Umwandlungen von Uran 238 zu Plutonium 239. Seine Halbwertszeit beträgt nur 23 Minuten.
Die Uranisotope mit einer Massenzahl über 240 finden in den Reaktoren nicht genügend Zeit, um überhaupt zu entstehen. Die Lebensdauer von Uran 240 ist zu gering, und so zerfällt es, ohne ein Neutron einfangen zu können.
In den Neutronenströmen einer thermonuklearen Reaktion, deren Intensität natürlich außerordentlich groß ist, vermag der Urankern innerhalb einer millionstel Sekunde bis zu 19 Neutronen einzufangen. Dabei entstehen Uranisotope mit den Massenzahlen 239 bis 257. Von ihrer Existenz erfuhr man, weil in den Produkten der thermonuklearen Explosion ferne Transurane auftauchten, die Nachkommen der schweren Uranisotope. Die Vaterelemente selbst sind zu unbeständig und gehen unter Betazerfall in Elemente mit höheren Ordnungszahlen über, lange ehe man die Kernreaktionsprodukte aus dem Gestein eliminieren kann, das von der Explosion emporgeschleudert worden ist.
In modernen thermischen Reaktoren »verbrennt« Uran 235. Gegen Ende des 20. Jahrhunderts werden gewiss großtechnische Brutreaktoren entstehen. Nun wird auch die Energie der Kerne des verbreiteten Isotops, d. h. des Urans 238, freigesetzt werden, und wenn wir Grund haben, Energie als wahren Reichtum zu betrachten, werden die Urankerne schon in nicht allzu ferner Zukunft ihre wohltätige Arbeit für die Menschheit aufnehmen.
Lebenswichtig für uns ist, dass wir alles unternehmen, damit Uran und seine Abkömmlinge nur in den Kernreaktoren friedlicher Energieanlagen verbrennen, langsam verbrennen, ohne Rauch und Flammen.

Die Uranuhr

Bereits 1904 machte Ernest Rutherford darauf aufmerksam, dass das Alter der Erde und der ältesten Minerale Werte in der gleichen Größenordnung haben wie die Halbwertszeit des Urans (der Begriff Isotope existierte damals noch nicht). Zur gleichen Zeit schlug er vor, das Alter von dichtem Gestein aus der Helium- und Uranmenge zu bestimmen, die darin enthalten ist.
Bald stellte sich aber heraus, dass die Bestimmung des Alters von Mineralen genau nach Rutherfords Rezept eine unsichere Sache ist: Die sehr beweglichen Heliumatome diffundieren selbst in dichten Gesteinen leicht, dringen in die umliegenden Minerale ein, und in der Nähe der »mütterlichen« Urankerne bleibt wesentlich weniger Helium zurück, als nach den Gesetzen des radioaktiven Zerfalls zu erwarten ist. Deshalb berechnet man das Alter von Gesteinen heute aus dem Verhältnis zwischen Uran und radiogenem Blei, dem Endprodukt des Zerfalls von Urankernen.
Gewöhnliche Uhren wiederholen ihre Anzeige. Das Alter wird mittels »akkumulierter« Zeit gemessen. Zeiten dieser Art ermittelten die alten Wasseruhren, die Klepsydren, in deren Rinnen Wasser aus einem Gefäß in das andere floss. In den Uranuhren fließen durch die Rinnen der Kernumwandlungen Isotope schwerer Elemente. Im Unterschied zu den Klepsydren haben wir hier andere Maßstäbe, statt Minuten und Stunden werden Jahrmilliarden gemessen.

Die Uranuhr ist ein sehr universelles Instrument. Uranisotope sind in vielen Gesteinen enthalten. Die Urankonzentration in der Erdrinde entspricht dem Mittel 3 ppm. Das genügt, um das Verhältnis von Uran zu Blei zu messen und dann mit Hilfe der einfachen Formeln des radioaktiven Zerfalls die Zeit zu berechnen, die seit der Kristallisation des Minerals verstrichen ist.
Nach dem Uran-Blei-Verfahren ermittelten die Wissenschaftler das Alter der ältesten Minerale, und aus dem Alter der Meteoriten fanden sie das Geburtsdatum des Planeten Erde. Auch das Alter des Mondbodens ist bekannt. Die jüngsten Brocken Mondmaterial haben mehr Jahre auf dem Rücken, als die ältesten irdischen Minerale alt sind. Schon seit 3 Milliarden Jahren gibt es auf dem Mond keine vulkanischen Katastrophen mehr, und seit dem gleichen Zeitraum verharrt der natürliche Erdbegleiter im Zustand eines passiven Körpers. Nur Meteoriten und der »Sonnenwind« verändern seine Oberfläche.
Das Alter von Mineralen lässt sich auch aus der spontanen Teilung von Urankernen ermitteln. Vor verhältnismäßig kurzer Zeit wurde ein scharfsinniges Verfahren zur Feststellung und Zählung der spontanen Zerfallsvorgänge entwickelt. Auf seiner Grundlage entstand auch das Verfahren zur Datierung uranhaltiger Festkörper. Das Alter eines Festkörpers ist proportional der Anzahl darin zerfallener Uranatome, und diese Zahl wiederum ist durch die Anzahl von Bahnspuren definiert, die die Bruchstücke im Stoff zurücklassen. »Nur« die Zahl dieser Bahnspuren muss ergründet werden.
Die Bruchstücke der spontanen Teilung rasen mit ungeheurer Geschwindigkeit in die atomaren Ordnungen des Umgebungsmaterials hinein. Hier hinterlassen sie Spuren, bestehend aus in ihrer Lage veränderten Atomen. Man fand, dass die Spuren der Bruchstücke nach einer bestimmten chemischen Behandlung (Ätzung) unter dem Mikroskop sichtbar werden; man kann sie zählen. Aus dem Verhältnis zwischen der Urankonzentration in der betrachteten Probe und der »Bahnspurenkonzentration« errechnet man das Alter einer altehrwürdigen Vase ebenso wie die Entstehungszeit von Glimmer. Das bestätigt nochmals die außerordentliche Universalität der Uranuhr.

III. WIE DIE SPONTANE TEILUNG ENTDECKT WURDE

1938 wurde die Spaltung von Urankernen durch Neutronen entdeckt. Ein Jahr später fanden die jungen sowjetischen Physiker K. A. Petrshak und G. N. Flerow, die unter der Leitung von I. W. Kurtschatow arbeiteten, die spontane (willkürliche) Teilung von Urankernen in zwei Bruchstücke relativ ähnlicher Massen. In der Entdeckungsurkunde steht, dass dies »eine neue Art von Radioaktivität ist, bei der sich der ursprüngliche Kern in zwei Kerne verwandelt, die mit der kinetischen Energie von etwa 160 MeV auseinander fliegen«.
Verbreitet ist die Meinung, dass die spontane Teilung ein seltener Prozess sei. Dem ist nicht so: Spontan teilen sich die Kerne aller Elemente, die schwerer sind als Thorium. Dieser Prozess beschränkt die Kernmasse und bestimmt die Grenze des Periodensystems und damit also auch das Antlitz des Alls. Unter sämtlichen Zerfallsprozessen ist dieser wohl der wichtigste.
Die spontane Teilung war, wie man fand, der Hauptzerfallsprozess für das erste Isotop des Elements Nummer 104, des Kurtschatowiums, das 1964 in Dubna von einer Wissenschaftlergruppe unter der Leitung von Akademiemitglied G. N. Flerow synthetisiert worden ist.
Über die Entdeckung der spontanen Teilung und über die Wissenschaftler jener Zeit, d. h. am Ende der dreißiger Jahre, gab einer der Entdecker, Konstantin Antonowitsch Petrshak, Doktor der physikalisch-mathematischen Wissenschaften, einem Korrespondenten der sowjetischen Zeitschrift »Chemie und Leben« folgenden Bericht:
Die spontane Teilung von Urankernen wurde erstmals 1939 in Leningrad entdeckt. Die endgültige Bestätigung der Entdeckung gelang jedoch erst ein Jahr später »unter« Moskau.

»Unter« ist hier nicht etwa ein Irrtum, etwa eine Verwechslung mit »in der Nähe von«, sondern es ist im direktesten Sinne dieses Wortes zu verstehen. Man kann den Ort der abschließenden Versuche noch genauer angeben, nicht unter Moskau schlechthin, sondern unter dem heutigen Leningrader Prospekt in Moskau, auf der Metrostation »Dynamo«.
In der Entdeckungsurkunde, die wir später erhielten, stehen nur zwei Namen, der von G. N. Flerow und meiner, doch hätten es (und sollten es vielleicht auch) drei sein müssen.
Durch ein Wunder ist unser erster Bericht über diese Arbeit erhalten geblieben, ein ganz gewöhnlicher Bericht, wie man sie zum Jahresende in allen Laboratorien schreibt. Beachten Sie bitte die letzte Seite.
»Die Tatsache, dass schwere Kerne zur willkürlichen Teilung befähigt sind, führt zu sehr wesentlichen Folgerungen nicht in der Kernphysik allein, sondern ebenso in der Chemie, und zwar hinsichtlich der Grenze des Periodensystems der Elemente. Die nächste Forschungsaufgabe besteht jedoch gegenwärtig nicht so sehr in der Analyse dieser Folgerungen als vielmehr in der Sammlung experimenteller Tatsachen, wofür diese Arbeit – wie wir hoffen – den Grundstein gelegt hat.«
So jedenfalls dachten wir vor dreißig Jahren. Lesen Sie weiter: »Unserem Leiter, Professor I. W. Kurtschatow, der alle wichtigen Kontrollversuche angegeben und an der Diskussion der Resultate unmittelbaren Anteil genommen hat, gilt unser aufrichtiger Dank.« Halten Sie diesen Satz bitte nicht einfach für eine Geste der Höflichkeit. Igor Wassiljewitschs Verdienst war nicht geringer als das unsere. Doch unser Leiter, »der alle wichtigen Kontrollversuche angegeben und an der Diskussion der Resultate unmittelbaren Anteil genommen hat«, weigerte sich »bis aufs Messer«, Mitautor der Arbeit zu werden, die durch die Hände seiner Schüler verrichtet worden war. Und wir waren wirklich seine Schüler, ich ebenso wie Georgi Nikolajewitsch oder G. N., wie ihn die Physiker heute nennen.
In den Vorkriegsjahren befassten sich relativ wenige Physiker mit der Kernphysik. Noch geringer war die Zahl der Menschen, die wie Kurtschatow an die anwendungstechnischen Möglichkeiten dieses Wissenschaftszweiges glaubten. Damit erkläre ich beispielsweise auch die Tatsache, dass wir nahezu sämtliche Geräte für unsere Untersuchungen, die Teilchenzähler ebenso wie die Impulsverstärker, mit eigenen Händen anfertigten. Ein derartiges Gerät wurde zum Thema meiner Diplomarbeit, und der Betreuer dafür war Igor Wassiljewitsch. Er wurde damals »zwischen drei Fronten hin- und hergerissen«. Er leitete ein Laboratorium im Fistech (Physikalisch-technisches Institut der Akademie der Wissenschaften der UdSSR), dem wichtigsten kernphysikalischen Laboratorium jener Jahre, wo Abram Fjodorowitsch Ioffe die gesamte atomare Thematik Kurtschatow »in Pacht« gegeben hatte, er leitete die Physikalische Abteilung bei uns im RIAN (Radiuminstitut der Akademie der Wissenschaften der UdSSR), und außerdem war er noch Lehrstuhlinhaber am Pädagogischen Institut. Einen Bart hatte er noch nicht.
Zwei Jahre später – ich »machte immer noch in Gerätebau« – schickte mir Kurtschatow den Studenten Flerow zur Konsultation, einen ehrgeizigen Streithammel. Das Thema seiner Diplomarbeit war meinem Thema sehr verwandt, wir waren beide jung und begannen schon bald zusammenzuarbeiten, obwohl wir formal Mitarbeiter verschiedener Institute waren.
Wieder einige Zeit später, mir scheint, es war ganz am Ende des Jahres 1938, wurde es ernst mit dem Kern. Die Gemüter wurden von der Mitteilung erregt, dass Hahn und Straßmann in Deutschland die Spaltung der Urankerne durch Neutronen entdeckt hatten. Sie wollten ein neues Element erhalten und waren auf eine neue Erscheinung gestoßen, eine Erscheinung, die in erster Linie durch die dabei freigesetzte Energie interessant war, eine ungeheure Energiemenge, die bei jedem Elementarvorgang freigesetzt wurde. Kurtschatow beauftragte Flerow und mich, diese Versuche zu wiederholen, sie zu reproduzieren. Uran (in Form von Uranpechblende) hatten wir, eine Radon-Beryllium-Neutronenquelle ebenfalls, und was die notwendigen Geräte betrifft, so waren wir beide damals diesbezüglich »mit allen Wassern gewaschen und sämtlichen Hunden gehetzt«.

Hahns und Straßmanns Ergebnisse interessierten nicht nur Kurtschatow, und zwar vor allem unter dem energetischen Aspekt. Naturgemäß fragten sich viele Physiker, ob die Kerne sich nicht von selbst, spontan also, teilen könnten. Niels Bohr berechnete sogar die Lebensdauer des Urans unter Zugrundelegung einer spontanen Teilung und erhielt 10^{22} Jahre. Libby versuchte, die spontane Teilung experimentell nachzuweisen, konnte jedoch nur eine untere Grenze von 10^{14} Jahren feststellen und brach die Versuche dann ab. Als wir unsere Versuche begannen, setzten wir uns nicht die Entdeckung der spontanen Teilung zum Ziel, sondern suchten die energetische »Schwelle« der Uranspaltung, d. h., wir wollten herausfinden, wie der Teilungsvorgang von der Neutronenenergie abhängt. Uns standen eine gewöhnliche Ionisationskammer und eine eigenhändig zusammengelötete Anzeigevorrichtung, wie sie für jene Zeit ganz normal war, zur Verfügung.

Bei jedem anständigen Versuch gehört es sich, zuerst einmal den Nulleffekt zu betrachten, d. h. festzustellen, welche Messergebnisse erhalten werden, wenn der Erreger des zu untersuchenden Vorganges – in unserem Fall die Neutronenquelle – fehlt.

Und jedesmal, wenn wir den Nulleffekt messen wollten, war er nicht gleich Null, hin und wieder klickte die Kammer doch. Dafür fanden sich beliebige Erklärungen, nur nicht die spontane Teilung: vorüberfahrende Straßenbahnen, kosmische Strahlung, Mängel in den Verstärkern und der Einfluss störender Neutronenquellen.

Als wir Kurtschatow zum ersten Mal darüber berichteten, war seine Reaktion nicht übermäßig freundlich: »Das ist irgendein Dreckeffekt.« Um der Gefahr von »Fehltritten«, verursacht durch Neutronenquellen des RIAN, möglichst zu entgehen, zogen wir aus dem RIAN ins Fistech um. Aber die Kammer klickte auch hier. Übrig blieben die Straßenbahnen, der Kosmos und noch immer die gleiche Apparatur. Die Möglichkeit einer neuen Erscheinung, nämlich der willkürlichen Teilung der Kerne, auszuschließen, hatten wir indes auch keine Gründe. Dieser Gedanke entstand bei einer Beratung der Versuchsergebnisse mit Kurtschatow. Der Effekt war schwach, aber doch vorhanden! Sofort ließen wir uns einen im Grunde sehr einfachen Versuch einfallen: Wir beschlossen, die Ionisationskammer aus mehreren Schichten zu fertigen, wie einen im Radio üblichen Kondensator. Wenn das Klicken vom Uran kam, dann musste die Zunahme der Uranmenge in der Kammer auch zu häufigerem Klicken führen.

Es klickte häufiger. Das verstärkte die Version von einer neuen Erscheinung, aber sicher waren wir nicht.

Die Mitteilung über die letzten Versuche und die weiteren Pläne zu unserer Arbeit nahm Kurtschatow ernst und, ich würde sagen, gereizt auf: »Wenn sich das wirklich so verhält, wenn ihr da eine neue Erscheinung beobachtet, dann... Das gibt es nur einmal im Leben, und auch dann nicht bei allen. Dann muss man alles fallenlassen und sich mit dieser Erscheinung befassen. Ein Jahr, zwei, zehn, soviel wie nötig!« Sofort skizzierte er ein neues Forschungsprogramm.

Es musste nachgewiesen werden, dass sämtliche anderen Ursachen – die Apparatur, die Straßenbahnen, das Netz und der Kosmos – unwesentlich sind, dass nicht sie den Effekt hervorrufen.

Die Radiotechnik und die Elektrizität machten wir verhältnismäßig schnell »fertig«, in einem halben Jahr. Übrig blieb der Kosmos. Die harte Komponente der kosmischen Strahlung konnte ebensolche Spitzenwerte, ebensolche Klicks erzeugen.

Zuerst dachten wir daran, uns am Meeresboden vor der kosmischen Strahlung zu verstecken; wir wollten den Nullpegel in einem Unterseeboot messen. Diesen Gedanken mussten wir fallenlassen. Die Ostsee ist flach, und eine 20 m dicke Wasserschicht bildet so gut wie gar keinen Schutz vor der kosmischen Strahlung. In Moskau war damals bereits jedoch die Metro in Betrieb.

Abram Fjodorowitsch Ioffe, der Direktor des Physikalisch-technischen Instituts, ein Akademiemitglied von Weltruf, schrieb an den Volkskommissar für das Verkehrswesen einen

Brief. Er bat darin, uns die Erlaubnis zu geben, auf einer Metrostation unter der Erde ein bisschen herumzuexperimentieren. Alsbald kam die Antwort auf schönem, grünem Papier, eine positive Antwort. Mehr noch, der Volkskommissar verpflichtete alle seine Untergebenen, den Physikern jegliche Hilfe zu gewähren. Dieses Papier half uns, die notwendige Ausrüstung rasch in D-Zügen nach Moskau zu transportieren, und schon bald hatten wir – G. N., ich und die Apparatur – uns in einem kleinen Zimmer der Metrostation »Dynamo« eingerichtet. Dort arbeiteten wir etwa sechs bis acht Monate.

Die Station lag etwa 60 m tief, was 180 m Wasser entspricht. Unter diesen Verhältnissen sinkt der kosmische Strahlungspegel um 95 %. Wir arbeiteten hauptsächlich nachts: Es war ruhig, keiner störte uns, und wir störten auch keinen. Die U-Bahnzüge »funkten« nicht. Auf der Station wiederholten wir alles, was wir bis dahin in Meeresspiegelhöhe gemacht hatten. Der Effekt war da! 1940 konnten wir alles abschließen, und Ioffe schickte unsere Mitteilung als Telegramm an die »Physical Reviews«.

Damit ist die Geschichte auch schon zu Ende. Übrigens passierte uns vor der Reise nach Moskau noch eine Geschichte, an die wir uns heute beide mit einem Lächeln erinnern. Damals freilich war uns nicht zum Lachen zumute. An einem »wunderschönen« Tag löste sich der Effekt, den wir so oft beobachtet hatten, »in Wohlgefallen« auf. Stellen Sie sich unsere Lage und unseren Zustand vor! Ein Tag, der nächste, der dritte Tag... zwei Wochen, und kein einziges Mal Klick!

Wir rupften die ganze Apparatur auseinander, prüften jeden Kontakt: Der Effekt war fort. Kurtschatow war äußerst taktvoll. Kommt herein, begrüßt uns, sagt: »Na, wie?« Kein Krach, kein Druck. Dafür waren wir nervös, besonders G. N. Er hat ja auch einen Charakter wie ein Propeller. Kam selbst in Fahrt und brachte die anderen auch ins Schleudern. Das Ganze endete mit einem Streit, und als der Ältere warf ich ihn dann zum Labor hinaus.

Ich versuchte, mich zu konzentrieren, und ging gedanklich die ganze Versuchsanordnung nochmals durch; nein, alles war überprüft. Nur die Impulskammer selbst hatten wir nicht auseinandergenommen. Aber was hätte dort los sein können? Die Konstruktion war doch denkbar einfach: mit Uranpechblende bezogene Scheiben und mit Schellack zusammengeklebt. Ich nahm sie doch auseinander.

Da zeigte sich, dass sich die Schichten infolge langen Gebrauchs, der Erschütterungen beim Transport oder aus anderen Ursachen voneinander gelöst hatten, das Uranoxid war ja abgebröckelt, und der Effekt musste sich natürlich in Wohlgefallen auflösen; was hätte er sonst tun sollen? In der gleichen Nacht noch brachte ich auf sämtlichen Platten eine neue Uranschicht auf, montierte die Kammer wieder und schaltete sie an die Apparatur. Jetzt klickte sie wieder.

Morgens kamen Igor Wassiljewitsch und G. N. Der Effekt war da, und wir fuhren vor Freude zwei Tage nach Wolchow.

Da ist noch ein Punkt, über den ich sprechen möchte: Der Arbeitsstil in den Laboratorien von Kurtschatow, Ioffe und Chlopin. Niemand veranlasste uns, zu einer bestimmten Zeit zu kommen. Der Begriff Kontrollliste existierte nicht. Man arbeitete sogar mehr als heute, jedenfalls bin ich der Meinung. Als wir uns mit der spontanen Teilung befassten, gingen wir mitunter zwei Wochen lang nicht nach Hause. Es kann aber übrigens auch sein, dass ich nur einfach herummeckere: »Ja, zu unserer Zeit, da gab's noch Kerle...« Mit der Jugend, unter den Studenten wie unter den Wissenschaftlern, besteht ein ständiger enger Kontakt auch heute. Es sind sehr feine Jungs darunter, mit Köpfchen und Rückgrat.

So, das war's, was ich Ihnen darüber erzählen kann, wie die spontane Teilung entdeckt wurde. Wir wollen nur noch einige Worte darüber anfügen, was die beiden Entdecker der spontanen Teilung heute tun.

K. A. Petrshak ist Professor am Leningrader Technologischen Institut und Leiter eines Laboratoriums im W.-G.-Chlopin-Radiuminstitut. G. N. Flerow ist Akademiemitglied,

Leninpreisträger und Direktor des Laboratoriums für Kernreaktionen im Vereinigten Institut für Kernforschung in Dubna, wo Transurane synthetisiert und untersucht werden.

Neptunium

von W. I. Kusnezow



Am 4. Juni 1934 sprach der italienische Physiker Orso Mario Corbino während einer Session der Accademia Nazionale Dei Lincei. Er berichtete über den Neutronenbeschuss von Uran und über die Suche nach dem Element Nummer 93 durch Physiker der Universität Rom unter der Leitung von Enrico Fermi. Die Ergebnisse waren so ermutigend, dass der Redner seine Ausführungen mit den Worten schloss: »Anhand dieser erfolgreichen Experimente, die ich täglich verfolge, glaube ich mich zu dem Schluss berechtigt, dass das neue Element bereits erhalten worden ist.«
Corbino hatte nicht übertrieben: Das neue Element war tatsächlich schon »erhalten worden«, nur der Nachweis dieser Tatsache glückte nicht. Dessenungeachtet fanden die in aller Welt bekannten Neutronenversuche Enrico Fermis als erster begründeter Versuch zur Synthese eines Transurans für immer Eingang in die Geschichte der Naturwissenschaften. Es war ein Versuch, den man, wie paradox das auch klingen mag, mit gleichem Recht als Erfolg und als Misserfolg bezeichnen kann.

Fermis Neutronenversuche

Im Januar 1934 hatten Frederic Joliot und Irene Curie die Entdeckung der künstlichen Radioaktivität mitgeteilt. Bei Bestrahlung von Aluminium mit Alphateilchen erhielten sie radioaktiven Phosphor.
Nachdem Enrico Fermi die Arbeit der französischen Wissenschaftler gelesen hatte, beschloss er, mit Hilfe von Neutronen Radioaktivität zu erzeugen. Den Theoretikern war in jenen Jahren nicht klar, ob sich das mit Hilfe neutraler Partikeln erreichen ließ. Nur Versuche konnten eine Antwort auf diese Frage geben.
Ebenso wie Frederk Joliot begann Fermi seine Experimente mit leichten Elementen. Die Methodik war einfach: Nach einer Bestrahlung mit Neutronen brachte man die untersuchte Substanz in die Nähe eines Geigerzählers. Weder Wasserstoff noch Helium oder Lithium und Bor zeigten Radioaktivität. Die Versuche wurden trotzdem fortgesetzt. Bald kam die Reihe an das Fluor.
Als man bestrahlte Flusssäure an den Zähler brachte, kam dieser »auf Hochtouren«. Fermi zog daraus den Schluss, dass man nichtradioaktive Kerne mittels Neutronen in radioaktive Kerne umwandeln kann, blieb dabei jedoch nicht stehen. Er beschloss, auch schwere Elemente dem Neutronenbeschuss auszusetzen. Das war eine wichtige Entscheidung: Bei den Versuchen des Ehepaars Joliot-Curie hatte der Beschuss von Wolfram, Gold und Blei keinen Erfolg gebracht. Die Ladung schwerer Kerne ist groß, und natürlich stoßen sie gleichnamig geladene Alphateilchen mit ungeheurer Kraft ab. Die »Alphagranate« erreicht den »Zielkern« nicht.
Eine neutrale Partikel hingegen wird von elektrischen Kräften nicht beeinflusst. So hatte das Neutron die Chance, in den massereichen Kern einzudringen und dort etwas »einzurühren«.
Zu Fermis Gruppe gehörten außer ihm selbst mehrere begabte junge Physiker und ein Chemiker. Diese Gruppe begann nun mit systematischen Untersuchungen. Ein chemisches Element nach dem andern wurde bestrahlt. Wenn die induzierte Aktivität nicht allzu rasch

verschwand, gelang es gelegentlich, auch die Ordnungszahl des radioaktiven Strahlers anhand seiner chemischen Eigenschaften zu bestimmen.
Als die Physiker beispielsweise Eisen mit Neutronen bestrahlten, wurde dieses radioaktiv. Anscheinend verwandelte sich ein Teil der Eisenatome in das radioaktive Isotop eines der Nachbarelemente. Nur – in welches? Um das zu klären, versetzte man die salpetersaure Lösung des bestrahlten Eisens mit Salzen von Chrom, Mangan und Cobalt. Dann wurden diese Elemente nach altbewährten Rezepten aus der Lösung abgetrennt. Der Geigerzähler schwieg, als ihm die chrom- und kobalthaltigen Fraktionen vorgelegt wurden. Doch als man die Mangansalze an das Geigerzählrohr brachte, begann es, eifrig zu ticken. Demnach verwandelte sich das Eisen unter dem Einfluss der Neutronen in Mangan.
Besonders große Hoffnungen verbanden die Physiker mit der Bestrahlung des Elements Nummer 92, das damals im Periodensystem an letzter Stelle stand. »Papst« Fermi (diesen Spitznamen hatte er bei Freunden wegen seiner Unfehlbarkeit in allen Dingen, die die Physik betrafen) erwartete, dass natürliches Uran durch Einfang eines Neutrons in das künstliche Isotop ^{239}U übergehen und das Uran 239 sich anschließend unter Aussendung eines Betateilchens in das Isotop des ersten Elements jenseits des Urans mit der Ordnungszahl 93 verwandeln würde.
Zunächst erfüllten sich die Hoffnungen. Aus dem neutronenbestrahlten Uran trennte ein Mitarbeiter Fermis (der Chemiker) einen Strahler mit einer Halbwertszeit von 13 Minuten ab. Bei sämtlichen chemischen Behandlungen folgte die unbekannte Aktivität dem Rhenium. So drängte sich der Schluss auf, dass die chemischen Eigenschaften des Rheniums und des im Neutronenbeschuss erhaltenen radioaktiven Isotops einander ähnlich sind. Aus dem Uran konnte bei Neutroneneinfang nur ein sehr schweres Element entstehen. Unter den schweren Elementen wiederum kam als chemisches Homolog des Rheniums nur das Element Nummer 93 in Frage. So jedenfalls glaubte man 1934.
Es fanden sich auch weitere Beweise. Nun unternahm man den entscheidenden Kontrollversuch, der auf einer einfachen Idee von glasklarer Logik beruhte: Würde man das bestrahlte Uran auflösen und die Lösung von sämtlichen Elementen mit den Ordnungszahlen 82 bis 92 (Blei bis Uran) befreien, so müsste sich in dem übrigbleibenden »Wasser« das Transuran leicht finden lassen. Wenn in der Lösung nur irgendeine Aktivität zurückblieb! Fermi und seine Kollegen (wie übrigens sämtliche Physiker jener Jahre) verschwendeten keinen Gedanken daran, ein leichtes Neutron könne den Urankern so »durcheinanderrühren«, dass daraus eine im Periodensystem vor dem Blei lokalisierte Aktivität entsteht. Dazu hätte man dem Urankern ja ein Dutzend Protonen entreißen müssen, was über die Kräfte einer leichten Partikel geht.
Die Lösung wurde gereinigt. Das 13-Minuten-Isotop verblieb darin. Das erste Transuran war da; man nahm es jedenfalls an. Trotzdem stimmte etwas nicht. Nachrichten aus anderen Laboratorien ließen stutzig werden: Im bestrahlten Uran hatte man mehrere radioaktive Isotope gefunden, deren chemische Eigenschaften es erlaubten, sie für Transurane mit den Ordnungszahlen von 93 bis 96 zu halten. Doch gleichzeitig hatte man im Verlauf der gleichen Versuche Strahler mit den Eigenschaften von Thorium, Protactinium und anderen Präuranen registriert. Es kam zu einem unglaublichen Durcheinander. Um die »Transurane« entbrannte ein wilder Streit. Einmal wurden die Ergebnisse Fermis und seiner Freunde »auf den Schild gehoben«, dann wiederum, und zuweilen in sehr scharfer Form, widerlegt. Alle waren sich einig darin, dass da »etwas war«. Aber was? Eine gesicherte Antwort auf diese Frage vermochten die Physiker im Verlauf einiger Jahre nicht zu geben. Die Diskussion flaute zuweilen ab, entbrannte dann aber wieder mit neuer Kraft. 1938 lösten die deutschen Chemiker Otto Hahn und Fritz Straßmann diesen gordischen Knoten mit einem einzigen Schwertstreich: Sie entdeckten die Spaltung der Urankerne unter der Einwirkung von Neutronen. Nun wurden auch die Fehler aus dem Jahre 1934 verständlich. Die Neutronen hatten die Urankerne in einige Dutzend radioaktive Isotope gespalten. Die dem »Ekarhenium«

zugeschriebene Strahlung konnte in Wahrheit Strahlung von Rhenium selbst oder sogar der leichteren Rheniumhomologe sein. Isotope mit einer Halbwertszeit von 10 bis 17 Minuten haben sowohl das Rhenium wie auch das Technetium, das einige Jahre nach Fermis Neutronenversuchen von seinem Kollegen und Freund Emilio Segre entdeckt wurde.

Ein Päckchen Zigarettenpapier

Die Nachricht von Hahns und Straßmanns Entdeckung erreichte die USA 1939. Nicht alle Physiker begriffen sogleich, was sich dahinter verbarg; nicht alle wurden auf die ungewöhnlich hohe Energiefreisetzung aufmerksam. Viele sahen darin nur eine Möglichkeit, mit den Urantrümmern »zu spielen« und, wenn man Glück hatte, neue Angaben über diese einmalige Kernumwandlung zu erzielen.
Der amerikanische Physiker Edwin McMillan hatte sich das Ziel gesetzt, die Weglänge zu messen, die die Spalttrümmer im Stoff zurücklegen. Ihm standen eine nach den Maßstäben jener Zeit hochleistungsfähige Maschine, das Zyklotron der Universität von Kalifornien, etwas Uran und eine Packung dünnen Zigarettenpapiers zur Verfügung.

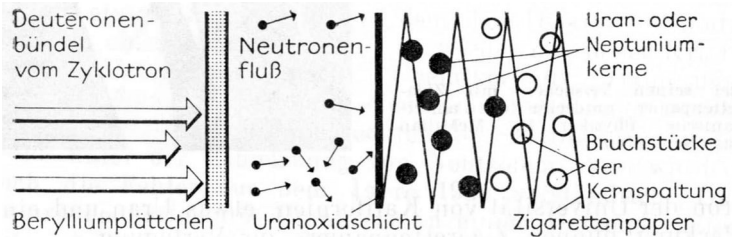


Bei seinen Versuchen mit Zigarettenpapier entdeckte der amerikanische Physiker E. McMillan das Neptunium

Das im Zyklotron beschleunigte Deuteronenbündel prallte auf ein Berylliumplättchen. Beim Zusammenstoß der Deuteronen mit den Berylliumkernen entstand ein Neutronenstrom, der millionenfach intensiver war als bei der Neutronenquelle, die Fermi benutzt hatte.
Diesen Neutronenstrom richtete McMillan auf eine aus Zigarettenpapier zusammengesetzte »Harmonika«. Das erste Blatt der »Harmonika« war mit Uranoxid bedeckt. Die Neutronen spalteten die Urankerne, die Spaltungstrümmer drangen, abhängig von ihrer Masse und ihrer Energie, unterschiedlich tief in die »Harmonika« ein. Aus der Aktivität der einzelnen Plättchen konnte McMillan auf die Zahl und die Energie der Bruchstücke schließen, die das jeweilige Blatt erreicht hatten. Das Hauptergebnis seiner Versuche bestand jedoch in etwas anderem. In dem mit Uran bedeckten. Blättchen wurden radioaktive Isotope mit einer Halbwertszeit von 23 Minuten sowie 2,3 Tagen entdeckt. Diese Kerne drangen nicht zu anderen Blättchen vor. Die Natur der 23-Minuten-Aktivität war bekannt. Bereits 1936 hatten O. Hahn, L. Meitner und F. Straßmann herausgefunden, dass das Uran 239 diese Halbwertszeit besitzt. Offenbar entstand es aus Uran-238-Kernen nach Neutroneneinfang.
Naturgemäß konnte ein schwerer Urankern die Oxidschicht nicht durch den Schlag eines leichten Neutrons verlassen. Offenbar gehörte auch die zweite Aktivität einem schweren Isotop an. Nur welchem? McMillan nahm an, dass es sich um ein Tochterprodukt von Uran 239 handelte. Das »Töchterchen« konnte zur »Prinzessin« werden, wenn folgender Prozess stattfand: (siehe folgende Seite)

$$^{239}\mathrm{U} \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}93.$$

McMillan] beschloss, die chemischen Eigenschaften der neuen Aktivität sorgfältig zu studieren. Glücklicherweise kam sein alter Freund und Kollege Philip Abelson nach Berkeley, um hier seinen Urlaub zu verbringen. Aus dem Urlaub sollte schwere Arbeit werden: Tag und Nacht mussten die beiden jungen Wissenschaftler am Zyklotron und im chemischen Labor zubringen. Schon bald überzeugten sie sich davon, dass die Eigenschaften des neuen Strahlers den Uraneigenschaften sehr ähnlich waren, dass er jedoch im vierwertigen Zustand beständiger war als Uran. Gleichzeitig erinnerte das Verhalten der Zweitagesaktivität überhaupt nicht an Rhenium. Später war dieser Umstand Anlass zu einer Revision der Stellung der schweren Elemente im Periodensystem.



Schema des Versuchs mit Zigarettenpapier

Sehr überzeugend sah die Demonstration der allmählichen Akkumulation der Zweitagesaktivität im Verlauf des Betazerfalls von Uran 239 aus. Ein weiterer Beweis für die Entdeckung des neuen Elements wurde der »Cadmiumversuch«: Man brachte in eine Cadmiumfolie gewickeltes Uran in den Neutronenstrom. Die Strahler mit den Halbwertszeiten von 23 Minuten und 2,3 Tagen wurden dabei ebenso erzeugt wie bei Bestrahlung des offenen Urans. Dafür nahm jedoch die Zahl der Trümmerkerne stark ab. Das erklärt sich einfach: Cadmium absorbiert die langsamen Neutronen, die die Urankerne spalten, während der Hauptstrom, d. h. der Strom schneller Neutronen, die das Uran 239 erzeugen, fast nicht geschwächt wird.
Der »Cadmiumversuch« bestätigte eindeutig: Der Strahler mit der Halbwertszeit 2,3 Tage kann kein Spaltprodukt sein. Es handelt sich um Kerne eines neuen Elements, des Elements Nummer 93, für das McMillan die Bezeichnung Neptunium vorschlug. Im Sonnensystem folgt der Neptun auf den Planeten Uranus. Ebenso folgt in der Reihe der chemischen Elemente auf das Uran das Neptunium.
Fast gleichzeitig mit McMillan und unabhängig von diesem entdeckte auch einer von Fermis Gefährten, Emilio Segre, die Zweitagesaktivität. Er schrieb diese neue Aktivität jedoch einem der Isotope aus der Lanthanidenfraktion zu, weil das Trägerelement aus der Gruppe der seltenen Erden in seinen Versuchen bei Zugabe zur Lösung den neuen Strahler mitriss. Enrico Fermi und seine Freunde hatten definitiv kein Glück bei den Transuranen.

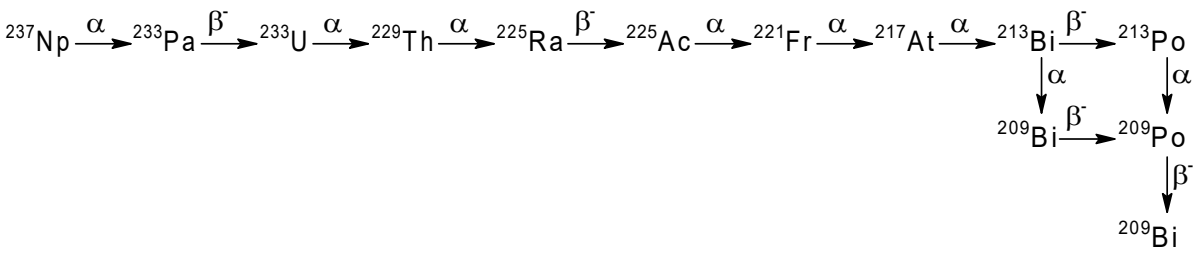
Mikro und Makro

Ebenso wie andere Radiochemiker verwendeten McMillan und Abelson bei ihren Untersuchungen das Isotopenträgerverfahren. Mit seiner Hilfe erarbeiteten sie einen Redoxzyklus der Lanthanidenfluoride, der dann für lange Zeit zur Neptuniumreinigung diente. Den Chemikern genügte das freilich nicht. Sie wollten das neue Element in Lösungen gewohnter Konzentration untersuchen, wobei keine Träger benötigt wurden. »Das Isotopenträgerverfahren ist das einzige Verfahren, bei dem man mit Stoffmengen im Mikrogrammbereich arbeiten muss, dabei sind jedoch die erhaltenen Daten mit Vorsicht zu betrachten, und in vielen Fällen können keine ganz eindeutigen Schlüsse gezogen werden.« Das ist die Meinung von Professor Glenn Seaborg, eines bedeutenden Fachmanns für

Transurane. Wie aber soll man eine hochkonzentrierte Lösung herstellen, wenn dem Experimentator das Neptunium nur in Mikrogramm zur Verfügung steht?
Aus dem Märchen kennen wir jenen kunstfertigen Schmied, der Flöhe mit Hufeisen beschlug; höchst reale kunstfertige Glasbläser hingegen haben Reagenzgläser und Messzylinder mit einem Volumen von einem hunderttausendstel Milliliter hergestellt! Ein Mikrogramm Neptunium, das in einem Reagenzglas dieser Art gelöst war, ergab bereits die solide Konzentration von 0,1 g/L.
Die gesamte »Basisapparatur« wurde auf dem Objektträger eines Mikroskops installiert, Reagenzgläser und Pipetten wurden mit Minimanipulatoren gehandhabt, und die Abtrennung des Niederschlags von der flüssigen Phase erfolgte in einer Mikrozentrifuge. Das war gewissermaßen die Technik. Die Chemie hingegen ist hier recht gewöhnlich. Im ersten Stadium wurde das Neptunium zusammen mit Seltenerdfluoriden gefällt, dann löste man die Fluoride in Schwefelsäure mit und überführte das Neptunium in den sechswertigen Zustand. Nach Zusatz von Fluorwasserstoffsäure fielen der Träger und das Plutonium als Niederschlag aus, während das Neptunium in Lösung blieb. Im Verlauf der nächsten Etappe wurde das Neptunium aus dem sechswertigen Zustand in den vierwertigen reduziert, das erhaltene Hydroxid gefällt und geglüht. So entstand in winzigen Gefäßen erstmals eine trägerfreie Neptuniumverbindung, NpO_2.
Heute ist es nicht mehr notwendig, mit Mikrogrammengen des Elements Nummer 93 zu arbeiten. Den Chemikern stehen durchaus wägbare Portionen des Isotops ^{237}Np zur Verfügung. Im Unterschied zu allen übrigen bekannten Isotopen des Elements Nummer 93 ist ^{237}Np langlebig; seine Halbwertszeit beträgt 2,2 Millionen Jahre. Neptunium 237 ist ein Isotop mit geringer spezifischer Aktivität, so dass man leicht mit ihm umgehen kann: Strahlungseffekte zeigen keinen wesentlichen Einfluss auf den Ablauf der chemischen Reaktionen.
Neptunium ist, das fünfte Actinid. Bis vor kurzem kannte man es in vier Wertigkeitsstufen, von +3 bis +6. Erst 1967 – ein Vierteljahrhundert nach der Entdeckung des Elements Nummer 93 – wurde im Institut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR siebenwertiges Neptunium entdeckt. In diesem Beitrag finden Sie noch ein Interview mit den Entdeckern.
Die verschiedenen Neptunium-Ionen verleihen der Lösung unterschiedliche Farbe:
Np^{3+} – blau oder purpurn,
Np^{4+} – gelbgrün,
NpO^{+} – bläulichgrün und
NpO^{2+} – rosa oder rot.
Im alkalischen Bereich ist Neptunium(VII) grün, in Perchlorsäure hingegen braun.
Obwohl Neptunium ein künstliches Element ist, hat man viele seiner Verbindungen dargestellt und recht gut untersucht. Interessanterweise ähneln sich die Halogenide von dreiwertigem Neptunium äußerlich überhaupt nicht. Das Trifluorid des Elements Nummer 93 ist purpurn, das Tribromid grün, das Triiodid braun und das Neptuniumtrichlorid schließlich farblos. Bekannt sind auch feste Verbindungen von Neptunium(VII).
Natürlich wurde die Neptuniumchemie am Isotop Neptunium 237 erforscht.

Das langlebige Isotop und die anderen

Es existieren drei natürliche radioaktive Familien, Thorium 232, Uran 235 und Uran 238. Nunmehr haben die Physiker eine vierte radioaktive Zerfallsreihe geschaffen, die Familie des Neptuniums 237. Neben der »Künstlichkeit« zeichnet sich diese Familie durch zwei weitere Besonderheiten aus: Erstens enthält sie keine Radonisotope, und zweitens ist das Endprodukt des Zerfalls hier kein Bleiisotop, sondern stabiles Bismut 209. Folgenden Verlauf nimmt die Neptuniumzerfallsreihe: (siehe folgende Seite)



Das längstlebige Isotop des Elements Nummer 93 entsteht im Verlauf einer interessanten Kernreaktion. Ein schnelles Neutron trifft einen Urankern und wird von diesem eingefangen. Die Energie des schnellen Neutrons ist groß und die Nukleonenkombination Uran + Neutron angeregt. In einigen Fällen zerfällt sie in zwei Bruchstücke, gelegentlich fliegen aber nacheinander zwei Neutronen heraus, die den Energieüberschuss abführen.
Die Bilanz ist einfach: Im Kern verbleiben 237 Partikeln. Das Produkt dieser Kernreaktion, Uran 237, ist instabil. Unter Emission eines Betateilchens geht es in Neptunium über. Dank diesem Vorgang wird Neptunium in Kernreaktoren kilogrammweise akkumuliert.
Das sind keineswegs nutzlose Kilogramme. Neptunium 237 ist ein ausgezeichnetes Startmaterial für die Akkumulierung von Plutonium 238, einem wertvollen Brennstoff in Radionuklidbatterien für Raumfahrtzwecke und andere wichtige Geräte wie Herzschrittmacher oder künstliche Herzen.
Die übrigen bekannten Isotope des Elements Nummer 93 spielen keine wesentliche Rolle in der Kerntechnik. Sie werden von den Physikern untersucht.
Vor einigen Jahren wurde im Hochleistungszyklotron U-300 in Dubna ein Bismuttarget mit beschleunigten Neonkernen bestrahlt. Im Verlauf der Kernreaktion Bismut + Neon entstanden Kerne des leichtesten Neptuniumisotops. Sie zeigten K-Einfang: Ein Neptuniumkern »saugte« ein Elektron aus der Atomhülle auf und verwandelte sich in Uran. In einigen Fällen war der Tochterkern des Urans hoch angeregt und zerfiel in Bruchstücke. So wurde eine neue Kernumwandlungsform entdeckt, die Kernspaltung nach K-Einfang.
Gründlich erforscht sind die Kernparameter von 11 Neptuniumisotopen mit den Massenzahlen 231 bis 241. Isotope mit größeren Massenzahlen bis zum Neptunium 257 entstehen bei der Explosion einer Wasserstoffbombe. Das zeigt das Auftreten von Fermiumatomen in den Produkten einer thermonuklearen Explosion. Die Eigenschaften der schweren Neptuniumkerne zu studieren ist vorläufig unmöglich: Sie sind zu instabil und gehen in höhere Elemente über, lange, ehe man die radioaktiven Produkte einer unterirdischen Explosion untersuchen kann.

Ein Billionstel

Die ersten Mitteilungen über die Entdeckung des Elements Nummer 93 wurden bekanntlich lange vor Fermis Neutronenversuchen veröffentlicht. Jedesmal verging eine gewisse Zeit, und das nächste Pseudoelement wurde wieder aus dem Verkehr gezogen. Heute wissen wir: Das primäre Neptunium, das bei der Synthese der Elemente des Sonnensystems entstand, konnte nicht erhalten bleiben; zu kurz war die Lebensdauer auch der stabilsten Kerne des Elements Nummer 93 gemessen am Alter der Erde.
Trotzdem gibt es natürliches Neptunium. Es bildet sich aus Urankernen unter dem Einfluss des Neutronenstromes der kosmischen Strahlung sowie der Neutronen, die bei spontaner Teilung des Urans 238 frei werden. Deshalb fand man in Uranerzen Neptunium, aber im günstigsten Fall entfällt ein Atom Neptunium 237 auf eine Billion Uranatome. So wird verständlich, warum die Chemiker im ersten Drittel des 20. Jahrhunderts, die das Neptunium in Rheniumerzen suchten, nicht auf einen Erfolg hoffen durften. Selbst nachdem die Chemie des Elements Nummer 93 gründlich erforscht war, stellte man in reichen afrikanischen Erzen nach Verarbeitung vieler Tonnen Uranpechblende nur schwache Neptuniumspuren fest.

Die praktische Bedeutung des ersten Transurans ist vorläufig gering, besonders wenn man Neptunium mit seinen Nachbarn im Periodensystem vergleicht. Der Wissenschaft indes hat das Element Nummer 93 viel gegeben.
Im Grunde genommen ist es Fermi gewesen, der den richtigen Weg zum neuen Element abgesteckt hat. Neptunium entstand tatsächlich in dem bestrahlten Uran. Doch eine stärkere Erscheinung, die Kernspaltung, hatte das schwache Strahlen des Transurans verdeckt. Zu dem Durcheinander trug auch die falsche Auffassung von der Stellung der schweren Elemente im Periodensystem bei. Niels Bohrs Vorhersage aus dem Jahre 1920, wonach irgendwo im Bereich des Urans die zweite Gruppe von seltenen Erden beginnt, war völlig vergessen worden.
Aus dem Versuch, das erste Transuran zu entdecken, war im Endeffekt die große Entdeckung der Spaltung des Atomkerns geworden. Andererseits führten die Versuche, deren Ziel das Studium der Teilungsprozesse war, zur Entdeckung des Neptuniums und später auch der anderen Transurane.

Das Neptunium von heute ist das Dritte

Zum ersten Mal wurde der Name Neptunium für ein neues chemisches Element 1850 vorgeschlagen, und zwar glaubte man es in einem Mineral aus dem Staate Connecticut gefunden zu haben. Die Entdeckung erwies sich aber als Irrtum, weil jenes Neptunium mit dem bereits bekannten Niob identisch war.
Unter dem Eindruck der Entdeckung des von Leverrier »berechneten« fernen Planeten wollte auch Clemens Winkler sein neues Element Neptunium nennen. Dieses Element war ebenfalls fünfzehn Jahre vorher durch Mendelejew »berechnet« worden. Als er jedoch erfuhr, dass diese Bezeichnung bereits beabsichtigt gewesen war und ein Pseudoelement betraf, nahm Winkler Abstand von seinem Vorhaben und nannte das Element Germanium.
Das Neptunium von heute wurde, wie wir wissen, 1939 gefunden, sein Symbol Np aber erst 1948 vorgeschlagen und eingeführt.

NEPTUNIUM UND PLUTONIUM SIND SIEBENWERTIG

Immer wieder trifft man auf die Behauptung, die Chemie mancher Transurane sei besser erforscht als die Chemie von Eisen oder Kohlenstoff. Vielleicht verhält es sich wirklich so. Umso bedeutsamer ist eine Entdeckung der sowjetischen Radiochemiker vom Institut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR N. N. Krot, A. D. Gelman und M. P. Mefodjewa aus dem Jahre 1967. Sie stellten fest, dass die höchste Oxidationsstufe von Neptunium und Plutonium nicht +6, sondern +7 ist.
Über das siebenwertige Neptunium und Plutonium, darüber, wie diese Entdeckung erfolgte, befragte ein Korrespondent der Zeitschrift »Chemie und Leben« in einem Interview aus dem Jahre 1970 die beiden Entdecker Anna Dmitrijewna Gelman und Nikolai Nikolajewitsch Krot.
Korrespondent: Soweit mir bekannt ist, hat der hervorragende amerikanische Radiochemiker Glenn Seaborg Ihre Arbeit als historisch bezeichnet. Halten Sie diese Einschätzung für gerechtfertigt?
N. N. Krot: Wir halten sie nicht für gerechtfertigt und glauben nicht, dass unsere Versuche »historische Bedeutung« haben. Wir haben weder ein neues Element noch eine neue Erscheinung entdeckt. Ein neuer Zustand der Elemente ist gefunden worden, mehr nicht. Das Interesse der Theoretiker an dieser Arbeit indes erklärt sich vor allem daraus, dass sie das Periodensystem berührt, und zwar das Ende des Periodensystems.
Korrespondent: Sie sprechen von dem Interesse der Theoretiker, doch weiß man, dass die Abtrennung des Plutoniums oder des Neptuniums von anderen Elementen schon schwierig

genug ist. Die Entdeckung eines neuen Wertigkeitszustandes jedoch ist im Grunde genommen die Entdeckung einer neuen Klasse von Verbindungen des einen oder anderen Elements. Wo aber neue Verbindungen vorhanden sind, dort gibt es auch neue Möglichkeiten für die Technologie.

N. N. Krot: Ich glaube, dass es verfrüht wäre, von der anwendungstechnischen Bedeutung unserer Arbeit zu sprechen. Die Ursachen des Interesses der Theoretiker indes kann ich erklären.

Nehmen Sie irgendeine der letzten Ausgaben des Periodensystems der Elemente von Mendelejew zur Hand: Stets stehen die Lanthaniden und die Actiniden in einer eigenen Zeile für sich allein. Die Analogie der chemischen Eigenschaften dieser Elemente im dreiwertigen Zustand ist zur Grundlage der Actinidentheorie geworden. Diese Theorie hat der Chemie großen Nutzen gebracht. Doch viele Chemiker hielten und halten sie nicht für allumfassend und grundlegend. Die bekannten Experimentaltatsachen, wie beispielsweise die Existenz von Uran, Neptunium, Plutonium sowie der anderen Elemente in verschiedenen Wertigkeitszuständen, vermag jene Theorie nicht zu erklären. Dabei waren für das Plutonium ja auch früher bereits vier Oxidationsstufen bekannt: +3, +4, +5 und +6. Deshalb sind strittige Ansichten über die Struktur des Periodensystemendes nur natürlich.

Der bekannte französische Radiochemiker M. N. Haissinsky ist beispielsweise der Auffassung, dass man nur schwerere Elemente als Uran außerhalb des Periodensystems anordnen sollte, und zwar in zwei Serien: die Uraniden (vom Uran bis zum Amerizium) und die Curiden (vom Curium bis zum Lawrenzium). Der sowjetische Wissenschaftler W. K. Grigorowitsch schlägt vor, sämtliche Elemente einschließlich der Transurane in den entsprechenden Gruppen des Periodensystems anzuordnen. Für die Lanthaniden und Actiniden, Elemente also, bei denen die *f*-Schalen mit Elektronen aufgefüllt werden, führt er dritte Nebengruppen ein, analog der Tatsache, dass die Nebengruppen aus Elementen bestehen, in denen die *d*-Schalen aufgefüllt werden. Dieser Standpunkt erscheint uns am konsequentesten und logisch am besten begründet.

Schließlich ist das Gesetz, das dem Periodensystem zugrunde liegt, nicht von Mendelejew erfunden worden, sondern ein Naturgesetz. Infolgedessen soll das Periodensystem ein ganzheitliches System ohne »Fremdkörpereinschlüsse« bzw. »Ausnahmen, die die Regel bestätigen«, sein. Man sollte überhaupt nicht von Actiniden oder Uraniden sprechen. Richtiger wäre es, vom actiniden Zustand eines Transurans zu sprechen, dann nämlich, wenn dieses die Wertigkeitsstufe +3 betätigt, bzw. von dem uraniden Zustand, wenn die Wertigkeitsstufe 4-6 betätigt wird usw.

A. D. Gelman: Überlegungen über das Periodensystem waren es übrigens gerade, die uns auf den Gedanken gebracht haben, dass Verbindungen existieren könnten, in denen die Oxidationsstufe des Neptuniums und des Plutoniums gleich sieben ist. Im Neptuniumatom befinden sich auf den drei kernfernen Unterschalen genau sieben Elektronen und beim Plutonium sogar acht. Unter bestimmten Bedingungen verwandeln sich die *f*-Elektronen in *d*-Elektronen, d. h. grob gesagt, sie gehen aus der vierten in die dritte »Schicht« (von außen her gezählt) über, und dann können sie natürlich auch leichter losgerissen werden.

N. N. Krot: Es war logisch anzunehmen, dass die Oxidation des sechswertigen Neptuniums zum siebenwertigen unter dem Einfluss eines starken Oxidationsmittels im alkalischen Bereich stattfinden würde.

A. D. Gelman: Die ersten Versuche unternahm Nikolai Nikolajewitsch im April 1967; Das Oxidationsmittel war Ozon.

N. N. Krot: Anfangs versuchte ich, die Reaktion in carbonathaltigen Lösungen einiger Verbindungen von sechswertigem Neptunium ablaufen zu lassen. Ich leitete also Ozon ein und – nichts veränderte sich. Daraufhin habe ich noch etwas Lauge zugegeben und eine grüne, offenbar kolloide Lösung erhalten. Ich ließ sie absetzen und dachte, vielleicht tritt Zersetzung ein. Ein Tag, zwei Tage, und die Lösung blieb grün. Am sechsten Tag habe ich

dann Anna Dmitrijewna davon berichtet. Wir machten ein Spektrum und erhielten ein völlig ungewohntes Bild. Danach unternahmen wir den gleichen Versuch mit dem Uran, ohne den geringsten Effekt zu erzielen. Beim Ozonieren von Plutonium im alkalischen Bereich erhielten wir dafür jedoch noch eine neue Farbe: nachtschwarz.

A. D. Gelman: Dann unternahmen wir einige Kontrollversuche. Wir wiederholten alles, einmal, zweimal, dreimal. Wir verwendeten andere starke Oxidationsmittel anstelle von Ozon. Das Ergebnis war stets das gleiche: Sechswertiges Neptunium und Plutonium werden oxidiert, obwohl es früher so aussah, als seien sie im sechswertigen Zustand bereits bis zum Grenzwert oxidiert.

Ein Umstand ist interessant. Noch vor Beginn unserer Versuche hatten westdeutsche Chemiker dunkelgrüne Neptuniumverbindungen beobachtet, die bei Oxidation entstehen. Sie hielten jedoch offenbar die Möglichkeit einer weiteren Oxidation für ausgeschlossen und erklärten die Grünfärbung der Lösung mit einer neuen Modifikation von ebenfalls sechswertigem Neptunium. So haben sie es übersehen.

Es ist sehr wichtig, dass der Gedanke der Beobachtung vorauseilt. Ohne unsere Diskussionen über die Theorie Seaborgs, Haissinskys und Grigorowitschs und ohne unsere Überlegungen über das Periodensystem in Anwendung auf jene Elemente, mit denen wir uns befassen, wäre es durchaus wahrscheinlich gewesen, dass auch wir ein unerwartetes Ergebnis mit einer neuen Spielart von bereits Bekanntem erklärt hätten.

Nur noch ein wenig zu den Kontrollversuchen, zur Frage des Herangehens an die eigenen Ergebnisse. Ich glaube, dass ein jeder Wissenschaftler, und ein Chemiker in erster Linie, selbst der strengste Kritiker seiner Ergebnisse sein muss. N. N. Krot: Das ist richtig. Um eine strittige Meinung vorzutragen, muss man selbst sehr fest von ihr überzeugt sein. Strenge in Bezug auf die eigenen Ergebnisse ist die notwendige Voraussetzung des echten Erfolgs. Zwei Monate nach dem ersten Versuch hatten wir bereits eine feste Verbindung von siebenwertigem Neptunium in den Händen, und erst danach entschlossen wir uns, die erste Veröffentlichung herauszugeben. Korrespondent: Und was kam dann?

N. N. Krot: Wieder Versuche, an denen viele Mitarbeiter unseres Labors teilnahmen. Wir prüften verschiedene Oxidationsmittel, verschiedene Oxidationsverfahren einschließlich elektrochemischer Verfahren sowie des Einsatzes von Strahlung; dabei erhielten wir verschiedene Verbindungen. Heute sind bereits etwa ein Dutzend fester Stoffe untersucht, in denen Neptunium und Plutonium die Wertigkeitsstufe +7 betätigen. Und diese Wertigkeit kann für beide Elemente, besonders jedoch für das Neptunium, nicht als ungewöhnlich angesehen werden, kann doch Neptunium, wie sich herausgestellt hat, auch im sauren Bereich siebenwertig sein.

Viele Verbindungen von Neptunium(VII) sind sehr stabil. Für alle Transurane ist die Ausbildung einer festen Bindung mit zwei Sauerstoffatomen charakteristisch. Siebenwertiges Neptunium und Plutonium sind in sämtlichen erhaltenen Verbindungen ebenfalls an Sauerstoff gebunden. Die einzige Existenzform von Neptunium(VII) und Plutonium(VII) in alkalischen Lösungen ist ein Anion der Formel MeO_5^{3-}.

A. D. Gelman: Unsere Versuche wurden dann von verschiedenen Laboratorien in unterschiedlichen Ländern wiederholt. Die Ergebnisse fanden sich immer wieder bestätigt. Akademiemitglied W. I. Spizyn war zu einem Kongress in Amerika und sandte mir eine Postkarte folgenden Inhalts von drüben: »Liebe Anna Dmitrijewna! Ihre gemeinsam mit Nikolai Nikolajewitsch geleistete Arbeit ist vom Argonne-National-Laboratorium überprüft worden und hat ihre volle Bestätigung gefunden. Sie wurde hier mit Enthusiasmus aufgenommen.«

Korrespondent: Könnte es Ihrer Meinung nach noch andere, vorläufig unbekannte Wertigkeitszustände der Transurane geben? Könnten vielleicht auch achtwertiges Neptunium und Plutonium auftreten?

N. N. Krot: Beim Neptunium ist dies definitiv nicht der Fall: Die Elektronenzahl reicht dafür nicht aus. Plutonium jedoch könnte es im Prinzip. Doch dies müsste erst bewiesen werden.
A. D. Gelman: Im Versuch!
Anmerkung der Redaktion: Im selben Jahr, also 1970, veröffentlichten die Verfasser der hier besprochenen Arbeit eine weitere interessante Mitteilung. Eines der zur Überführung von Neptunium in den siebenwertigen Zustand geeigneten Oxidationsmittel war siebenwertiges Plutonium.

Plutonium

von W. I. Kusnezow



Mit dem Element Nummer 94 sind sehr große Hoffnungen, aber auch große Befürchtungen der Menschheit verknüpft.

Am Anfang waren die Protonen, der galaktische Wasserstoff. Durch seine Kompression und die daraufhin erfolgenden Kernreaktionen entstanden die unwahrscheinlichsten »Nukleonenkuchen«. Darunter waren offenbar auch solche, die je 94 Protonen enthielten. Schätzungen der Theoretiker erlauben uns den Schluss, dass etwa hundert Nukleonengebilde, die je 94 Protonen und zwischen 107 sowie 206 Neutronen enthalten, so stabil sind, dass man sie als Kerne von Isotopen des Elements Nummer 94 auffassen darf.

Doch alle diese Isotope – die hypothetischen und die realen – sind nicht so stabil, dass sie seit Entstehung der Elemente des Sonnensystems bis in unsere Tage erhalten geblieben wären. Die Halbwertszeit des längstlebigen Isotops beträgt 75 Millionen Jahre. Das Alter der Milchstraße wird hingegen in Jahrmilliarden gemessen. Infolgedessen hatte das »erstgeborne« Plutonium keine Chance, unsere Zeit zu erleben. Selbst wenn es bei der großen Synthese der Elemente des Alls entstanden sein sollte, sind seine Atome aus jener Zeit längst »ausgestorben«, so wie die Dinosaurier und die Mammuts ausgestorben sind.

Im 20. Jahrhundert wurde dieses Element wieder geschaffen. Von den hundert möglichen Plutoniumisotopen sind bisher fünfundzwanzig synthetisiert worden. Bei fünfzehn von ihnen wurden die Kerneigenschaften erforscht. Vier fanden praktische Verwendung.

Seit dem Tag, als die ersten Kerne des Elements Nummer 94 den Wissenschaftlern in die Hände kamen, sind nahezu vierzig Jahre verstrichen. Im Dezember 1940 entdeckte eine von Glenn T. Seaborg geleitete Gruppe amerikanischer Radiochemiker bei Bestrahlung von Uran mit Schwerwasserstoffkernen (Deuteronen) einen bis dahin unbekannten Alphastrahler mit einer Halbwertszeit von 90 Jahren. Später stellte sich heraus, dass dieser Strahler ein Isotop des Elements Nummer 94 mit der Massenzahl 238 ist. Im gleichen Jahr, doch einige Monate früher, hatten E. M. McMillan und P. Abelson das Element 93 dargestellt, das erste Element, das schwerer als Uran ist. Sie nannten ihr Element Neptunium, und das Element Nummer 94 erhielt den Namen Plutonium. Die Namen stammen zwar aus der römischen Mythologie, sind jedoch, wenn man ihre Entstehung näher betrachtet, weniger mythologischen als astronomischen Ursprungs.

Die astronomische Parallele

Das Element Nummer 92 im Periodensystem von Mendelejew wurde 1789 von Martin Klaproth gefunden und zu Ehren des fernsten der damals bekannten Planeten Uranus genannt. Diesen Planeten hatte der berühmte Astronom William Herschel 1781 beobachtet, acht Jahre vor Klaproths Entdeckung.

Doch Uranus sollte nicht der letzte Planet des Sonnensystems bleiben. In noch größerer Entfernung von der Sonne verläuft die Neptunbahn, und auch Neptun ist der letzte nicht, denn ihm folgt Pluto, ein Planet, über den wir bis heute fast nichts wissen. Eine ähnliche Anordnung können wir im Periodensystem erkennen: Uran – Neptunium – Plutonium. Allerdings wissen wir über das Plutonium beträchtlich mehr als über den Pluto.

Das rätselhafte Codewort

Das erste Isotop des Elements Nummer 94, Plutonium 238, fand erst heute ebenfalls praktische Verwendung. Anfang der vierziger Jahre war daran gar nicht zu denken. Plutonium 238 in Mengen von praktischem Interesse zu erhalten ist nur möglich, wenn man sich auf eine hochleistungsfähige Kernenergie stützen kann. In jener Zeit wurden aber erst die ersten Schritte auf diesem Gebiet unternommen. Es war jedoch bereits klar, dass man bei Freisetzung der in den Kernen schwerer radioaktiver Elemente eingeschlossenen Energie eine Waffe von bis dahin nie gekannter Kraft erhalten könne. Das Manhattan-Projekt wurde geboren und hatte – den Namen ausgenommen – mit dem bekannten New Yorker Stadtteil nichts gemein. Es war die zusammenfassende Bezeichnung aller Arbeiten, die in den USA mit der Entwicklung der ersten Atombomben im Zusammenhang standen. Zum Leiter des Manhattan-Projektes wurde kein Wissenschaftler, sondern ein Militär berufen: General Grows, der seine hochgebildeten Schützlinge »zärtlich« als Eierköpfe titulierte.
Für die Leiter des Projekts war Plutonium 238 uninteressant. Seine Kerne können, wie übrigens die Kerne aller Plutoniumisotope mit geradzahligen Massenzahlen, nicht von Neutronen niedriger Energie gespalten werden und deshalb auch nicht als Kernbrennstoff dienen. Als Neutronen niedriger Energie bezeichnen wir Neutronen, deren Energie höchstens 10 keV beträgt. Neutronen mit einer Energie, die in Bruchteilen eines Elektronenvolts gemessen wird, heißen thermische Neutronen und die langsamsten Neutronen mit einer Energie unter 0,005 eV kalte Neutronen. Ist die Energie eines Neutrons dagegen größer als 100 keV, so gilt es bereits als schnelles Neutron.
Trotzdem wurden die ersten nicht übermäßig klaren Mitteilungen über die Elemente Nummer 93 und 94 erst im Frühjahr 1942 veröffentlicht.
Womit ist das zu erklären? Den Physikern war klar, dass die Synthese von Plutoniumisotopen mit ungeraden Massenzahlen nur eine Frage der Zeit, und zwar der nicht allzu fernen Zeit war. Von den ungeradzahligen Isotopen wiederum erwartete man, dass sie analog dem Uran 235 imstande sein würden, die Kernkettenreaktion zu unterhalten. In diesen noch nicht erhaltenen Isotopen sahen einige Leute bereits einen potentiellen Kernsprengstoff. Und diese Hoffnungen hat das Plutonium leider erfüllt.
In den chiffrierten Mitteilungen aus jenen Tagen wurde das Element Nummer 94 stets nur Kupfer genannt. Wenn jedoch einmal wirklich Kupfer gebraucht wurde (als Werkstoff für irgendwelche Teile), dann fand man in den chiffrierten Mitteilungen neben Kupfer auch noch die Bezeichnung echtes Kupfer.

Der Baum der Erkenntnis

1941 wurde das wichtigste Plutoniumisotop mit der Massenzahl 239 entdeckt. Fast augenblicklich bestätigte sich die Vorhersage der Theoretiker: Die Kerne von Plutonium 239 werden durch thermische Neutronen gespalten. Mehr noch, bei ihrer Spaltung entsteht keine geringere Zahl von Neutronen als bei der Spaltung von Uran 235. Deshalb wurden sofort die Wege zur Produktion dieses Isotops in großen Mengen abgesteckt.
Jahre vergingen. Heute ist es für niemanden mehr ein Geheimnis, dass die in den Arsenalen gelagerten Atombomben mit Plutonium 239 versehen sind und dass diese Bomben ausreichen, um allem Leben auf der Erde nicht wieder gutzumachenden Schaden zuzufügen.
Häufig hört man die Meinung, die Menschheit habe sich mit der Entdeckung der Kernkettenreaktion (deren unvermeidliche Folge die Schaffung der Atombombe geworden ist) offenkundig zu sehr beeilt. Man kann darüber anders denken oder sich zumindest den Anschein geben, als dächte man anders darüber, doch es ist angenehmer, Optimist zu sein. Aber auch Optimisten werden unvermeidlich vor das Problem der Verantwortlichkeit von Wissenschaftlern gestellt. Wir erinnern uns des triumphalen Junitages 1954, des Tages, als

das erste Kernkraftwerk in Obninsk Strom lieferte. Doch wir können auch den Augustmorgen im Jahre 1945 nicht vergessen, den »Morgen von Hiroshima«, den »schwarzen Tag Albert Einsteins«.
An dieser Stelle könnte man nun versuchen zu beweisen, dass die Entdeckung des Plutoniums der Menschheit keine zusätzlichen Gefahren gebracht hat, sondern dass es ganz im Gegenteil nur Nutzen brachte.
Angenommen, Plutonium wäre aus irgendeinem Grunde oder, wie man in alten Zeiten sagte, nach Gottes Willen den Wissenschaftlern unzugänglich gewesen. Hätte sich unsere Furcht, hätten sich unsere Besorgnisse dann vermindert? Keineswegs. Man würde eben Atombomben aus Uran 235 herstellen (und in nicht geringerer Zahl als heute aus Plutonium), und diese Bomben würden noch größere Anteile des Staatshaushaltes verschlingen.
Ohne Plutonium jedoch gäbe es keine Perspektive für die friedliche Nutzung der Kernenergie in großem Maßstab. Für das »friedliche Atom« hätte das Uran 235 einfach nicht ausgereicht. Das Böse, das die Entdeckung der Kernenergie der Menschheit brachte, wäre dann nicht von den Erfolgen des »guten Atoms« wieder ausgeglichen worden, und sei es auch nur teilweise.
Wie messen, womit vergleichen?
Wenn ein Kern Plutonium 239 durch Neutronen in zwei Bruchstücke von ungefähr gleicher Masse gespalten wird, werden etwa 200 MeV Energie freigesetzt. Das ist das Fünfzigmillionenfache der Energie, die im Verlauf der bekanntesten exothermen Reaktion

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

frei wird. Bei seiner »Verbrennung« im Kernreaktor liefert 1 g Plutonium $2 \cdot 10^7$ kcal. Das ist die Energie, die in 4 t Kohle eingeschlossen ist. In einen ganz gewöhnlichen Fingerhut passt eine Plutoniummenge, die energiemäßig vierzig Eisenbahnwaggons voll ausgezeichnetem Birkenholz äquivalent ist.
Die gleiche Energie wird auch bei der Spaltung von Uran-235-Kernen durch Neutronen freigesetzt. Doch die Hauptmasse natürlichen Urans (99,3 %!) bildet das Isotop ^{238}U, das nur genutzt werden kann, wenn man Uran in Plutonium verwandelt.

Die Energie der Steine

Lassen wir uns nun die Energiereserven abschätzen, die in den natürlichen Uranvorräten stecken.
Uran ist ein zerstreutes Element und kommt praktisch überall vor. Jeder von uns hat sicher schon einmal einen aus der Eiszeit stammenden Granitfindling oder doch wenigstens einige Granitfelsen gesehen. Kaum jemand weiß jedoch, dass sich in 1 t Granit bis 25 g Uran befinden. Granite wiederum machen etwa 20 Ma.-% der Erdrinde aus. Wenn man nur das Uran 235 berücksichtigt, dann enthält 1 t Granit $6 \cdot 10^5$ kcal Energie. Das ist sehr viel, aber...
Für die Verarbeitung dieses Granits und zur Gewinnung des darin enthaltenen Urans muss eine noch größere Energiemenge, und zwar in der Größenordnung von 10^6 bis 10^7 kcal, aufgewendet werden. Ja, wenn es gelänge, nicht das Uran 235 allein, sondern auch das Uran 238 als Energiequelle zu nutzen, dann könnte man den Granit zumindest als potentiellen Energierohstoff betrachten. Dann entspräche die aus 1 t Gestein erhaltene Energie bereits $8 \cdot 10^7$ bis $2 \cdot 10^8$ kcal oder 16 bis 40 t Kohle. In diesem Fall könnte der Granit den Menschen fast eine Million Mal soviel Energie liefern, wie alle chemischen Brennstoffvorräte der Erde zusammengenommen.
Aber die Kerne von Uran 238 werden durch Neutronen nicht gespalten. Für die Atomenergetik wäre dieses Isotop nutzlos, wenn es nicht gelänge, Plutonium 239 daraus herzustellen. Diese Kernumwandlung braucht in der Praxis keine Energie, ganz im Gegenteil, dabei wird sogar noch Energie erzeugt!

Wir wollen nun versuchen, uns eine Vorstellung davon zu verschaffen, wie das geschieht. Doch zunächst einige Worte über natürliches Plutonium.

Nur ein Vierhunderttausendstel von Radium

Es ist bereits gesagt worden, dass die Plutoniumisotope aus den Tagen der Synthese der Elemente bei Entstehung unseres Planeten nicht erhalten geblieben sind. Das bedeutet allerdings nicht, dass es kein natürliches Plutonium auf der Erde gibt. Es entsteht ständig in Uranerzen. Durch Einfang von Neutronen aus der kosmischen Strahlung bzw. solcher Neutronen, wie sie beim willkürlichen (spontanen) Kernzerfall von Uran 238 frei werden, verwandeln sich einige – sehr, sehr wenige – Atome dieses Isotops in Atome von Uran 239. Diese Kerne sind sehr instabil; sie emittieren Elektronen und erhöhen damit ihre Ladung. Es entsteht Neptunium, das erste Transuran. Neptunium 239 ist ebenfalls instabil, und auch seine Kerne senden Elektronen aus. Nach nur 56 Stunden hat sich die Hälfte des Neptuniums 239 in Plutonium 239 umgewandelt, dessen Halbwertszeit bereits hinreichend groß ist: 24.000 Jahre.
Warum gewinnt man kein Plutonium aus Uranerzen? Die Konzentration ist viel zu gering. Während man beim Radium noch sagen könnte, dass »ein Gramm die Frucht eines Jahres harter Arbeit ist«, beträgt die in den Erzen enthaltene Plutoniummenge nur ein Vierhunderttausendstel der Radiummenge. Deshalb ist es sogar ungewöhnlich schwierig, »irdisches« Plutonium auch nur nachzuweisen; wer wollte da von Gewinnung sprechen! Der Nachweis glückte übrigens erst, nachdem die physikalischen und chemischen Eigenschaften jenes Plutoniums gründlich erforscht waren, das man in den Atomreaktoren gewonnen hatte.

Wenn 2,70 sehr viel größer als 2,23 ist

Man akkumuliert Plutonium in Kernreaktoren. Hier läuft in den intensiven Neutronenströmen die gleiche Reaktion ab wie in den Uranerzen, nur ist die Bildungs- und Akkumulierungsgeschwindigkeit des Plutoniums im Reaktor sehr viel größer, um einige Milliarden milliardenmal. Für die Umwandlungsreaktion des als Ballaststoff erscheinenden Urans 238 in das energetisch nutzbare Plutonium 239 werden (im Bereich des Zulässigen) optimale Bedingungen geschaffen. Wenn der Reaktor mit thermischen Neutronen arbeitet (wir erinnern daran, dass ihre Geschwindigkeit in der Größenordnung von 2000 m in der Sekunde liegt, während ihre Energie Bruchteile eines Elektronenvolts beträgt), wird aus dem natürlichen Gemisch der Uranisotope eine etwas geringere Plutoniummenge hervorgehen, als der Menge »ausgebrannten« Urans 235 entspricht. Nicht viel, aber weniger, und dazu kommen noch die unvermeidlichen Plutoniumverluste bei seiner chemischen Abtrennung aus dem bestrahlten Uran. Überdies wird die Kernkettenreaktion im natürlichen Uranisotopengemisch nur so lange aufrechterhalten, bis ein geringfügiger Anteil von Uran 235 verbraucht ist. Daraus folgt gesetzmäßig der Schluss: Ein »thermischer« Reaktor auf der Basis von natürlichem Uran – dazu gehören die meisten heute in Betrieb befindlichen Reaktoren – kann eine erweiterte Reproduktion von Kernbrennstoff nicht gewährleisten. Wie wird das in Zukunft aussehen? Um diese Frage zu beantworten, wollen wir den Verlauf der Kernkettenreaktion im Uran 235 und im Plutonium 239 vergleichen und einen weiteren physikalischen Begriff in unsere Überlegungen einführen.
Einer der wichtigsten Parameter jedes Kernbrennstoffes ist die mittlere Neutronenzahl, die ein Kern emittiert, nachdem er ein Neutron eingefangen hat. Die Physiker bezeichnen diesen Parameter als die η-Zahl. In »thermischen« Reaktoren auf Uranbasis erzeugt jedes Neutron im Mittel 2,08 Neutronen ($\eta = 2{,}08$). In diesen Reaktor gebracht, liefert Plutonium unter dem Einfluss thermischer Neutronen ein η von 2,03. Außerdem gibt es aber auch Reaktoren, die mit schnellen Neutronen arbeiten, die sogenannten schnellen Brüter. Solche Reaktoren mit dem natürlichen Uranisotopengemisch zu beschicken wäre zwecklos: Die Kettenreaktion

käme nicht zustande. Reichert man den »Rohstoff« jedoch mit Uran 235 an, dann kann die Kettenreaktion auch im »schnellen« Reaktor anlaufen. Dabei beträgt η bereits 2,23. Wird Plutonium indessen den schnellen Neutronen »zum Fraß vorgeworfen«, dann liefert es ein η von 2,70. So steht uns »ein halbes Überschussneutron« zur Verfügung.
Lassen Sie uns nun verfolgen, wofür die erhaltenen Neutronen aufgewendet werden. Ein Neutron wird in jedem Reaktor zur Aufrechterhaltung der Kernkettenreaktion benötigt. 0,1 Neutronen werden von den Werkstoffen absorbiert, aus denen die Anlage besteht. Der »Überschuss« geht in die Akkumulation von Plutonium 239. Im einen Fall ist der »Überschuss« gleich 1,13, im andern dagegen 1,60. Nach Verbrennung von 1 kg Plutonium im »schnellen« Reaktor wird eine Energie von $2{,}25 \cdot 10^7$ kcal freigesetzt, und außerdem werden 1,6 kg Plutonium akkumuliert. Uran dagegen liefert im »schnellen« Reaktor die gleiche Energiemenge sowie 1,1 kg neuen Kernbrennstoffs. Im einen wie im andern Fall ist die erweiterte Reproduktion nicht zu übersehen.
Aus einer Reihe technischer Gründe beansprucht der Reproduktionszyklus von Plutonium einige Jahre. Nehmen wir einmal an, dass es fünf Jahre sind. Das bedeutet, dass die Plutoniummenge jährlich nur um 2 % zunimmt, wenn $\eta = 2{,}23$ ist, dagegen um 12 % bei $\eta = 2{,}7$! Im ersten Fall sind die großen Verluste offensichtlich, ebenso wie der große Gewinn im zweiten Fall. Dieses primitive Beispiel veranschaulicht das »Gewicht« jedes Zehntels von η in der Kernenergetik.
Wichtig ist jedoch noch ein anderer Gesichtspunkt. Die Kernenergetik muss mit dem wachsenden Energiebedarf Schritt halten. Berechnungen zeigen, dass diese Bedingung in Zukunft nur dann erfüllt werden kann, wenn sich η der Zahl 3 nähert. Wird die Entwicklung der Kernenergiequellen dagegen hinter den Bedürfnissen der Gesellschaft an Energie zurückbleiben, dann bleiben zwei Wege offen, entweder die »Bremsung des Fortschritts« oder die Energiegewinnung aus irgendwelchen anderen Quellen.

Eine Anti-Ode zur thermonuklearen Synthese

Wir wissen, dass 1 g Stoff bei der Reaktion in einem vorläufig noch hypothetischen thermonuklearen Fusionsreaktor ein Mehrfaches der Energie liefert, die wir aus 1 g Plutonium bei seiner Spaltung in einem realen Reaktor unserer Tage erhalten. Noch mehr Energie wird bei der Reaktion von 1 g Elektronen und Positronen frei. Elektronen-Positronen-Energieanlagen »bauen« freilich vorläufig nur phantasiebegabte Schriftsteller. Was jedoch thermonukleare Energieanlagen betrifft, so könnte man aus dem Tonfall, in dem darüber berichtet wird, gelegentlich schließen, es handele sich um ein fast gelöstes Problem.
Als die Physiker noch nicht allzu deutlich erkannt hatten, was im Plasma eigentlich stattfindet, schien es tatsächlich so, als könnte man »in den nächsten Tagen« mit der Entwicklung einer gesteuerten thermonuklearen Energiequelle rechnen. Das war um so mehr der Fall, da wir täglich ein eindrucksvolles Beispiel für einen thermonuklearen Reaktor vor Augen haben, die Sonne. Intensive Untersuchungen des Plasmas haben viel für das Verständnis jener Prozesse gegeben, die im Stoff ablaufen, wenn dieser in seinen vierten Aggregatzustand gelangt. Eines der Ergebnisse dieser Arbeiten ist eine klare Vorstellung davon, dass die Schaffung einer künstlichen Variante unseres Zentralgestirns nicht so einfach ist, wie es schien. Heute lässt sich noch nicht einmal ein realer Weg erkennen, der zur Lösung dieses Problems führt. Die Hoffnungen auf baldige Beherrschung der thermonuklearen Energie jedenfalls sind verschwunden. Es ist keine Frage, dass auch die Zeit einmal kommen wird, da wir über die Energie der leichten Kerne verfügen. Doch wann das geschieht, kann vorläufig niemand sagen.
Fassen wir zusammen: Die Energie der schweren Kerne ist eine Realität, und nur technische Schwierigkeiten stehen ihrer Beherrschung im Wege. Was zu ihrer Überwindung bereits getan wurde, ist nicht gering. Die thermonukleare Synthese für energetische Zwecke ist ein

noch im Grundsatz ungelöstes Problem. Daraus folgt, dass das Plutonium als wichtigstes Material für die Energetik der Zukunft vorläufig keinerlei ernst zu nehmende Konkurrenten hat. Die energetischen Ressourcen in den Uranvorräten sind vorläufig die einzige Quelle der Kernenergie, die die Menschheit in unseren Tagen real »in den Griff zu bekommen vermag«. Der »Schlüssel« zu diesen Ressourcen ist das Isotop des Elements Nummer 94 mit der Massenzahl 239.

Die Gewinnung

Sobald sich im Uran eines Kernreaktors die erforderliche Plutoniummenge angesammelt hat, muss das Plutonium nicht nur vom Uran selbst, sondern auch von den Spaltprodukten sowohl des Urans wie des Plutoniums getrennt werden, die im Verlauf der Kernkettenreaktion ausgebrannt sind. Außerdem ist in der Uran-Plutonium-Masse noch eine gewisse Neptuniummenge enthalten. Am kompliziertesten ist die Abtrennung des Plutoniums vom Neptunium und den Seltenerdmetallen (Lanthaniden).
Das Plutonium als chemisches Element hat in gewisser Beziehung Pech gehabt. Vom Standpunkt des Chemikers betrachtet, ist das Hauptelement der Kernenergetik nur eines von vierzehn Actiniden. Ähnlich den Seltenerdmetallen stehen die Elemente der Actinidenreihe einander in ihren chemischen Eigenschaften sehr nahe; die Struktur der äußeren Elektronenschalen ist bei den Atomen sämtlicher Elemente vom Actinium bis zum Element 103 gleich. Noch unangenehmer ist die Tatsache, dass die chemischen Eigenschaften der Actiniden den Eigenschaften der seltenen Erden ähneln und dass es unter den Spaltprodukten von Uran und Plutonium Lanthaniden in Hülle und Fülle gibt. Dafür kann das Element Nummer 94 auch in fünf Wertigkeitszuständen auftreten, was die Abtrennung des Plutoniums vom Uran und von den Spaltprodukten ein wenig erleichtert.
Die Wertigkeit des Plutoniums wechselt von 3 bis 7. Chemisch am stabilsten (und daher am meisten verbreitet und am besten erforscht) sind die Verbindungen des vierwertigen Plutoniums.
Die Abtrennung der sich in ihren chemischen Eigenschaften nahestehenden Actiniden Uran, Neptunium und Plutonium kann auf dem Unterschied in den Eigenschaften ihrer vier- und sechswertigen Verbindungen aufgebaut werden. Zunächst löst man die Uranbarren in Salpetersäure auf. Salpetersäure ist ein starkes Oxidationsmittel: Bei der Auflösung werden sowohl das Uran als auch das Plutonium und sämtliche Verunreinigungen oxidiert. Aus den nullwertigen Plutoniumatomen werden Pu^{6+}-Ionen. Plutonium löst sich gemeinsam mit dem Uran auf. Aus dieser Lösung wird es mittels Schwefeldioxid in den dreiwertigen Zustand reduziert und danach mit Lanthanfluorid gefällt. Dieser Niederschlag enthält neben Plutonium auch Neptunium sowie die Seltenerdmetalle. Doch die Hauptmasse des Ausgangsgemisches, das Uran, bleibt in der Lösung zurück und wird vom Plutonium getrennt.
Den so erhaltenen Niederschlag löst man erneut und oxidiert das Neptunium mit Kaliumbromat bis zur Oxidationsstufe +4. Plutonium wird vom Kaliumbromat nicht beeinflusst, und bei erneuter Fällung – wiederum mit LaF_3 – geht das dreiwertige Plutonium in den Niederschlag, während Neptunium in Lösung bleibt.
Um die Spaltprodukte abzutrennen, wird das Plutonium erneut in den sechswertigen Zustand oxidiert und dann wieder mit Lanthanfluorid versetzt. Nun fallen die Seltenerdmetalle aus, und Plutonium bleibt in Lösung.
Aus der Vielzahl heute bekannter Verfahren zur Plutoniumabtrennung sollen hier noch die Plutoniumextraktion durch organische Lösungsmittel sowie die Abtrennung von Plutonium an Ionenaustauschersäulen erwähnt werden. Diese Verfahren erscheinen den mit Plutonium arbeitenden Chemikern am aussichtsreichsten.

Das Metall

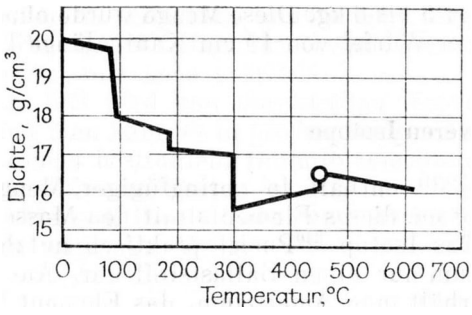
Die Abtrennung von Plutoniumverbindungen aus der Lösung ist kein kompliziertes Problem. Dafür sind einige Dutzend Verfahren bekannt. Die erhaltenen Plutoniumverbindungen überführt man dann in chemisch reines Plutoniumtetrafluorid PuF_4, das bei 1200 °C durch Bariumdampf reduziert wird. So erhält man reines Plutonium. Aber noch immer haben wir keinen Konstruktionswerkstoff vor uns: Die Brennelemente von Kernreaktoren (oder auch den Sprengsatz einer Atombombe) kann man daraus nicht anfertigen. Warum? Nun, man braucht als Minimum einen »Knüppel« bzw. ein Gussstück. Bei der Fertigung von Plutoniumerzeugnissen werden vorzugsweise Gießverfahren angewendet. Die Schmelztemperatur von metallischem Plutonium mit nur 640 °C ist durchaus erreichbar, aber...

Gießt man das geschmolzene Plutonium aus dem Tiegel in die gewünschte Form und beginnt es auf Zimmertemperatur abzukühlen, dann entstehen während der Erstarrung stets Risse im Gussstück. Vielleicht erfolgte die Abkühlung zu rasch? Wie immer man die Temperaturführung auch änderte, stets wurde das Gussstück zerstört. Also steckte der Haken nicht in der Temperaturführung. Wo dann?

Im flüssigen Metall zeigen die Atome regellose Bewegung. Mit sinkender Temperatur, wenn das Metall erstarrt, schwingen die Atome bereits um bestimmte Zentren, deren Lage einer streng definierten Ordnung entspricht, beispielsweise den Spitzen von Würfeln, Tetraedern usw., abhängig von der Kristallstruktur des jeweiligen Metalls.

In Kristallen sind die Atome in der Regel dichter gepackt als in Flüssigkeiten. Die meisten Stoffe – ausgenommen Eis, Letternmetall und einige wenige andere – erstarren unter Volumenverminderung; ihre Dichte nimmt zu.

Plutonium beginnt bei 640 °C zu erstarren; dabei bilden seine Atome ein kubisches Kristallgitter. Mit sinkender Temperatur steigt die Dichte des Metalls allmählich an. Doch nun erreicht die Temperatur 480 °C, und an dieser Stelle kommt es unerwartet zu einer plötzlichen Dichteverringerung im Plutonium. Der Ursache dieser Anomalie war man ziemlich schnell auf die Spur gekommen: Bei dieser Temperatur ordnen sich die Plutoniumatome in einem anderen Kristallgitter an. Es entsteht ein tetragonales und sehr »lockeres« Gitter. Dieses Plutonium vermag in seiner eigenen Schmelze zu schwimmen, so wie Eis auf dem Wasser.



Abhängigkeit der Dichte des metallischen Plutoniums von der Temperatur

Die Temperatur sinkt weiter und erreicht nun 451 °C. Jetzt bilden die Atome erneut ein kubisches Gitter, haben dabei jedoch eine größere Entfernung voneinander als zu Beginn. Bei weiterer Abkühlung wird das Gitter zunächst orthorhombisch und anschließend monoklin. Insgesamt zeigt Plutonium sechs verschiedene Kristallformen! Zwei von ihnen zeichnen sich durch eine bemerkenswerte Eigenschaft aus: Sie haben einen negativen Temperaturdehnungsfaktor, d. h., das Metall dehnt sich mit wachsender Temperatur nicht aus, sondern kontrahiert. Ein völlig ungewöhnliches Verhalten!

Sobald die Temperatur 122 °C erreicht und die Plutoniumatome wiederum ihre Anordnung wechseln, ändert sich auch die Dichte besonders stark, von 17,77 auf 19,82 g/cm^3. Das sind

mehr als 10 %! Entsprechend verringert sich auch das Volumen des Barrens. Wenn das Metall den während der anderen Übergänge entstehenden Spannungen noch zu widerstehen vermochte – in diesem Augenblick wird es unvermeidlich zerstört.
Wie aber soll man nun Teile aus diesem erstaunlichen Metall herstellen? Die Metallurgen legieren das Plutonium (sie setzen ihm geringfügige Mengen der erforderlichen Elemente zu) und erhalten Gussstücke ohne einen einzigen Riss. Daraus stellt man dann den Plutoniumsprengsatz für Atombomben her. Das Gewicht des Sprengsatzes (das in erster Linie von der kritischen Masse des Isotops bestimmt wird) beträgt 5 bis 6 kg. Diese Menge würde ohne Schwierigkeit in einem Würfel von 10 cm Kantenlänge Platz finden.

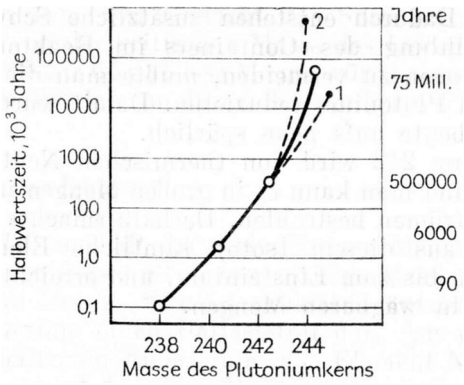
Die schweren Isotope

Plutonium 239 enthält in geringfügiger Menge auch die höheren Isotope dieses Elements mit den Massenzahlen 240 und 241. Das Isotop ^{240}Pu ist praktisch nutzlos, es stellt im Plutonium nur einen Ballaststoff dar. Aus dem Plutonium 241 erhält man Amerizium, das Element Nummer 95. In reiner Form, d. h. ohne Verunreinigung durch andere Isotope, kann man Plutonium 240 und Plutonium 241 durch elektromagnetische Trennung des im Reaktor akkumulierten Plutoniums darstellen. Zuvor muss das Plutonium mit Neutronenströmen streng definierter Parameter bestrahlt werden. Natürlich ist das alles sehr kompliziert, um so mehr, als das Plutonium nicht nur radioaktiv, sondern auch sehr toxisch ist. Arbeiten mit Plutonium erfordern extreme Vorsichtsmaßnahmen.
Eines der interessantesten Plutoniumisotope, das ^{242}Pu, kann man bei längerer Bestrahlung von ^{239}Pu mit Neutronenströmen gewinnen. ^{242}Pu fängt nur sehr selten Neutronen ein und »brennt« im Reaktor daher langsamer aus als die übrigen Isotope; es bleibt auch erhalten, nachdem die übrigen Plutoniumisotope fast vollständig zu Spaltprodukten geworden sind oder sich in Plutonium 242 verwandelt haben.
Plutonium 242 hat als »Rohstoff« für die verhältnismäßig rasche Akkumulierung schwerer Transurane in Kernreaktoren Bedeutung. Wollte man in einem gewöhnlichen Reaktor Plutonium 239 bestrahlen, so wären, wenn man von einigen Gramm Plutonium ausgeht, zur Akkumulierung etwa von Kalifornium 251 in Mikrogrammengen ungefähr zwanzig Jahre erforderlich.
Man kann die Akkumulationsdauer schwerer Isotope verkürzen, indem man die Intensität des Neutronenstromes im Reaktor erhöht. Genau so verfährt man auch, doch darf man dann nicht große Mengen von Plutonium 239 bestrahlen. Dieses Isotop wird bekanntlich durch Neutronen gespalten, und in intensiven Neutronenströmen wird zu viel Energie freigesetzt. Dadurch entstehen zusätzliche Schwierigkeiten bei der Kühlung des Containers im Reaktor. Um diese Komplikationen zu vermeiden, musste man die Menge von bestrahltem Plutonium reduzieren. Damit wurde die Kaliforniumausbeute aufs neue spärlich.
Plutonium 242 wird von thermischen Neutronen nicht gespalten, und man kann es in großen Mengen in intensiven Neutronenströmen bestrahlen. Deshalb »macht« man in den Reaktoren aus diesem Isotop sämtliche Elemente, vom Kalifornium bis zum Einsteinium, und erreicht ihre Akkumulierung in wägbaren Mengen.

Nicht das schwerste, aber das längstlebige

Jedesmal, wenn es den Wissenschaftlern gelang, ein neues Plutoniumisotop herzustellen, wurde die Halbwertszeit seiner Kerne gemessen. Die Halbwertszeiten der Isotope schwerer radioaktiver Elemente mit geradzahligen Massenzahlen verändern sich gesetzmäßig. Das gleiche kann man von den ungeradzahligen Isotopen nicht sagen.
Werfen Sie einen Blick auf die Kurve, die die Abhängigkeit der Halbwertszeit geradzahliger Plutoniumisotope von der Massenzahl darstellt! Mit zunehmender Masse wächst auch die

Lebensdauer des Isotops. Vor einigen Jahren stand an der Spitze dieser Kurve das Plutonium 242. Wird sie den Punkt 1 (siehe Grafik unten) erreichen, der einer Lebensdauer von 30 Millionen Jahren entspricht, oder den Punkt 2 mit bereits 300 Millionen Jahren? Die Antwort auf diese Frage wäre sehr wichtig für die Geowissenschaften. Im ersten Fall wäre, wenn die Erde vor 5 Milliarden Jahren ausschließlich aus ^{244}Pu bestanden hätte, heute in der Gesamtmasse der Erde nur noch ein einziges Atom Plutonium 244 zurückgeblieben. Trifft dagegen die zweite Annahme zu, dann könnte es Plutonium 244 in Konzentrationen auf der Erde geben, die sich nachweisen lassen. Hätte man das Glück, dieses Isotop auf der Erde zu finden, erhielte die Wissenschaft eine denkbar wertvolle Information über die Vorgänge, die bei der Entstehung unseres Planeten stattgefunden haben. Vor einigen Jahren standen die Wissenschaftler vor der Frage: Lohnt es sich überhaupt, die Suche nach schwerem Plutonium auf der Erde aufzunehmen? Zur Beantwortung dieser Frage musste vor allem die Halbwertszeit von Plutonium 244 bestimmt werden. Die Theoretiker waren außerstande, den Wert mit der erforderlichen Genauigkeit zu berechnen. Alle Hoffnung wurde auf das Experiment gesetzt.



Halbwertszeiten der Plutoniumisotope

Man reicherte Plutonium 244 im Kernreaktor an, indem man das Element Nummer 95, also das Amerizium (^{243}Am), bestrahlte. Nach Einfang eines Neutrons ging dieses Isotop in Amerizium 244 über; Amerizium 244 wandelt sich in einem von zehntausend Fällen in Plutonium 244 um.

Aus einem Gemisch von Amerizium und Curium wurde das Plutonium-244-Präparat abgetrennt. Diese Probe wog nur wenige millionstel Gramm. Sie reichte jedoch aus, um die Halbwertszeit dieses so interessanten Isotops zu bestimmen. Sie betrug 75 Millionen Jahre. Plutonium 244 hat es also »nicht ganz geschafft«, seit der Synthese aller Elemente in Konzentrationen auf der Erde erhalten zu bleiben, die sich noch nachweisen lassen.

Die Wissenschaftler haben viele Versuche unternommen, ein Transuranisotop mit größerer Lebensdauer als ^{244}Pu zu finden. Doch alle Versuche blieben erfolglos. Einige Zeit hindurch setzte man in das Curium 247 große Hoffnungen, aber nachdem das Isotop im Reaktor akkumuliert worden war, stellte sich heraus, dass seine Halbwertszeit nur 14 Millionen Jahre beträgt. Der Rekord des Plutoniums 244 konnte nicht gebrochen werden; es ist das längstlebige aller Transuranisotope.

Noch schwerere Plutoniumisotope unterliegen dem Betazerfall, und ihre Lebensdauer liegt im Bereich einiger Tage und einiger Zehntelsekunden. Wir wissen sicher, dass bei thermonuklearen Explosionen sämtliche Plutoniumisotope einschließlich des ^{257}Pu gebildet werden. Ihre Lebensdauer beträgt indes nur einige Zehntelsekunden, und deshalb war die Untersuchung vieler kurzlebiger Plutoniumisotope bislang nicht möglich.

Die Möglichkeiten des ersten Isotops

Zum Schluss einige Worte über das Plutonium 238, das erste der »in Handarbeit« hergestellten Plutoniumisotope, das zu Beginn keinerlei Perspektive zu haben schien. In Wirklichkeit ist es ein sehr interessantes Isotop. Es unterliegt dem Alphazerfall, d. h., seine Kerne emittieren spontan Heliumkerne in Gestalt der sogenannten Alphastrahlen. Die von den Kernen des Plutoniums 238 erzeugten Alphateilchen sind sehr energiereich; bei ihrer Zerstreuung im Stoff verwandelt sich diese Energie in Wärme. Wie groß ist diese Energie? Sechs Millionen Elektronenvolt werden beim Zerfall eines Atomkerns von Plutonium 238 frei. Im Verlauf einer chemischen Reaktion wird die gleiche Energie erst bei der Oxidation einiger Millionen Atome erzeugt. In einer Stromquelle, die 1 kg Plutonium 238 enthält, wird eine Wärmeleistung von 560 Watt entwickelt. Die Höchstleistung einer gewichtsgleichen chemischen Stromquelle ist 4 Watt.

Es existieren viele Strahler mit ähnlichen energetischen Parametern, doch lässt eine Besonderheit das Isotop Plutonium 238 unersetzlich werden. Alphazerfall ist gewöhnlich von starker Gammastrahlung begleitet, die große Stoffdicken durchdringt. ^{238}Pu ist eine Ausnahme. Die Energie der Gammaquanten, die den Zerfall seiner Kerne begleiten, ist gering und der notwendige Schutz unkompliziert: Die Strahlung wird von einem dünnwandigen Container absorbiert. Gering ist auch die Wahrscheinlichkeit einer spontanen Spaltung der Kerne dieses Isotops. Deshalb fand es nicht nur als Stromquelle Verwendung, sondern wurde auch in der Medizin eingeführt. Isotopenbatterien auf der Basis von Plutonium 238 dienen als Energiequelle für Herzschrittmacher. Auch der Entwurf eines künstlichen Herzens mit einer Radionuklidbatterie existiert. Für alle diese Zwecke werden in den nächsten drei oder vier Jahren einige Tonnen »leichtes« Plutonium benötigt.

Doch ^{238}Pu ist nicht das leichteste unter den bekannten Isotopen des Elements Nummer 94; man hat auch die Plutoniumisotope mit den Massenzahlen 232 bis 237 dargestellt. Die Halbwertszeit des leichtesten Isotops beträgt 36 Minuten.

Plutonium ist ein sehr umfangreiches Thema. Wir wollten hier nur das Wichtigste vom Wichtigen sagen. Es ist schon fast ein geflügeltes Wort, dass die Chemie des Plutoniums wesentlich besser erforscht ist als die Chemie so »alter« Elemente wie etwa Eisen. Über die Kerneigenschaften des Plutoniums sind ganze Bücher geschrieben worden. Die Metallurgie des Plutoniums ist ein weiteres erstaunliches Kapitel menschlichen Wissens. Niemand soll also nach der Lektüre dieses Berichtes denken, er habe Plutonium, das wichtigste Metall des 20. Jahrhunderts, wirklich kennengelernt.

Amerizium

von W. N. Kossjakow

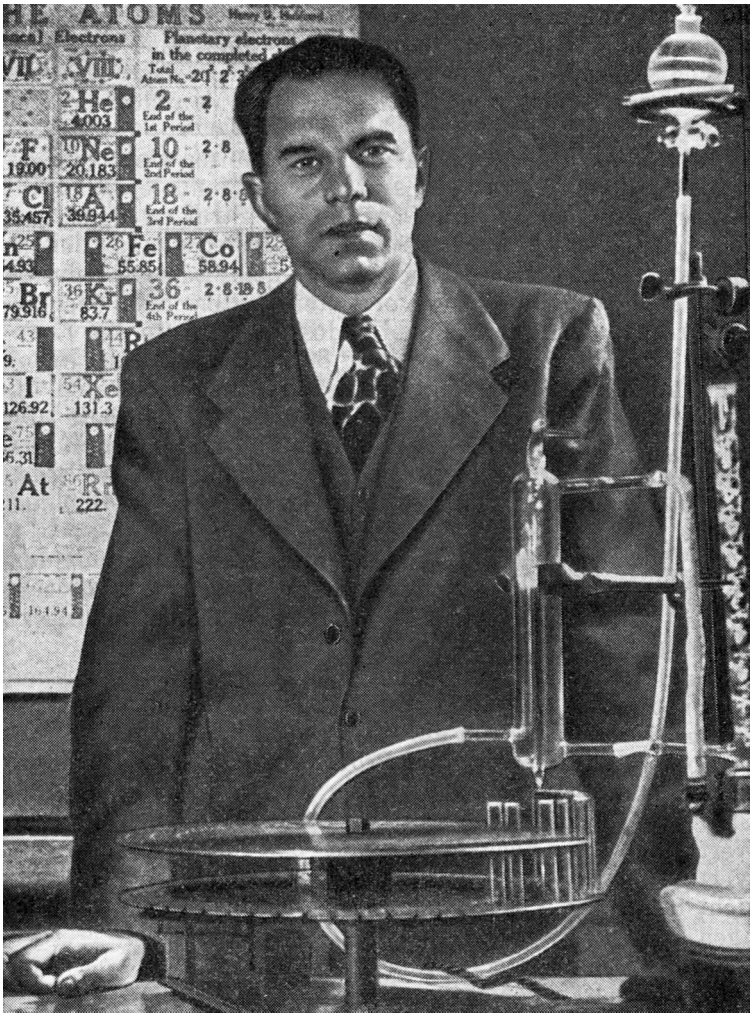


Recht oft geschieht es, dass die Bemühungen eines Forschers, experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden, Ergebnisse zur Folge haben, die erheblich bedeutsamer sind als die Lösung des ursprünglichen Problems. Ein solcher Fall liegt auch bei der Entdeckung des Ameriziums vor.

Die Entstehung der Actinidentheorie

Man schrieb das Jahr 1944. Die Arbeiten zur Gewinnung und chemischen Abtrennung des Elements Nummer 94, des Plutoniums, waren abgeschlossen. Die Wissenschaftlergruppe des Metallurgischen Laboratoriums der Universität von Chicago unter der Leitung von Glenn T. Seaborg, in der auch A. Ghiorso, A. R. James und L. O. Morgan mitarbeiteten, begann mit der Suche nach den nächsten Elementen, den Transplutonen.
Zur Darstellung dieser Elemente wurden Plutoniumproben mit Neutronen und Deuteronen beschossen; anschließend untersuchte man die bestrahlten Targets, um die für ein neues Element charakteristische Alphastrahlung nachzuweisen. Neue Elemente konnten und mussten durch unmittelbare Wechselwirkung zwischen den Plutoniumkernen und den beim Beschuss eingesetzten Deuteronen entstehen (dabei hätte die Ladung um Eins zugenommen), aber auch infolge von Betazerfall der »neutronenüberladenen« neuen Isotope. Mehrere aufeinanderfolgende Betaumwandlungen sollten die Ordnungszahl des Elements um mehrere Einheiten »nach rechts rücken«. Indem sie Plutonium mit Neutronen beschossen, setzten die Physiker auf den Betazerfall als Mittel zur Erreichung ihres Zieles. Der Alphazerfall hingegen sollte eine Art Indikator sein, da man zur sicheren kernphysikalischen Identifizierung eines neuen Isotops nicht nur die Halbwertszeit seiner Atomkerne kennen muss, sondern auch die Energie der emittierten Alphapartikeln. Für ein radioaktives Isotop ist das ein fast ebenso individuelles Merkmal wie die Linien des Röntgenspektrums für ein Element.
Die Orientierung auf die physikalische Identifizierung der neuen Elemente erklärte sich hauptsächlich aus den anormalen chemischen Eigenschaften der ersten Transurane. Entgegen den Erwartungen waren Neptunium und Plutonium dem Uran ähnlicher als dem Rhenium bzw. dem Osmium. Nach der Logik des Periodensystems jedoch mussten die Elemente Nummer 93 und 94 (so glaubte man damals) Plätze in der 7. bzw. 8. Nebengruppe einnehmen. Bereits in den zwanziger Jahren hatte Niels Bohr die Vermutung ausgesprochen, dass es auch in der 7. Periode des Periodensystems von Mendelejew eine Gruppe von Elementen geben müsse, die sich in ihren Eigenschaften sehr ähneln, d. h. eine ähnliche Gruppe wie die Lanthaniden in der 6. Periode. Wo jedoch, d. h. ab welchem Element, der zweite »interperiodische Knoten« des Periodensystems beginnen würde, wussten weder Bohr noch Seaborg. Niemand wusste es.
Ausgehend von den Eigenschaften des Neptuniums und des Plutoniums, vermutete man, dass die Gruppe offenbar mit dem Uran beginnt. Für die Mitglieder dieser Gruppe, die Uraniden, ist +6 die am meisten charakteristische Wertigkeit. Genau diese Wertigkeit betätigten gewöhnlich auch die Elemente Nummer 93 und 94. Wenn sich das jedoch so verhielt, musste das neue Element, die Nummer 95, ebenfalls sechswertig sein. Infolgedessen würde es mit

chemischen Mitteln äußerst schwierig sein, dieses Element aus der Masse des Plutoniums abzutrennen, so dass es keine Hoffnungen auf eine chemische Identifizierung gab. Der neue Alphastrahler war in der Plutoniumfraktion zu suchen, und zumindest fürs erste musste man sich mit der physikalischen Identifizierung begnügen.
Die auf diesen oder doch ähnlichen Überlegungen fußenden Experimente dauerten bereits einige Monate, ohne dass irgendwelche neuen Alphastrahler in der Plutoniumfraktion fixiert worden wären. Im Juli 1944 fiel dann die Entscheidung, eine andere Kernreaktion einzusetzen, den Plutonium-Beschuss mittels Heliumkernen, um das nicht gelingende Element Nummer 95 »zu überschreiten«; vielleicht war das nächste zugänglicher. So war es auch. Man entdeckte das Curium in der Tat ein wenig früher als das Amerizium, aber nicht ein physikalisch neuer Weg trug zur Entdeckung beider neuen Elemente bei, sondern eine neue radiochemische Konzeption, die Seaborg formuliert hatte und die anfangs im Widerspruch zum gesunden Menschenverstand zu stehen schien.



Glenn T. Seaborg war auch an der Entdeckung des Ameriziums beteiligt

Bei seinen Überlegungen über den zweiten »interperiodischen Knoten« des Periodensystems von Mendelejew konnte Seaborg nicht umhin, die Logik in der Struktur des ersten »interperiodischen Knotens« zu analysieren. In der 6. Periode beginnt dieser Knoten mit dem Lanthan, darauf folgt die Auffüllung der vorletzten Unterschale, der 4*f*-Elektronenschale. Das Homolog des Lanthans in der 7. Periode ist das Element Nummer 89, das Actinium. Wenn auch bei den auf das Actinium folgenden Elementen die »zusätzlichen« Elektronen in die vorletzte *f*-Schale (5*f*) gelangen, dann bilden diese Elemente eine Actinidengruppe, und für alle diese Elemente muss, wie für die seltenen Erden und das Actinium, die Wertigkeitsstufe +3 am meisten charakteristisch sein.

Doch nahezu alle bekannten Versuchstatsachen widersprachen dieser Konstruktion, und Tatsachen sind nun einmal ein hartnäckiges Ding und durch keine Theorie zu beseitigen.
Das erste unter den vermutlichen Actiniden, Thorium, ist ein typisch vierwertiges Element. Doch auch das erste Lanthanid, Cer, betätigt die Wertigkeit +4 häufiger als +3. Vom nächsten Element, dem Protactinium, sind Verbindungen bekannt, in denen es vier- und fünfwertig auftritt. Uran, Neptunium und Plutonium betätigen meist die Wertigkeit +6, aber man kennt bei ihnen auch andere Wertigkeitsstufen, +5, +4 und +3! Dieser »Dreier« fällt nicht immer ins Auge, doch man darf ihn nicht vernachlässigen.
Hinter den vordergründigen »Bäumen« der Experimentaltatsachen sah Seaborg den »Wald« einer neuen theoretischen Konzeption, und die missglückten Versuche der Entdeckung des Elements Nummer 95 führten zur Schaffung einer Actinidenhypothese (in der Folgezeit zur Theorie geworden), die in der Wissenschaft von den Transuranen eine bedeutsame Rolle gespielt hat.
Viele Jahre später beschrieb Seaborg in seinem populären Buch »Elemente des Alls« das Finale jener Geschichte und kam zu folgendem Schluss:
»Im revidierten Periodensystem bilden die schwersten Elemente eine weitere Reihe von ‚seltenen Erden', und diese schwersten Elemente – man hat vorgeschlagen, sie als Actiniden zu bezeichnen – wurden in einer gesonderten Zeile zusammengefasst, wie die bereits bekannte Gruppe der Seltenerdmetalle oder Lanthaniden... Unter dem Aspekt der neuen Konzeption mussten das 95. ebenso wie das 96. Element eine Reihe von Eigenschaften aufweisen, die allen Actiniden gemeinsam sind, und bestimmte Eigenschaften haben, die sie mit ihren ‚Brüdern' unter den seltenen Erden, nämlich mit dem Europium und Gadolinium, verwandt erscheinen lassen. Kaum hatte man die auf dieser neuen Konzeption basierenden Versuche unternommen, als die Elemente Nummer 95 und 96 sogleich entdeckt, d. h. chemisch identifiziert wurden. Amerizium, das Element Nummer 95 also, erhielt seine Bezeichnung zu Ehren Amerikas, so wie sein ‚Bruder' Europium unter den seltenen Erden seine Bezeichnung zu Ehren Europas erhalten hat...«
Hierzu muss ergänzt werden, dass beide neuen Elemente aus einer Lösung von Plutonium mit Hilfe von Seltenerdmetallträgern abgetrennt wurden und dass diese beiden Elemente die Wertigkeit +3 betätigten; die klassisch gewordene Reaktionsgleichung für die Darstellung von Amerizium sieht folgendermaßen aus:

$$^{239}\mathrm{Pu} + {}^{1}\mathrm{n} \xrightarrow{\gamma} {}^{240}\mathrm{Pu} + {}^{1}\mathrm{n} \xrightarrow{\gamma,\ \beta^-} {}^{241}\mathrm{Am}.$$

»Hölle« und »Irrsinn«

Bei der Bestrahlung von Amerizium 241 mit Neutronen entsteht das Curiumisotop mit der Massenzahl 242 (durch Betazerfall von Amerizium 242). Die Neutronen so zu dosieren, dass sich nur das eine neue Element, die Nummer 95, bildet, ist praktisch unmöglich. Daraus resultiert die unvermeidliche Trennung der Elemente Nummer 95 und 96. In voller Übereinstimmung mit Seaborgs Actinidenkonzeption waren beide Elemente einander in ihren chemischen Eigenschaften sehr ähnlich. Mit den seltenen Erden wiederum war ihre Ähnlichkeit so groß, dass die Trennung der Träger von den neuen Elementen lange Zeit hindurch als unlösbare Aufgabe erschien.
Mehr als ein halbes Jahr wurde auf erfolglose Versuche zur Trennung von Amerizium und Curium verwendet. Die ganze Zeit hindurch blieben die schon entdeckten Elemente namenlos; die obengebrauchten Namen kamen erst später auf. Einer von Seaborgs Mitarbeitern (bestimmt ein Chemiker und nicht ein Physiker) hatte vorgeschlagen, sie als Pandemonium und Delirium zu bezeichnen, was in der Übersetzung aus dem Lateinischen soviel wie Hölle und Irrsinn bedeutet.

Doch der Irrsinn wie die Hölle müssen früher oder später ein Ende finden. Anfang 1945 wurde im Laboratorium die Chromatographie an Ionenaustauschern eingeführt, und an dem Kationit Dowex 50 gelang die Trennung der neuen Elemente. Als Eluent, d. h. als jene Flüssigkeit, die zum sukzessiven Eluieren (d. h. Ablösen, Herauswaschen) der Komplexe ähnlicher Elemente dient, wurde Ammonium-α-oxyisobutyrat verwendet, das für das hier vorliegende System die größte Selektionsfähigkeit besaß.
Zur gleichen Zeit ermittelte man erstmals die Halbwertszeit von Amerizium 241 und stellte fest, dass die Hälfte aller seiner Kerne in 498 Jahren zerfällt. Spätere Messungen präzisierten diesen Wert auf 458 Jahre.
Dem Studium der chemischen Eigenschaften des Elements Nummer 95 war die hohe spezifische Aktivität des Ameriziums 241 sehr hinderlich. In der Lösung trat Radiolyse ein; die einen Verbindungen verwandelten sich in andere; entgegen dem Wunsch der Experimentatoren änderten sich die Geschwindigkeiten und sogar die Richtungen der Reaktionen. Für die moderne Radiochemie ist das alles eine gewohnte Situation, ebenso wie der Umgang mit Mikromengen an Stoff. Doch in jenen Zeiten war es ein recht ernstes Problem.
Das erste von B. Cunningham und L. Asprey im September 1945 hergestellte reine Ameriziumpräparat wog 20 µg. Um sie zu erhalten, mussten neunundzwanzig Trennvorgänge ausgeführt werden. Ein halbes Jahr später hatte man 200 L Abfalllösungen aus der Plutoniumproduktion aufgearbeitet und daraus die erste nach radiochemischen Maßstäben große Portion von Amerizium 241 abgetrennt: 10 mg. Das war genug, um die vollständige physikalisch-chemische Untersuchung des neuen Elements vorzunehmen.
Was wissen die Radiochemiker heute über das Element Nummer 95? Vor allem wird an seinem Beispiel klar, dass allgemeine Gesetzmäßigkeiten nicht immer absolut gültig sind. Dieses Wissenschaftsgesetz ist besonders zutreffend, wenn man es mit radioaktiven chemischen Objekten zu tun hat.

In verschiedenen Zuständen

Es ist bereits erwähnt worden, dass Amerizium in der Regel die Wertigkeit +3 betätigt. Übrigens ziehen es die Radiochemiker vor, nicht von Wertigkeit, sondern von Oxidationsstufe zu sprechen und sie mit römischen Ziffern anzugeben. In der Oxidationsstufe (III) bildet Amerizium eine recht große Zahl von Verbindungen, gewöhnliche Verbindungen ebenso wie Komplexverbindungen. Im oxidierenden Medium indes gibt Amerizium(III) recht leicht ein, zwei oder drei weitere Elektronen ab; drei übrigens leichter als nur eines oder zwei. Um Amerizium(VI) aus Amerizium(III) zu erhalten, genügt es, die Ausgangsverbindung im schwach sauren Bereich etwas mit Ammoniumpersulfat zu erwärmen. Gewöhnlich geschieht es in einer 0,01molaren salpetersauren Lösung. Der Übergang von Am(III) nach Am(VI) erfolgt unmittelbar, unter Umgehung der dazwischenliegenden Oxidationsstufen. Das Redoxpotential dieses Redoxpaares ist etwas kleiner als bei Am(III) und Am(V); deshalb fällt es leichter, dreiwertiges Amerizium zum sechswertigen zu oxidieren als zum fünfwertigen. Das letztere entsteht nur, wenn die erzeugte Verbindung von Amerizium(V) sofort aus dem Reaktionssystem abgeführt wird, beispielsweise indem sie als Niederschlag ausfällt. Läuft der Oxidationsprozess in Gegenwart von Kaliumcarbonat ab, so entsteht das wenig lösliche Doppelsalz des fünfwertigen Ameriziums $KAmO_2CO_3$.
Beachten Sie bitte, dass das Amerizium in den höheren Oxidationsstufen (V) und (VI) Bestandteil des Kations ist und dort ebenso wie Uran, Neptunium und Plutonium in der Form des sauerstoffhaltigen »yl«-Ions vorliegt. Amerizium besitzt zwei »yl«-Ionen, $(AmO_2)^+$, wenn es fünfwertig, und $(AmO_2)^{2+}$, wenn es sechswertig ist.
Am fünfwertigen Amerizium wurde auch eine bekannte chemische Eigenschaft gefunden, die Fähigkeit zu disproportionieren. Das bedeutet, dass es in saurer Lösung keine

Reaktionspartner für chemische Wechselwirkungen benötigt. Die Redoxreaktion findet hier zwischen Ionen von fünfwertigem Amerizium statt: Eines von ihnen lagert zwei Elektronen an, indem es diese zwei seinen Nachbarn »als Tribut abfordert«. So entstehen im System ein Ion von Amerizium(III) und zwei Ionen von Amerizium(VI). Die Ursache dieser Erscheinung ist wahrscheinlich die bereits erwähnte anormale Differenz bei den Redoxpotentialen von Am(III) und Am(VI) einerseits sowie Am(III) und Am(V) andererseits.
Ähnlich verhält sich vierwertiges Amerizium in wässriger Lösung, nur ist das Verhältnis von Am(III) zu Am(VI) bei Disproportionierung gleich 2 : 1 und nicht 1 : 2. Das unbeständige Amerizium(IV) in Lösung zu halten ist außerordentlich schwierig. Erstmals gelang das Radiochemikern aus Los Alamos; es waren L. Asprey, der in diesem Bericht bereits erwähnt wurde, und R. Panaman. Sie stellten fest, dass Amerizium(IV) in Gegenwart einer großen Menge Fluor-Ionen einen stabilen Komplex bildet, und konnten ihn in einer konzentrierten (13 M) Lösung von Ammoniumfluorid darstellen.
1972 wurden die ersten Verbindungen von zweiwertigem Amerizium synthetisiert.
Es ist sehr wichtig, dass jedes Amerizium-Ion ein deutlich ausgeprägtes und nur für das betreffende Ion charakteristisches Absorptionsspektrum liefert. Das erlaubt die sehr wirksame Nutzung spektralphotometrischer Verfahren zur Untersuchung von Redoxprozessen, die mit Amerizium-Ionen in Lösungen ablaufen. Das wiederum ist nicht nur für die Chemie der Transurane von Bedeutung, sondern auch für das Verständnis des Mechanismus von Redoxreaktionen überhaupt. Hierin muss man eine der praktisch bedeutsamen Anwendungen des künstlichen Elements Amerizium sehen.

Auch andere Anwendungen gibt es

Wir wissen heute bereits genau, dass Amerizium ein zähes und schmiedbares Metall von silberweißer Farbe ist. Am meisten ähnelt es den Metallen aus der Familie der seltenen Erden, doch kaum jemandem dürfte es wohl gelingen, die metallischen Eigenschaften des Ameriziums in der Praxis zu nutzen. Wenn wir also von der Anwendung des Elements Nummer 95 sprechen, werden wir – gewollt oder nicht – nur von seinen einzelnen Isotopen sprechen können.
Das längstlebige Ameriziumisotop ist ^{243}Am; unter den langlebigen Isotopen ist es zugleich wohl das uninteressanteste. Es hat eine Halbwertszeit von 7930 Jahren und wird vorläufig hauptsächlich für radiochemische Untersuchungen sowie zur Erzeugung fernerer Transurane bis hin zum Fermium genutzt. Targets aus Amerizium 243 wurden in Dubna bei der Synthese einiger Isotope der Elemente Nummer 102, 103 und 105 verwendet.
Wesentlich vielfältiger ist die Verwendung des allerersten Ameriziumisotops, ^{241}Am. Dieses Isotop sendet beim Zerfall Alphateilchen sowie weiche, energiearme Gammaquanten aus. Ihre Energie (die übrigens streng konstant ist; man kann von einem in Bezug auf die Energie monochromatischen Gammaquantenbündel sprechen) beträgt nur 60 keV. Die Energie von harten Gammaquanten dagegen, wie sie beispielsweise vom Cobalt 60 emittiert werden, wird in MeV gemessen.
Der Schutz gegen die weiche Strahlung von Amerizium 241 ist verhältnismäßig einfach und erfordert keine großen Massen; eine Bleischicht von 1 cm Dicke genügt vollauf. Hierin liegt einer der Gründe dafür, dass zahlreiche Geräte entwickelt wurden, die Amerizium 241 verwenden. So hat man insbesondere die Konstruktion eines Durchleuchtungsapparates für medizinische Zwecke vorgeschlagen, der kaum größer als eine Streichholzschachtel ist. Die Grundlage dieses Apparates bildet eine Ameriziuin-γ-Strahlungsquelle in Form einer Kugel von 3 bis 4 cm Durchmesser. Dieser Apparat braucht im Unterschied zu Röntgenanlagen keine sperrige Hochspannungsapparatur mit Transformatoren, Gleichrichtern, Verstärkern usw.

Dr. P. Hofer (USA, Argonne-National-Hospital) hat eine weiche Gammastrahlungsquelle auf der Grundlage von Amerizium 241 zum Studium von Schilddrüsenerkrankungen eingesetzt. Das in der Schilddrüse vorhandene stabile Iod beginnt unter dem Einfluss von Gammastrahlen eine schwache Röntgenstrahlung zu emittieren. Diese ist der Iodkonzentration im jeweils untersuchten Punkt proportional. Die Anlage erlaubt es, Angaben über die Verteilung von Iod in der Schilddrüse zu erhalten, ohne radioaktives Iod in den Organismus einzuführen. Die Gesamtstrahlungsdosis, die hierbei auf den Patienten entfällt, ist sehr viel geringer als bei Anwendung von Radioiod zur Diagnose.

Die Industrie einiger Länder hat bereits die Produktion verschiedener Prüf-, Mess- und Forschungsgeräte mit Amerizium 241 in Angriff genommen. Insbesondere verwendet man solche Geräte zur kontinuierlichen Dickenmessung von Stahl- (0,5 bis 3 mm) und Aluminiumbändern (bis 50 mm), desgleichen für Flachglas. Man benutzt eine Apparatur, die Amerizium 241 enthält, sogar zur Beseitigung elektrostatischer Ladungen in der Plast- und Papierindustrie.

Es ist anzunehmen, dass auch das kürzerlebige Isotop ^{242}Am (Halbwertszeit 152 Jahre) Anwendung finden wird, das einen sehr hohen Einfangquerschnitt für thermische Neutronen, etwa 6000 barn, besitzt.

Wir haben so ausführlich über den praktischen Nutzen des Ameriziums, eines künstlichen Transurans, berichtet, um zu zeigen, dass die Erforschung der Transurane, die gewöhnlich den Eindruck erweckt, sie sei eine Wissenschaft um der Wissenschaft willen, ihr praktisches Äquivalent haben kann und haben muss, um mit Mendelejews Worten zu sprechen.

Curium

von W. N. Kossjakow



Das actinideste unter den Actiniden

Nach Seaborgs Theorie werden innerhalb der Actiniden, zu denen auch das Element Nummer 96 gehört, die neuen Elektronen mit steigender Ordnungszahl nicht in der äußeren und auch nicht auf der vorletzten Elektronenschale eingebaut, sondern in noch geringerer Entfernung vom Kern, in der 5*f*-Schale. Hier befinden sie sich gewissermaßen im »Hinterland« und nehmen an der Ausbildung chemischer Bindungen nicht teil. Darauf beruht die chemische Ähnlichkeit der Actiniden mit dem »Stammvater« der Familie Actinium. In Wirklichkeit sind aber nicht alle Actiniden so Actiniumähnlich. Für Thorium, Protactinium und Uran ist der dreiwertige Zustand überhaupt nicht charakteristisch. Für sie sind andere, höhere Wertigkeitsstufen typisch.

Aber dieser Widerspruch lässt sich erklären. Eine Kombination aus einem, zwei und drei Elektronen auf der vom Kern aus fünften Schale ist energetisch unbeständig. Mit zunehmender Sättigung durch Elektronen wird diese Schale jedoch immer stabiler. Gleichzeitig wird auch der dreiwertige Zustand des Elements stabiler und charakteristischer. Beim Curium schließlich erreicht die Zahl der 5*f*-Elektronen 7. Die Hülle ist zur Hälfte besetzt (insgesamt »fasst« sie 14 Elektronen). Diese Elektronenkombination ist ungewöhnlich stabil, und darum darf man das Curium als den typischsten Vertreter der Actiniden bezeichnen.

Allerdings zeichnen sich die bekannten festen Verbindungen von vierwertigem Curium (das Dioxid und das Tetrafluorid) durch extreme chemische Unbeständigkeit aus. 1961 hat T. Kenan durch Auflösen von CmF_4 in 15molarer Lösung von Cäsiumfluorid erstmals vierwertiges Curium in wässriger Lösung dargestellt und das optische Absorptionsspektrum aufgenommen. Doch selbst bei so hoher Konzentration des Fluorions, das ein außerordentlich starker Komplexbildner ist, und bei verminderter Temperatur war das vierwertige Curium so instabil, dass es sich innerhalb von nur einer Stunde vollständig in den dreiwertigen Zustand zurückreduzierte.

Eine Kombination aus 7 Elektronen auf der 5*f*-Schale erscheint auch anderen Atomen »verlockend«. So hat beispielsweise das Ameriziumatom, dessen Gesamtelektronenzahl um Eins kleiner ist als beim Curium, ebenfalls 7 5*f*-Elektronen. Ein Elektron von der nahegelegenen 6*f*-Schale wechselt auf dieses Niveau über. Andererseits gibt Berkelium von seinen 8 5*f*-Elektronen leicht das eine überschüssige Elektron ab und wird dabei in den vierwertigen Zustand oxidiert.

Diese Veränderungen in der Elektronenanordnung erklären die, wie es scheint, widernatürliche Wertigkeit vieler Elemente vortrefflich, und es war auch kein Zufall, dass wir unseren Bericht über das Curium mit den Wertigkeiten begonnen haben. Die Trennung der Transurane ist sehr schwer, und die Basis der meisten Trennverfahren besteht in einem »Spiel« mit den Wertigkeiten.

Ein Beispiel möge genügen: Die Ionenradien von Cm^{3+} und Am^{3+} unterscheiden sich fast überhaupt nicht voneinander (die Differenz beträgt einige zehntausendstel Nanometer), und die chemischen Eigenschaften dieser Ionen liegen so nahe beieinander, dass die Trennung der Elemente Nummer 95 und Nummer 96 ein äußerst schwieriges Problem wäre, wenn es nicht

gelänge, das Amerizium in höhere Wertigkeitszustände zu überführen. Die Differenz im Verhalten der Ionen Cm^{3+} und $(AmO_2)^{2+}$ ist bereits recht deutlich.
Aber für eine Abtrennung des Curiums von den dreiwertigen Lanthaniden (die ebenfalls sehr nahe beieinanderliegende Ionenradien besitzen) ist dieser Weg versperrt. Aus diesem Grunde konnte reines Curiumhydroxid (das war die erste reine Verbindung des Elements Nummer 96 überhaupt) erst drei Jahre nach Entdeckung dieses Elements dargestellt werden. Von seiner Entdeckung wurde bereits im Artikel über das Amerizium berichtet.
Die Entdecker des Elements Nummer 96, G. Seaborg, A. Ghiorso, R. A. James und L. O. Morgan, wollten mit der Namensgebung einerseits das Gedächtnis an Pierre und Marie Curie verewigen, andererseits aber auch die Analogie zwischen Lanthaniden und Actiniden unterstreichen. Werfen Sie einen Blick in das Periodensystem von Mendelejew! Dort finden wir über dem Curium den Platz des Gadoliniums, das seinen Namen zu Ehren Gadolins trägt, eines bedeutenden Erforschers der seltenen Erden.
Nach Meinung des bekannten französischen Radiochemikers M. Haissinsky beginnt mit dem Curium die Reihe der chemischen Elemente, für die der dreiwertige Zustand der Hauptzustand ist. Haissinsky ist bis heute hinsichtlich der Actinidentheorie skeptisch und bezeichnet die Elementgruppe von der Nummer 96 bis zur Nummer 103 im Unterschied zu den davorliegenden Uraniden als Curiden.
Das letzte Curid – das Element Nummer 103 – besitzt auf der 5*f*-Schale 14 Elektronen – zweimal sieben!

Der Doppelgenerator

Von den vierzehn heute bekannten Curiumisotopen wurde das Isotop mit der Massenzahl 242 als erstes synthetisiert, und zwar nach folgender Reaktionsgleichung:

$$^{239}Pu + {}^{4}He \longrightarrow {}^{242}Cm + {}^{1}n.$$

Auch dieses Isotop entsteht bei Bestrahlung von Plutonium 239 im Reaktor. Durch Einfang zweier Neutronen geht ein Kern von Plutonium 239 zunächst in Plutonium 241 über, das eine Betapartikel aussendet und zu Amerizium 241 wird. Dieser Kern ist ebenfalls imstande, ein Neutron einzufangen. Doch der dabei entstehende Kern von ^{242}Am ist ebenfalls betaaktiv. Er emittiert ein Elektron und verwandelt sich in einen Kern von ^{242}Cm.
Heute ist dieser umständliche Weg nicht mehr erforderlich. Als Ausgangsstoff für die Gewinnung von Curium dient das Isotop ^{241}Am, das in verhältnismäßig großen Mengen bei Aufarbeitung der ausgedienten Brennelemente von Kernkraftwerken anfällt. Dieses Amerizium bestrahlt man in Reaktoren mit intensiven Neutronenströmen, wobei ein maximaler Neutronenstrom bei minimaler Bestrahlungsdauer die größte Ausbeute bringt.
Vorläufig gibt es wenige Curium-242-Verbraucher, und man gewinnt auch nicht viel davon, einige Gramm im Jahr. Mit wachsendem Bedarf kann die Produktion dieses Isotops aber gesteigert werden. Die Atomenergiekommission der USA erklärte vor einiger Zeit, dass sie bereits jetzt imstande wäre, die Produktion von Curium 242 auf einige hundert Gramm im Jahr zu bringen.
Wir nehmen es schon als selbstverständlich hin, dass bei der Spaltung schwerer Kerne durch Neutronen eine kolossale Energie freigesetzt wird, die mit keinerlei chemischen Reaktionen verglichen werden kann. Die beim radioaktiven Zerfall eines Kerns freigesetzte Energie ist längst nicht so bekannt, aber ebenfalls größer als nur eben wahrnehmbar. Wenn jeder Spaltungsvorgang von Uran 235 etwa 200 MeV freisetzt, so beträgt die Energie der beispielsweise von Curium 242 beim radioaktiven Zerfall emittierten Alphateilchen 6,1 MeV. Das ist zwar nur ein Fünfunddreißigstel des erstgenannten Wertes, aber der Zerfall erfolgt spontan mit streng konstanter Geschwindigkeit und ist nicht dem Einfluss irgendwelcher

physikalischer oder chemischer Faktoren ausgesetzt. Zur Nutzung dieser Energie braucht man keine komplizierten Riesenanlagen. Curium 242 ist praktisch ein reiner Alphastrahler, so dass man bei seinem Einsatz keinen schweren Strahlungsschutz benötigt. Alphateilchen werden selbst von einem Blatt Papier absorbiert und übertragen diesem dabei ihre Energie vollständig als Wärmeenergie. Ein Gramm Curium 242 emittiert in jeder Sekunde $1{,}2 \cdot 10^{13}$ Alphateilchen und gibt dabei 120 Watt Wärmeenergie ab. Deshalb befindet sich Curium 242 praktisch stets in glühendem Zustand; will man es handhaben, muss man die Wärme ständig abführen.
Rechnet man die Energie des Alphazerfalls von einem Gramm Curium für ein ganzes Jahr auf (das sind etwa 80 % der Gesamtenergie), dann erhält man eine eindrucksvolle Zahl: 480 Kilowattstunden. Um eine äquivalente Energiemenge durch Verbrennungsreaktionen zu gewinnen, muss man etwa 38 kg Butan mit 138 kg Sauerstoff verbrennen. Auch wenn man hier nur das Gewicht berücksichtigt, sieht man, dass dieser Wert fast 200.000mal so groß ist. Die Volumina hingegen stehen schlechthin in einem unvergleichlichen Verhältnis zueinander: 1 g Curium in Form des Oxids Cm_2O_3 beansprucht ein Volumen von nur 0,1 cm^3.
Offenbar sind Curium-242-Verbraucher dort zu suchen, wo geringe Masse und kleines Volumen der Energieträger besonders gefragt sind, z. B. in der Kosmosforschung. Radionuklidbatterien auf ^{242}Cm-Basis (kombiniert mit thermoelektrischen oder anderen Energiewandlern) können bis zu einigen Kilowatt Leistung entwickeln. Sie sind für automatische, aber auch für bemannte Raumstationen verwendbar. Allerdings beträgt die stabile Funktionsdauer der Batterie nur einige Monate, weil die Halbwertszeit von 162 Tagen relativ kurz ist. Doch für viele Arbeiten im erdnahen Raum sowie auf dem Mond reicht das völlig aus. In den USA sind Curiumgeneratoren für die Stromversorgung der Bordapparaturen in der automatischen Station »Surveyor« entwickelt worden.
Als intensiver Alphastrahler kann Curium 242 in Neutronenquellen (kombiniert mit Beryllium) eingesetzt werden, desgleichen zur Erzeugung äußerer Alphateilchenbündel. Die letzteren dienen als Mittel zur Anregung von Atomen bei neuen chemischen Analysenverfahren, die auf der Streuung von Alphateilchen und der Erzeugung einer charakteristischen Röntgenstrahlung beruhen. Eine derartige Anlage befand sich an Bord der Raumstation »Surveyor V« und wurde zur unmittelbaren chemischen Analyse der Mondoberfläche durch Alphateilchenstreuung benutzt.
Interessant ist, dass infolge des radioaktiven Zerfalls von Curium 242 ein anderer Alphastrahler, Plutonium 238, entsteht, der sich im Anschluss daran chemisch abtrennen und in radiochemisch reiner Form darstellen lässt. Plutonium 238 wiederum braucht man nicht nur in Stromquellen für Raumfahrtzwecke, sondern auch in Herzschrittmachern. So können ausgediente Curiumgeneratoren als zusätzliche Quelle für die Herstellung von isotopenreinem Plutonium 238 dienen. Eine gelungene Lösung des Abfallproblems!

Ein anderes Isotop: schwer und aussichtsreich

Seit einigen Jahren zieht ein anderes schweres Isotop mit der Massenzahl 244 die Aufmerksamkeit der Forscher in immer zunehmendem Maße auf sich. Es ist ebenfalls ein Alphastrahler, jedoch mit der größeren Halbwertszeit von 18,1 Jahren. Entsprechend geringer ist seine Energieabgabe (2,83 Watt je Gramm). Aus diesem Grunde ist die Handhabung einfacher, weil beim Studium der chemischen und physikalischen Eigenschaften die Strahlungseffekte in geringerem Maße auftreten. Curium 244 kann man sogar in den Händen halten, aber nur, wenn man mit Handschuhen in einer absolut dichten Box arbeitet. Ein weiterer wichtiger Umstand ist, dass sich das Isotop in großen Mengen herstellen lässt. In den USA hat man bereits einige Kilogramm Curium 244 gewonnen.
Wozu braucht man solche Mengen des schweren Curiumisotops? Es wird angenommen, dass Curium 244 das Plutonium 238 in den Radionuklidgeneratoren für die Raumfahrt- und

Ozeanforschung ersetzen kann. Generatoren auf der Basis von ^{244}Cm haben eine geringere Lebensdauer als Plutoniumgeneratoren, aber ihre spezifische Energieabgabe ist ungefähr fünfmal so groß. Allerdings emittiert Curium 244 infolge spontaner Spaltung etwa fünfzigmal soviel Neutronen wie ^{238}Pu. Deshalb sind Curiumgeneratoren für Herzschrittmacher kaum anwendbar. Doch in anderen autonomen Energiequellen kann Curium 244 das Plutonium durchaus ersetzen. Außerdem ist Curium nicht so toxisch wie Plutonium. Schließlich liegt die Grenzleistung von Curiumgeneratoren (die durch die kritische Masse definiert ist) ungefähr zehnmal so hoch wie bei Plutoniumgeneratoren; die Leistungen betragen 162 bzw. 18 Kilowatt.

Der Teufelskreis

Die wohl größte Bedeutung für die Praxis könnte ein noch schwereres und sehr viel längerlebiges Isotop haben, Curium 245. Seine Halbwertszeit beträgt 3320 Jahre. Auch dieses Isotop ist ein Alphastrahler, doch die Perspektiven werden von einer gänzlich anderen Eigenschaft seines Kerns bestimmt, der Fähigkeit, unter dem Einfluss von Neutronen so ähnlich gespalten zu werden wie die spaltbaren Isotope von Uran und Plutonium. Die Spaltbarkeit der Curium-245-Kerne in Bezug auf thermische Neutronen beträgt etwas mehr als das Dreifache jedes beliebigen der heute verwendeten spaltbaren Isotope. Das bedeutet, dass man bei Verwendung von Curium 245 im Vergleich mit Uran 235 oder Plutonium 239 nur einen Bruchteil der Menge an spaltbarem Material benötigen würde. Dieser Kernbrennstoff müsste die Entwicklung kompakter Reaktoren mit hoher spezifischer Energieabgabe erlauben. Solche Reaktoren gibt es vorläufig nicht, und deshalb werden sorgfältige Untersuchungen ausgeführt und Verfahren zur Herstellung von Curium 245 in hinreichenden Mengen entwickelt. Dabei sind die Wissenschaftler in einen Teufelskreis geraten.
Bei Bestrahlung von Plutonium 242 und Amerizium 243 in Reaktoren mit hoher Neutronendichte entstehen gleichzeitig mit dem Curium 244 stets auch die schwereren Isotope, darunter das Curium 245.
Die nützliche Eigenschaft des Curiums 245, um derentwillen man seine Darstellung anstrebt, der hohe Einfangquerschnitt für thermische Neutronen, ist hier schädlich. Kerne von Curium 244 fangen Neutronen ein und verwandeln sich dabei in Curium 245. Aber unter dem Einfluss dieser Neutronen werden die Kerne dann wieder in Bruchstücke gespalten. So sind die Neutronen als Werkzeug der Synthese selbst zugleich auch das Mittel zur Zerstörung des gewünschten Produkts. Im Ergebnis findet man Curium 245 im Gemisch der Isotopen des Elements Nummer 96 nur in einer Menge von einigen Prozent. Wenn man berücksichtigt, dass diese Isotope zunächst unbedingt einmal getrennt werden müssen, wird verständlich, warum Curium 245 vorläufig nicht als spaltbares Material eingesetzt werden kann.

Das Längstlebige

Zum Abschluss einige Worte über das längstlebige Isotop, Curium 247. Seine Halbwertszeit wird auf 14 bis 16 Millionen Jahre geschätzt. Kürzlich hat man Spuren davon in der Erdrinde, und zwar in einigen radioaktiven Mineralen, entdeckt. Die Massenzahl dieses Isotops wird durch die Formel (4 n + 3) angegeben. Deshalb ist anzunehmen, dass es das Vaterelement der bekannten Aktinouranfamilie (d. h. der Familie des Urans 235) ist. Die Umwandlungen laufen hier wie folgt ab:

$$^{247}Cm \xrightarrow{\alpha} {}^{243}Pu \xrightarrow{\beta^-} {}^{243}Am \xrightarrow{\alpha} {}^{239}Np \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}Pu \xrightarrow{\alpha} {}^{235}U \longrightarrow \text{usw.}$$

Aber die Mitteilungen über natürliches Curium bedürfen weiterer Überprüfungen.

Berkelium

von W. N. Kossjakow



Berkelium wurde in Berkeley synthetisiert, einem kleinen Städtchen, das vom geräuschvollen San Franzisko durch eine breite Bucht getrennt ist, die von der nahezu endlosen Oakland-Brücke überspannt wird. Man kann den Syntheseort noch genauer angeben: das Strahlungslaboratorium der Universität von Kalifornien; und noch genauer: das 60-Zoll-Zyklotron; und nun ganz genau: ein Target aus Amerizium 241, das mit einem Strom beschleunigter Alphateilchen beschossen wurde.
Die Synthese war zielgerichtet und erfolgte nach der Gleichung:

$$^{241}\mathrm{Am} + {}^{4}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{243}\mathrm{Bk} + 2\ {}^{1}\mathrm{n}.$$

Man wollte das Element Nummer 97 darstellen, und der Versuch gelang. Alles lief glatt und exakt wie selten. Man hätte es auch früher entdecken können, aber bis dahin gab es nicht genügend Ausgangsmaterial, Amerizium 241.
Zur chemischen Identifizierung des neuen Elements wurde ein damals bereits sehr bewährtes Verfahren verwendet, die im Artikel »Amerizium« beschriebene Ionenausausch-Chromatographie. Die ersten chemischen Untersuchungen zeigten, dass sich das neue Element genau so verhält, wie es sich für ein Actinid gehört; doch davon später.
Die Entdecker – die amerikanischen Physiker G. T. Seaborg, S. G. Thompson und A. Ghiorso – beschlossen, durch die Namensgebung die Stadt der Studenten und Wissenschaftler, Berkeley, zu ehren. Sie berücksichtigten dabei auch noch die Tatsache, dass das Berkeliumhomolog in der Lanthanidengruppe, das Terbium, seinen Namen ebenfalls zu Ehren einer kleinen Stadt (Ytterby in Schweden) erhalten hatte.
Später wurden noch acht weitere Berkeliumisotope dargestellt. Sie sind alle schwerer als das erste und haben die Massenzahlen 244 bis 251. Man findet unter ihnen auch relativ langlebige Isotope, beispielsweise Berkelium 247 und Berkelium 249; die anderen dagegen »leben« nur Stunden. Sie alle entstehen bei Kernreaktionen in verschwindend geringen Mengen. Nur Berkelium 249 (ein Betastrahler mit der Halbwertszeit 314 Tage) kann in merklichen, wägbaren Mengen (wie die Radiochemiker sagen) bei Bestrahlung von Uran, Plutonium, Amerizium und, noch besser, Curium in Reaktoren hergestellt werden.

Das unschätzbare Element

Seit der Entdeckung des Berkeliums ist mehr als ein Vierteljahrhundert verstrichen. Fünfundzwanzig Jahre nach der Entdeckung ging man bei dem künstlichen Transuran Plutonium bereits an die Produktion von Tonnen. Dem Berkelium ist nichts dergleichen widerfahren. Würde man die Vorräte sämtlicher Laboratorien der Welt »zusammenkratzen«, dann dürfte insgesamt kaum ein Zehntelgramm des Elements Nummer 97 zusammenkommen. Wo liegen die Ursachen dafür? Erstens hat Berkelium keine so strategisch bedeutsame Verwendung gefunden wie Plutonium, und zweitens ist es um die Zugänglichkeit des Berkeliums beträchtlich schlechter bestellt. Zur Gewinnung von Berkelium aus Uran muss man dem Kern elf Neutronen hinzufügen. Das ist ein sehr langer und schwieriger Weg, weil

dabei einige »Spaltungsabgründe« (worin die meisten der entstehenden Atomkerne unwiederbringlich verschwinden) zu überspringen sind und man sich durch enge »Flaschenhälse« hindurchquetschen, d. h. Isotope überwinden muss, die »absolut keine Lust haben«, ein Neutron anzulagern, oder, um in der Sprache der Physiker zu sprechen, einen geringen Einfangquerschnitt für Neutronen besitzen.
Im Ergebnis verwandeln sich weniger als 1 % der Kerne des Elements Nummer 92 in Kerne des Elements Nummer 97. Schon deshalb ist das Berkelium außerordentlich teuer. Auch die Bestrahlung im Reaktor ist nicht billig, vor allem, weil es sich um keinen gewöhnlichen Reaktor handelt, sondern um einen Spezialreaktor mit intensiven Neutronenströmen. Dazu kommen noch einige chemische Aufarbeitungsstufen, die an hochaktiven bestrahlten Targets ausgeführt werden müssen.
Das ist der Grund, warum Berkelium geradezu unschätzbar ist. Das gilt nicht nur im übertragenen, sondern vorläufig auch im buchstäblichen Sinne. Berkelium ist in keinem einzigen Isotopenangebotskatalog zu finden.
Eine ungefähre Schätzung lässt sich trotzdem geben.
Berkelium 249 wird als Nebenprodukt bei der Produktion von Californium 252 gewonnen, und der offizielle Verkaufspreis von Californium beträgt 10 Dollar je Mikrogramm oder 10 Millionen Dollar je Gramm! So, und nun können Sie ausrechnen, was Berkelium kostet, wenn man weiß, dass seine Ausbeute nur ungefähr ein Zehntel der Ausbeute von Californium ausmacht und andere Verfahren zur Gewinnung des Elements Nummer 97 in merklichen Mengen gegenwärtig nicht existieren.
100.000.000 Dollar je Gramm – das sind nur sehr grobe Berechnungen, die vieles unberücksichtigt lassen. Ist Berkelium dieses Geld wirklich wert? Nun, das Berkelium selbst wohl nicht. Das Isotop ^{249}Bk hat ebenso wie die anderen Isotope des Elements Nummer 97 vorläufig keine sonderlich große Anwendung gefunden. Aber ein Zerfallsprodukt des Berkeliums 249 ist das Isotop Californium 249. Die Befähigung der Kerne dieses Isotops, durch thermische Neutronen gespalten zu werden, ist mehrfach größer als bei Kernen von Uran 235 und Plutonium 239, die gewöhnlich als spaltbares Material eingesetzt werden. Vielleicht wäre auch das kein Grund, unvorstellbare Summen für die Darstellung von Berkelium aufzuwenden. Da es jedoch bei der Herstellung des Californiums 252 nun einmal entsteht, gibt es keinen Grund, das Element Nummer 97 zu vernachlässigen.
Natürlich wird die Zeit der auf dem Californium beruhenden Kernenergetik – wenn sie überhaupt kommt – sicher nicht bald anbrechen. Aber die Untersuchung dieses Elements ist notwendig. Das Californium 249 ist nicht nur als Isotop interessant, das die Kettenreaktion zu unterhalten vermag, sondern auch als eines der längstlebigen Isotope dieses Elements. Für Forschungsarbeiten zur Chemie des Californiums ist es am besten geeignet. Berkelium 249 seinerseits verdient schon deshalb größte Aufmerksamkeit, weil es als »Rohstoff« zur Gewinnung von langlebigem Californium dient.

Sichtbar und unsichtbar

Obwohl die Weltvorräte an Berkelium in Bruchteilen eines Gramms gemessen werden, weiß die Wissenschaft recht viel von diesem Element. Man kennt seine wichtigsten physikalisch-chemischen Konstanten und hat einige Verbindungen untersucht. Natürlich mussten dafür besondere »Instrumente« und gelegentlich auch spezielle Untersuchungsverfahren entwickelt werden. Dass die Arbeit mit Berkelium höchste experimentelle Meisterschaft erfordert, versteht sich von selbst. Mit dem Berkelium befassten und befassen sich viele Forscher, doch als den ersten von ihnen muss man ohne Zweifel den amerikanischen Radiochemiker B. Cunningham nennen. Er war es, der außerordentlich diffizile mikrochemische Untersuchungsverfahren erarbeitete und einsetzte und in Berkeley eine regelrechte Schule der Mikrochemie begründete.

1958 trennten B. Cunningham und M. Thompson zum ersten Mal aus lange im Reaktor bestrahltem Plutonium 239 Bruchteile eines Mikrogramms Berkelium 249 ab. Vier Jahre später erhielt Cunningham gemeinsam mit seinem Schüler G. Walman die erste Berkeliumverbindung, das Berkeliumdioxid BkO_2, und ermittelte die Molekularstruktur.
Der ganze Reichtum, der den Experimentatoren damals zur Verfügung stand, waren 0,02 µg Berkelium. Für jeden Versuch wurde ein Zehntel dieser Menge, d. h. 0,000.000.002 g verbraucht! Obwohl sie mit diesen Ultramikrokrümeln arbeiten mussten, brachten es die Forscher fertig, nicht nur mehrere Verbindungen des Elements Nummer 97 darzustellen, sondern außerdem auch noch deren Kristallstruktur zu untersuchen. Alles das geschah verhältnismäßig einfach, doch zugleich sehr exakt und scharfsinnig.
Das in der Lösung enthaltene Berkelium wurde an einem winzigen Kügelchen Ionenaustauscherharz sorbiert und das Kügelchen anschließend geglüht. Das Harz verbrannte, und das Berkelium (ein Körnchen Dioxid, das man mit unbewaffnetem Auge gar nicht sah) überführte man in eine hauchdünne Kapillare. Durch die Kapillare wurden verschiedene gasförmige Reagenzien geleitet und auf diesem Wege unterschiedliche Berkeliumverbindungen synthetisiert. Danach wurde die Kapillare jedesmal zugeschmolzen, und man untersuchte die Präparate mittels Röntgenstrukturanalyse.
Später, als es schon gelungen war, beträchtlich größere Mengen (Mikrogramm und einige Dutzend Mikrogramm) zu gewinnen, konnte man dann endlich auch metallisches Berkelium darstellen. Der erste »Barren« wog 5 µg. Man erzeugte ihn durch Reduktion von Berkeliumtrifluorid mit Lithium.
Damals bestimmte man auch die Schmelztemperatur mit 986 °C und stellte fest, dass metallisches Berkelium in zwei Modifikationen existieren kann, die sich in der Kristallstruktur voneinander unterscheiden.
In Lösung lässt sich die Chemie des Berkeliums relativ leicht studieren. Hier genügen schlechthin unwägbare »Indikatormengen«, da das Objekt eine hohe spezifische Betaaktivität aufweist. Durch Untersuchungen dieser Art wurde festgestellt, dass der beständigste Wertigkeitszustand des Berkeliums in wässriger Lösung +3 ist, dass man es jedoch auch recht einfach in den vierwertigen Zustand oxidieren kann.
Die Existenz von vierwertigem Berkelium erlaubt es, das Element von anderen Actiniden und Lanthaniden (Spaltprodukten) abzutrennen, die diese Wertigkeitsstufe entweder überhaupt nicht besitzen oder sich nur mit größeren Schwierigkeiten in sie überführen lassen.
Natürlich ist längst noch nicht alles über die Chemie des Berkeliums bekannt. Die Untersuchung verschiedener seiner Eigenschaften, insbesondere seiner Fähigkeit zur Bildung von Komplexverbindungen, des Verhaltens von Berkelium in Ionenaustausch- und Extraktionsprozessen usw., dauert an. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden es erlauben, noch effektivere Methoden zur Abtrennung und Gewinnung von Berkelium in Makromengen zu entwickeln und damit noch tiefere Einsicht in die Chemie des Elements zu bekommen.

Californium

von W. I. Kusnezow



In alten chinesischen Schriften sind uns Aufzeichnungen über einen wundersamen, ungewöhnlich hellen Stern überliefert worden, der unerwartet am Himmelsgewölbe erschien, dann allmählich erlosch und nach zwei Jahren spurlos verschwand. Die Astronomen sind der Auffassung, dass ihre Vorgänger aus längst vergangenen Zeiten das Glück hatten, eine extrem seltene Erscheinung zu beobachten, die Geburt einer Supernova. (Anm.: An seiner Stelle befindet sich heute der Krebs-Nebel, M1)
In unserem Milchstraßensystem erfolgt etwa einmal in mehreren Jahrhunderten ein Supernovaausbruch. Den Astronomen des 20. Jahrhunderts kommen hier Hochleistungs-teleskope zu Hilfe, mit denen die Wissenschaftler die Entstehung heller Sterne in Entfernungen von einigen hundert Lichtjahren in weit abgelegenen Welten beobachten.
Aus der Analyse der Aufzeichnungen von Geschichtsschreibern sowie aus Beobachtungen, die in der Gegenwart vorgenommen wurden, ergab sich, dass man die relativ langsame Helligkeitsabnahme der Supernova nur mit der Energie eines radioaktiven Isotops erklären kann, dessen Halbwertszeit nahe bei der Zeitkonstanten für das Erlöschen des Sternes liegt.

Ein Isotop für eine Supernova?

Lange Zeit hindurch fand man kein geeignetes Isotop. Schließlich wurde unter den aus den Produkten der thermonuklearen Explosion »Mike« gewonnenen neuen Kernen das erstaunliche Isotop Californium 254 entdeckt, erstaunlich deshalb, weil seine Hauptzerfallsform die spontane Teilung ist. Früher hatte es Kerne dieser Art in den Isotopentabellen nicht gegeben. Bei den sich spontan teilenden Vorgängern des Californiums betrug die Zahl der spontanen Teilungsvorgänge nur einen verschwindend geringen Anteil an der Gesamtzahl von Zerfallsvorgängen. So entfällt auf einige Millionen Alphazerfallsvorgänge von Uran 238 nur ein einziger spontaner Zerfall. Auch bei den Isotopen der schwereren Elemente, wie etwa Plutonium und Curium, ist die spontane Teilung ein im Vergleich mit anderen Formen nuklearer Umwandlungen ungewöhnlich seltenes Ereignis.
Erstaunlich war auch die Energetik dieses Isotops. Die spezifische Leistung einer Californiumquelle kann man schwerlich anders denn als gigantisch bezeichnen: 10.000 kW/kg! Durchaus geeignet zur Erklärung des Erlöschens einer Supernova war auch die sechsundsechzigtägige Halbwertszeit von Californium 254.
So wurde eine verblüffende Hypothese aufgestellt: Die Entstehung einer Supernova erklärt sich aus einer kosmischen thermonuklearen Explosion, wobei sich aus stabilen Kernen, die genügend Neutronen »geschluckt« haben, eine beträchtliche Californium-254-Menge gebildet hat. Das lange Nachleuchten der Sternmaterie ist auf die Energie des zerfallenden Californiums zurückzuführen.

Die ersten Atome

Die Bekanntschaft mit dem Element Nummer 98 machten die Wissenschaftler zwei Jahre vor Entdeckung des »stellaren« Isotops. 1950 brachten die bekannten amerikanischen Wissenschaftler S. G. Thompson, H. Street, A. Ghiorso und G. T. Seaborg in einen Strom schneller Heliumkerne ein Mikrogrammtarget aus Curium 242, das für diesen Zweck wohl ungeeignetste Isotop des Elements Nummer 96. Curium 242 hat eine sehr hohe spezifische Aktivität, und der Umgang selbst mit Mikrogrammengen eines derartigen Stoffes ist äußerst unangenehm. Es ergab sich auch eine nur sehr spärliche Ausbeute an dem Element Nummer 98 bei der Reaktion Curium + Alphateilchen. Zu wenig Neutronen sind im Kern von ^{242}Cm enthalten, und das führt, wie die Kernphysiker sehr wohl wissen, stets zur Verminderung des Wirkungsgrades der Reaktion: Bei einem Mangel an Kernneutronen nehmen die Chancen für die Entstehung neuer Elemente merklich ab. Einen anderen Weg gab es nicht. 1950 hatte man noch nicht gelernt, die Ordnungszahl eines bestrahlten Elements um mehr als zwei Einheiten zu erhöhen; die schwersten Kerngeschosse waren damals Heliumkerne, also Alphateilchen. Deshalb konnte nur Curium als Target dienen, und andere Curiumisotope außer ^{242}Cm hatte man noch nicht dargestellt.
Das neue Element entstand in der Kernreaktion:

$$^{242}\mathrm{Cm} + {}^{4}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{245}98 + {}^{1}\mathrm{n}.$$

Man erhielt nur einige tausend Atome. Sie mussten vom Curium 242 abgetrennt werden, dessen Aktivität 10^{11} Zerfälle in der Minute erreichte; die gleiche Zahl Alphateilchen entsteht in einem Uranbrocken von einigen Dutzend Kilogramm Masse.
Nach vorläufigen Schätzungen (die auf der Systematik von Isotopeneigenschaften von Transuranen fußten) erwartete man, dass die Halbwertszeit des neuen Isotops etwa eine Stunde betragen würde. Man musste sich also beeilen. Das Curiumtarget wurde rasch aufgelöst und die Lösung über eine Chromatographiesäule mit dem Kat-Ionenaustauscher Dowex 50 gegeben; nun begann das Waschen des Ionenaustauscherharzes mit dem Eluenten Ammonium-α-oxyisobutyrat.
Die am Harz adsorbierten Atome gingen in den Eluenten über und sickerten gemeinsam mit diesem durch die Säule. Die Tropfen des Eluierungsmittels fielen auf Platinplättchen, die am Rand einer runden, drehbaren Platte angeordnet waren. Die zu erwartende Reihenfolge im Auftreten der Actiniden hatte man vorher ermittelt, und zwar bei entsprechenden Versuchen mit Lanthaniden. Das Element Nummer 98 – ein Homolog des Dysprosiums – kam zur rechten Zeit aus der Säule. Man untersuchte es und stellte fest, dass die Halbwertszeit von ^{245}98 44 Minuten betrug.
Das neue Element erhielt zu Ehren der Universität und des Staates, wo man seine ersten Atome hergestellt hatte, den Namen Californium. Seine Entdecker schrieben: »Der Name ‚Dysprosium' stammt von dem griechischen Wort ‚das schwer Zugängliche'. Indem wir das von uns entdeckte Element Californium nennen, wollen wir darauf hinweisen, dass es die Entdecker des Elements ebenso schwer gehabt haben wie die Pioniere Amerikas, als sie vor einem Jahrhundert Kalifornien erreichen wollten.«

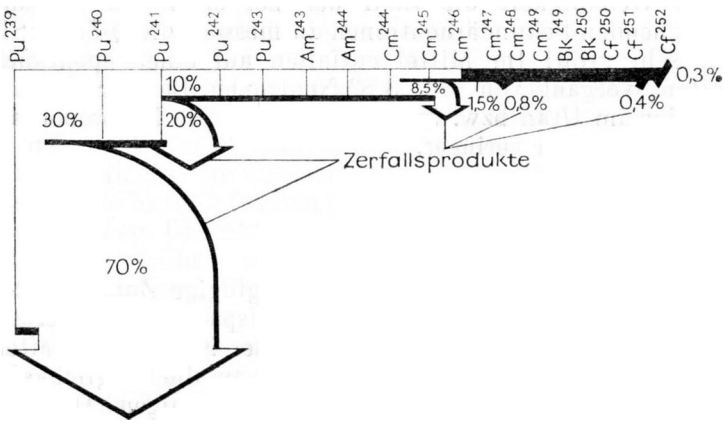
Das Isotop in der Sackgasse

Wägbare Californiummengen bei Kernreaktionen unter Beteiligung geladener Partikeln zu erhalten ist eine praktisch unlösbare Aufgabe: Zu gering ist die Ausbeute an diesem Element beim Verschmelzen zweier Atomkerne. So werden Curiumkerne beim Beschuss mit Alphateilchen in der Regel gespalten, und das Element Nummer 98 taucht nur in Ausnahmefällen auf. Deshalb stellt man heute wägbare Californiummengen her, indem man

schwere Isotope von Plutonium und Curium in den Neutronenströmen von Hochleistungskernreaktoren bestrahlt, die eigens für die Produktion von Transuranen konstruiert sind. In einem gewöhnlichen Kernreaktor liefe die Akkumulation von Californium zu langsam ab. Jahrzehnte wären erforderlich, damit sich Plutonium oder Curium in das Element Nummer 98 verwandelten.
Auf dem Weg vom Plutonium zum Californium gehen 9999 Kerne von 10.000 in Trümmer. Im Endeffekt werden für 1 g Californium 10 kg Plutonium 239 aufgewendet. Trotzdem sind die Verluste im Reaktor zehntausendfach geringer als die Verluste bei der Californiumsynthese in einem Bündel beschleunigter Kerne. Das Isotop ^{252}Cf schließt die Kette vom Plutonium zum Californium im Grunde genommen ab. Der Kern zeigt eine schwache Wechselwirkung mit Neutronen, und seine Umwandlung in noch schwerere Isotope ist sehr schwierig. Californium 252 wird zu einer Art natürlicher Sackgasse in der Reihe von Umwandlungen des Plutoniums, die im Reaktor ablaufen. Deshalb werden in dieser Sackgasse hauptsächlich Kerne des Isotops ^{252}Cf akkumuliert. Die leichteren Isotope ^{249}Cf, ^{250}Cf und ^{251}Cf werden in wesentlich geringeren Mengen erhalten, obwohl sie in der Kette der Umwandlungen frühere Stufen darstellen.
Die ersten Mikrogrammengen an Californium 249 wurden 1958 in einem amerikanischen Werkstoffprüfungsreaktor akkumuliert. Damals synthetisierte man auch die ersten reinen Californiumverbindungen, das Oxid Cf_2O_3 und das Oxychlorid CfOCl.
Charakteristisch für das Element Nummer 98 ist die Wertigkeitsstufe +3. Das Nitrat, das Sulfat, die Halogenide und das Perchlorat von dreiwertigem Californium sind wasserlöslich. In andere Wertigkeitszustände lässt sich Californium sehr schwer überführen. Erst vor kurzem ist es Radiochemikern des Instituts für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR unter der Leitung von Akademiemitglied W. I. Spizyn sowie Dr. N. B. Michejew gelungen, zweiwertiges Californium zu erhalten, während amerikanischen Radiochemikern die Darstellung von vierwertigem Californium in Gestalt des festen Tetrafluorids glückte.

Californiumtrümmer

Californium 252 ist für viele physikalische Untersuchungen so bedeutsam geworden, dass man es fast als unersetzlich bezeichnen kann. Obwohl die Hauptzerfallsform von Californium 252 der Alphazerfall ist, erreicht auch die parallel verlaufende spontane Teilung hinreichende Intensität. Ein Mikrogramm Californium 252 liefert je Zeiteinheit ohne äußere Einwirkung ebensoviel Trümmerkerne wie ein Mikrogramm Uran bei intensiver Neutronenbestrahlung im Kernreaktor. Es bedarf wohl keiner besonderen Erläuterung, wieviel einfacher es ist, Kernbruchstücke zu untersuchen, wenn sich das Präparat »in den Händen« der Forscher befindet und nicht hinter dem meterdicken Betonschutz des Atomreaktors versteckt ist.



Nur 0,3 % der Kerne von Plutonium 239 durchlaufen die gesamte Kette der im Reaktor stattfindenden radioaktiven Umwandlungen und werden zu Kernen von Californium 252

Unter den Bruchstücken des Californiums sind einmalige Kerne der schweren Heliumisotope ^{6}He und ^{8}He entdeckt worden. Einige Mikrogramm Californium wurden in einen Strom gewöhnlichen Heliums gebracht, der dann alle Trümmerkerne flüchtiger Elemente und natürlich auch ^{6}He und ^{8}He mitführte. Man schickte das Helium durch einen mit Flüssigwasserstoff gekühlten Schlangenkühler. Die Atome aller Gase – Helium ausgenommen – wurden ausgefroren und schlugen sich an den Wänden nieder. Nur die Heliumatome (und unter ihnen die radioaktiven Isotope des Elements Nummer 2) passierten den Schlangenkühler ohne Aufenthalt und erreichten die Kernstrahlungsdetektoren, wo dann auch der Zerfall von Helium 6 und Helium 8 registriert wurde.
Californiumpräparate gaben uns die Möglichkeit, mit hoher Genauigkeit die Zahl der bei spontaner Teilung entstehenden Sekundärneutronen zu messen, die η-Zahl. Sie war sehr groß: Im Mittel entfallen auf einen spontanen Teilungsvorgang von ^{252}Cf 3,82 Neutronen. Bei der Kettenreaktion im Uran bzw. im Plutonium ist die Neutronenbildung wesentlich geringer.

Die Gewehrkugel aus Californium

Es ist bekannt, dass selbst eine geringfügige Zunahme des Wertes von η die kritische Masse des spaltbaren Materials stark verringert. Nach dem Studium der Kerneigenschaften von Californium glaubte man daher an die Möglichkeit, eine Californium-Minibombe von nur einigen Dutzend Gramm Masse herzustellen. In amerikanischen Zeitschriften wurden Artikel mit der Beschreibung tapferer Scharfschützen abgedruckt, die durch Gewehrschüsse – unter Verwendung von Californiumkugeln – ganzen Armeen den Weg versperren. Urteilt man allerdings anhand wissenschaftlicher Publikationen, so ist die Angelegenheit über eine Spekulation nicht hinausgediehen. Vorläufig ist es vorteilhafter, Kernsprengstoff aus Plutonium herzustellen. Wir haben weiter oben eine Rechnung angeführt, die uns zeigte, dass man für ein Dutzend Gramm Californium 100 kg Plutonium aufwenden muss, und 100 kg Plutonium sind viel.

Neutronenkonserven

Das wichtigste Anwendungsgebiet für Californium ist die Herstellung leistungsstarker Neutronenquellen mit außergewöhnlich geringem Volumen. Ein Gramm Californium 252 emittiert etwa $3 \cdot 10^{12}$ Neutronen in der Sekunde. Auch auf der allerfeinsten Nadelspitze kann man bequem ein mikroskopisches Körnchen Californium von einem Mikrogramm Masse unterbringen. Dieses Körnchen erzeugt eine Million Neutronen in der Sekunde, und man kann es mit der Nadel beispielsweise in eine bösartige Geschwulst einführen. Die Neutronen werden den Geschwulstbereich in der Umgebung der Nadelspitze zerstören, doch die freien Gewebe in etwas größerer Entfernung von der Nadelspitze bleiben unbeschädigt, da die Weglänge der Neutronen klein ist.
Eine mikroskopisch kleine Neutronenquelle ist auch für die Untersuchung der inneren Struktur weicher Gewebe nützlich. Röntgenstrahlen zeigen die Struktur des Skeletts und eventuelle Fremdkörper deutlich, doch Veränderungen in den Muskeln mit Hilfe eines Röntgengerätes festzustellen ist kompliziert. Im Unterschied zu Röntgenquanten werden Neutronen an den Kernen leichter Elemente stark gestreut, und aus dem Charakter der Streuung des Neutronenstromes kann der Aufbau weicher Gewebe oder eines beliebigen anderen Stoffes beurteilt werden, der in der Hauptsache aus leichten Elementen besteht.
Aus dem Californium stammende Neutronen sind weiterhin zur Erkundung erdölführender Schichten geeignet, die sogenannte Neutronenkarottage. Erdöl besteht aus wasserstoffhaltigen Molekülen, die die Neutronen gut abbremsen. Außerdem enthält das Erdöl in der Regel keine neutronenabsorbierenden Verunreinigungen. Damit wird die erdölführende Schicht zu einem großartigen Neutronenreflektor. Erreicht daher ein Zähler nebst der dazugehörigen

Californiumquelle eine erdölführende Schicht, so lässt sich am Anzeigegerät eine Verstärkung des Neutronenstromes feststellen.
Viele Forscher sagen dem Californium 252 als aussichtsreichem Isotop für die Neutronenaktivierungsanalyse eine große Zukunft voraus.

Das Californiumprogramm

Die Bedeutung des Californiums wird noch dadurch unterstrichen, dass das Programm zur Akkumulierung von Transuranen in den gegenwärtig üblichen Kernreaktoren in der Hauptsache auf die Produktion von Californium 252 orientiert ist. In den USA will man beispielsweise jährlich ein Gramm Californium 252 herstellen.
In den Reaktoren werden auch Californiumisotope mit den Massenzahlen 249, 250 und 251 akkumuliert. Die ungeradzahligen Isotope werden von thermischen Neutronen gespalten und übertreffen in ihren Kernparametern Uran 235 und Plutonium 239 beträchtlich. Im Verlauf der in Reaktoren stattfindenden Umwandlungen entstehen keine großen Mengen ungeradzahliger Californiumisotope, und zwar wegen ihrer ausgezeichneten Kernparameter: Diese Isotope zeigen eine starke Absorption von thermischen Neutronen und verwandeln sich deshalb im Endeffekt in das Isotop Californium 252.
Die Zeit arbeitet für die Transurane. In den Kernreaktoren werden die schweren Isotope von Plutonium und Curium akkumuliert. Wenn einige Jahrzehnte vergangen sind, dürfte sich eine hinreichend große Menge dieser Stoffe angesammelt haben, um die Produktion von relativ billigem Californium zu entwickeln und Wissenschaftler, Geologen und Ingenieure damit zu versorgen.

Einsteinium

von W. L. Michejew



Die Entdeckung der Elemente Nummer 99 und 100 – Einsteinium und Fermium – ist reiner Zufall.

1949 fand in der Sowjetunion die erfolgreiche Erprobung einer Atombombe statt. Die USA hatten das Atomwaffenmonopol verloren. Einige Jahre später war Amerika ins Hintertreffen geraten; die erste Wasserstoffbombe wurde in der Sowjetunion hergestellt.

»Im Juni 1951 befand sich unser Programm zur Entwicklung einer Wasserstoffbombe in einer tiefen Krise.« Das sind die Worte des amerikanischen Journalisten W. Lawrence, der zum offiziellen Geschichtsschreiber der amerikanischen Atomwaffen geworden ist. Im Bestreben, um jeden Preis als erste die »Superbombe« zu entwickeln, hatten die Amerikaner alle Kräfte und Mittel auf die Lösung dieses Problems verwandt. Der größte Erfolg, der ihnen gelang, war die Detonation der ersten thermonuklearen Anlage der Welt, die die Codebezeichnung Mike trug. Es handelte sich um eine Anlage, nicht um eine Bombe. »Mike«, ausgestattet mit komplizierten Kälteanlagen, war so schwer, dass ihn kein Flugzeug hätte emportragen können.

»Mike« detonierte am 1. November 1952 auf der kleinen Koralleninsel Elugelab, einem Teil des Eniwetok-Atolls im Pazifischen Ozean. Elugelab verschwand infolge der Explosion. Am Meeresboden entstand ein Krater von über 50 m Tiefe und 1,5 km Durchmesser. Viele Kilometer hoch stieg eine radioaktive Wolke, die sich immer weiter ausdehnte und einen Durchmesser von über 100 km erreichte. Im Bruchteil einer Sekunde war eine hundertfach größere Energie freigesetzt worden als jene, die Hiroshima in Asche verwandelt hatte. Aber die erste thermonukleare Explosion lieferte auch andere Ergebnisse.

Insbesondere wurde das in der Detonationsvorrichtung enthaltene Uran einer äußerst intensiven Neutronenbestrahlung ausgesetzt. Man hat ausgerechnet, dass jeder Quadratzentimeter seiner Oberfläche von etwa 8 g Neutronen passiert worden ist. Das ist sehr viel. Um einen Stoff mit dieser Neutronendosis in einem friedlichen Atomreaktor zu bestrahlen, hätte man ihn etwa hundert Jahre im Reaktor halten müssen. Diese kolossalen Neutronenströme haben eine direkte Beziehung zur Entdeckung des Elements Nummer 99.

Das Programm zur Untersuchung der mit der thermonuklearen Explosion verknüpften Effekte enthielt auch die chemische Analyse der radioaktiven Produkte. Unbemannte Flugzeuge rasten durch die pilzförmige Wolke und entnahmen Proben der staub- und gasförmigen Stoffe. In drei großen Laboratorien wurden Hunderte Kilogramm von Bodenproben der Inseln untersucht, die das verschwundene Elugelab umgaben. Darin fand man nun früher unbekannte schwere Plutoniumisotope, die im Ergebnis folgender Vorgänge entstanden sein konnten:

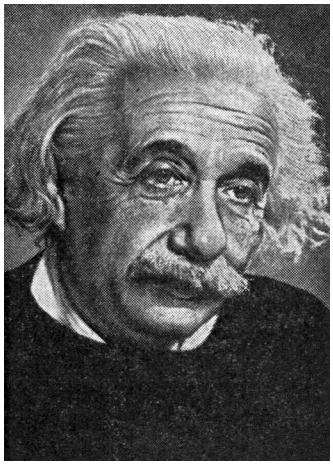
$$^{238}\mathrm{U} + 6\ ^{1}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{244}\mathrm{U} \xrightarrow{\beta^-} {}^{244}\mathrm{Np} \xrightarrow{\beta^-} {}^{244}\mathrm{Pu}$$

und

$$^{238}\mathrm{U} + 8\ ^{1}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{246}\mathrm{U} \xrightarrow{\beta^-} {}^{246}\mathrm{Np} \xrightarrow{\beta^-} {}^{246}\mathrm{Pu}$$

Wenn es an dem war, warum sollte dann nicht die Möglichkeit bestehen, dass einige Urankerne aus den Neutronenströmen von noch nie dagewesener Dichte nicht 6 oder 8, sondern 15 Neutronen eingefangen haben und sich nach mehreren β-Zerfällen in Kerne von Elementen mit Ordnungszahlen über 94, möglicherweise auch über 98 verwandelten?
Neue Elemente zu entdecken war sehr verlockend. Mit diesem Ziel begann eine intensive chemische Aufarbeitung des von den Inseln in der Umgebung des verschwundenen Elugelab herbeigebrachten Bodens.
Die 1944 von dem bekannten amerikanischen Radiochemiker Seaborg entwickelte Actinidentheorie hat in der Entdeckungsgeschichte der meisten Transurane eine beträchtliche Rolle gespielt. Nach dieser Theorie bilden 14 Elemente – beginnend mit dem Thorium (Nummer 90) und endend mit dem Lawrencium (Nummer 103) – die Gruppe der Actiniden, deren chemische Eigenschaften fast die gleichen sind wie beim Element Nummer 89, dem Actinium. Gleichzeitig ähneln die Actiniden den Lanthaniden, d. h. den Elementen mit den Ordnungszahlen 58 bis 71, die die erste »Familie« der chemischen Doppelgänger bilden.
Ebenso wie bei den Lanthaniden fällt es auch bei den Actiniden nicht schwer, sie von allen übrigen Elementen zu trennen; außerordentlich schwierig ist dagegen die Trennung der Actiniden voneinander; ihre Eigenschaften sind allzu ähnlich. An Ionenaustauschersäulen können gelöste Lanthaniden und Actiniden allerdings hinreichend vollständig getrennt werden.
Eine Ionenaustauschersäule ist ein Glasrohr, das mit Körnern eines Ionenaustauscherharzes gefüllt ist. Bei den Ionenaustauschern handelt es sich, wie der Name schon sagt, um Polymere, die imstande sind, ihre eigenen Ionen gegen Ionen aus der Umgebung zu tauschen. Man unterscheidet Kationen- und Anionenaustauscherharze, die auch als Kationite und Anionite bezeichnet werden. Die ersteren »zielen« auf Kationen, die zweiten auf Anionen.
Alle in Lösung gebrachten Actiniden verwandeln sich in dreiwertige Kationen; die Wertigkeit +3 ist für diese Elemente am meisten charakteristisch. Wenn die Actiniden im Ergebnis einer vielstufigen chemischen Behandlung erst einmal von den anderen Elementen abgeschieden worden sind, muss man sie an einem Kationit voneinander trennen.
Die Radiochemiker der Universität von Kalifornien unter der Leitung von G. Seaborg und A. Ghiorso verwendeten zu diesem Zweck den Kationit Dowex 50, ein Mischpolymerisat aus Styren und Divinylbenzen; die funktionellen Gruppen stammten von der Sulfonsäure.
Anfangs wurden die Körner dieses Polymers einfach in die Lösung geschüttet, die das Actinidengemisch enthielt. Ionen von Elementen mit einer Ordnungszahl von 89 und darüber gingen aus der Lösung an den Kationit. Danach goss man die Restlösung ab und schüttete die nassen Kationitkörner in den oberen Teil einer Säule, die mit dem gleichen Polymer beschickt war. Nun mussten die Kationen vom Harz abgelöst und dabei getrennt werden.
Zu diesem Zweck verwendete man unterschiedliche Flüssigkeiten und Lösungen (sie heißen Eluenten). Durch Versuche war festgestellt worden, dass als Eluierungsmittel zur Auftrennung der Lanthaniden Salzsäure und Ammoniumcitrat geeignet sind. Diese Stoffe benutzte man zur Auftrennung der Actiniden, denn Actiniden und Lanthaniden sind chemische Homologe.
Die Hoffnungen bestätigten sich. Dank der unterschiedlichen Haftfestigkeit der verschiedenen Ionen am Kationit enthielten die ersten aus der Säule austretenden Tropfen des Eluierungsmittels nur das schwerste Element des Gemisches; darauf folgte das nächste etwas leichtere Element, und so fort bis zum leichtesten. Damit keine erneute Vermischung der Elemente eintrat, musste jeder Lösungstropfen für sich auf eine Platinscheibe gebracht und sofort in einen anderen Raum befördert werden, wo man die radioaktiven Eigenschaften des Elements ermittelte, das mit diesen Tropfen herausgewaschen worden war. Während die Actiniden nach ihren chemischen Eigenschaften Doppelgänger sind, verhalten sie sich in Bezug auf ihre radioaktiven Eigenschaften durchaus individuell

Am 19. Dezember 1952 setzte Seaborgs Gruppe den nächsten Versuch an. Die Methodik war bereits »eingefahren«, und die Chemiker wussten genau, im wievielten Tropfen das schwerste unter den zu jener Zeit bekannten Elementen, das Kalifornium, erscheinen musste. Noch früher jedoch, in Tropfen nämlich, die man als präkalifornische Tropfen bezeichnen könnte, registrierten die Geräte Alphateilchen mit der Energie 6,6 MeV. Sie wurden von Atomen eines unbekannten Elements erzeugt. Welches? Man begann die Tropfen zu zählen, in denen das neue Element sich zu erkennen gab. Die Analogie zum zehnten Lanthanid, dem Holmium, war augenfällig. Demnach musste Holmium das Homolog des neuen Elements sein; damit war dieses Element das zehnte Actinid und seine Ordnungszahl 99.
Im Verlauf der ersten Versuche gelang es nur, einige hundert neue Atome abzutrennen, eine unsichtbare und unwägbare Menge. Nur wegen der hohen Radioaktivität dieses Elements konnten sie überhaupt nachgewiesen werden. Etwa einen Monat später fand man auf dem gleichen Wege und in der gleichen »Quelle« ein weiteres neues Element, das mit der Ordnungszahl 100 in der Folgezeit den Namen Fermium erhielt.
So ist das Element Nummer 99 zum ersten Mal in einer thermonuklearen Explosion erhalten worden. Urankerne, die jeweils 15 Neutronen einfingen, emittierten siebenmal je ein Elektron und verwandelten sich in Kerne von Einsteinium 253. Man kann dieses Element aber auch auf anderen Wegen darstellen, ohne die Atmosphäre mit radioaktiven Niederschlägen zu vergiften.



Albert Einstein (1879–1955)

Man gewinnt Einsteinium auch in Kernreaktoren. Uran 238 wird mit Neutronen bestrahlt und fängt mehrmals nacheinander Neutronen ein. In den Reaktoren läuft dieser Prozess natürlich sehr viel langsamer ab und beansprucht nicht Bruchteile einer Sekunde, sondern Jahre. Dafür wird das Produkt auch nicht über eine Fläche von einigen Tausenden Quadratkilometern verstreut. Deshalb gelingt in Reaktoren die Akkumulation von beträchtlich größeren Mengen des Elements Nummer 99, und zwar einiger Milliarden Atome.
Als aussichtsreichstes Syntheseverfahren für dieses Element (wie auch für die anderen Actiniden mit Ordnungszahlen über 99) gilt heute das Verfahren der schweren Ionen, das schneller und effektiver ist. Den »Rohstoff« geben Uran und Plutonium mit ihrer hinreichend großen Stabilität ab, und als »Geschosse« für den Beschuss dienen beschleunigte Ionen von Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff und anderen relativ leichten Elementen. Sie sind es, die man als schwere Ionen bezeichnet. Bei der Synthese nach diesem Verfahren nimmt die Ordnungszahl des Elements im Vergleich zu dem Element, aus dem das Target hergestellt ist, gleich um mehrere Einheiten zu. Charakteristisch ist die Tatsache, dass 8 von 12 gegenwärtig bekannten Isotopen des Elements Nummer 99 erstmals unter Verwendung von schweren Ionen, Alphateilchen sowie Deuteronen, nicht aber mittels Neutronen erhalten wurden.
Durch Beschuss von Uran 238 mit Stickstoff-Ionen stellte man im Laboratorium für Kernreaktionen des Vereinigten Instituts für Kernforschung in Dubna die Einsteiniumisotope mit den Massenzahlen 245, 246 und 247 dar und präzisierte die radioaktiven Eigenschaften

dieser Isotope. Das Einsteinium 247 wurde im Verlauf dieser Versuche erstmals gewonnen. Für diese Arbeit erhielt der Verfasser des vorliegenden Berichtes und des Berichtes über das Fermium, W. L. Michejew, gemeinsam mit W. I. Iljustschenko und M. B. Miller, zwei anderen Physikern aus Dubna, 1967 den Preis des Leninschen Komsomol.

Oft sind große wissenschaftliche Entdeckungen unvergleichlich erhabenere Denkmäler für bedeutende Gelehrte als Schöpfungen aus Bronze, Marmor oder Granit. Ein Schüler gibt sich bei den Worten »Newtons Gesetz« keine Rechenschaft darüber, dass er hier dem Gedächtnis an den genialen Physiker lebendigen Tribut zollt.

Es kann aber auch anders sein: Bering hat die Bering-Straße weder entdeckt, noch hat er ihr diesen Namen gegeben. Der Italiener Alessandro Volta hat nicht im Traum daran gedacht, dass die Nachfahren einmal Spannungen in Volt messen werden.

Zu Recht gilt Albert Einstein als einer der bedeutendsten Wissenschaftler aller Zeiten. Seine berühmte Formel $E = m \cdot c^2$, die die Beziehung zwischen Masse und Energie angibt, kennen selbst Menschen, die der Physik relativ fernstehen. Angesichts der Bedeutung, die diese Formel als Grundlage für die gesamte Kernenergetik hat, ist es ein natürliches Symbol, wenn Einsteins Name in der Bezeichnung eines neuen Elements verewigt worden ist, des Elements Nummer 99.

Mendelejews Denkmal, sein Periodensystem, wird die Menschheit immer gebrauchen, und die zu Ehren großer Physiker und Chemiker benannten Elemente sind ebenfalls Denkmäler, Denkmäler für Menschen, deren Schöpfertum die Synthese von Elementen möglich werden ließ.

Was wissen wir über die Eigenschaften des Einsteiniums? Über die radioaktiven Eigenschaften fast alles; man braucht nicht viel »Material«, um diese Eigenschaften exakt zu bestimmen. Die entsprechenden Parameter im Rahmen des vorliegenden Artikels zu nennen dürfte kaum sinnvoll sein, interessieren sie doch nur einen kleinen Kreis von Fachleuten, und zwar Physiker. Erwähnt sei nur, dass ^{245}Es nicht nur das leichteste, sondern auch das kürzestlebige Isotop des Elements Nummer 99 ist. Seine Halbwertszeit beträgt etwa eine Minute. Am längsten »lebt« das Isotop ^{254}Es mit einer Halbwertszeit von 250 Tagen. Das ist allerdings auch nicht sehr viel.

Wir wissen nicht nur, innerhalb welchen Zeitraumes, sondern auch auf welchem Wege die Kerne sämtlicher Einsteiniumisotope zerfallen.

Wesentlich schlechter sind die chemischen und die physikalisch-mechanischen Eigenschaften dieses Elements bekannt. Man kann nur vermuten, dass Einsteinium ein etwa ebenso schweres Metall ist wie Plutonium. Bekannt ist weiterhin, dass es in wässriger Lösung dreiwertige Ionen bildet und von den Hydroxiden und Fluoriden der seltenen Erden mit gefällt wird; aus verdünnter Salpetersäure wird es mit Tributylphosphat extrahiert. Einige Komplexverbindungen des Einsteiniums, die in den Lösungen organischer Stoffe existieren, sind bekannt. Am sorgfältigsten untersucht ist das Verhalten von Einsteinium an Ionenaustauschersäulen.

Welchen Nutzen bringt das Einsteinium? Käme ein Leser zu uns nach Dubna mit der Bitte, ihm einmal zu zeigen, wie Einsteinium aussieht, dann müsste diese Bitte unerfüllt bleiben. Ein zehntel Mikrogramm wiegt die größte unter den bisher auf der Welt erhaltenen »Chargen« dieses Metalls. Es existieren Programme zur Erzeugung von erheblich größeren Einsteiniummengen in Kernreaktoren (etwa ein Milligramm), doch vorläufig bleiben diese Programme eben Programme. Der Haupthinderungsgrund bei der Herstellung wägbarer Mengen von Einsteinium ist die geringe Lebensdauer seiner Isotope.

Ungeachtet dieser Tatsache hat Einsteinium bereits praktische Bedeutung bekommen, und zwar als Target für die Synthese weiterer Transurane. Aus Einsteinium 253 hat man erstmals das Element Nummer 101 erzeugt, das seinen Namen zu Ehren Dmitri Iwanowitsch Mendelejews trägt.

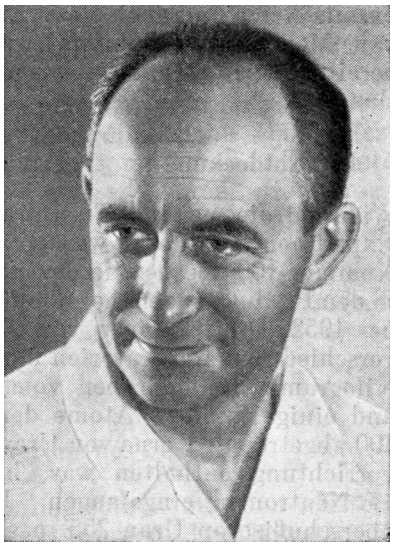
Der Hauptgrund jedoch, warum man die Eigenschaften von Einsteinium und den anderen Transuranen (Plutonium ausgenommen) studiert, besteht in der Systematisierung unseres Wissens über die überschweren Kerne, in der Auffindung von Gesetzmäßigkeiten, auf deren Grundlage die Synthese überschwerer Elemente aus dem noch hypothetischen Bereich der relativen Stabilität möglich werden soll.

Fermium

von W. L. Michejew



Der Name des Elements Nummer 100 ehrt einen der bedeutendsten Physiker des 20. Jahrhunderts, Enrico Fermi.
Akademiemitglied Bruno Pontecorvo, der heute in Dubna arbeitet, hatte in seiner Jugendzeit das Glück, Fermis Mitarbeiter zu sein. Er schreibt in seinen Memoiren: »Die Verleihung des Nobelpreises gilt als Zeichen dafür, dass man die Gipfel der Wissenschaft erreicht hat. Dabei fragt man sich unwillkürlich: Wenn Fermis Untersuchungen von verschiedenen Autoren veröffentlicht worden wären, durch wie viele Nobelpreise hätten sie gewürdigt werden können? Mir scheint, mindestens sechs, und zwar für seine Statistik, die Theorie des Betazerfalls, die Untersuchungen über die Eigenschaften von Neutronen, die Gesamtheit der theoretischen Arbeiten über die Struktur der Atome und Moleküle, die Schaffung des ersten Atomreaktors und die Arbeiten zur Hochenergiephysik.«



Enrico Fermi (1901 – 1954)

Wir erinnern daran, dass entsprechend dem Statut über die Nobelpreise für Arbeiten auf einem Wissenschaftsgebiet (Physik, Chemie, Biologie usw.) jeder Mensch nur einmal im Leben diesen Preis verliehen bekommen kann. Nur eine Ausnahme wurde gemacht. Der Amerikaner John Bardeen gehörte zweimal – 1956 und 1972 – zu den Gruppen von Wissenschaftlern, denen der Nobelpreis für Physik verliehen wurde. Außer ihm erhielten Marie Sklodowska-Curie und Linus Pauling (für Arbeiten auf verschiedenen Wissenschaftsgebieten) zwei Nobelpreise. Fermi erhielt 1938, d. h. im Alter von 37 Jahren, den Nobelpreis. Damit wurde unter anderem seine Entdeckung der durch langsame Neutronen ausgelösten Kernreaktionen gewürdigt. Im Verlauf dieser Untersuchungen hatte Fermi 1934 als erster den Gedanken ausgesprochen, dass es möglich sein müsse, Elemente mit höheren Ordnungszahlen als Uran herzustellen, indem man Urankerne mit Neutronen bestrahlt. Durch Anlagerung eines oder mehrerer Neutronen an den Urankern wird dieser zur Emission von einem oder mehreren Betateilchen befähigt. Dabei wächst die Kernladung genau um so viele Einheiten an, wie Betateilchen emittiert werden. Durch die Kernladung jedoch wird

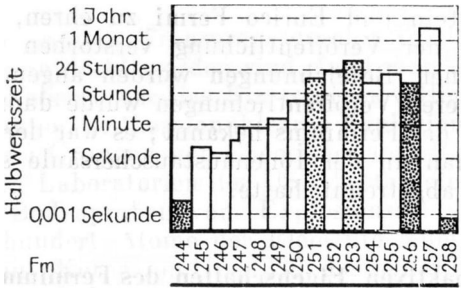
bekanntlich die Ordnungszahl des Elements bestimmt. Fermi selbst gelang es nicht, nachzuweisen, dass im Verlauf seiner Versuche tatsächlich eine Synthese von Transuranen erfolgt. Doch das von ihm vorgeschlagene Verfahren wurde zur Synthese neuer Elemente und Isotope in großem Umfang verwendet. Das Element Nummer 100, das heute den Namen Fermis trägt, entstand zuerst durch mehrfachen Neutroneneinfang in Uran 238 und im Verlauf der sich daran anschließenden Betazerfallsreihe.
Element ist vor allem ein chemischer Begriff, aber in der gegenwärtigen Etappe bedienen sich sämtliche, sogar die Gesellschaftswissenschaften, auf die eine oder andere Art der Errungenschaften von Physik und Mathematik. Besonders eng sind Physik und Chemie bei der Entdeckung und Erforschung der Eigenschaften von Transuranen miteinander verflochten. Deshalb ist es absolut gerechtfertigt, wenn Fermis Name nun auch einen Ehrenplatz im Periodensystem von Mendelejew einnimmt, nachdem es in der Physik bereits Begriffe gab wie Fermi-Statistik, Fermion, Fermi-Gas usw.

Die Entdeckung

Während die meisten Transurane durch sorgfältig geplante Experimente entdeckt worden sind, fand man das Element Nummer 100 ebenso wie das Einsteinium völlig unerwartet in den Produkten der thermonuklearen Explosion im November 1952. Drei Gruppen von Chemikern und Physikern aus verschiedenen Laboratorien der USA hatten einige hundert Kilogramm Bodenproben vom Explosionsort aufgearbeitet und einige hundert Atome der Elemente Nummer 99 und 100 abgetrennt. Kerne von Uran 238, das in der Detonationsvorrichtung enthalten war, hatten bei der Explosion je 17 Neutronen eingefangen. Das entstandene Neutronen-Überschussisotop Uran 255 passierte eine Reihe von acht aufeinanderfolgenden Betazerfällen und verwandelte sich in das Fermium 255, das auf Grund der von diesen Kernen emittierten Alphateilchen registriert wurde. Die Halbwertszeit von Fermium 255 beträgt etwa 20 Stunden. Das Verfahren zur Abtrennung von Fermium und Einsteinium aus den Produkten der thermonuklearen Explosion ist im Artikel über das Einsteinium beschrieben worden, so dass wir es hier nicht zu wiederholen brauchen. Wir erinnern nur daran, dass die Entdeckung der neuen Elemente drei Jahre lang geheim gehalten wurde, wie alles, was mit der Entwicklung der stärksten Waffe zusammenhing, die es in der ganzen Menschheitsgeschichte gegeben hat.
Noch ehe die Angaben über die Elemente Nummer 99 und 100 freigegeben wurden, hatte man diese Elemente auch in einem Hochleistungskernreaktor (USA-Staat Idaho) erhalten. Die zur Entstehung der neuen Elemente führenden Prozesse sind im Reaktor und bei der thermonuklearen Explosion prinzipiell die gleichen. Der Unterschied liegt in der Zeit. Der Neutroneneinfang bei einer thermonuklearen Explosion erfolgt innerhalb einer Millionstelsekunde, während im Reaktor die Sättigung des als Ausgangsstoff dienenden Plutoniums mit Neutronen über zwei Jahre erforderte. Bei diesen Versuchen diente das aus Uran 238 erhaltene Element Nummer 94 als »Rohstoff«.
Erst 1955 wurden in der Zeitschrift »Physical Reviews« in einem Artikel, dessen Verfasser 16 Wissenschaftler, darunter der Nobelpreisträger G. Seaborg, waren, die Ergebnisse der 1952 bis 1953 unternommenen Versuche zur Abtrennung des 99. und 100. Elements veröffentlicht. Die Verfasser schlugen vor, mit der Namensgebung für diese Elemente Albert Einstein und Enrico Fermi zu ehren, die wenige Monate vor der Veröffentlichung verstorben waren. Die vorgeschlagenen Bezeichnungen wurden angenommen.
Aus späteren Veröffentlichungen wurde dann auch »der Geburtstag« des Fermiums bekannt; es war der 16. Januar 1953, als man an der Ionenaustauschersäule seine ersten 200 Atome abgetrennt hatte.

Die radioaktiven Eigenschaften des Fermiums

Bis jetzt sind fünfzehn Fermiumisotope mit den Massenzahlen 244 bis 258 synthetisiert worden. Das längstlebige unter ihnen, Fermium 257, hat eine Halbwertszeit von 94 Tagen; es emittiert Alphateilchen der Energie 6,5 MeV. Das kürzestlebige Isotop, Fermium 258, zerfällt spontan mit einer Halbwertszeit von 380 Millionstelsekunden. Noch bei zwei weiteren Isotopen des Elements Nummer 100, dem Fermium 244 und dem Fermium 256, erwies sich die spontane Teilung als Hauptzerfallsform. Erinnern wir daran, dass die Wahrscheinlichkeit des spontanen Zerfalls des Uranisotops im Verhältnis zur Wahrscheinlichkeit des Alphazerfalls weniger als 1 : 1.000.000 ist.
Die größte überhaupt jemals von Menschenhand »in einem Zug« erhaltene Fermiummenge beträgt 5 Milliarden Atome, d. h. etwa zwei Millionstel von einem millionstel Gramm. Es handelt sich dabei um die Atome des Isotops Fermium 257, die aus 10 kg Gestein vom Explosionsort der thermonuklearen Anlage unter der Codebezeichnung Hutch auf dem unterirdischen Testgelände im Staate Nevada im Juli 1969 abgetrennt worden sind.
Diese Fermiummenge brachten die Forscher des Lawrence-Strahlungslaboratoriums in Berkeley in einem Kreis von 2 mm Durchmesser auf eine Berylliumfolie von 0,01 mm Dicke und bestrahlten sie mit einem intensiven Deuteronenstrom. Aus Deuteronen stammende Neutronen wurden vom Fermium 257 unter Bildung von Fermium 258 eingefangen.
Im Verlauf der Versuche wurde dann auch festgestellt, dass Fermium 258 durch Spontanspaltung innerhalb 380 Millionstelsekunden zur Hälfte zerfällt. Das ist die kürzeste aller (bei Spontanspaltung) bekannten Halbwertszeiten von Kernen im nichtangeregten Zustand. Nun wurde auch die Ursache des Misserfolges aller Versuche klar, über das Fermium 257 hinauszugelangen. Nach mehrfachem Neutroneneinfang führte eine Reihe aufeinanderfolgender Betazerfälle zum Fermium 258, das jedoch, statt sich in das 101. Element zu verwandeln, in zwei Bruchstücke ungefähr der halben Masse zerfiel. Diese »Schwelle« wurde zum Grab aller Hoffnungen, die Elemente des zweiten Hunderts über thermonukleare Explosionen bzw. in Hochleistungskernreaktoren darzustellen. Reaktionen mit beschleunigten schweren Ionen blieben der einzige reale Weg zu neuen Elementen.



Die radioaktiven Eigenschaften der Fermiumisotope. Die Höhe jeder Säule entspricht der Halbwertszeit im logarithmischen Maßstab. Eine enge Punktierung bedeutet, dass die spontane Teilung die wichtigste Zerfallsart des jeweiligen Isotops ist eine weitere Punktierung weist auf den Elektroneneinfang hin. Die nicht punktierten Säulen gehören zu α-aktiven Isotopen

Übrigens hat man die meisten heute bekannten Fermiumisotope auch nach diesem Verfahren hergestellt, durch Beschuss von Uran, Plutonium und Kalifornium mit Sauerstoff- und Kohlenstoff-Ionen sowie mit Alphateilchen.
Bei Versuchen, die unter Mitwirkung des Verfassers im Laboratorium für Kernreaktionen in Dubna ausgeführt worden sind, erhielt man insbesondere erstmals Fermium 247. Wir konnten feststellen, dass dieses alphaaktive Isotop in zwei Zuständen mit Halbwertszeiten von 35 und 9 Sekunden existiert.

Die Chemie des Fermiums

Hinsichtlich seiner chemischen Eigenschaften ähnelt das Fermium den anderen Actiniden. Sein Hauptwertigkeitszustand ist +3. Am besten erforscht ist das Verhalten des Fermiums in

Ionenaustauschersäulen. Alle Versuche zur Chemie des Fermiums erfolgten an unwägbaren und mit bloßem Auge unsichtbaren Mengen, die nur anhand ihrer Radioaktivität nachzuweisen waren.
Ein für die Arbeit mit ultrakleinen Stoffmengen charakteristischer Versuch zur Chemie des Fermiums wurde 1971 ausgeführt. Daran waren Mitarbeiter des Laboratoriums für Kernreaktionen im Vereinigten Institut für Kernforschung in Dubna sowie Mitarbeiter des Instituts für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften unter der Leitung von Dr. N. B. Michejew beteiligt. Einige Dutzend Milligramm Uran 238 in Form von U_3O_8 wurden 5 Stunden lang im Zyklotron mit Ionen von Sauerstoff 18 bestrahlt. Das Ionenbündel war so intensiv (etwa 100.000 Milliarden Teilchen in der Sekunde), dass ohne den ständigen Wasserkreislauf in der massiven Kupferunterlage des Targets das letztere in wenigen Minuten geschmolzen und verdampft wäre. Beim Zusammenstoß mit den Urankernen verschmolzen die Sauerstoffkerne in einem kleinen Teil der Fälle vollständig mit diesen und gaben die Überschussenergie durch Emission von 4 Neutronen ab. Im Ergebnis entstand Fermium 252, ein Alphastrahler mit der Halbwertszeit von 23 Stunden.
Nun mussten zunächst die wenigen Fermiumatome von der Masse der Uranatome getrennt werden. In einer Box mit dicken Wänden aus Stahl und Glas wurde das bestrahlte Uran einschließlich sämtlicher entstandener Produkte mit Salpetersäure abgespült. Bei den chemischen Vorgängen hätte die geringe Zahl von Fermiumatomen infolge Adsorption an den Gefäßwänden, an Niederschlägen oder an Kolloidpartikeln verloren gehen können. Damit das nicht geschah, wurde die Lösung mit dem Seltenerdmetall Samarium versetzt. So wurde absichtlich eine hohe Samariumkonzentration erzeugt, damit Adsorptionszentren aller Art sich mit Samarium »sättigen« sollten. Für die chemischen Umsetzungen gaben die Samariumatome den Träger ab, indem sie die wenigen Atome des verwandten Fermiums mit sich führten.
Des Weiteren wurde das erhaltene Elementgemisch mit Fluorwasserstoffsäure versetzt. Dabei fielen die Actinidenfluoride, beginnend mit dem Plutonium, sowie das Samarium als Niederschlag aus, während Uran in Lösung blieb. Im Verlauf der weiteren chemischen Prozeduren wurde festgestellt, dass Samarium- und Fermiumchlorid in wässrigalkoholischen Lösungen durch Magnesium bis zum zweiwertigen Zustand reduziert werden und dass das Fermium mit dem Samarium gemeinsam in $SmCl_2$-Kristallen auskristallisiert. Das war der erste Nachweis dafür, dass Fermium in einer weiteren Wertigkeitsstufe, +2, existiert. Zur Trennung von Samarium und Fermium im Verlauf der weiteren Untersuchungen wurden Extraktions- und Reextraktionsverfahren verwendet. Im Endeffekt gelang es, auf einer Platinscheibe Fermium mit einer nur sehr geringen Menge von Verunreinigungen auszufällen.

Lohnt die Forschung?

Wir hatten bereits die größte jemals erzeugte Portion elementaren Fermiums erwähnt. In drei Jahren, bis Juli 1972, hatte sich diese Menge durch radioaktiven Zerfall auf ein Dreitausendstel vermindert. Aus Fermium irgendetwas herzustellen, das eine Lebensdauer von nur einem Jahr haben sollte, ist demzufolge kaum zweckmäßig. Wofür braucht man es dann überhaupt?
Man könnte denken, Fermium sei ein nutzloses Element. Doch, wie wir bereits wissen, erlaubte die Ermittlung der radioaktiven Eigenschaften des Fermiums 258 den Schluss, dass es aussichtslos ist, in Bezug auf die Synthese neuer Elemente Hoffnungen auf thermonukleare Explosionen zu setzen. Ist das nicht ein Schluss von praktischer Bedeutung?
Es ist in der Wissenschaft generell gefährlich, auf die Möglichkeit der tiefgehenden Untersuchung zu verzichten, ob es sich dabei nun um physikalische, biologische oder andere Objekte handelt. Selbst die begabtesten und weitsichtigsten Wissenschaftler sind nicht immer in der Lage, die Folgen einer bestimmten Arbeit oder einer bestimmten Entdeckung

vorherzusehen. Es ist bekannt, dass Ernest Rutherford fünf Jahre vor dem Anlauf des ersten Kernreaktors in einer Vorlesung sagte, die Perspektiven, bei künstlichen Umwandlungsprozessen Nutzenergie zu gewinnen, seien nicht vielversprechend. Der Erfinder des Zyklotrons, E. Lawrence, äußerte 1938 die Auffassung, dass wir zwar wissen, dass die Materie in Energie umgewandelt werden kann, wir aber klar erkennen, dass die Zerstörung des Nuklearstoffes zur Gewinnung von Energie keine größere Aussicht auf Erfolg hat als die Abkühlung des Ozeans, um dessen Wärme für die Erzeugung von Nutzarbeit zu verwenden. Die Entdeckung des Fermiums war für die Wissenschaft ein notwendiger Schritt; ob die weitere Erforschung dieses Elements praktische Ergebnisse liefern wird, muss die Zukunft zeigen.

Mendelevium

von W. W. Stanzo

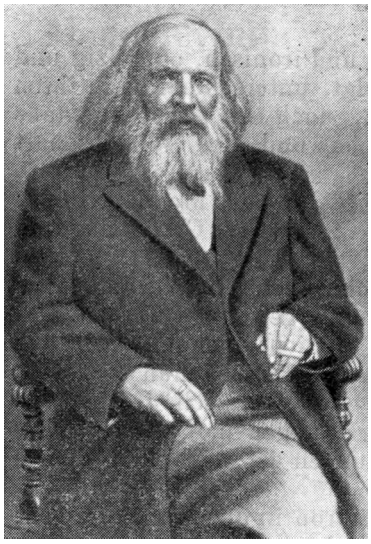


Das Recht, einem neuen Element den Namen zu geben gehört dem, der es entdeckte. Die neun ersten Transurane wurden von amerikanischen Physikern dargestellt, dargestellt, untersucht, erkannt oder, wie man üblicherweise schreibt, identifiziert. Zwei von ihnen – das Neptunium und das Plutonium – wurden zu Ehren der fernsten Planeten des Sonnensystems benannt, drei – Amerizium, Berkelium und Kalifornium – nach geographischen Begriffen und weitere drei – Curium, Einsteinium und Fermium – zu Ehren bedeutender Physiker.
Das Element Nummer 101, das heute Mendelevium heißt, wurde erstmals Anfang 1955 im Strahlungslaboratorium der Universität von Kalifornien dargestellt. Dieses Element zeichnet sich nicht nur dadurch aus, dass mit ihm das zweite Hundert der chemischen Elemente beginnt. Fast zehn Jahre lang galten Synthese und Identifizierung des Mendeleviums verdientermaßen als der Gipfel experimenteller Meisterschaft, in der Physik ebenso wie in der Chemie.
»Für das neue Element wurde die Bezeichnung Mendelevium vorgeschlagen... zum Zeichen der Anerkennung der Verdienste des großen russischen Chemikers D. I. Mendelejew der als erster das Periodensystem der Elemente zur Vorhersage der chemischen Eigenschaften noch unentdeckter Elemente verwendete, dessen Prinzipien zum Schlüssel für die Entdeckung der meisten Transurane geworden sind.« Diese Worte stammen aus dem Buch »Die Transurane« von E. Hyde, E. Perlmann und G. T. Seaborg.

Auf dem Weg zum Mendelevium

Es waren ihrer fünf, geschäftig und ironisch, ehrgeizig und der Selbstreklame nicht abgeneigt, unterschiedlich in ihren Ansichten und Überzeugungen, doch in gleichem Maße angezogen von den Transuranen und der Wissenschaft ergeben.
Hier sind die Namen der Entdecker des Mendeleviums: G. T. Seaborg, A. Ghiorso, B. C. Harvey, G. R. Choppin und S. G. Thompson.
Bekanntlich können durch chemische Reaktionen neue Stoffe, jedoch keine neuen Elemente gewonnen werden. Um Elemente zu erhalten, genügt es nicht, gekonnt mit den Elektronenhüllen der Atome zu jonglieren; man muss sich schon in den Kern bemühen. Für viele chemische Reaktionen sind höchst komplizierte Ausrüstungen notwendig, aber die Technik der Kernumwandlungen ist noch komplizierter.
Am einfachsten ist es, ein Neutron in den Kern zu jagen, eine Partikel, die keine elektrische Ladung trägt. Natürlich ist es nicht einfach, dieses winzig kleine Ziel zu treffen und noch dazu mit diesem »Geschoss«: Die Atomdurchmesser werden nach millionstel Millimetern gemessen, und die Kerndurchmesser entsprechen etwa einem Hunderttausendstel der Atomdurchmesser. Wenn man jedoch ein Neutron als »Geschoss« verwendet, braucht man keine Abstoßungskräfte zu überwinden. Erinnern Sie sich? »Ungleichnamige Pole ziehen sich an, gleichnamige Pole stoßen sich ab.« Diese Regel trifft für die Elektrizität ebenso zu wie für den Magnetismus. Sie gilt auch in der Welt der Kernteilchen.
Wenn man in einen Kern ein Neutron oder mehrere Neutronen »einführt«, erhält man nicht nur neue Isotope, sondern auch neue Elemente. Das zusätzliche Neutron lässt den Kern

nämlich instabil, radioaktiv werden. Man kennt mehrere Formen des Zerfalls. In dem einen Fall kann sich der Kern in zwei Bruchstücke etwa gleicher Masse teilen; wir sprechen dabei von Spontanteilung. Aus dem schweren Element werden auf diesem Wege zwei sehr viel leichtere Elemente. Im anderen Fall emittiert der Kern ein Alphateilchen (ein Heliumkern), und dann wird aus einem Element mit der Ordnungszahl Z ein Element mit der Ordnungszahl Z - 2.



D. I. Mendelejew (1834–1907)

Gewöhnlich will man in den Neutronenströmen Kerne erhalten, die auf einem dritten Wege zerfallen, indem sie ein Elektron emittieren (Betazerfall). In diesem Fall verwandelt sich eines der Kernneutronen in ein Proton, und das Element mit der Ordnungszahl Z wird zum Element mit der Ordnungszahl Z + 1. Die strenge Gesetzmäßigkeit der wechselseitigen Verwandlungen von Elementen beim Alpha- und Betazerfall ist eine der beeindruckendsten physikalischen Erscheinungsformen des Periodengesetzes.

In Neutronenströmen wurden alle Transurane bis zum Fermium gewonnen, darunter das Plutonium, ein Metall, das sehr viel teurer, aber auch notwendiger ist als Gold. Doch für die Synthese des Elements Nummer 101 war das Neutronenverfahren nicht anwendbar. Nach diesem Verfahren konnte man das Element, Nummer 101 aus dem Fermium darstellen, aber 1955 war von einem aus dem Element Nummer 100 hergestellten Target nur zu träumen. Selbst von dem zugänglicheren und leichteren Einsteinium (dem Isotop ^{253}Es) gelang es nur, einige Milliarden Atome »zusammenzukratzen«, eine unsichtbare und fast unwägbare Menge. Eine Auffüllung der »Rohstoffvorräte« war auch nicht zu erwarten: In Kernreaktoren erfolgt die Akkumulation von Einsteinium 253 sehr langsam.

Trotzdem entschloss man sich, das Element Nummer 101 aus Einsteinium zu gewinnen, nicht nur, weil das Fermium unzugänglich war. Es existierten bereits hinreichend leistungsfähige Beschleuniger, in denen geladenen Teilchen eine Energie vermittelt wurde, eine Geschwindigkeit, bei der sie unter Überwindung der unsichtbaren, aber starken Barriere der elektrostatischen Abstoßungskräfte in den Kern einbrechen konnten.

Je schwerer das »Geschoss« ist, umso komplizierter ist es natürlich, ihm die notwendige Energie zu verleihen; aber Alphateilchen (Heliumatomkerne) wusste man bereits zu beschleunigen.

Im Vergleich mit Neutronen und Protonen haben Alphateilchen einen unstreitigen Vorzug: Dringen sie in den Kern ein, dann bewirken diese »Geschosse« eine Ladungszunahme nicht nur um eine, sondern gleich um zwei Einheiten.

Ein wichtiges Ereignis, das der Synthese des Mendeleviums voranging, war die Entwicklung eines Verfahrens, das in der Literatur meist als Ausbeuteverfahren, seltener, aber richtiger jedoch als Verfahren zur Erfassung der herausgeschlagenen Atome bezeichnet wird.

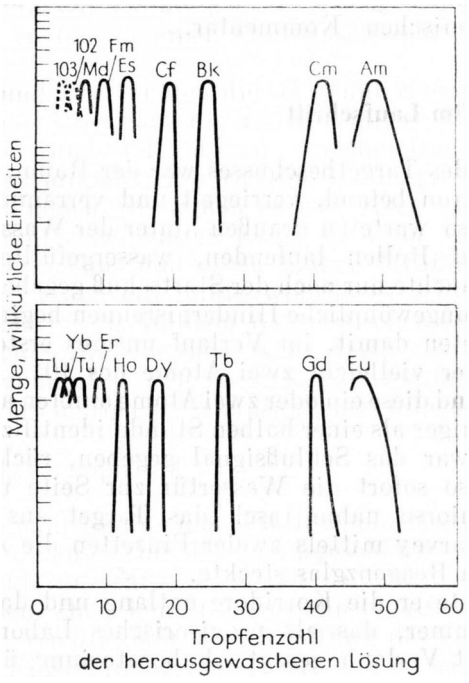
Früher war es so: Beim Beschuss eines Targets mit Partikeln erfuhren einige Targetatome alchemische Veränderungen, aber das musste erst noch bewiesen werden. Dazu wurde das Target aufgelöst. Die Lösung teilte man in einige Dutzend Fraktionen, um Verbindungen des neuen Elements abzutrennen. Alles Übrige ging in die Kanalisation oder in die Lagerbehälter für radioaktive Abfälle. Wäre man so mit dem Einsteiniumtarget verfahren und wäre der erste Versuch plötzlich missglückt, dann hätte sich die Entdeckung des Elements Nummer 101 noch um mindestens zwei Jahre verzögert.
Allerdings hatte niemand die Absicht, so zu verfahren, und zwar deshalb nicht, weil das Ausbeuteverfahren bereits entwickelt und erprobt war. Lassen Sie uns das Verfahren in aller Kürze schildern!
Man brachte zwei Blättchen extrem dünner Goldfolie in das Zyklotron, und zwar in die Bahn von Alphateilchen, deren Fluggeschwindigkeit etwa ein Zehntel der Lichtgeschwindigkeit betrug. Äußerlich waren beide Blättchen gleich, aber man hatte sie für unterschiedliche Rollen vorgesehen. Das Blättchen, das im Zyklotron um 5,5 mm weiter von der »Geschossquelle« installiert werden sollte, war nur ein Stückchen Gold. Das andere Blättchen dagegen war vielfach wertvoller. Man hatte an einer seiner Flächen in einem Mikroelektrolysebad einige Milliarden Einsteiniumatome niedergeschlagen, im Grunde alles Einsteinium 253, das in den USA damals zur Verfügung stand. Dieses Target ordnete man im Zyklotron so an, dass die »einsteinisierte« Fläche dem reinen Goldblättchen zugewandt war. Beide Blättchen steckten in einer auswechselbaren evakuierten Hülse.
Die Heliumkerne mussten die »Goldunterlage« des ersten Blättchens passieren, auf die Kerne einiger Einsteiniumatome treffen und mit diesen verschmelzen. Die vom »Geschosskern« mitgebrachte Energie ist so groß, dass sich der neuentstandene zusammengesetzte Kern nicht länger an der Goldunterlage halten kann. Er reißt sich los und fliegt vorwärts. Fünf und einen halben Millimeter weiter jedoch trifft er auf ein unüberwindliches Hindernis, das zweite Goldblättchen. Auf dem Wege zwischen den Goldatomen hindurch sollte der neue Kern darin steckenbleiben. Das musste zumindest einigen Atomen widerfahren.
Die Forscher hofften also auf den Ablauf folgender Kernreaktion:

$$^{253}\mathrm{Es} + {}^{4}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{256}101 + {}^{1}\mathrm{n}.$$

Nach Beendigung des Beschusses wollte man das zweite Blättchen – den Sammler für die herausgeschlagenen Atome – aus dem Zyklotron entnehmen und zur chemischen Untersuchung geben. Dort konnte man dann damit machen, was man wollte. Wichtig war die Erhaltung des ersten Blättchens, des Einsteiniumtargets, das somit wiederholt zu verwenden war.
Doch die Anziehungskraft dieses Verfahrens ergibt sich nicht allein aus der Möglichkeit, die einmaligen Targets zu erhalten. In gewisser Weise erleichtert es den Chemikern auch die Arbeit. Nach den chemischen Eigenschaften ähneln sich sämtliche Transurane beträchtlich; beim Beschuss entstehen nicht nur Atome des neuen Elements, sondern auch »alte« Transurane. Auf das zweite Goldblättchen dagegen werden längst nicht alle »Fremdatome« überführt. Die Abtrennung des neuen Elements von allen übrigen Elementen ist in diesem Fall leichter.
Während der ersten Versuchsserie am Zyklotron registrierten Seaborg und seine Gruppe 17 Atome des Elements Nummer 101. Wie das vor sich ging, wissen die Entdecker selbst am besten. Deshalb ist der nächste Abschnitt unseres Berichts über das Mendelevium ein Auszug aus einem Artikel von Ghiorso, Harvey, Choppin und Thompson, der für das Buch »Elemente des Alls« von Seaborg und Valens verfasst worden ist.
In Klammern geben wir an einigen Stellen unseren physikalisch-chemischen Kommentar.

Chemie im Laufschritt

»Während des Targetbeschusses war der Raum, in dem sich das Zyklotron befand, verriegelt und verrammelt. Harvey und Ghiorso warteten draußen hinter der Wassertür, einem großen, auf Rollen laufenden, wassergefüllten Behälter.
Nun brauchte nur noch der Startschuss gegeben zu werden, damit das ungewöhnliche Hindernisrennen beginnen konnte. Wir rechneten damit, im Verlauf unseres ersten Versuches nur ein oder vielleicht zwei Atome des 101. Elements zu erhalten. Und diese ein oder zwei Atome mussten abgetrennt... und in weniger als einer halben Stunde identifiziert werden.
Kaum war das Schlusssignal gegeben, rückten Harvey und Ghiorso sofort die Wassertür zur Seite und stürzten hinein. Ghiorso nahm rasch das Target aus der Hülse, während Harvey mittels zweier Pinzetten die zweite Goldfolie in ein Reagenzglas steckte.
Nun raste er die Korridore entlang und dann treppauf in das Zimmer, das als provisorisches Labor diente. In diesem, mit Verlaub gesagt ‚Laboratorium' übergab Harvey die Folie an Gregory Choppin, der sie sofort in einer Lösung zu erhitzen begann, um das Gold aufzulösen.
Im Ergebnis bekamen wir eine Flüssigkeit, die Gold, ein Gemisch einiger anderer Elemente und möglicherweise einige Atome Mendelevium enthielt, wie wir das Element dann später bezeichneten.
Die übrigen noch erforderlichen chemischen Operationen mussten eine Meile vom Zyklotron entfernt ausgeführt werden, oben auf dem Hügel, im Strahlungslabor.
Ghiorso saß vor der Tür des Zyklotrongebäudes schon hinter dem Lenkrad seines Autos, bereit loszurasen, um mit halsbrecherischer Geschwindigkeit den Hügel zu erreichen.
Wir hatten – jedenfalls hofften wir, dass es sich so verhielt – einige Atome des Elements 101 in unserem Besitz, und unsere Aufgabe bestand darin, diese Atome vor ihrem Zerfall abzutrennen und zu identifizieren.



Die Auswaschungskurven für Lanthaniden und Actiniden sehen fast gleich aus

Mendelevium ist ein so kurzlebiges Element, dass die Hälfte davon etwa in einer halben Stunde zerfällt und dabei in ein Fermiumisotop übergeht, das seinerseits der Spontanteilung unterliegt.
Die kostbaren Lösungströpfchen wurden auf den Hügel von Berkeley, in das Gebäude des Kernchemischen Laboratoriums gebracht. Choppin und Harvey stürzten ins Labor, wo sie von Stanley Thompson an der Apparatur erwartet wurden, die das 101. Element von Einsteinium,

Gold sowie sämtlichen anderen Elementen abtrennen sollte, die in der Lösung zugegen sein konnten.
Zunächst wurde die Flüssigkeit durch eine Ionenaustauschersäule geschickt, um das Gold loszuwerden. (Ein Teil des Goldes wurde bereits vorher durch Extraktion der Lösung mit Ethylazetat entfernt.) Das Gold blieb in der Säule zurück, während die mendeleviumhaltige Lösung unten heraustropfte.
Diese Tropfen wurden eingetrocknet und erneut aufgelöst, wonach sie Thompson durch eine zweite Säule schickte, um nun das Mendelevium von beliebigen anderen Elementen abzutrennen, die noch in der Lösung hätten zurückgeblieben sein können. (Aus dieser Säule wurden die radioaktiven Atome mit einem Ester der α-Oxyisoölsäure herausgewaschen, der mit diesen Komplexverbindungen bildet.)
Die am unteren Säulenende austretenden Tropfen wurden nacheinander mittels kleiner Platinplättchen aufgenommen, die man anschließend zum Trocknen unter eine Heizlampe brachte.
Dann gelangten diese Plättchen in das ‚Zählzimmer', wo sie Ghiorso in Spezialzähler einlegte jedes Plättchen für sich in einen anderen Zähler.
Sollte in einem der untersuchten Tropfen eine gewisse Mendeleviummenge anwesend sein, dann musste man sie aus dem Charakter des radioaktiven Zerfalls ermitteln können. Zerfällt ein Atom des neuen Elements, dann erzeugen die hierbei entstehenden Bruchstücke im Zähler einen starken Ionisationsblitz. Dieser Stromimpuls bewirkt einen Sprung der Feder auf der Registrierkarte des Schreibers.
Charakteristisch für diese ungreifbaren schweren Elemente ist der Umstand, dass wir ein Atom so lange nicht positiv identifizieren können, bis es aufhört, eben dieses Element zu sein, und in irgendein anderes Atom zerfällt. Damit erinnert das Ganze ein wenig an einen Menschen, der das Geld nur dann zählt, wenn er es ausgibt.
Während des ersten Versuchs mussten wir über eine Stunde warten, ehe die Feder bis zur Skalenmitte emporsprang, zurückfiel und dabei eine Linie aufzeichnete, die den Zerfall des von uns erstmals entdeckten Mendeleviumatoms bedeutete.
Da im Leben des Strahlungslaboratoriums ein besonderes Vorkommnis stattfand, hatten wir die im Flur befindliche Feuerglocke an die Zähler angeschlossen, so dass bei jedem Zerfall eines Atoms des Elements Nummer 101 das Alarmsignal ertönte.
Es war das wirksamste Verfahren, ein wichtiges Ereignis in der Welt des Atomkerns kundzutun, doch wurde es schon bald durch ein vollkommeneres Mittel abgelöst, das den Brandschutzvorschriften nicht widersprach.
Wir entdeckten in jedem unserer ersten Versuche etwa je ein Atom Mendelevium. Es wurden etwa ein Dutzend Versuche angesetzt, und unser Gesamtergebnis betrug 17 Atome des neuen Elements.«
Uns bleibt nur zu ergänzen, dass Mendelevium das zwölfte Element unter den Actiniden ist. Die ausgeprägteste Wertigkeit des Mendeleviums beträgt +3.

Was danach kam

Später wurde festgestellt, dass die Kerne von Mendelevium 256 unter Einfang eines Elektrons von der kernnächsten Umlaufbahn zerfallen. Die Halbwertszeit ist etwa 30 Minuten. Dabei geht Mendelevium 256 in Fermium 256 über, ein spontan zerfallendes Isotop mit der Halbwertszeit von 3,5 Stunden. 1958 wurden die Ergebnisse der Arbeiten einer anderen Gruppe amerikanischer Wissenschaftler unter der Leitung von L. Phillips veröffentlicht. Sie hatte einige hundert Atome von Mendelevium 256 erhalten und zugleich festgestellt, dass Seaborgs Gruppe die Halbwertszeit dieses Isotops falsch ermittelt hatte; sie beträgt nicht 30 Minuten, sondern anderthalb Stunden. Im Verlauf einer halben Stunde dagegen zerfällt die

Hälfte der Kerne eines anderen Mendeleviumisotops, des Isotops mit der Massenzahl 255. Das Isotop entsteht nach der Reaktion:

$$^{253}Es + {}^{4}He \longrightarrow {}^{255}Md + 2\ {}^{1}n.$$

Diese Reaktion war es offenbar auch, die in den Versuchen des Jahres 1956 stattgefunden hatte.
1964 erhielten A. Ghiorso und seine Mitarbeiter durch Beschuss eines Kaliforniumtargets mit Kohlenstoff-13-Ionen ein weiteres Mendeleviumisotop, das ^{257}Md.
Die Gespräche über Mendelevium als Gipfel experimenteller Meisterschaft waren damals bereits eingestellt worden, die Begeisterung war in gemäßigtere Bahnen eingetreten. Das hatte seinen Grund nicht allein darin, dass jedes Gericht (wie auch jede Sensation) seinen Wohlgeschmack nur im frischbereiteten Zustand entfaltet. Im gleichen Jahre 1964 wurden auch die ersten Kurtschatowiumisotope hergestellt. Das Verfahren dazu war noch scharfsinniger, noch filigran-artiger als das Ausbeuteverfahren.
Plötzlich, Ende 1967, tauchte der Name des Elements Nummer 101 erneut in den Zeitungsspalten auf.

Langlebiges Mendelevium

Den Grundstein zu der neuen Sensation hatte wiederum Glenn Seaborg gelegt, der zu diesem Zeitpunkt Vorsitzender der Atomenergiekommission der USA war. Während einer seiner Vorträge teilte er mit, dass seine früheren Kollegen aus dem Strahlungslaboratorium, A. Ghiorso und K. Hulet, das Isotop ^{258}Md erhalten hätten.
Na und, könnte man fragen, was ist daran besonderes? In den drei Jahrzehnten, die seit Beginn der Arbeiten zur Synthese künstlicher Elemente verflossen sind, hat man über hundert Isotope dieser Elemente erhalten. Warum sprach Seaborg von diesem Isotop als etwas Außergewöhnlichem?
Auch die fernen Transurane können relativ langlebige Isotope haben, mit Halbwertszeiten in der Größenordnung eines Monats, also nicht nur einiger Stunden oder Sekunden. Nur müssen diese Isotope Neutronenüberschussisotope sein.
Was bedeutet das? Für die Kerne leichter Elemente ist das natürliche Verhältnis von Neutronen zu Protonen 1 : 1. Genau dann sind die Kerne am stabilsten. Für die schweren Elemente der sechsten Periode galt das Verhältnis 3 : 2 für die Neutronen lange Jahre hindurch als optimal. Wenn man diese Regel auch auf sämtliche Actiniden ausdehnt, dann musste das längstlebige Mendeleviumisotop Atome mit 101 Protonen und 151 oder 152 Neutronen haben, d. h., es müsste das Isotop ^{252}Md oder ^{253}Md sein. Aber für Elemente mit den Ordnungszahlen 90 bis 110 sind jene Isotope am stabilsten, bei denen das Verhältnis für die Neutronen noch günstiger ist.
Synthese und Eigenschaften von Mendelevium 258 haben diese Regel nochmals bestätigt.
Das Isotop wurde mit Hilfe des Linearbeschleunigers in Berkeley nach folgender Reaktion gewonnen:

$$^{254}Es + {}^{4}He \longrightarrow {}^{258}Md.$$

Entgegen den Prognosen der Theoretiker betrug seine Halbwertszeit jedoch nicht 10 Stunden, sondern fast zwei Monate!
Bereits im Verlauf der ersten Versuchsserie konnten etwa 30.000 Atome des neuen Isotops akkumuliert werden. Nun musste die Chemie des Mendeleviums nicht mehr notwendigerweise »im Laufschritt« untersucht werden.

Nach Meinung G. N. Flerows, eines hervorragenden sowjetischen Fachmanns für künstliche Elemente, hinterließen die Ergebnisse der neuen in Berkeley ausgeführten Versuche einen durchaus überzeugenden Eindruck. Merkwürdig war nur eines: Die Kerne aller künstlichen Elemente sind mehr oder weniger instabil, besonders im Augenblick der Entstehung. Die Ursache dafür ist die zum Beschuss der verwendeten Teilchen eingebrachte Energie. Damit diese Energie den schweren Kern nicht in zwei leichte spaltet, muss dieser seinen Energieüberschuss irgendwie loswerden, er muss »erkalten«. Der wahrscheinlichste Weg für diese »Abkühlung« ist die Emission von Neutronen. So war es übrigens auch bei der Synthese von Mendelevium 255 und Mendelevium 256.
Unter den Produkten der Reaktion, nach der das neue Isotop erhalten worden war, befanden sich jedoch (wenn man nach den Veröffentlichungen urteilt) keine Neutronen. Demnach wurde der Energieüberschuss durch Gammaquanten, durch eine harte elektromagnetische Strahlung, abgeführt. Dieser Vorgang gilt für solche Reaktionen als wenig wahrscheinlich, aber warum sollte man im Verhalten dieses anormalen Isotops nicht noch eine Anomalie zulassen?

Noch etwas zur Chemie des Mendeleviums

Wir haben oben bereits erwähnt, dass Mendelevium ebenso wie andere Actiniden die Wertigkeit +3 betätigt. Man hat das gleich nach der Synthese festgestellt. Erst zwölf Jahre später fand der amerikanische Chemiker Hulet mit seinen Mitarbeitern heraus, dass sich Md^{+3} verhältnismäßig leicht zum Md^{+2} reduzieren lässt. Das war keine Sensation. Bei den schweren Lanthaniden und insbesondere beim Thulium, dem Seltenerdhomolog des Mendeleviums, ist die gleiche Wertigkeit bekannt.
Die Theoretiker haben auch die Möglichkeit der Existenz von einwertigem Mendelevium und Thulium vorhergesagt.
Der Übergang zweier Elektronen auf das *f*-Niveau würde für diese Elemente die Ausbildung einer stabilen Unterschale mit 14 Elektronen bedeuten. Einwertiges Thulium ist jedoch bis heute unbekannt, und einwertiges Mendelevium wurde erstmals von den Radiochemikern des Instituts für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften unter der Leitung von Akademiemitglied W. I. Spizyn hergestellt, und auch das erst 1972.
Einwertiges Mendelevium wurde in salzsauren alkoholischen Lösungen nachgewiesen. Wie sich zeigte, ist der einwertige Zustand von Mendelevium hier sehr stabil. Man fällte Mendelevium aus derartigen Lösungen zusammen mit schwerlöslichen Alkalimetallverbindungen aus, was den direkten Beweis für die Gemeinsamkeit ihrer Eigenschaften ergab.
Mendelevium ist so das erste Transuran, bei dem der Wertigkeitszustand +1 bekannt ist.
Das wäre wohl in allgemeinen Zügen alles, was wir heute über das Element Nummer 101 wissen, das Element, das den Namen des größten russischen Chemikers trägt. Die Synthese ausnahmslos sämtlicher künstlicher Elemente wurde nicht allein dank der modernen Technik, den Erfolgen der Kernphysik, dem Talent der einen oder anderen Forscher möglich. Die wichtigste theoretische Grundlage vergangener ebenso wie zukünftiger Synthesen war und bleibt das Periodensystem von Mendelejew.

Joliotium (Nobelium)

von W. A. Druin



1955 wurde der 101. Platz im Mendelejewschen Periodensystem der Elemente besetzt. Naturgemäß musste darauf die Synthese des 102. Elements folgen.
1956 gingen fast gleichzeitig Forscher aus dem Nobelinstitut für Physik in Stockholm (in der Gruppe waren englische, schwedische und amerikanische Wissenschaftler vertreten) sowie aus dem Institut für Atomenergie in Moskau an diese Arbeit. Etwas später schalteten sich auch die Wissenschaftler des Strahlungslaboratoriums der Universität von Kalifornien (Berkeley) in die Synthese des 102. Elements ein.
Kein Jahr verging, und in den wissenschaftlichen Zeitschriften tauchten Artikel auf, wonach das Element Nummer 102 synthetisiert war. Die Zeitungen griffen diese Mitteilungen auf, und die ganze Welt erfuhr von dem neuen Element. Doch die zur endgültigen Bestätigung eines neuen Elements im Periodensystem notwendige Klarheit wurde noch lange Jahre hindurch nicht erreicht. Das erklärt sich nicht nur aus den Schwierigkeiten, die mit jedem neuen Schritt in das Gebiet der Transurane wachsen, sondern in gewissem Maße auch aus übereilten Schlüssen.
So waren schließlich zehn Jahre nötig, um die endgültige Antwort auf die Frage zu geben: »Was stellt das Element Nummer 102 dar?« Zehn Jahre arbeiteten Forscher in verschiedenen Laboratorien und verschiedenen Ländern an diesem Problem.
Historisch lassen sich alle Arbeiten zur Gewinnung und Untersuchung des 102. Elements in zwei Perioden untergliedern: Zur ersten Periode gehören die Arbeiten aus dem Zeitraum 1956 bis 1959, die in den Laboratorien von Stockholm, Moskau und Berkeley ausgeführt wurden, zur zweiten Periode die Arbeiten im Vereinigten Institut für Kernforschung in Dubna (1963–1966).
Das Gemeinsame aller dieser Arbeiten ist das Syntheseverfahren. Man konnte Isotope des Elements Nummer 102 nur mittels Kernreaktionen unter Beteiligung schwerer Ionen erzeugen, indem man mit solchen Ionen Targets aus Uran sowie einigen Transuranen beschoss.

Auf verschiedenen Wegen

Allgemein gesagt, existieren mehrere Verfahren zur Herstellung neuer Elemente. Bei einem dieser Verfahren bestrahlt man Uran oder Plutonium mit einem intensiven Neutronenstrom; der Neutronenstrom kann stationär sein oder Impulscharakter (Explosion einer Kernanlage) haben. Dabei entstehen übermäßig mit Neutronen angereicherte Isotope, die dem Betazerfall unterliegen. Im Ergebnis einer Serie derartiger Zerfälle verwandeln sie sich in Elemente mit größeren Ordnungszahlen.
Ein anderes Verfahren beruht auf der Bestrahlung von Targets aus benachbarten schweren Transuranen mit geladenen Partikeln. Beim Beschuss des Kerns mit Protonen kann seine Ladung (und infolgedessen auch die Ordnungszahl des Elements) um Eins zunehmen, beim Beschuss mit beschleunigten Alphateilchen um Zwei. Nach diesem Verfahren wurde übrigens Mendelevium zum ersten Mal dargestellt:

$^{253}Es + {}^{4}He \longrightarrow {}^{256}Md + {}^{1}n.$



Frederic Joliot-Curie (1900-1958)

Das dritte Verfahren schließlich besteht in der Verwendung nicht allzu schwerer Targets (Uran, Plutonium, Curium u. a.) sowie schwerer Geschosspartikeln (Ionen von Stickstoff, Kohlenstoff, Neon und anderen Elementen bis hin zum Xenon in der Gegenwart und zum Uran in der Zukunft). Reaktionen unter Beteiligung schwerer Ionen erlauben es, die Kernladung um mehrere Einheiten auf einmal zu steigern.
Zur Synthese des 102. Elements sind die ersten beiden Verfahren ungeeignet, das Neutronen verfahren wegen der ungenügenden Dichte von Neutronenströmen und der Beschuss mit leichten geladenen Partikeln deshalb, weil man weder aus Fermium noch aus Mendelevium Targets herstellen kann. Die Isotope beider Elemente zerfallen zu rasch und werden nur in sehr kleinen Mengen erhalten. Die Verwendung schwerer Ionen ist der einzig reale Zugang zum Element Nummer 102. Die Isotope dieses Elements könnten im Verlauf mehrerer Reaktionen entstehen, darunter der folgenden:

$^{238}U + {}^{22}Ne \longrightarrow {}^{256}102 + 4\ {}^{1}n,$
$^{241}Pu + {}^{16}O \longrightarrow {}^{253}102 + 4\ {}^{1}n,$
$^{243}Am + {}^{15}N \longrightarrow {}^{254}102 + 4\ {}^{1}n,$
$^{246}Cm + {}^{12}C \longrightarrow {}^{254}102 + 4\ {}^{1}n$ usw.

Die Realisierung derartiger Reaktionen ebenso wie die Erfassung und Registrierung der Reaktionsprodukte sind mit ungeheuren experimentellen Schwierigkeiten verknüpft. Die elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den Kernen der Partikeln und des Targets (ihre

gleichnamige positive Kernladung) zwingen zur Erhöhung der Geschosspartikelenergie auf einige Dutzend Megaelektronenvolt. Anders ist eine Verschmelzung der Kerne nicht möglich. Die entstehenden Kerne sind sehr »heiß« (ihre Anregungsenergie erreicht einige Dutzend Megaelektronenvolt) und bestrebt, unter Emission verschiedener Partikeln »abzukühlen«. Das gesuchte neue Element entsteht jedoch nur dann, wenn der Kern ausschließlich Neutronen emittiert. Verlässt auch nur ein Proton den Kern, dann kann sich auch mit dem bestmöglichen Verfahren das neue Element nicht nachweisen lassen. Es wird schlicht und einfach gar nicht vorhanden sein, weil sich die Ordnungszahl der Elemente aus der Protonenzahl im Kern ergibt.
Damit erklären sich die extremen Forderungen, die an das Target ebenso wie an die Bündel schwerer Ionen gestellt werden. Das alles bedeutet natürlich eine außerordentliche Komplizierung der Experimente, doch einen anderen Weg zur Synthese des 102. Elements hatten die Physiker nicht.

Zwei Zugänge zum Atom

Es ist schwierig, die Atome neuer Transurane zu bekommen. Wenn es aber um die Elemente des zweiten Hunderts geht, ist es nicht viel einfacher, zu beweisen, dass man ihre Isotope wirklich erhalten hat, und welche.
Man hatte erwartet, dass die Lebensdauer der Isotope des 102. Elements sehr klein sein würde, im günstigsten Fall Minuten, häufiger sogar nur Sekunden oder Sekundenbruchteile. Auf die Anwendungsmöglichkeit des herkömmlichen chemischen Identifizierungsverfahrens für dieses Element brauchten die Wissenschaftler daher nicht zu hoffen. Identifizieren bedeutet, durch Untersuchung des Verhaltens der Atome nachzuweisen, dass sich ihre Eigenschaften von den Eigenschaften der Atome anderer benachbarter Elemente unterscheiden. Dazu galt es, neue Verfahren zu entwickeln; sie mussten sehr schnell, empfindlich und exakt sein. Offenbar waren nur physikalische Verfahren möglich.
Denkt man daran, dass ein Element aus Atomen gleicher Kernladungszahl besteht, deren jedes einen Kern und eine Elektronenhülle hat, dann kann man sich den Unterschied zwischen der chemischen und der physikalischen Untersuchung eines Elements leicht vergegenwärtigen. Die Chemiker untersuchen die Elektronenhüllen des Atoms, seine Befähigung, Elektronen bei Wechselwirkung mit anderen Atomen abzugeben oder anzulagern. Sie ermitteln die Ordnungszahl des Elements und seinen Platz im Periodensystem aus den Besonderheiten der Struktur des äußeren Atomteiles. Die Physiker machen im Grunde genau das gleiche, nur untersuchen sie dabei die Kerne und identifizieren das Element anhand seiner nuklearen Eigenschaften.
Die chemischen Eigenschaften der Actiniden (also der Elemente Nummer 90 bis Nummer 103) sind einander so ähnlich, dass man sie nur mittels höchst diffiziler Analysenverfahren unterscheiden kann, die verhältnismäßig langsam sind und mehr Zeit benötigen, als der Halbwertszeit von Elementen des zweiten Hunderts entspricht.
Chemische Identifizierungsverfahren waren akzeptabel bei der Synthese von Isotopen, deren Lebensdauer einige Dutzend Minuten oder mehr beträgt. (Auch für das 104. und das 105. Element waren sie geeignet, weil diese sich in ihren chemischen Eigenschaften beträchtlich von den Nachbarelementen unterscheiden.) Für die Elemente 102 und 103 jedoch erforderte die Entwicklung sicherer »schneller« chemischer Identifizierungsverfahren große und lang andauernde Anstrengungen.
Die physikalischen Methoden erlauben die Ermittlung der Ordnungszahl und der Massenzahl des synthetisierten Isotops sowie das Studium seiner radioaktiven Eigenschaften. Sie beruhen auf der raschen Erfassung von Kernen, die im Ergebnis der Reaktion entstanden sind, auf ihrer Entnahme aus der Bestrahlungszone und ihrem Transport zu Strahlungsdetektoren

zwecks Aufzeichnung des radioaktiven Zerfalls. Diese Verfahren sind untrennbar mit der Analyse der Gesetzmäßigkeiten von Kernreaktionen verknüpft.
Bei bestimmten Anregungsenergiewerten z. B. können sich aus dem entstandenen Kern einige Neutronen »verflüchtigen«. Jedes Neutron führt einen Teil der Anregungsenergie ab, etwa 10 bis 12 MeV. Zur »Abkühlung« und relativen Stabilisierung des Kerns ist gewöhnlich die Emission von 4 bis 5 Neutronen erforderlich. Die Kurve, die die Ausbeute an Kernen des neuen Isotops (bzw. des neuen Elements) abhängig von der Energie der aufprallenden Ionen angibt, ist glockenförmig: Ihrer Spitze entspricht die Energie der größten Kernausbeute, während die »Glockenbreite« auf halber Höhe 10 bis 12 MeV beträgt. Dieses Gebilde heißt Ausbeutekurve. Die Untersuchung der Kurvenform liefert die notwendigen Anhaltspunkte zur Identifizierung des Isotops. Zur Kontrolle benutzt man sogenannte Überkreuz-Bestrahlungen, deren Ziel darin besteht, nachzuweisen, dass das untersuchte Isotop wirklich nur in einer ganz bestimmten Target-Partikel-Kombination und bei einer bestimmten Energie der zum Beschuss verwendeten Ionen entsteht. Ändern sich die Versuchsbedingungen (ein Wechsel des Targets oder der Partikeln bzw. eine Änderung der Ionenenergie), dann darf dieses Isotop nicht registriert werden.
Dabei ist jedoch noch ein Umstand wichtig: Man muss wissen, welcher Art von radioaktivem Zerfall die neuen Kerne unterliegen. Der Physiker muss vorhersehen, welche Produkte bei radioaktivem Zerfall der neuen Kerne entstehen, und er muss den Mut haben, sowohl in seinen Berechnungen als auch in der Versuchsanordnung die notwendigen Korrekturen anzubringen, wenn der »Fang« anders ausfällt als erwartet.
Die Isotope des 102. Elements, die in Reaktionen mit schweren Ionen entstehen können, unterliegen drei verschiedenen Formen des radioaktiven Zerfalls. Es sind der Alphazerfall, die Spontanteilung und der Einfang von Bahnelektronen. Die erste Form ist am wahrscheinlichsten.
Beim Alphazerfall verwandelt sich der Kern jedes beliebigen Isotops des Elements Nummer 102 in den Kern eines Fermiumisotops (Element Nummer 100) sowie in einen Heliumkern (Alphateilchen). Die Energie der Alphateilchen ist dabei streng definiert. Infolgedessen kann man den gesuchten Kern auf zwei Wegen erfassen, entweder durch Energiemessung an den erzeugten Alphateilchen (E_α) und der Halbwertszeit (τ) oder durch Beobachtung der Tochterprodukte des Zerfalls, der Kerne von Fermiumatomen. Eine wesentliche Störung im ersten Fall stellt die Hintergrundstrahlung dar, die auf den Alphazerfall kurzlebiger Isotope anderer Elemente zurückgeht. Dabei bilden sich Alphateilchen, deren Energie nahe bei der Energie von Alphateilchen liegt, die durch Zerfall von Kernen des 102. Elements entstehen. Eine »dicke« Hintergrundstrahlung tritt insbesondere dann auf, wenn das Targetmaterial oder die Werkstoffe, aus denen andere der Strahlung ausgesetzte Teile der Anlage gefertigt sind, Blei, Bismut oder Quecksilber enthalten. Die Wahrscheinlichkeit von Hintergrundreaktionen ist beträchtlich größer (zuweilen millionenfach größer) als die Wahrscheinlichkeit der Reaktion, die zur Bildung des 102. Elements führt. Deshalb ist die sorgfältige Reinigung des Targetmaterials von Mikroanteilen an Blei sowie dessen Nachbarelementen eine notwendige Voraussetzung für ein sauberes Experiment zur Synthese des 102. Elements ebenso wie die Verwendung superreiner Werkstoffe für die Bauteile der Anlage
Störungen und Schwierigkeiten sind auch bei Bestimmung der Tochterprodukte des Alphazerfalls von Kernen des 102. Elements unvermeidlich.
Leider sind viele der hier aufgezählten Schwierigkeiten und die außerordentlich scharfen Forderungen in Bezug auf die Versuchsbedingungen erst offenkundig geworden, nachdem die ersten Mitteilungen über die Entdeckung des 102. Elements bereits veröffentlicht waren.

Die erste Etappe

Der erste Artikel mit dem Titel »Die Darstellung des neuen Elements 102« war der Redaktion der »Physical Reviews« im Juli 1957 zugesandt und in dem Septemberheft dieser Zeitschrift veröffentlicht worden. Die vereinigte amerikanisch-englisch-schwedische Gruppe berichtete über Versuche zur Bestrahlung eines Targets aus Curiumisotopen (^{244}Cm: 95 %, ^{245}Cm: 1 % und ^{246}Cm: 4 %) mit Kohlenstoff-12- und Kohlenstoff-13-Ionen, die im Zyklotron des Nobelinstituts für Physik beschleunigt worden waren. Die als Reaktionsprodukte auftretenden Kerne flogen aus dem Target heraus, nachdem sie die Energie des aufprallenden Ions aufgenommen hatten. Sie wurden mit Hilfe einer eigens dafür hergestellten Sammlerfolie aufgefangen, die anschließend auf Platin verbrannt wurde. Der radioaktive Rückstand wurde vom Platin heruntergespült und einer chemischen Analyse durch Ionenaustausch unterzogen. Nach zwölf halbstündigen Bestrahlungen wurden in der Fraktion, die dem Element Nummer 102 entspricht, etwa 20 Alphateilchen mit der Energie $8{,}5 \pm 0{,}1$ MeV registriert. Die Halbwertszeit betrug rund 10 Minuten.
Vieles in diesem Artikel löste Zweifel aus, vor allem die Tatsache, dass die Verfasser nicht imstande waren, die Massenzahl des Isotops genau anzugeben. Sie wird durch die Summe von Protonen und Neutronen im Kern definiert. Das erklärte sich aus zwei Gründen: Erstens gelang es nicht, die Abhängigkeit der Produktausbeute von der Ionenenergie zu klären. Der zweite Grund war die recht komplizierte Isotopenzusammensetzung des Targetmaterials.
Zweifel an der Richtigkeit der Ergebnisse rief auch die Tatsache hervor, dass der dem 102. Element zugeschriebene Effekt nur an drei von sechs verwendeten Targets beobachtet wurde, und auch diese drei Targets lieferten nach drei Wochen Arbeitszeit keinen Effekt. Warum, war unverständlich. Bei einem sauberen Versuch darf so etwas nicht passieren.
Stutzig werden musste man auch angesichts des großen Reaktionsquerschnitts (der hohen Ausbeute an dem neuen Strahler), da die Ionenbündel schwach waren (0,03 bis 0,1 Mikroampere). Doch besonders zweifelhaft war die hohe Lebensdauer des Isotops: Die Halbwertszeit betrug etwa 10 Minuten. Dessenungeachtet erklärten die Verfasser, sie hätten das Element Nummer 102 entdeckt und schlugen dafür den Namen Nobelium (chemisches Symbol: No) zu Ehren Alfred Nobels vor.
Kein Jahr verging, und amerikanische Wissenschaftler aus Berkeley veröffentlichten den Artikel »Versuche zur Bestätigung der Existenz des Zehnminutenisotops des Elements 102«, in dem sie über die ergebnislos verlaufene Suche nach einer langlebigen Aktivität mit den in Stockholm angegebenen Eigenschaften berichteten. Diese Arbeit war sehr sorgfältig und exakter ausgeführt als die Arbeit in Schweden. Man hatte Curiumtargets der gleichen Isotopenzusammensetzung sowie ebenfalls ^{12}C- und ^{13}C-Ionen verwendet, aber die Intensitäten der Ionenbündel waren größer und die Energie des Bündels war monochromatisch, d. h., das Bündel bestand aus streng energiegleichen Ionen.
Die Ausbeute an sämtlichen Isotopen leichterer Elemente war bei diesem Versuch bedeutend größer als in Stockholm, doch die dem Element Nummer 102 zugeschriebene Aktivität wurde nicht beobachtet.
Etwa zur gleichen Zeit wie in Schweden waren auch in Moskau Versuche zur Synthese kurzlebiger Isotope des 102. Elements unternommen worden. Zur Darstellung des neuen Elements hatte man die Plutoniumisotope ^{241}Pu und ^{239}Pu mit Sauerstoff-16-Ionen der ungefähren Energie 100 MeV bestrahlt. Der Alphazerfall wurde an den Kernreaktionsprodukten nach dem Verfahren der Kern-Photoemulsionen untersucht. Im Spektrum der Alphateilchen war neben Gruppen, die auf den Zerfall bekannter Elemente zurückgingen, auch eine Gruppe der Energie $8{,}9 \pm 0{,}4$ MeV festzustellen. Es zeigte sich, dass die Halbwertszeit dieses Isotops kleiner als 40, jedoch größer als 2 Sekunden ist. Auf der Grundlage theoretischer Abschätzungen vermutete man, dass die nachstehend gezeigte Reaktion unter »Verflüchtigung« von vier Neutronen am wahrscheinlichsten ist:

$^{241}Pu + {}^{16}O \longrightarrow {}^{253}102 + 4\ {}^{1}n.$

Einige Monate später wurden in Berkeley Versuche zur Synthese eines weiteren Isotops, des $^{254}102$, durchgeführt. Die amerikanischen Physiker beschossen Targets aus Curium 246 mit Kohlenstoff-12-Ionen. Sie stellten fest, dass die Halbwertszeit des Isotops $^{254}102$ bei 3 Sekunden liegt und die Energie der Alphateilchen 8,3 MeV beträgt. In dem von ihnen veröffentlichten Artikel wurde auch angegeben, dass die Kerne des Isotops $^{254}102$ in etwa 30 von 100 Fällen der Spontanteilung unterliegen.
Zur Identifizierung des $^{254}102$ hatten die Verfasser ein originelles Verfahren entwickelt, mit dessen Hilfe nachgewiesen wurde, dass Tochterkerne von Fermium 250 mit ihren gut bekannten Eigenschaften nur in einem Sekundärsammler für Ausbeutekerne durch Alphazerfall des Isotops $^{254}102$ auftreten können. Das Fermium 250 jedoch wurde mittels chemischer Verfahren registriert.
Über die Synthese eines weiteren Isotops, des $^{255}102$, berichtete die gleiche Gruppe 1961. Die wichtigsten Parameter dieses Isotops sind folgende: Halbwertszeit 15 Sekunden, Energie der Alphateilchen 8,2 MeV.
Damit endete im Grunde genommen die erste Etappe in der Geschichte des 102. Elements. Den Beginn der zweiten Etappe bildete die Inbetriebnahme des großen Zyklotrons für mehrfach geladene Ionen in Dubna. Das geschah Anfang 1961. Damals wurde auch ein Programm abgesteckt, um mit Hilfe dieses Beschleunigers viele unbekannte Isotope von Transuranen – ab dem Element Nummer 99 und darüber hinaus – herzustellen. Ehe sie jedoch mit neuen Synthesen begannen, unternahmen die Mitarbeiter des Vereinigten Instituts für Kernforschung eine groß angelegte Versuchsserie zur Erforschung der Gesetzmäßigkeiten bei der Bildung von Transuranen im Verlauf von Kernreaktionen. Außerdem schufen sie Schnellverfahren zur physikalischen Identifizierung kurzlebiger neuer Isotope und entwickelten dabei Alphastrahlungsdetektoren mit sehr guten Kennwerten. Diese Arbeiten beanspruchten fast drei Jahre.

Die zweite Etappe

1963 gelang es den Mitarbeitern des Laboratoriums für Kernreaktionen, das zu jener Zeit schwerste Isotop des 102. Elements, $^{256}102$, zu synthetisieren. Sie erhielten es durch Beschuss eines Targets aus Uran 238 mit Neon-22-Ionen der Energie 112 MeV.
Untersucht wurden auch die beiden Arten des radioaktiven Zerfalls bei diesem Isotop, der Alphazerfall und die Spontanteilung. Es zeigte sich, dass die Halbwertszeit des Isotops $^{256}102$ etwa 4 Sekunden beträgt und der Spontanteilungsanteil nur 0,5 %.
Die Resultate dieser Versuche wichen stark von den theoretischen Schätzungen ab, die auf den Daten amerikanischer Wissenschaftler über die Eigenschaften des Isotops $^{254}102$ (erhalten bei der Synthese des Jahres 1958 in Berkeley) fußten.
Im Zusammenhang damit wurde beschlossen, die Eigenschaften der Isotope $^{254}102$ und $^{250}102$ nochmals nach zwei Verfahren experimentell zu überprüfen. Mit Hilfe des einen Verfahrens wurden die Eigenschaften der Isotope anhand der Parameter der Alphateilchen ermittelt, beim anderen Verfahren anhand der Tochterkerne. Die Ergebnisse der Versuche mit dem Isotop $^{256}102$ blieben im Vergleich zu vorher unverändert. Doch in der anderen Versuchsserie bemerkten die Experimentatoren mit Erstaunen, dass das Isotop $^{254}102$ Eigenschaften aufweist, die stark von den Angaben der kalifornischen Gruppe abweichen. Es stellte sich heraus, dass dieses Isotop nicht eine Halbwertszeit von 3, sondern von 65 Sekunden hat; die Energie der Alphateilchen, die beim Zerfall seiner Kerne entstehen, beträgt nicht 8,3, sondern 8,11 MeV; und schließlich unterliegt es nicht in 30 % aller Fälle einem Spontanzerfall, sondern etwa nur in einem Fall von 1800 Fällen. Dabei hatten jene Ergebnisse bis dahin als am besten gesichert gegolten.

Nun wurde klar, dass man die Versuche zur Synthese und zum Studium der Eigenschaften der übrigen Isotope des Elements Nummer 102 wiederholen musste. Diese Versuche liefen dann in Dubna 1965/66.
Hier muss erwähnt werden, dass die Kernphysik in den Jahren, die seit den ersten Arbeiten zur Synthese des Elements Nummer 102 verstrichen waren, eine beträchtliche Entwicklung erfahren hatte. Insbesondere waren die Gesetzmäßigkeiten von Kernreaktionen unter Beteiligung schwerer Ionen weitaus besser erforscht. Überdies hatte sich auch die Versuchstechnik all diese Jahre hindurch weiterentwickelt. So war denen, die in den sechziger Jahren die Untersuchungen aufnahmen, vieles verständlicher und auch zugänglicher als jenen, die an den Arbeiten der Jahre 1956 bis 1958 beteiligt waren.
Wer die in Dubna erhaltenen Daten mit den Ergebnissen der ersten Synthesen vergleichen will, kann das anhand der untenstehenden Tabelle tun. Der Vergleich zeigt, dass praktisch bei sämtlichen früheren Arbeiten zur Synthese und Erforschung des neuen Elements mehr oder weniger große Fehler gemacht worden sind.

Massenzahl des Isotops	Synthesereaktion	Halbwertszeit [s]	Energie der α-Teilchen [MeV]	Spontaneilungs-anteil, bezogen auf den α-Zerfall	Ort und Jahr der Entdeckung
251	^{239}Pu (^{16}O, 4 n) ^{244}Cm (^{12}C, 5 n)	0,5 – 1,0 0,8 ± 0,3	8,6 8,6		Dubna, 1967 Berkeley, 1967
252	^{239}Pu (^{18}O, 5 n)	4,5 ± 1,5	8,41		Dubna, 1966
253	^{242}Pu (^{16}O, 5 n) ^{239}Pu (^{18}O, 4 n)	95 ± 10	8,01		Dubna, 1966
254	^{243}Am (^{15}N, 4 n) ^{242}Pu (^{16}O, 4 n) ^{238}U (^{22}Ne, 6 n)	65 ± 10	8,11	$^{1}/_{1800}$	Dubna, 1963–1966
255	^{238}U (^{22}Ne, 5 n) ^{242}Pu (^{18}O, 5 n)	180 ± 10	8,09		Dubna, 1966
256	^{238}U (^{22}Ne, 4 n) ^{242}Pu (^{18}O, 4 n)	3,7 ± 0,5	8,42	$^{1}/_{200}$	Dubna, 1963
257	^{248}Cm (^{13}C, 4 n) ^{248}Cm (^{12}C, 3 n)	23 ± 2	8,23 (50 %), 8,27 (50 %)		Berkeley, 1967
258	^{248}Cm (^{13}C, 3 n)	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	–	100 %	Berkeley, 1968
259	^{248}Cm (^{18}O, α, 3 n)	l,5 ± 0,5 h	7,5	20 %	Oak Ridge, 1970

Die Gruppe des Nobelinstituts hatte geglaubt, ihr sei sehr wahrscheinlich die Synthese des Isotops ^{253}102 geglückt (die Halbwertszeit x betrug ungefähr 10 Minuten und die Energie der Alphateilchen E_α etwa 8,5 MeV). Nun stellte sich heraus, dass x bei diesem Isotop 95 Sekunden und $E_\alpha = 8{,}01$ MeV ist. Dann kam das Isotop ^{251}102 ins Gespräch. 1967 vermochte man sowohl in Dubna als auch in Berkeley auch dieses Isotop darzustellen. Die Halbwertszeit seiner Kerne war gleich 0,8 ± 0,3 Sekunden, und E_α betrug 8,6 MeV. Wiederum passte das eine nicht zum andern.
Die Moskauer Synthese aus dem Jahre 1958 ergab das Isotop ^{253}102 mit $\tau = 2$ bis 40 Sekunden und $E_\alpha = 8{,}9$ MeV. Auch diese Zahlen unterscheiden sich von den Resultaten der Kontrollversuche. Als man 1966 in Dubna das leichtere Isotop ^{252}102 darstellte, fand man, dass seine Parameter ($\tau = 4{,}5$ Sekunden, $E_\alpha = 8{,}4$ MeV) nahe bei den Angaben der Moskauer Arbeit lagen. Es ist durchaus wahrscheinlich, dass 1958 im Institut für Atomenergie tatsächlich die ersten Atome des Elements Nummer 102 erhalten worden sind, doch der Stand der Technik jener Zeit erlaubte keine genaue Bestimmung der Massenzahl sowie der Energie des Alphazerfalls bei diesem Isotop.

Über die Differenzen hinsichtlich der Parameter des kalifornischen Isotops ^{254}102 haben wir bereits weiter oben gesprochen.
1961 wurde in Berkeley das Isotop ^{255}102 erzeugt und dieser Versuch in Dubna reproduziert. Auch hier fand sich ein Unterschied in den Parametern. Nach den amerikanischen Angaben betrug die Halbwertszeit der Kerne von ^{255}102 etwa 15 Sekunden und $E_\alpha = 8{,}2$ MeV. In Dubna wurden ganz andere Zahlen erhalten: $\tau = 3$ Minuten, $E_\alpha = 8{,}09$ MeV.
Das fünfte Isotop ^{256}102 wurde erstmals in Dubna erzeugt.
Nun kann natürlich die Frage entstehen, wie genau die neuen Daten sind. Darauf ist folgendes zu antworten: Die sowjetischen Wissenschaftler verabsolutieren ihre Ergebnisse nicht, sie sagen nicht, dass es sich hier um die Wahrheit in letzter Instanz handelt. Doch gesichert sind ihre Ergebnisse ohne Frage sehr viel besser als die Ergebnisse früherer Arbeiten. Das große Dubnaer Zyklotron liefert monochromatische (aus energiegleichen Ionen) und zudem viel intensivere Bündel als die Beschleuniger, die den Beteiligten an den früheren Arbeiten zur Verfügung gestanden hatten. Zu Beginn der neuen Synthesen waren in den Reaktoren hinreichende Mengen von Plutonium- und Americiumisotopen akkumuliert worden, um daraus hochwertige Targets herzustellen. Die Präzisionsdetektoren für Alphastrahlung und die Schnellverfahren zur physikalischen Identifizierung von Isotopen waren erst nach Abschluss der früheren Arbeiten entwickelt worden. Das alles ermöglichte es, Schlüsse zu ziehen, die nicht mehr nur auf der Beobachtung von einigen Dutzend, sondern von einigen hundert bzw. einigen tausend Atomen beruhen.
Schließlich kannten die Teilnehmer an der Dubnaer Arbeit die Gesetzmäßigkeiten der Bildung neuer Kerne durch Reaktionen unter Beteiligung schwerer Ionen besser als die Wissenschaftler, die ihre Versuche Ende der fünfziger Jahre unternahmen. In der Kernphysik sind fünf bis sieben Jahre eine beträchtliche Frist.
Über die Ergebnisse der Arbeiten zur Synthese und Untersuchung von fünf Isotopen des 102. Elements in Dubna wurde erstmals auf der Internationalen Konferenz zur Physik schwerer Ionen im Oktober 1966 berichtet. Bereits im Dezember kamen die ersten Mitteilungen über die exakte Reproduktion dieser Ergebnisse aus Amerika.
Später (1967 bis 1970) wurden in den USA, und zwar in den Laboratorien von Berkeley und Oak Ridge, noch drei Isotope des Elements Nummer 102 mit den Massenzahlen 257, 258 und 259 erhalten. Das letztgenannte Isotop war nicht nur das schwerste, sondern auch das längstlebige und hatte eine Halbwertszeit von $1{,}5 \pm 0{,}5$ Stunden.
Die ersten Versuche zur Chemie dieses Elements wurden 1967 in Dubna unternommen. Durch Frontalchromatographie ermittelte man die Eigenschaften der Chlorverbindung des Elements Nummer 102. Man verwendete für diesen Zweck die gleiche Anlage, die bei den ersten Versuchen zur Chemie des 104. Elements benutzt worden war (diese Anlage ist im Artikel »Kurtschatowium« ausführlich beschrieben). Die Eigenschaften des Chlorids (oder der Chloride) des 102. Elements beurteilte man anhand der Verteilung von Fermium 252, einem Tochterprodukt des Isotops ^{256}102, in der chromatographischen Säule.
Die Versuche zeigten, dass das Element Nummer 102 ein nichtflüchtiges Chlorid bildet. Seine Front bewegte sich sehr langsam durch die Säule, ähnlich wie die Front von Fermium, Curium und anderen typischen Actiniden. Während der gleichen Versuche, der ersten Versuche zur Chemie des 102. Elements überhaupt, wurde festgestellt, dass die Oxidationsstufe dieses Elements bei Verwendung von Chlor höchstens (III) beträgt.
Später wurden auch an der Universität von Kalifornien Versuche zur Chemie des 102. Elements durchgeführt. Hier arbeitete man mit dem verhältnismäßig langlebigen Isotop ^{255}102. Die amerikanischen Chemiker stellten fest, dass der beständigste Wertigkeitszustand in wässrigen Lösungen +2 ist und dass eine Oxidation über die Oxidationsstufe +3 hinaus extrem kompliziert und vielleicht überhaupt unmöglich ist.

Das dürfte wohl alles sein, was wir gegenwärtig über die Chemie des Elements Nummer 102 wissen. Aus diesem Grunde bleiben die kernphysikalischen Parameter seiner Isotopen die »Richtparameter« für seine Synthese und Untersuchung.
Die Tatsache, dass bei allen früheren Arbeiten am 102. Element Ungenauigkeiten und Fehler aufgetreten waren, ist heute absolut unbestritten, und wir haben allen Grund, das 102. Element als eine Entdeckung der Wissenschaftler aus den sozialistischen Ländern zu betrachten, die im Vereinigten Institut für Kernforschung arbeiten. Ihnen steht auch das Recht zu, dem Element seinen Namen zu geben. Vom Nobelium ist nur noch das Symbol übriggeblieben, scherzen die Physiker. »No« bedeutet im Englischen »nein«.
Das Element Nummer 102 muss umbenannt werden – das ist die allgemeine Auffassung der Teilnehmer an den Arbeiten zur Synthese und Untersuchung dieses Elements, die in Dubna ausgeführt worden sind. Sie schlagen vor, das Element Nummer 102 zu Ehren Frederic Joliot-Curies zu benennen, des hervorragenden Wissenschaftlers, der die künstliche Radioaktivität entdeckte, und des Kämpfers für den Frieden.

Rutherfordium (Lawrencium)

von W. W. Stanzo



Das Element Nummer 103 ist das letzte Actinid, das letzte, das am schwersten zugängliche und das am wenigsten erforschte. Sein längstlebiges Isotop, $^{260}103$, hat eine Halbwertszeit von $3 \pm 0{,}5$ Minuten.

Die erste Mitteilung über dieses Element kam 1961 aus Berkeley. Darin hieß es, man habe bei Bestrahlung eines Kaliforniumtargets mit Bor-Ionen eine schwache Alphaaktivität der Energie 8,6 MeV und der Halbwertszeit 8 ± 2 Sekunden beobachtet. In der Arbeit wurde das Alphaspektrum angeführt, das man bei einer aus der großen Zahl von Bestrahlungen erhalten hatte. Im Spektrum befindet sich eine Linie von 8,6 MeV, die aus nur 10 bis 15 Impulsen besteht.

Wesentlich ist die Tatsache, dass das Kaliforniumtarget (nur 3 Mikrogramm Kalifornium) nicht monoisotop war. Im »Radiochemischen Wörterbuch der Elemente«, erarbeitet von den bekannten französischen Radiochemikern M. Haissinsky und G. Adlow (1965), finden wir folgende Kernreaktionsgleichung, nach der das neue Element hergestellt wurde:

$$^{250...252}\mathrm{Cm} + {}^{10...11}\mathrm{B} \longrightarrow {}^{257}103 + \mathrm{x}\ {}^{1}\mathrm{n}.$$

Wie wir sehen, zeichnet sich die Gleichung nicht gerade durch Eindeutigkeit aus, doch das ist noch nicht einmal das Schlimmste. In jeder Arbeit, deren Ziel in der Darstellung eines neuen radioaktiven Elements besteht, ist das Wichtigste und Komplizierteste zugleich der Beweis, dass die entdeckte Aktivität tatsächlich auf das konkrete Isotop eines konkreten Elements zurückgeht. Für diesen Zweck existieren einige Verfahren, die sich gut eingeführt haben: die Untersuchung der Abhängigkeit des Effekts von der Energie der Beschuss-Ionen, die Untersuchung der Zerfallsprodukte der neuen Aktivität und die Messung der Emissionswinkel der untersuchten Kerne relativ zur Richtung des Beschuss-Ionenbündels.

Im Jahre 1961 wurde nur die Abhängigkeit der Strahlerausbeute von der Energie der Bor-Ionen ermittelt. Diese Abhängigkeit sah jedoch so aus, dass sie der Annahme, bei der beobachteten Aktivität handele es sich um das 103. Element, eher widersprach, als dass sie sie bestätigte.

Vielleicht hat die chemische Identifizierung den strengen Beweis für die Entstehung von Atomen des 103. Elements geliefert? Nichts dergleichen. In dem bereits zitierten »Radiochemischen Wörterbuch der Elemente«, dessen Verfasser man wirklich nicht der Voreingenommenheit verdächtigen kann, steht schwarz auf weiß: »Die Ausführung der chemischen Identifizierung gelang nicht.« Trotzdem wurde die Welt lauthals davon unterrichtet, man habe in Berkeley ein neues, das 103. Element entdeckt und es zu Ehren des Zyklotronerfinders, des amerikanischen Physikers Ernest Lawrence, Lawrencium benannt.

In Dubna begann man sich mit dem Element Nummer 103 erst vier Jahre nach Erscheinen dieser ersten und, um es gerade herauszusagen, nicht allzu überzeugenden Veröffentlichung zu befassen. Bei Bestrahlung von Amerizium 243 mit Sauerstoff-18-Ionen erhielt man das Isotop $^{256}103$ mit einer Halbwertszeit von 35 ± 10 Sekunden. In den Jahren 1966 und 1967 wurden seine radioaktiven Kennwerte ausführlicher untersucht, insbesondere das komplizierte Alphastrahlungsspektrum mit einer Energie von 8,35 bis 8,60 MeV und dem deutlich

ausgeprägten Maximum bei 8,42 MeV. Anschließend wurden Versuche unternommen, auch das Isotop mit der Massenzahl 257 zu erhalten, das in der Arbeit aus dem Jahre 1961 beschrieben worden war. Es gelang jedoch im Verlauf keiner einzigen Kernreaktion, die zur Bildung des Isotops $^{257}103$ hätte führen können, ein Isotop des 103. Elements mit einer Halbwertszeit von ungefähr 8 Sekunden und einer Energie der Alphateilchen von 8,6 MeV nachzuweisen.



Ernest Rutherford (1871 – 1937)

Als sie von diesen Ergebnissen erfuhren, unternahmen die Physiker aus Berkeley »eine Revision ihrer Daten«. Man erklärte, wenn nicht das Isotop $^{257}103$ eine Halbwertszeit von 8 Sekunden habe, dann sei ein anderes Isotop dieses Elements entstanden, und zwar mit der Massenzahl 258 oder 259.
Das ist natürlich richtig: $98 + 5 = 103$. Beim Verschmelzen von Kernen der Elemente Nummer 5 und Nummer 98 musste der zusammengesetzte Kern mit 103 Protonen einfach zwangsläufig entstehen. Hatten sich solche Kerne jedoch in den Versuchen von Berkeley aus dem Jahre 1961 wirklich gebildet?
Sehr gut möglich, dass sie dabei entstanden. Doch die Beweise dafür – von der Arithmetik einmal abgesehen – reichen offenkundig nicht aus. Man hatte irgendeine bis dahin unbekannte Aktivität beobachtet, doch die realen Gründe, sie dem Element Nummer 103 zuzuschreiben, waren, offen gesagt, etwas dünn.
Erst 1971 erschien in der Zeitschrift »Physical Reviews« ein Artikel über die Synthese gleich mehrerer Isotope des 103. Elements in Berkeley. Die Ergebnisse dieser Arbeit weckten keinerlei Zweifel. Übrigens werden darin die in Dubna erhaltenen Angaben über das Isotop $^{256}103$ vollauf bestätigt. Dagegen erwiesen sich die Eigenschaften des Isotops $^{257}103$ als völlig anders im Vergleich zu den ihm 1961 zugeschriebenen Werten: Die Halbwertszeit betrug nicht 8, sondern $0{,}6 \pm 0{,}1$ Sekunden und die Energie der Alphateilchen $8{,}37 \pm 0{,}02$ MeV anstelle von 8,6 MeV. Deshalb darf es nicht verwundern, dass die Wissenschaftler, die die oben geschilderte Arbeit 1965 in Dubna verrichteten, sich mit vollem Recht als Entdecker des Elements Nummer 103 bezeichnen und die Frage seiner Umbenennung aufwerfen. Sie schlagen vor, das Element Nummer 103 als Rutherfordium zu bezeichnen.

Nun noch einige Worte zur Chemie des 103. Elements

Die ersten chemischen Experimente mit einigen hundert derartigen Atomen führten die Radiochemiker Dubnas 1968 aus. Die Physiker gewannen das Isotop $^{256}103$, dessen Atome in einer Spezialsäule chloriert wurden. Anhand der Tochterprodukte (und in diesem Fall auch anhand der »Enkelprodukte«) beurteilte man die Flüchtigkeit des erhaltenen Chlorids. Ebenso

wie beim Element Nummer 102 erwies sich die Flüchtigkeit als minimal. So wurde festgestellt, dass das Element Nummer 103 das letzte Actinid ist.

Massenzahl des Isotops	Synthesereaktion	Halbwertszeit [s]	Energie der α-Teilchen [MeV]	Ort und Jahr der Entdeckung
255	^{243}Am (^{16}O, 4 *n)* ^{249}Cf (^{10,11}B, 4–5 *n*)	20 22 ± 5	8,38 8,37 ± 0,02	Dubna, 1969 Berkeley, 1971
256	^{243}Am (^{18}O, 5 *n*) ^{249}Cf (^{11}B, 4 *n)*	35 ± 10 31 ± 3	8,35 – 8,6 (8,42 max.)	Dubna, 1965–1966 Berkeley, 1971
257	^{249}Cf (^{11}B, 3 *n*)	0,6 ± 0,1	8,87 ± 0,02	Berkeley, 1971
258	^{249}Cf (^{15}N, α, 2 *n*) ^{248}Cm (^{15}N, 5 *n*)	14,2 ± 0,6	8,62 ± 0,02	Berkeley, 1971
259	^{248}Cm (^{15}N, 4 *n*)	5,4 ± 0,8	8,45 ± 0,02	Berkeley, 1971
260	^{249}Bk (^{18}O, α, 3 *n)*	180 ± 30	8,03 ± 0,02	Berkeley, 1971

Zwei Jahre später stellten amerikanische Radiochemiker fest, dass der beständige Oxidationszustand des Elements Nummer 103 in wässrigen Lösungen +3 ist. Damit wurden nochmals die Annahmen der Theoretiker bestätigt, die die Existenz von 14 radioaktiven Homologen postuliert hatten.
Vom letzten Actinid weiß man noch verhältnismäßig wenig, doch das ist offenbar nur eine Frage der Zeit.

Kurtschatowium (Rutherfordium)

von W. W. Stanzo



Das 104. Element wurde erstmals 1964 in Dubna synthetisiert, und zwar von einer internationalen Wissenschaftlergruppe des Laboratoriums für Kernreaktionen unter der Leitung von Akademiemitglied G. N. Flerow.

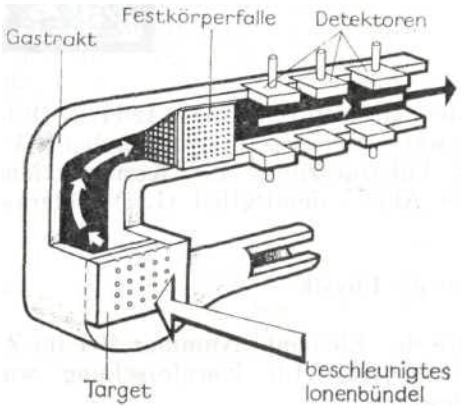
Kurz über die Physik

Zur Synthese des Elements Nummer 104 im Zyklotron des Vereinigten Instituts für Kernforschung wurde folgende Reaktion gewählt:

$$^{242}\text{Pu} + {}^{22}\text{Ne} \longrightarrow {}^{260}104 + 4\ {}^{1}\text{n}.$$

Mathematisch ist alles sehr einfach, aber die völlige Verschmelzung von Plutonium- und Neonkernen unter anschließendem Zerfall des Kerns $^{264}104$ in das Isotop $^{260}104$ sowie 4 Neutronen erfolgt nur in einem Fall von einigen Milliarden Fällen.
Warum so selten?
Längst nicht alle Neonkerne treten mit den Plutoniumkernen in Wechselwirkung und verschmelzen mit diesen. Selbst nach einer Verschmelzung ist der neugebildete Kern stark angeregt. Dieser Anregung wegen vermag er seine ursprüngliche Masse (22 + 242 = 264) nicht beizubehalten und muss seinen Energieüberschuss abgeben. Das geschieht hauptsächlich durch Aufspaltung in zwei Kerne etwa gleicher Masse oder unter Emission von Alphateilchen, Neutronen und Protonen.
Kerne des 104. Elements bilden sich nur, wenn nach völliger Verschmelzung der Neon- und Plutoniumkerne aus dem neuen Kern lediglich Neutronen emittiert werden. Da mit das Isotop mit der Massenzahl 260 entsteht, mu6 der Kern genau 4 Neutronen abgeben – nicht mehr und nicht weniger.
Warum wollte man unbedingt dieses Isotop herstellen?
Sein Kern enthält eine geradzahlige Anzahl von Protonen und eine ebenfalls geradzahlige Anzahl von Neutronen. Deshalb ist die Wahrscheinlichkeit der Spontanteilung solcher Kerne sehr groß. Im Gegensatz dazu unterliegt die überwältigende Mehrzahl der unter den genannten Bedingungen zur Bildung kommenden Isotope dem Alphazerfall. Also würden die Spontanteilungsprodukte die am leichtesten zu bemerkenden »Indizien« für die Entstehung und die Gegenwart einiger weniger Atome des 104. Elements in diesem Chaos von Partikeln sein.
Ein Detektor wurde benötigt, der allein die Bruchstücke der Spontanteilung festhalten und auf alle übrigen Partikeln nicht ansprechen sollte. Dieser Detektor wurde gefunden. Die Werkstoffe, aus denen er bestand, waren sehr bekannte gewöhnliche Stoffe, in erster Linie Glas und Glimmer. An ihrer Oberfläche ließen leichte Teilchen keine Spuren zurück; die Masse war zu klein. Auch schwere Teilchen mit geringer Energie blieben unbemerkt. Die »goldene Mitte« (sowohl nach der Masse als auch nach der Energie) jedoch, die Spontanteilungsprodukte, durchschlugen die Oberfläche dieser Werkstoffe und ließen Kanäle

darin zurück. Nach leichtem Anätzen der Kanäle mit Säuren konnte man sie unter dem Mikroskop beobachten.



Prinzipdarstellung einer Anlage zur Schnellauftrennung kurzlebiger Isotope



I. W. Kurtschatow (1903–1960)

Im Verlauf einer Vielzahl von Experimenten wurde die optimale Energie der Beschusspartikeln ermittelt, bei der die Bildung der größten Zahl von Atomen des 104. Elements möglich war. Der Beschuss von Plutoniumtargets mit Neon-22-Ionen einer Energie von etwa 115 MeV musste am wirksamsten sein. Doch selbst unter diesen Verhältnissen wurde während einer sechsstündigen Bestrahlung nur ein einziger Spontanteilungsvorgang festgestellt. Im Abschlussexperiment, das im Sommer 1964 stattfand, waren etwa 150 Kerne des neuen Elements zu registrieren. Der Versuch dauerte über 1000 Stunden.
Nachdem die physikalische Identifizierung erfolgt war (als man die Spontaneität der Teilung bewiesen und die Halbwertszeit von $0{,}3 \pm 0{,}1$ Sekunden ermittelt hatte), verlagerte sich der Untersuchungsschwerpunkt auf die Chemikergruppe.
Bei Wiederholungsversuchen im Jahre 1969 präzisierte man die Halbwertszeit von $^{260}104$ und fand $0{,}1 \pm 0{,}05$ Sekunden. Außerdem entdeckte man die Spontanteilung eines anderen, leichteren Isotops ($^{259}104$), das gleichzeitig mit dem $^{260}104$ gebildet wird, jedoch unter Abgabe von 5 Neutronen.

An der Schwelle zur Chemie

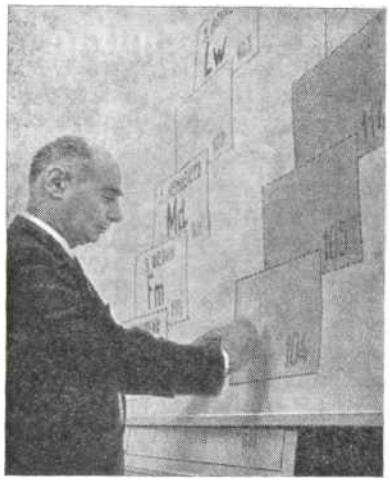
Warum bemühten sich die Wissenschaftler aus Dubna so angestrengt, gerade das 104. Element zu erhalten? Damals, als die Arbeit begonnen wurde, war das Element Nummer 103 noch nicht synthetisiert, aber man erwartete vom 104. Element einen deutlichen Unterschied in seinen chemischen Eigenschaften gegenüber den Nachbarelementen. Ist es hier überhaupt

angebracht, von chemischen Eigenschaften zu sprechen? Mit zunehmender Massenzahl nimmt die Lebensdauer schwerer künstlicher Elemente enorm ab. Die chemische Identifizierung der beiden vorhergehenden Elemente war vor allem wegen der kurzen Halbwertszeit nicht gelungen. Außerdem war auch die Zahl der erhaltenen Kerne sehr gering, es musste buchstäblich über jedes Atom Buch geführt werden.
Mit dem 104. Element sah es noch komplizierter aus. Selbst ausgesprochen optimistische Prognosen amerikanischer Wissenschaftler sagten ihm nur ein ganz kurzes Leben mit einer Halbwertszeit in der Größenordnung einiger Hundertstelsekunden voraus. Nach den Daten der ersten Versuche zeigte sich allerdings, dass die Halbwertszeit beträchtlich größer war und $0{,}3 \pm 0{,}1$ Sekunden betrug. Aber auch das ist zu wenig, um die Gemeinsamkeit der Eigenschaften des neuen Elements mit einem der »alten« Elemente unter Verwendung bereits existierender chemischer Verfahren zu beweisen. Das aber musste geschehen, weil die Ermittlung der Stellung des Elements Nummer 104 im Periodensystem nicht nur die Entdeckung der Physiker endgültig bestätigt, sondern auch die modernen Auffassungen hinsichtlich der Entwicklung des Periodensystems vertieft und konkretisiert hätte.
Nach Seaborgs Actinidentheorie musste das Element Nummer 103 das letzte Actinid sein. Der Platz des 104. Elements lag demnach erneut im Hauptteil des Periodensystems unter dem Hafnium. Mendelejew hätte es wahrscheinlich Ekahafnium genannt. Die Identität der chemischen Eigenschaften des 104. Elements mit denen des Hafniums zu beweisen, hätte die Antwort auf eine der Schlüsselfragen der modernen theoretischen Chemie bedeutet.
Deshalb beauftragte Georgi Nikolajewitsch Flerow bereits 1960, als sich die Physiker des Vereinigten Instituts für Kernforschung gerade erst auf die Synthese des 104. Elements vorbereiteten, den jungen tschechoslowakischen Chemiker und Absolventen der Moskauer Universität Ivo Zvara mit der Entwicklung eines überschnellen chemischen Identifizierungsverfahrens für das zukünftige Element.
Der Gedanke einer chemischen Identifizierung des 104. Elements wurde von Andrej Nikolajewitsch Nesmejanow, Professor an der Moskauer Universität, unterstützt. Im Verlauf eines Symposiums des Laboratoriums für Kernreaktionen äußerte er (lange vor der Synthese des 104. Elements) den Gedanken, es könne ungeachtet der kolossalen Schwierigkeiten, denen sich die Chemiker angesichts der kurzen Lebensdauer des neuen Elements gegenübersähen, möglicherweise doch gelingen, seine Zugehörigkeit zur 4. Nebengruppe nachzuweisen. Zu diesem Zweck war ein neues, kontinuierliches Verfahren zur Trennung von Elementen der 3. und 4. Nebengruppe des Periodensystems zu entwickeln.

Die Experimente der Chemiker: erster Teil

Die Entwicklung eines überschnellen Verfahrens zur Trennung von Elementen der 3. und 4. Nebengruppe des Periodensystems war das erste Stadium der von den Radiochemikern zu verrichtenden Arbeit. Vor allem musste das Problem der Geschwindigkeit gelöst werden: Es waren zunächst dieser Elemente darzustellen und anschließend zu trennen, und das alles in Sekundenbruchteilen.
Als Ausgangsbasis wurde der Unterschied in den Eigenschaften der höheren Chloride bei den Elementen der 3. und 4. Nebengruppe gewählt. Bei etwa 250 °C gehen die Chloride von Hafnium und seinen Homologen in den gasförmigen Zustand über, während die Chloride von Elementen der 3. Nebengruppe, darunter der Lanthaniden, im festen Zustand verbleiben. Demnach wäre ihre Trennung bei dieser Temperatur technisch möglich, notwendig war nur eine günstige Konstruktion des entsprechenden Gerätes. Nach Abtrennung eventueller Verunreinigungen bleibt Hafniumtetrachlorid gasförmig und kann rasch zum Analysenort transportiert werden. Das ist auch schon der ganze Wissensvorrat, der den Radiochemikern vor Beginn ihrer Arbeiten zur Verfügung stand.

In keinem Buch, keiner wissenschaftlichen Arbeit gab es die Beschreibung eines Verfahrens, das es erlaubt hatte, die chemische Identifizierung irgendeines Elements innerhalb von Sekundenbruchteilen durchzuführen.
Ungefähr drei Jahre nach Beginn der Arbeit waren sowohl das Verfahren als auch das Gerät für die überschnelle Trennung der Chloride entwickelt. Das Verfahren wurde als gaschemisches Verfahren bezeichnet; das Gerät wurde auf den Namen Gasprüfer getauft.



Akademiemitglied G. JN. Flerow berichtet vor dem Wissenschaftlichen Rat des Vereinigten Instituts für Kernforschung in Dubna über die Entdeckung des Kurtschatowiums

Obwohl die Entwicklung des Verfahrens natürlich auch eigenständige wissenschaftliche Bedeutung hatte, betrachteten I. Zvara und seine Kollegen die von ihnen während dieses Teiles der Arbeit ausgeführten Experimente als Modellversuche für zukünftige Arbeiten am 104. Element. Das Endziel tauchte allerdings in den wissenschaftlichen Arbeiten, die sie zu jener Zeit verfassten, praktisch überhaupt nicht auf; wenn es wirklich einmal erwähnt wurde, dann nur ganz zum Schluss der Arbeit, und auch nur mit ein oder zwei Sätzen. Die Beweggründe sind leicht einzusehen: Es gab noch keinerlei Beweis dafür, dass es sich beim 104. Element um ein Hafniumhomolog handelt. Es gab nur eine Hypothese, die man gern bestätigt hätte.
Die Zusammenfassung wurde dann in einer Arbeit gegeben, die die Urheber des neuen Verfahrens an die Zeitschrift »Radiochimija« eingereicht hatten. Der Titel des Artikels lautete: »Die Verwendung gasförmiger Halogenide zur raschen Auftrennung von Kernreaktionsprodukten«. Dazu wurde folgende Annotation gegeben:
»Es wurde das Verhalten von Ausbeuteatomen, abgebremst in einem gasförmigen Medium beim Transport durch einen Gasstrom, in Gegenwart von $ZrCl_4$- und $NbCl_5$-Dampf (als ‚Trägerstoffe') untersucht. Atome von V, Sn, Nb und Hf werden wirksam transportiert, während sich die Atome von Na, Sc sowie die Lanthanidenatome an den Wänden des Gastraktes niederschlagen. Unter Verwendung der erhaltenen Daten wurde an einer Anlage, die mit Produkten von Kernreaktionen – ausgelöst durch beschleunigte schwere Ionen – arbeitete, die kontinuierliche quantitative Abtrennung von Hf-Isotopen aus den Reaktionsprodukten vorgenommen. Der Reinigungsfaktor in Bezug auf Na, Sc und La erreichte Werte von mehr als 100. Die für die Reinigung und den Transport zum Strahlungsdetektor aufgewandte Zeit beträgt (ab dem Zeitpunkt der Entstehung des Hf-Atoms gerechnet) nach direkten Messungen höchstens 0,4 Sekunden.«
Lassen Sie uns nun die in der Annotation vorkommenden Begriffe sowie das Wesentliche der von den Chemikern geleisteten Arbeit erläutern.
»Ausbeuteatome«: Dabei handelt es sich um Atome des entstandenen Isotops, die bei Beschuss des Targets mit einem Bündel von Neutronen oder mehrfach geladenen Ionen aus diesem herausfliegen. Bei den Modellversuchen wurden Targets aus Oxiden verschiedener Elemente verwendet, abhängig davon, welche Ausbeuteatome erhalten werden sollten. Die

Targets wurden auf Aluminiumunterlagen aufgebracht. Die kurzlebigen Hafniumisotope ^{170}Hf und ^{171}Hf bildeten sich beim Beschuss des natürlichen Isotopengemisches von Samarium mit Neon-Ionen.
Während der Bestrahlung entstanden außer ^{170}Hf und ^{171}Hf auch andere Isotope, darunter Lanthanidenisotope. Sie wurden ebenfalls in die Chloride verwandelt und fast vollständig von den Hafniumisotopen abgetrennt.
»Der Reinigungsfaktor erreichte Werte von mehr als 100«: Das bedeutet, dass die Menge der Verunreinigungen auf weniger als ein Hundertstel reduziert wurde. Bei der Arbeit mit einem Plutoniumtarget, wo anstelle von Hafnium und den Lanthaniden Atome des 104. Elements sowie Actiniden als Ausbeuteatome auftreten werden, muss das gleiche geschehen.
»Gasstrom«: Verbindungen von Isotopen, die nur wenige Sekunden oder sogar nur Sekundenbruchteile existieren, lassen sich nur in der Gasphase untersuchen. Die Arbeit in Lösung, die den Chemikern so am Herzen liegt, kommt hier nicht in Frage. Dem Gasstrom kann eine kontinuierliche Bewegung mit hoher Geschwindigkeit verliehen werden. Auch die darin ablaufenden Reaktionen erreichen sehr große Geschwindigkeiten.
Der Gasstrom hat eine Doppelfunktion. Er ist sowohl an der Reaktion beteiligt, dient aber auch als Überträger der entstandenen Verbindungen zu den Detektoren, die den Zerfall ungewöhnlicher Atome registrieren. Deshalb enthält der Gasstrom einige Komponenten unterschiedlicher Zweckbestimmung. Quantitativ überwiegt die inerte Komponente Stickstoff, dessen Atome den Energieüberschuss der Ausbeuteatome aufnehmen.
Die andere Komponente des Gasstromes ist das Chlorierungsmittel. Bei den meisten Modellversuchen wurden dafür $ZrCl_4$- und $NbCl_5$-Dampf verwendet; diese Stoffe dienten zugleich als Träger. Der Träger muss die Ausbeuteatome nicht nur in chemische Verbindungen überführen, sondern diese wenigen Moleküle dann auch zum Detektor transportieren. Unter den Versuchsbedingungen (250 °C und 0,2 Torr) liegen diese Salze gasförmig vor.
Die Träger transportieren keineswegs alle Atome. Der Dampf von $ZrCl_4$ und $NbCl_5$ brachte nur die Chloride von Hafnium, Niobium, Vanadium und Zinn zu den Detektoren. Die Chloride anderer Elemente, darunter auch dreiwertiger Lanthaniden, wurden an den Wänden des Gastraktes sowie in einer Spezialfalle niedergeschlagen.
Der »Gastrakt« ist ein isolierter Raum, worin im Grunde genommen sämtliche chemischen Umsetzungen an den Ausbeuteatomen sowie deren Verbindungen erfolgen. Der Trakt beginnt unmittelbar hinter dem Target und endet an den Detektoren. Die Länge des Traktes beträgt 4 m.
Dass die Zeit vom Augenblick der Entstehung eines Hafniumatoms bis zu seinem Eintritt in den Strahlungsdetektor höchstens vier Zehntelsekunden beträgt, befriedigte die Chemiker im großen und ganzen, denn man wusste bereits, dass die Halbwertszeit des Isotops ^{260}104 einen Wert in der Größenordnung einer Zehntelsekunde hat.

Die Experimente der Chemiker: zweiter Teil

Zum Beginn des Jahres 1965 hatten die Chemiker das Verfahren entwickelt, mit dessen Hilfe die Identität der chemischen Eigenschaften von Hafnium und dem 104. Element nachgewiesen werden konnte. Die Physiker ihrerseits hatten es gelernt, Atome dieses Elements in »einigen Dutzend Stück« herzustellen (diese Menge reicht für Untersuchungen durchaus) und jedes einzelne davon zu registrieren. Nun war die Zeit für die entscheidenden Versuche zur chemischen Identifizierung des 104. Elements gekommen.
Handelte es sich dabei um ein Hafniumhomolog, dann musste sein Tetrachlorid eine etwa ebenso stabile und flüchtige Verbindung sein wie $HfCl_4$. Die in Molekülen des gasförmigen Tetrachlorids gebundenen Kerne des Elements Nummer 104 mussten den gesamten Trakt des Gasprüfers passieren, und einige Zehntelsekunden nach Entstehung jedes einzelnen Kerns

mussten die Spontanteilungsdetektoren, die sich am Ende des Traktes befanden, die Bruchstücke registrieren.
War das 104. Element dagegen nicht das Ekahafnium, dann durften die Detektoren nichts registrieren. Die entstehenden Atome würden nicht bis zu den Detektoren gelangen können; die chemische Identifizierung des 104. Elements nach dem Trägerverfahren in der Gasphase würde sich als unmöglich erweisen.
Man ersetzte im Gasprüfer das Samariumtarget durch ein Plutoniumtarget und installierte am Ende des Traktes die Spontanteilungsdetektoren. Einige Tage später wurde der etwas veränderte Gasprüfer zum ersten Mal in das Zyklotron eingefahren.
Die Atome des 104. Elements bilden sich nicht häufig; die Versuche mussten lange und notwendigerweise kontinuierlich laufen: Wer wusste denn, wann diese Atome entstehen?
Insgesamt führten die Chemiker vierzehn Versuche am Zyklotron aus, in deren Verlauf 4 Spontanteilungsbruchstücke der Kerne des 104. Elements registriert wurden. Das war nur ein Zwanzigstel des erwarteten Wertes. Was war die Ursache?
Man überprüfte sämtliche Berechnungen und fand keinen Fehler. Also musste die Temperaturführung geändert werden. Die Temperatur im Gasprüfer wurde auf 350 °C gebracht. Nun begann eine neue Versuchsreihe. Im Verlauf dieser Versuchsreihe registrierten die Detektoren 8 Atome des 104. Elements, während die Experimentatoren mit 6 bis 10 Atomen gerechnet hatten.
Jetzt konnten Schlussfolgerungen gezogen werden. Die wichtigsten Ergebnisse sind folgende: Die Entdeckung eines neuen überschweren Elements mit der Ordnungszahl 104 durch die Physiker des Vereinigten Instituts für Kernforschung wurde mittels chemischer Verfahren bestätigt. Sein Isotop mit der Massenzahl 260 unterliegt der Spontanteilung. Das 104. Element ist ein chemisches Homolog des Hafniums und das erste schwere künstliche Element, das nicht zu den Actiniden gehört.

Außerhalb von Zyklotron und Prüfer

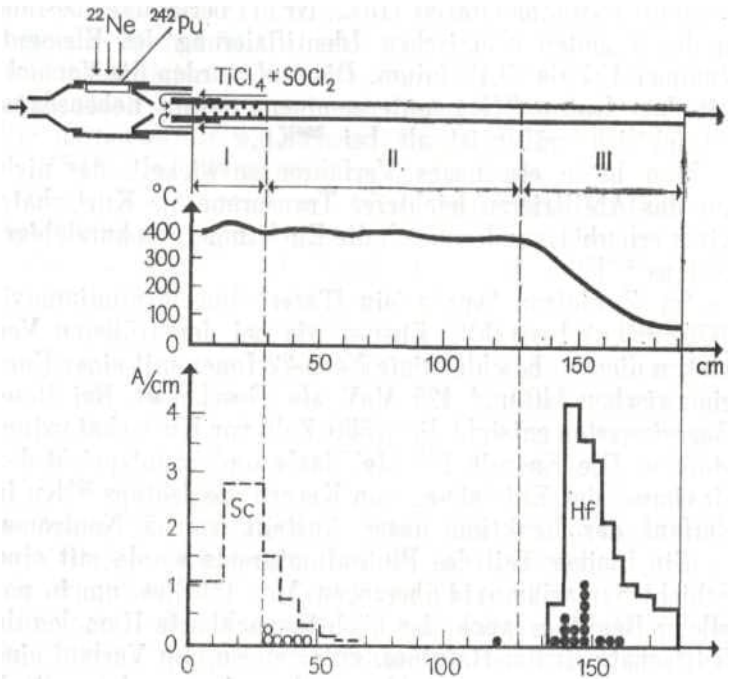
Am 26. März 1966 wurde der letzte chemische Versuch am Zyklotron abgeschlossen, und drei Tage später erfolgte am Lehrstuhl für Radiochemie der Moskauer Universität die Verteidigung einer Kandidatendissertation mit dem Thema »Die Verwendung gasförmiger Verbindungen für die kontinuierliche Schnellauftrennung von Kernreaktionsprodukten«.
Korrespondierendes Mitglied der Akademie der Wissenschaften der UdSSR W. I. Goldanski brachte folgenden Vorschlag ein: Die Kandidatendissertation Ivo Zvaras wird dem Wissenschaftlichen Rat der Fakultät zur Beratung unter dem Aspekt empfohlen, ihm gleich den wissenschaftlichen Grad eines Doktors der chemischen Wissenschaften zu verleihen. Dieser Vorschlag wurde angenommen, und am 17. Juni musste Ivo Zvara ein zweites Mal »verteidigen«. Sechzehn Tage zuvor hatte er während der Sitzung des Wissenschaftlichen Rates des Vereinigten Instituts für Kernforschung über seine Arbeit berichtet. Hier wurde auch die Frage entschieden, wie das Element Nummer 104 heißen sollte. Die Schöpfer des Elements schlugen den Namen Kurtschatowium zu Ehren des hervorragenden sowjetischen Physikers Igor Wassiljewitsch Kurtschatow vor. Der Wissenschaftliche Rat unterstützte diesen Vorschlag einstimmig.
An dieser Stelle wäre nun eigentlich der Schlusspunkt angebracht, aber das war, wie sich zeigte, noch zu früh.
Die Entdeckung des 104. Elements in Dubna wurde von amerikanischen Forschern bezweifelt. Warum? Vor allem deshalb, weil die Halbwertszeit des Isotops ^{280}Ku in Bezug auf seine Spontanteilung (sie war anfangs mit 0,3 Sekunden ermittelt und später auf 0,1 Sekunden präzisiert worden) viel größer war, als amerikanische Theoretiker vorhergesagt hatten.
Außerdem darf man auch annehmen, dass eine Verbindung zwischen dem Unglauben der Amerikaner an das Kurtschatowium und der im Grunde doch vernichtenden Kritik der

Dubnaer Wissenschaftler an den amerikanischen Arbeiten zum Nobelium und Lawreneium besteht. Wie also wurde der Unglaube der Amerikaner gestützt, welche Argumente standen ihrer Kritik zu Gebote? In den Jahren 1969/1970 hatte man in Berkeley mit der Untersuchung des Alphazerfalls von Isotopen des Elements Nummer 104 begonnen. Mitteilungen über die Gewinnung dreier Isotope des 104. Elements waren aufgetaucht, darunter über das relativ langlebige Isotop $^{259}104$ (seine Halbwertszeit beträgt 4,5 Sekunden). Es wurde der Versuch unternommen, auch das der Spontanteilung unterliegende Isotop 260104 durch Beschuss von Curium mit Sauerstoff-Ionen zu erhalten (96 + 8 = 94 + 10 = 104). Während einer Konferenz über Transurane in Houston (1969) trug A. Ghiorso folgendes vor:
»Vorige Woche haben wir ein Target aus Curium mit Sauerstoff-Ionen bestrahlt... in der Hoffnung, eine der Spontanteilung unterliegende Aktivität zu finden, die auf den Zerfall von $^{260}104$ zurückgehen könnte, sofern dessen Halbwertszeit kürzer als 0,1 Sekunden (100 Millisekunden) ist. Wir registrierten eine Aktivität mit einer Halbwertszeit zwischen 10 und 30 Millisekunden, haben sie jedoch noch nicht identifiziert. Natürlich könnte sie auf $^{260}104$ zurückgehen, doch scheint es, als sei diese Halbwertszeit zu lang. Wir halten es für wahrscheinlicher, dass die Halbwertszeit von $^{260}104$ im Mikrosekundenbereich liegt.«
Ende der Vorstellung. Wissenschaftliche Mitteilungen über Untersuchungen des Isotops $^{260}104$ von Seiten der Ghior-so-Gruppe folgten nicht. Nirgendwo wurde die beobachtete 30-Millisekunden-Aktivität wieder erwähnt. Dessenungeachtet haben sowohl Seaborg als auch Ghiorso mündlich wie auch in Übersichtsartikeln wiederholt Zweifel an der Richtigkeit der Dubnaer Resultate geäußert. Ihre Ausführungen waren nicht sonderlich konkret: »...ich glaube, dass man aus der Spontanteilung überhaupt nichts bestimmen kann« (Ghiorso); »...doch da das Element nur einige Zehntelsekunden existiert, kann die Chemie naturgemäß nicht überzeugend sein« (Seaborg). Hier ist es angebracht, daran zu erinnern, dass vor gar nicht allzu langer Zeit, vor dreißig Jahren etwa, den Apologeten der klassischen Verfahren der chemischen Analyse die Ergebnisse der radiochemischen Untersuchungen, ausgeführt an Mikromengen, nicht überzeugend erschienen.
Heute werden Schnellanalysenverfahren für kurzlebige Isotope und deren Verbindungen entwickelt. Wenn Zweifel an den Ergebnissen entstehen, die nach diesen Verfahren erhalten worden sind, dann muss man sie mit Argumenten widerlegen. Argumente der Art »ich glaube nicht« und »das kann nicht sein, weil das überhaupt nicht sein kann« hingegen sind nicht überzeugend, selbst wenn sie von großen Wissenschaftlern ausgesprochen, die für die Wissenschaft von den Transuranen viel, wirklich sehr viel geleistet haben.
Ohne überzeugende Argumente gegen die Dubnaer Arbeiten zum 104. Element haben sich die Wissenschaftler aus Berkeley jedoch erlaubt, das Element auf ihre Art, nämlich Rutherfordium, zu benennen.

Die Experimente der Chemiker: dritter Teil

Das Ziel der neuen Dubnaer Experimente, von denen die Zeitschrift »Radiochimiia« (1972, Nr. 1) berichtete, bestand in der erneuten chemischen Identifizierung des Elements Nummer 104 als Ekahafnium. Diesmal wurden die Versuche mit dem Isotop ^{259}Ku unternommen, dessen Lebensdauer beträchtlich größer ist als bei ^{260}Ku.
Man hatte ein neues Verfahren entwickelt, das nicht nur das Abfiltrieren leichterer Transurane als Kurtschatowium erlaubte, sondern auch die Entfernung des kurzlebigen Isotops ^{260}Ku.
Im Zyklotron wurde ein Target aus Plutoniumoxid (95 % ^{242}Pu) bestrahlt. Ebenso wie bei den früheren Versuchen dienten beschleunigte Neon-22-Ionen mit einer Energie zwischen 110 und 125 MeV als »Geschosse«. Bei diesen Energiewerten entsteht die größte Zahl von Kurtschatowiumatomen. Die Energie 119 MeV insbesondere entspricht dem Maximum der Entstehung von Kernen des Isotops ^{259}Ku im Verlauf der Reaktion unter Austritt von 5 Neutronen.

Ein kleiner Teil des Plutoniumtargets wurde mit einer Schicht Samariumoxid überzogen. Man tat dies, um in paralleler Reaktion auch das nächstbenachbarte Homolog des Kurtschatowiums, Hafnium, zu erzeugen. Im Verlauf einer anderen Nebenreaktion bildete sich auch eines der radioaktiven Scandiumisotope. Scandium ist ein Lanthaniden- und Actinidenhomolog; die Chloride dieser Elemente sind ungefähr gleich wenig flüchtig. Infolgedessen müssten nebenher entstehende und der Spontanteilung unterliegende Actinidenisotope (besonders ^{256}Fm) in der Chromatographiesäule gemeinsam mit dem Scandium abgetrennt werden.
Wir haben die Chromatographiesäule im vorhergehenden Satz nicht zufällig erwähnt. Die Anlage, mit deren Hilfe das Element Nummer 104 erneut identifiziert werden sollte, stellte in der Tat eine derartige Säule dar, nur dass sie komplizierter und eigens für diese Versuche entwickelt worden war. Richtiger müsste sie als Thermochromatographiesäule bezeichnet werden: Eine streng definierte Temperaturführung war die notwendige Voraussetzung für ihren Einsatz. Die aus dem Target herausfliegenden Kerne wurden in einem Stickstoffstrom abgebremst, der sie dann in die Säule transportierte. An den Anfang der Säule wurden auch die Chlorierungsmittel $TiCl_4$ und $SOCl_2$ gegeben.



Die Anlage zur chemischen Identifizierung des 104. Elements. Prinzipdarstellung (oben), Kurve der Temperaturführung in der thermochromatographischen Säule (Mitte), Verteilung der Produkte auf die Säulenlänge (unten). Mit der punktierten Linie ist die Abtrennungszone des Scandiums und der Actiniden gekennzeichnet, mit durchgehender Linie die Sorptionszone des Hafniums und des Kurtschatowiums. Die Punkte (weiße und schwarze) im unteren Diagramm widerspiegeln das Verhältnis registrierter Spontanteilungen. Die Spuren der Spontanteilung in der Scandiumzone sind Ergebnis der Teilung der Actinidenkerne, insbesondere Fermiums. In der Hafniumzone können nur Kurtschatowiumkerne solche Spuren hinterlassen

Die Säule (Gesamtlänge 195 cm) selbst bestand aus drei Abschnitten, die man auch als drei Zonen bezeichnen kann. Der erste Abschnitt der Säule war 30 cm lang und diente zur Abtrennung nichtflüchtiger Chloride. Hier beendeten auch die entstandenen Scandium- und Actinidenatome ihren Weg. Viele Vorsprünge an der Innenfläche dieses Abschnitts erzeugten Wirbel im Gasstrom, was zu einem möglichst raschen Niederschlag der nichtflüchtigen Chloride beitrug. Im Verlauf des zweiten Abschnitts (100 cm lang) mussten die verbliebenen Moleküle ihren heißen Kampf – heiß im direkten und im übertragenen Sinne des Wortes – fortsetzen. Die Temperatur betrug 400 ± 5 °C. Unter diesen Bedingungen sind die Chloride von Hafnium und Kurtschatowium gasförmig; sie müssen diesen längsten Abschnitt der Trasse passieren, während die nichtflüchtigen Verbindungen, die die Hindernisse der ersten Zone überwunden haben, nun unbedingt zurückbleiben.
Auf dem dritten Abschnitt von 65 cm Länge wurde die Temperatur sprunghaft herabgesetzt, und zwar von 400 auf 50 °C. Nun gingen die Chloride von Hafnium und Kurtschatowium in

den adsorbierten Zustand über, wurden abgebremst und von den Spontanteilungsdetektoren in Gestalt von Glimmerplättchen erfasst.
Vorversuche zeigten, dass Hafniumatome bei Impulseinführung in den Gasstrom diese Strecke durchschnittlich in 0,4 Sekunden zurücklegten und dass nach 2 Sekunden 95 % aller Hafniumatome durch die Säule hindurchgetreten waren. Diese Ergebnisse waren gleichbedeutend damit, dass kurzlebige Atome von Kurtschatowium 260 keine Chancen hatten, das Rennen erfolgreich zu beenden, während die Atome des relativ langlebigen Kurtschatowiums 259 alle Hindernisse erfolgreich überwinden und im Ziel eintreffen mussten.
Als man die durch Spontanteilung verursachten Bahnspuren in den Glimmerplättchen auszählte, zeigte sich, dass die meisten »Löcher« in den Detektoren entstanden waren, die sich im letzten Teil der Säule befunden hatten, dort, wo das Hafnium sorbiert wurde. Nur zerfallende Kurtschatowiumatome konnten diese Spuren hinterlassen haben. Alle anderen der Spontanteilung unterliegenden Kerne waren früher ausgeschieden.
Während der letzten Versuchsserie erhielten die zum Beschuss verwendeten Neon-Ionen eine größere Energie als 125 MeV. Dabei wurde die Zahl der von Spontanteilungsbruchstücken erzeugten Bahnspuren wesentlich geringer. Das ist natürlich: Die Bedingungen für die Entstehung der Kurtschatowiumkerne waren nicht mehr optimal.
Die neuen Experimente in Dubna bestätigten nochmals die Analogie der chemischen Eigenschaften von Kurtschatowium und Hafnium. Ihre Ergebnisse lassen nicht den geringsten Zweifel daran, welches Laboratorium – das in Dubna oder das in Berkeley – den »Preis« des Elements Nummer 104 gewonnen hat.

Nielsbohrium (Hahnium)

von J. A. Lasarew



Die Entdeckung des Elements mit der Ordnungszahl 105 wurde parallel von zwei großen Wissenschaftlerkollektiven angestrebt, dem Laboratorium für Kernreaktionen des Vereinigten Instituts für Kernforschung in Dubna und dem Ernest-Lawrence-Strahlungslaboratorium in Berkeley, USA. In Dubna hatte man das Element Nummer 105 früher hergestellt und ihm zu Ehren von Niels Bohr den Namen Nielsbohrium verliehen.
Die amerikanischen Physiker, die das Element Nummer 105 zwei Monate später dargestellt hatten, schlugen zu Ehren Otto Hahns den Namen Hahnium vor. Unter dieser Bezeichnung ist das Element in der amerikanischen Literatur zu finden.
Ebenso wie alle anderen Elemente, die schwerer als Fermium sind, wurde auch das Element Nummer 105 durch Kernreaktionen unter Beteiligung beschleunigter schwerer Ionen gewonnen. Wenn der aufprallende beschleunigte Kern die Coulombsche Abstoßungsbarriere überwindet und völlig mit dem Targetkern verschmilzt, entsteht im Ergebnis ein schwerer zusammengesetzter Kern oder Compoundkern.
Dieser Kern befindet sich zwangsläufig im angeregten Zustand und zerfällt daher augenblicklich in zwei Bruchstücke etwa gleicher Masse. Dabei bilden sich Kerne bekannter Elemente, etwa aus der Mitte des Periodensystems.
Nur in sehr seltenen Fällen – etwa in einem Fall von hundert Millionen – kann der zusammengesetzte Kern der Teilung entgehen, indem er seine Erregung durch Emission einiger Neutronen »abreagiert«. Lediglich dann kommt es zur Bildung des neuen Elements. Offensichtlich ist die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung von Kernen des neuen Elements klein; mit zunehmender Ordnungszahl der Kerne des zu synthetisierenden Elements wird sie immer und immer kleiner.



Niels Bohr (1885–1962)

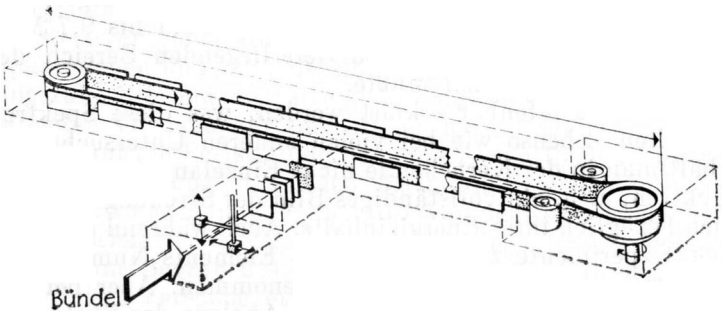
Die Bildungsgeschwindigkeit der Elemente Nummer 104 und Nummer 105 beträgt im günstigsten Fall einige zehn Atome in der Stunde. Außerdem haben schwerere Elemente als Fermium eine sehr geringe Halbwertszeit, die zwischen einigen zehn Sekunden und einigen

Zehntelsekunden liegt. Die Halbwertszeit der Elemente nimmt mit wachsender Ordnungszahl ebenso sprunghaft ab wie die Wahrscheinlichkeit ihrer Entstehung.
Diese Umstände bedeuten eine außerordentliche Erschwerung der Identifizierung neuer Elemente und Isotope (Bestimmung der Ordnungszahl Z und der Massenzahl A). Um die einzelnen Atome trotzdem zu »erwischen«, wurden im Laboratorium für Kernreaktionen besonders schnellwirkende und hocheffektive Anlagen zur Registrierung des radioaktiven Zerfalls (Alphazerfall und Spontanteilung) entwickelt, die viele Tage hindurch ununterbrochen in Betrieb bleiben können.
Die ersten Versuche zur Synthese des 105. Elements begannen in Dubna 1967 unter der Leitung von Akademiemitglied G. N. Flerow. Für diesen Zweck wurde die vollständige Verschmelzungsreaktion von Neon-22-Ionen, die im Zyklotron auf eine Energie von etwa 120 MeV beschleunigt worden waren, mit Amerizium 243 durchgeführt:

$$^{243}\mathrm{Am} + {}^{22}\mathrm{Ne} \longrightarrow (^{265}105) \longrightarrow {}^{260,\,261}105 + 4\ldots5\ {}^{1}\mathrm{n}.$$

Nach theoretischen Schätzungen der bekannten amerikanischen Wissenschaftler Glenn Seaborg und Viktor Viola mussten die Isotope $^{260}105$ und $^{261}105$ Alphastrahler sein, innerhalb einer sehr kurzen Zeit (zwischen 0,01 und 0,1 Sekunden) Alphateilchen emittieren (mit der Energie 9,4 bis 9,7 MeV) und sich in Kerne des 103. Elements umwandeln.
Dieses Element seinerseits war bereits recht gut erforscht. Seine Isotope mit den Massenzahlen 255 und 256 haben eine Halbwertszeit von 20 bis 30 Sekunden, emittieren ebenfalls Alphateilchen und wandeln sich in Mendeleviumkerne (Ordnungszahl 101) um. So ist es vollauf gesetzmäßig, dass sich die ersten Versuche zur Identifizierung des Elements Nummer 105 auf die Feststellung der genetischen Beziehung zwischen Alphateilchen mit neuen, bis dahin nicht beobachteten Parametern und Alphateilchen, die von dem bereits bekannten 103. Element erzeugt wurden, reduzierten.
Bis zum Beginn des Jahres 1968 gelang es im Ergebnis langwieriger Versuche, etwa zehn solcher genetisch miteinander verknüpfter Alphazerfälle zu registrieren. Der neue kurzlebige Strahler lieferte Alphateilchen mit einer Energie von etwa 9,4 MeV, was den Vorhersagen der Theoretiker entsprach. Mit großer Wahrscheinlichkeit konnte diese Strahlung dem Element Nummer 105 zugeschrieben werden, doch der beobachtete Effekt war sehr geringfügig und instabil, die Theorie indes nicht allzu sicher.
Bei Kernen mit ungeradzahliger Nukleonenzahl sind die Prognosen in Bezug auf die Halbwertszeit und die Energie der Alphateilchen stets sehr unbestimmt. Während sich diese Eigenschaften in der Folge der »geradzahligen« Kerne (wenn die Zahl der Protonen und die Zahl der Neutronen geradzahlig sind) gesetzmäßig verändern, sieht das Bild bei den »ungeradzahligen« ganz anders aus: Es existieren ungefähr so viel Ausnahmen von der Regel wie »reguläre« Kerne. Diese Unbestimmtheit der theoretischen Schätzungen erschwert die Suche nach »ungeradzahligen« Elementen und Isotopen beträchtlich.
In mancher Beziehung allerdings war die Theorie auch hilfreich. Sie ließ die Möglichkeit offen, dass die Umwandlung der Kerne des Elements Nummer 105 in das Element Nummer 103 auf etwas ungewöhnlichem Wege erfolgt. Unter Emission eines Alphateilchens geht ein Kern mit 105 Protonen nicht sogleich in den Kern des 103. Elements, in dessen Grundzustand über. Vielmehr war die Existenz eines gewissen angeregten Zwischenzustandes bei den entstehenden Tochterkernen möglich. Aus diesem Grunde konnte die Energie der von den neuen Kernen emittierten Alphateilchen mit 8,9 bis 9,2 MeV geringer ausfallen als der von den Theoretikern vorhergesagte Wert von 9,4 bis 9,7 MeV und auch die Halbwertszeit der Kerne des 105. Elements dutzendfach größer sein als erwartet. Aus all dem folgte, dass man ebenso aufmerksam wie den Bereich 9,4 bis 9,7 MeV auch den anderen, energetisch tieferliegenden Bereich des Spektrums untersuchen musste.

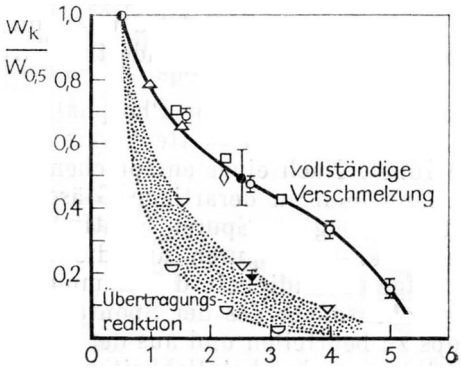
Hier muss offenbar erklärt werden, was diese Spektren darstellen. Ebenso wie bei vielen anderen Untersuchungen erhält man in der Kernchemie nicht Einzelangaben, sondern Spektren, d. h. ein vollständiges Bild der Streuung der Teilchen bezüglich ihres Energieinhalts. Auch während der Dubnaer Experimente zur Synthese des Elements Nummer 105 hatte man derartige Spektren aufgenommen. Aber bei den Versuchen des Jahres 1968 war die Analyse des Spektrumteiles unter 9,4 MeV wegen der Hintergrundstrahlung stark erschwert. Diese Hintergrundstrahlung, die der gesuchten Strahlung ähnelte, entstand infolge von Nebenreaktionen. Alphastrahler bildeten sich aus Mikroverunreinigungen des Targetmaterials durch Blei. Diese Hintergrundreaktionen waren wahrscheinlicher als die Hauptreaktion, und die Kerneigenschaften der aus diesen Nebenreaktionen resultierenden Produkte lagen sehr nahe bei den Eigenschaften, die für das 105. Element erwartet wurden. Gefährlich in diesem Sinne sind selbst verschwindend geringfügige Bleiverunreinigungen.
Eine Garantie, dass es derartige Mikroverunreinigungen in den Targets nicht gab, war nicht vorhanden. Obwohl die in den Versuchen aus dem Jahre 1968 erhaltenen Ergebnisse den Vorhersagen nahekamen, konnten sie nach Meinung G. N. Flerows sowie der Mehrzahl seiner Mitarbeiter nicht als hinreichende Grundlage für die Feststellung dienen: Das Element Nummer 105 ist bereits entdeckt.
Man musste offenbar einen anderen Weg gehen. Nur welchen?
Die Analyse der Eigenschaften des 102., 103. und 104. Elements erlaubte die Annahme, dass das 105. Element neben dem Alphazerfall auch der Spontanteilung unterliegt. Für die Kerne des Urans und der nahen Transurane ist diese Zerfallsform außerordentlich selten, doch in dem Maße, wie man in den fernen Transuranbereich vordringt, wächst ihre Rolle ständig. Für einige Isotope des 104., 105. und 106. Elements kann die Spontanteilung die Hauptform des radioaktiven Zerfalls überhaupt sein.
Heute wissen wir, dass das in Dubna entdeckte Isotop des Elements Nummer 105 spontan zerfällt, ohne Eingriff von außen, und zwar in etwa 20 von 100 Fällen. 1968 war das natürlich noch nicht bekannt.
Die Identifizierung eines Elements anhand der Spontanteilung besitzt unbestreitbare Vorzüge. Erstens wird die Tatsache des Zerfalls eines schweren Kerns in zwei Bruchstücke einfacher und sicherer nachgewiesen als ein Alphazerfall. Die Apparatur zur Registrierung der Spontanteilung ist beträchtlich empfindlicher. Zweitens fällt bei richtiger Versuchsanordung die Hintergrundstrahlung praktisch weg.



Prinzipdarstellung der Versuchsanlage zur Registrierung kurzlebiger spontan zerfallender Kerne

Unter Berücksichtigung dieser Vorzüge begann im November 1969 im Laboratorium für Kernreaktionen die Suche nach dem Element Nummer 105 anhand der Spontanteilung. Die Synthesereaktion war die gleiche: Amerizium 243 + Neon 22. Eine Prinzipdarstellung der für diese Versuche benutzten Anlagen zeigt die obenstehende Abbildung.
Die Kerne des Targets erhielten vom aufprallenden Ion einen großen Impuls, wurden aus dem Target herausgeschlagen und gelangten in ein endloses Förderband aus Nickel von 8 m Länge und 2,5 cm Breite. Das Band hatte eine konstante Laufgeschwindigkeit und transportierte die erworbenen Kerne vom Target zu den Detektoren, die die Bruchstücke der Spontanteilung registrierten. Um die Hintergrundstrahlung auszuschalten, wurden Band und Detektoren aus

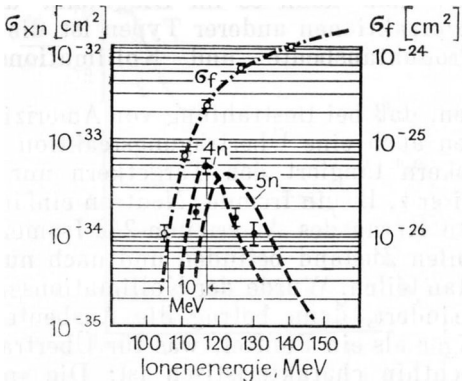
hochreinen Werkstoffen mit einem extrem niedrigen Urangehalt hergestellt. Die dabei erreichte Reinheit in Bezug auf Uran stellte einen Rekord dar; auf ein Gramm Werkstoff kamen weniger als ein hundertmilliardstel Gramm Uran.
Über hundert Detektoren aus Phosphatglas (in Gestalt von 60 mm mal 35 mm großen Platten) waren im Verlauf des Bandes angeordnet. Nach einer entsprechenden chemischen Behandlung kann man an derartigen Gläsern die von den Spaltprodukten erzeugten Spuren deutlich erkennen. Aus der Verteilung der Bahnspuren auf die Detektoren (bei bekannter Laufgeschwindigkeit des Sammelbandes) ist es möglich, die Lebensdauer des der Spontanteilung unterliegenden Isotops zu beurteilen und aus der Anzahl von Bahnspuren die Bildungswahrscheinlichkeit zu erkennen.
Beim ersten Versuch im Jahre 1969, der etwa siebzig Stunden dauerte, wurden 58 Spuren von Spontanteilungsbruchstücken eines Isotops mit einer Halbwertszeit um 2 Sekunden registriert. Ein Isotop mit diesen Eigenschaften war bis dahin nicht bekannt. Es war nur natürlich, anzunehmen, dass es ein Isotop des 105. Elements ist, das mit dieser Halbwertszeit spontan zerfällt. Um das jedoch nachzuweisen, musste der Bildungsmechanismus des neuen Strahlers präzisiert werden.
Bei Bestrahlung von Amerizium 243 mit Neon-22-Ionen kann das Element Nummer 105 nur bei völliger Verschmelzung der miteinander in Wechselwirkung tretenden Kerne entstehen. Wichtig ist die Tatsache, dass bei dieser Reaktion die Wahrscheinlichkeit für die Bildung des gesuchten Produkts extrem stark von der Energie des aufprallenden Teilchens abhängt. Eine Änderung der Ionenenergie um nur 10 % lässt die Ausbeute an Reaktionsprodukten um mehr als 90 % sinken.
Eine andere Besonderheit der hier gewählten Reaktion besteht darin, dass nur ein zentraler Frontalaufprall der in Wechselwirkung tretenden Kerne zu vollständiger Verschmelzung führt. Deshalb fliegen die Produktkerne nach dem Impulserhaltungssatz genau vorwärts, d. h. in Richtung des auftreffenden Teilchenbündels. Findet dagegen nur ein tangierender Zusammenstoß statt, dann tauschen der aufprallende Kern und der Targetkern nur einige Nukleonen (Protonen oder Neutronen) aus, oder es kommt zu einer unvollständigen Verschmelzung, oder es laufen schließlich Reaktionen unter Emission geladener Partikeln ab. In allen diesen Fällen zeigen die aus dem Target herausfliegenden Teilchen eine beträchtliche Winkelstreuung.



Die integralen Winkelverteilungen von Ausbeutekernen, die in vollständigen Verschmelzungsreaktionen (ausgezogene Linie) und in Nukleonenübertragungsreaktionen (punktierter Bereich) entstanden.

Bringt man zwischen Target und Sammler verschiedene Kollimatoren und bestimmt die Zahl der registrierten Bruchstücke abhängig vom Kollimationsgrad, kann man sicher feststellen, welche] Reaktion stattfindet: die vollständige Verschmelzung der Kerne von Target und »Geschoss«, ihre teilweise Verschmelzung oder nur eine Berührung, die mit dem Übergang eines oder mehrerer Nukleonen von Kern zu Kern verknüpft ist. Ein Kollimator ist eine Vorrichtung zur Erzielung paralleler Strahlen- oder Teilchenbündel. Als Kollimationsgrad bezeichnet man das Verhältnis von Öffnungsdurchmesser zu Kollimatorhöhe.

Dieses von den Mitarbeitern des Dubnaer Laboratoriums entwickelte und in die Praxis der Transuranforschung eingeführte Verfahren wurde auch bei der Identifizierung des Elements Nummer 105 anhand seiner Spontanteilung angewendet.
Es zeigte sich, dass die Ausbeute an einem der Spontanteilung unterliegenden Isotop mit einer Halbwertszeit von etwa 2 Sekunden bei Erhöhung des Kollimationsgrades auf das Fünffache nur um die Hälfte abnahm. Solche Parameter sind charakteristisch für Reaktionsprodukte, die aus einer vollständigen Verschmelzung herrühren und direkt auf den Sammler zufliegen; man kann es im Diagramm deutlich sehen. Für Kernreaktionen anderer Typen ist die Beziehung zwischen Produktausbeute und Kollimationsgrad eine andere.
Wir wissen, dass bei Bestrahlung von Amerizium 243 mit Neon-22-Ionen auch eine Übertragungsreaktion stattfindet. Der Geschosskern tangiert den Targetkern nur und fliegt weiter, wobei er z. B. ein fremdes Neutron einfängt. So entstehen erregte Kerne des Amerizium-242-Isomers, die sich im quasistabilen Zustand befinden und nach nur 0,014 Sekunden spontan teilen. Wurde der Kollimationsgrad auf das Fünffache geändert, dann betrug die Ausbeute an diesen Kernen weniger als ein Fünftel, was für Übertragungsreaktionen schlechthin charakteristisch ist: Die »nichtorganisierten«, kreuz und quer daherfliegenden Kerne kommen nicht durch den Kollimator.
So brachte das Kollimationsverfahren einen wichtigen Hinweis: Das der Spontanteilung unterliegende Isotop mit der Halbwertszeit von etwa 2 Sekunden entsteht bei vollständiger Verschmelzung von Amerizium- und Neonkernen. Infolgedessen enthalten diese Kerne je 105 Protonen!
Im Verlauf der weiteren Versuche wurde die Erregungsfunktion gemessen. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigten, dass es sich dabei um eine typische Glockenkurve mit scharf ausgeprägtem Maximum bei einer Energie der Neon-Ionen von etwa 117 MeV handelt. Form und Lage des Maximums entsprachen voll und ganz den Erwartungen für eine vollständige Verschmelzungsreaktion zwischen Kernen von Amerizium 243 und Neon 22 unter anschließender Abgabe von 4 Neutronen. Das bedeutete: Die wahrscheinlichste Massenzahl des neuen Isotops ist gleich 261 (243 + 22 - 4 = 261).
Nach über zehn Kontrollversuchen mit einer Dauer von je 40 bis 50 Stunden lassen sich die auf der Grundlage dieser Versuche erhaltenen Ergebnisse wie folgt zusammenfassen: Bei der Bestrahlung von Amerizium 243 mit beschleunigten Neon-22-Ionen findet neben anderen Kernreaktionen eine vollständige Verschmelzung zweier Kerne unter anschließender Abgabe einiger Neutronen statt. Als Ergebnis dieser Reaktion entsteht ein Kern des 105. Elements, und zwar wahrscheinlich des Isotops $^{261}105$. Es handelt sich um kurzlebige Kerne mit einer Halbwertszeit von 1,8 ± 0,6 Sekunden. Sie können auf zwei verschiedenen Wegen zerfallen, entweder unter Emission eines Alphateilchens oder in etwa 20 % der Fälle durch Spontanteilung in zwei Bruchstücke vergleichbarer Massen.



Abhängigkeit der Entstehungswahrscheinlichkeit von Kernen des 105. Elements von der Energie der zum Beschuss verwendeten Neon-Ionen

Während der Versuche zur Spontanteilung wurden über 400 Kerne des neuen Elements registriert. Die Ergebnisse dieser Versuche wurden in den »Mitteilungen des Vereinigten Instituts für Kernforschung« vom 18. Februar 1970 veröffentlicht, und danach in den Zeitschriften »Atomenergie« und »Nuclear Physics«.
Zu diesem Zeitpunkt gelang die Herstellung eines hochreinen Targets aus Amerizium 243, das weniger als ein zehnmilliardstel Gramm Blei enthielt. Das erleichterte die Untersuchung des Alphazerfalls am 105. Element beträchtlich. Erneut wurden Versuche angesetzt, die den ersten Versuchen aus dem Jahre 1967 ähnelten. Sie zeigten, dass die meisten beim Zerfall von Kernen des 105. Elements emittierten Alphateilchen eine Energie um 9 MeV haben, während die Halbwertszeit des neuen Strahlers gut mit den Werten übereinstimmt, die im Verlauf der Versuche zur Spontanteilung ermittelt worden sind.
Etwas später erschien die Mitteilung über die Entdeckung des 105. Elements im Ernest-Lawrence-Strahlungslaboratorium (Berkeley, USA). Am 28. April 1970 (vergleichen Sie das Datum!) gab das die Atomenergiekommission der USA bekannt.
Die Methodik zur Registrierung des Alphazerfalls war dem in Dubna verwendeten Verfahren analog, aber die Kernsynthesereaktion war eine andere:
Kalifornium 249 (Ordnungszahl 98) + Stickstoff 15 (Ordnungszahl 7).
Mit ihrer Feststellung, dass das Isotop des 105. Elements Alphazerfall mit einer Energie von etwa 9,06 MeV zeigt und eine Halbwertszeit von $1{,}6 \pm 0{,}3$ Sekunden hat, bestätigten die amerikanischen Wissenschaftler aus Berkeley praktisch die früher in Dubna auf Grund von Versuchen zur Spontanteilung erhaltenen Ergebnisse.
Nachdem die radioaktiven Eigenschaften des Elements Nummer 105 ermittelt und bestätigt waren, erforderte die Untersuchung der chemischen Eigenschaften des neuen Elements besondere Aufmerksamkeit. Diese Experimente wurden von den Radiochemikern des Laboratoriums für Kernreaktionen unter der Leitung von I. Zvara durchgeführt.
Die Wissenschaftler bestimmten die wichtigsten chemischen Eigenschaften des Elements Nummer 105 nach dem gleichen Schnellverfahren, das man seinerzeit zur chemischen Identifizierung des 104. Elements erarbeitet hatte. Der Inhalt dieser Methode bestand in der chemischen Auftrennung der im Target gebildeten Kernreaktionsprodukte.
Es wurde erwartet, dass das Element Nummer 105 hinsichtlich seiner chemischen Eigenschaften ein Homolog des Niobs und des Tantals ist – das ergab sich aus der Logik des Periodensystems. Wenn es sich aber so verhielt, dann mussten das höchste Chlorid und vielleicht auch das Oxychlorid verhältnismäßig leichtflüchtige Verbindungen sein; also war zur chemischen Abtrennung das Adsorptionsverfahren der gasförmigen Chloride in verschiedenen Zonen anwendbar, wie bei den Versuchen mit dem Kurtschatowium. Die in der Reaktion von $^{243}Am + {}^{22}Ne$ entstandenen Ausbeuteatome flogen genau so aus dem Target heraus wie bei den physikalischen Versuchen. Doch jetzt wurden sie nicht von einem Nickelband sorbiert, sondern von einem auf 300 °C aufgeheizten Stickstoffstrom erfasst, und dieser Strom transportierte sie in eine thermochromatographische Spezialsäule aus Glas. Gleichzeitig wurden die Chlorierungsmittel, dampfförmiges $TiCl_4$ und $SOCl_2$, auf den Säulenbeginn gegeben.
Der erste Säulenabschnitt mit einer Länge von etwa 30 cm hatte eine Temperatur von 300 °C und diente zur Abtrennung der festen nichtflüchtigen Chloride. Die flüchtigen indes flogen weiter in den zweiten, längeren (130 cm) Abschnitt. Hier wurde die Temperatur gleichförmig auf 50 °C herabgesetzt, und die Chloride der verschiedenen Elemente fielen, abhängig von ihrer Flüchtigkeit, in verschiedenen Zonen aus. Aus der Lage der Zone des unbekannten Elements konnte man darauf schließen, wessen Homolog dieses Element war. Bei Vorversuchen ermittelte man die Niobzone, da Niob eines der möglichen Homologe des Elements Nummer 105 darstellt. Außerdem kam auch noch Hafnium in Frage. Nun musste nur genau festgestellt werden, wo die neuen Kerne adsorbiert werden.

Die Spontanteilung war auch hier behilflich. Die Spontanteilungsvorgänge wurden mit kleinen Glimmerplättchen registriert. Wenn im Verlauf der Reaktion tatsächlich das Element Nummer 105, das »Ekatantal«, entstand, dann musste das Maximum der Spontanteilungsbruchstücke im »Tantal-Niob-Teil« der Säule registriert werden.
Gruppierung und Lage der Spuren von den Bruchstücken der Spontanteilung, die bei der Wechselwirkung zwischen Neon und Amerizium entstanden (man hatte etwa 20 davon registriert), sprachen dafür, dass die Spontanteilungsaktivität auf ein Element zurückgeht, dessen Chlorid weniger flüchtig als das Niobchlorid ist, das jedoch in der Flüchtigkeit nicht hinter dem höchsten Hafniumchlorid zurücksteht. Diese Eigenschaften passen gut zu den Vorhersagen für das Element Nummer 105, das »Ekatantal«.
Im Sommer 1973 wurde ein etwas anderes Verfahren zur Bestimmung der chemischen Eigenschaften des Elements Nummer 105 erprobt. Bei Verwendung flüchtiger Bromide anstelle der Chloride kam man zu den gleichen Ergebnissen. Die Entdecker des Elements Nummer 105 schlugen dafür den Namen Nielsbohrium vor, zu Ehren von Niels Bohr, dem hervorragenden Physiker des 20. Jahrhunderts, der unerschütterlich danach gestrebt hatte, die Wissenschaft in den Dienst von Frieden und Fortschritt zu stellen.

Das Element 106

von W. W. Stanzo



Seit 1974 gibt es hundertsechs Elemente.

Zwischen der Entdeckung des 104. und des 105. Elements lagen sechs Jahre, zwischen dem 105. und dem 106. nur vier. Zurzeit haben wir allen Grund anzunehmen, dass das nächste neue Element in allernächster Zukunft in den Berichten der Wissenschaftler auftaucht. Die Ursachen für unseren Optimismus werden etwas später erläutert. Hier sei nur der wichtigste Grund genannt: Es gibt ein neues Kernsyntheseverfahren. Mit diesem neuen Verfahren wurde auch das Element Nummer 106 dargestellt.

Summary

Fast jeder in englischer Sprache erscheinende wissenschaftliche Artikel beginnt mit diesem Wort. Unter dieser Überschrift werden die wichtigsten Ergebnisse des Artikels zusammengefasst. Für das Element Nummer 106 hätte eine Zusammenfassung am 1. Januar 1975 wahrscheinlich etwa so aussehen müssen:
»1974 erschienen Mitteilungen über die Synthese von Isotopen des 106. Elements mit den Massenzahlen 259 und 263. Das erste wurde mittels einer neuartigen Kernreaktion durch Verschmelzung von Blei- und Chromkernen unter anschließender Emission von nur zwei oder drei Neutronen erhalten. Dieses Isotop weist außer α-Zerfall noch spontane Kernteilung mit einer Halbwertszeit von etwa 7 Millisekunden auf.
Das zweite Isotop wurde mittels einer klassischen Kernreaktion an einem schweren Target (Kalifornium) durch Beschuss mit Sauerstoff-18-Ionen dargestellt. Die Halbwerts zeit dieses Isotops beträgt 0,9 ± 0,2 Sekunden, die Energie der α-Strahlung 9,06 ± 0,04 MeV.«
Wer die vorhergehenden Artikel über die Transurane genau gelesen hat, wird aus den angeführten Daten leicht erraten, wo welches Isotop dargestellt worden ist. Die Registrierung neuer Kerne anhand ihrer spontanen Teilung ist das Verfahren des Laboratoriums für Kernreaktionen in Dubna; die Registrierung anhand der α-Strahlung sowie der Tochterprodukte ist das Kriterium einer Entdeckung bei den amerikanischen Physikern in Berkeley.
Die chemischen Eigenschaften des Elements Nummer 106 hat man vorläufig noch nicht untersucht, weder in Dubna noch in Berkeley. Seiner Stellung im Mendelejewschen Periodensystem nach ist das 106. Element Ekawolfram. Demnach müsste es dem Wolfram in mancher Beziehung ähneln.

Flerows Versprecher

Mitte Mai 1974 war ich wieder einmal in Dubna. Ich kam wegen eines Artikels über das Antitritium und hatte deshalb vorwiegend im LKP und nicht im LKR zu tun. (Das LKP ist das Laboratorium für Kernprobleme, das LKR das Laboratorium für Kernreaktionen, wo man sich mit der Synthese neuer Elemente befasst.) Natürlich schaute ich auch ins LKR. Hier herrschte allgemeine Nervosität.

Die Erklärung dafür fand sich rasch. Ein guter Bekannter flüsterte mir zu, dass es allem Anschein nach mit dem 106. Element geklappt habe, er mir aber keinerlei Einzelheiten mitteilen könne.
»Und wer kann das?«
»Nur G. N.«
G. N. ist Georgi Nikolajewitsch Flerow, Akademiemitglied, Direktor des Instituts und Träger zahlreicher hoher Auszeichnungen.
Also ging ich zu Georgi Nikolajewitsch. Es war anzunehmen, dass sich die allgemeine Nervosität im Labor auch auf sein Arbeitszimmer erstreckte oder möglicherweise sogar dort ihren Ausgangspunkt hatte. So war ich nicht verwundert, als mich G. N. nicht übermäßig freundlich empfing.
»Guten Tag. Sie kommen nicht gerade gelegen. Ich habe nur wenige Minuten frei.«
»Georgi Nikolajewitsch, meine Agenten haben mir berichtet, dass Sie das 106. Element entdeckt haben. Stimmt das?«
»Ja, aber vorläufig noch nicht für die Presse. Wir müssen noch verschiedenes überprüfen, um sicherzugehen. In einem Monat können wir uns darüber unterhalten.«
»Aber sagen Sie doch wenigstens mittels welcher Reaktion.«
»Kein Wort. Es wäre verfrüht.«
Dann schwieg er einen Augenblick und fuhr fort: »Mittels einer Reaktion, die man sich in der Oganessjan-Gruppe hat einfallen lassen. Das war's. Auf Wiedersehen.«
Nach herzlichem Dank für die erschöpfende Information verabschiedete ich mich. Tatsächlich hatte Flerow mit diesem Satz sehr viel gesagt. Von früheren Besuchen im Labor (z. T. aber auch von Flerow selbst) wusste ich, dass in Dubna zwei Gruppen an der Synthese des 106. Elements arbeiteten. Viktor Druins Gruppe versuchte es mit einer klassischen Kernreaktion, indem sie Curiumtargets mit Neon-Ionen beschoss. Die Ordnungszahl von Curium ist 96, die von Neon 10. Daraus ergibt sich 96 + 10 = 106. Juri Oganessjans Gruppe beschritt einen anderen Weg, nach Auffassung der meisten Theoretiker einen verbotenen. J. Z. Oganessjan, A. G. Djomin und ihre Kollegen wollten neue Elemente aus stabilem Blei unter Verwendung sehr schwerer Ionen (im vorliegenden Fall Chrom-Ionen) darstellen.
Flerow war, so schien es jedenfalls, selbst auch nicht so recht von den Erfolgsaussichten des Vorhabens überzeugt, stellte jedoch sehr großzügig Arbeitszeit am Zyklotron zur Verfügung. Vor allem aber übernahm er bei allen Seminaren und Beratungen die Rolle des skeptischen Kritikers und half damit seinen Schülern den richtigen Weg aufzuspüren. Viele Jahre zuvor hatte I. W. Kurtschatow ebenfalls durch »gezieltes Meckern« seinen Schülern K. A. Petrshak und G. N. Flerow bei der Entdeckung der spontanen Teilung geholfen.
Heute nun hatte Flerow eine Reaktion aus der Gruppe von Oganessjan erwähnt. Das zeigte mir den weiteren Weg.

Drei Hindernisse auf dem Weg zur Kernsynthese

An dieser Stelle müssen wir einige grundlegende Prinzipien der Kernsynthese erwähnen.
Der neue Kern entsteht durch Verschmelzung zweier alter Kerne. Man könnte denken, es habe keine Bedeutung, aus welchen Bestandteilen er sich bildet. Die Atomkerne des 106. Elements enthalten 106 Protonen. Demnach könnte es sowohl durch Verschmelzung aus Curium- und Neonkernen als auch aus Blei- und Chromkernen oder Hafnium- und Selenkernen hervorgehen, 96 + 10 = 82 + 24 = 72 + 34 = 106. Das geht aber nur auf dem Papier so einfach.
Damit die Verschmelzung eintritt, müssen vor allem erst einmal zwei Kerne aufeinandertreffen. Das ist kompliziert, denn die Kerne sind klein. Der schwerste Kern hat nur einen winzigen Bruchteil der Größe des leichtesten Atoms. Gezieltes Feuer ist hier nicht möglich. Der einzige Ausweg ist vielleicht, dass ein Teil der Geschosse nach dem Gesetz der

großen Zahl selbst sein Ziel findet. Dazu sind dichte, intensive Bündel der für den Beschuss eingesetzten Ionen erforderlich.
Die Erzielung intensiver Ionenbündel leichter Elemente (vom Wasserstoff bis zum Neon) beherrscht man. Der Übergang zu größeren Kalibern ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden, die man allerdings bereits grundsätzlich überwinden kann. In Dubna erzeugt man beispielsweise recht intensive Ionenbündel von Xenon, dessen Kernladungszahl immerhin 54 beträgt. Intensive Bündel allein genügen aber noch nicht.
Ein anderes Hindernis für die Kernsynthese war und bleibt der Coulombsche Wall. Das Coulombsche Gesetz lautet:

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\varepsilon' \cdot r^2}$$

Diese Schulbuchformel dürfen die Physiker nie aus den Augen verlieren. Sie besagt, dass die Wechselwirkungskraft (F) zwischen zwei elektrisch geladenen Partikeln ihren Ladungen (q_1 und q_2) direkt und der Dielektrizitätskonstante (ε') des Mediums sowie dem Quadrat der Entfernung (r^2) zwischen den Ladungen umgekehrt proportional ist.
Beschossen werden die Kerne übrigens mit positiv geladenen Ionen, und gleichnamige Ladungen stoßen einander ab. Die Kraft F ist gegen die Kernsynthese gerichtet. Angenommen der Nenner wäre stets konstant, dann ist offensichtlich, dass der Coulombsche Wall mit zunehmender Ladung der für den Beschuss verwendeten Kerne ständig wachsen und die Verschmelzung behindern wird. Betrachten wir nur einmal die oben angeführten Kombinationen Curium + Neon, Blei + Chrom und Hafnium + Selen. Wie man leicht sieht, gilt $96 \cdot 10 < 82 \cdot 24 < 72 \cdot 34$. Die energetisch ungünstigste Kombination für das 106. Element wäre $53 \cdot 53$, also Iod auf Iod.
Versuchsdaten über Reaktionen unter Beteiligung schwerer Ionen jenseits des Neons sind heute noch selten. Sie deuten fast ausnahmslos darauf hin, dass derartigen Ionen die Überwindung des Coulombschen Walles, wenn überhaupt, dann nur mit ungeheuren Schwierigkeiten und mit außerordentlichen Verlusten gelingt. In Dubna hatte man beispielsweise versucht, unter Verwendung von Germanium-Ionen (Kernladungszahl 32) neue Kerne zu erzielen, und nichts neues gefunden. Ebenso unerfreuliche Ergebnisse erhielt man auch im Ausland bei Benutzung anderer schwerer Ionen. Hauptgrund für die Misserfolge war der immer weiter emporwachsende Coulombsche Wall.
Die moderne Technik überwindet aber auch diese Schwierigkeit. Es gelingt bereits, intensive Bündel schwerer Ionen zu erzeugen und auf Energien zu beschleunigen, bei denen die Überwindung des Coulombschen Walles möglich wird.
Das Ergebnis ist freilich bescheiden.
Da trifft ein Geschoss auf einen Targetkern, verschmilzt mit diesem (dank der freundlichen Unterstützung durch Nuklear- und Gravitationskräfte), und was nun? Ja, nun zerbricht der übererregte Konglomeratkern, von der Überschussenergie in seinem Inneren zerrissen, augenblicklich in Bruchstücke. Es gibt keinen neuen Kern, kein Gerät könnte ihn nachweisen, denn die Lebensdauer derartiger Gebilde misst nach Milliardsteln einer milliardstel Sekunde. Auch die Halbwertszeiten der kürzestlebigen Isotope sind unvergleichlich länger als diese »Ultramomente«.
Man bekommt den neuen Kern nur dann zu fassen, wenn er als neuer Kern erhalten geblieben ist, d. h., wenn der Konglomeratkern den Energieüberschuss unter Aussendung einiger Neutronen abgegeben hat. Jedes Neutron führt etwa 10 MeV Energie ab, und ehe man sich versieht, gelingt es, einige neue Kerne zu erhalten, die sich durch Abgabe von vier bis fünf Überschussneutronen abgekühlt haben. Doch je größer die Energie der auftreffenden Partikeln ist, umso geringer ist die Wahrscheinlichkeit dieses Vorganges. Vielleicht haben sich beim Beschuss von Uran mit Germanium tatsächlich Superkerne gebildet. Aber keiner davon kühlte durch Neutronenabgabe ab, und so verwandelten sich alle wieder in Bruchstücke.

Die hohen Anregungsenergien der entstandenen Kerne stellen das dritte und am schwierigsten zu überwindende Hindernis bei der Kernsynthese dar.
Diese drei Hindernisse sind der Grund für das Verbot der Theoretiker. Deshalb schien ihnen der Weg, den die Oganessjan-Gruppe gewählt hatte, aussichtslos oder fast aussichtslos. »Fast«, weil Bleikerne als Target benutzt wurden.

Das erste Gespräch mit Oganessjan

Juri Zolakowitsch Oganessjan ist vierzig Jahre alt, Doktor der physikalisch-mathematischen Wissenschaften und Abteilungsleiter im LKR.
Jeder Theaterbesuch beginnt an der Garderobe. Im LKR hingegen kann man oft sagen: »Es begann im Korridor...« Das LKR hat zwar einen Konferenzsaal, eine Unzahl von Arbeitsräumen, den großen »Thron«saal (Zyklotronsaal), den Saal mit dem kleinen Zyklotron, dann noch kleinere Säle für die Steuerpulte und Arbeitszimmer. Die wichtigsten Diskussionen aber werden auf dem Korridor geführt.
Auf dem Korridor im 1. Stock hängt in der Mitte eine gewöhnliche Schulwandtafel. Gedacht ist sie eigentlich zur schnellen Benachrichtigung bei wichtigen Ereignissen im LKR. Zugleich ist sie aber eine Art Fechtboden für den Fall, dass Kollegen bei den Korridordebatten die Klingen ihrer mathematischen Ableitungen kreuzen müssen.
Zahlreiche verrückte und brillante Ideen sind in diesem Korridor schon zur Welt gekommen und wieder begraben worden.
An jenem Tag im Mai, als G. N., ohne es selbst zu wollen, mit einem Satz so viel gesagt hatte, spielten sich die für mich bedeutungsvollsten Ereignisse wiederum auf dem Korridor ab. Nachdem ich Flerow verlassen hatte, beschloss ich natürlich, die »Hauptschuldigen« aufzusuchen, die das neue Element gefunden hatten. Vorher musste ich aber etwas nachdenken, mich an Verschiedenes erinnern, und so trollte ich mich den Korridor entlang.
Oganessjan kam mir entgegen. Fast gleichzeitig begrüßten wir einander, und dann erkundigte er sich: »Hat dich G. N. herbestellt?«
»Nein, ich habe nur auf eine Zigarettenlänge vorbeige
schaut. Hatte nebenan zu tun.«
»Na, und?«
»Große Aufregung, alle rennen umher, alle sind aufgeregt, und schuld daran ist eine Reaktion, die die OganessjanGruppe entdeckt hat.«
»?!«
»Diese Information stammt von G. N.«
»Du bist also schon im Bilde?«
»Natürlich. Es hat also mit dem Blei geklappt?«
Das war mehr eine Feststellung als eine Frage. Oganessjan nickte in der Annahme, dass, wenn ich die Hauptsache nun doch schon wusste, man dem interessierten Gesprächspartner auch einige Einzelheiten berichten könne. Aber auch er sagte, dass das alles vorläufig nicht zur Veröffentlichung bestimmt sei. Der erste wissenschaftliche Artikel über diese Arbeiten, die bereits seit zehn Monaten liefen, war erst in Vorbereitung.
Nun erfuhr ich auch, dass man bereits einige Dutzend neuer Kerne »erbeutet« hatte, deren Lebensdauer nur Millisekunden betrug und die spontan zerfielen, jedoch auch α-Zerfall zeigten. Für diese Versuche war eigens eine neue Anordnung mit rasch rotierendem Bleitarget, das von einem nahezu geschlossenen Ring von Glimmerdetektoren umgeben war, entwickelt worden. Am wenigsten erwartet (für mich, aber nicht für Oganessjan) war die Tatsache, dass die aus Bleikernen entstandenen Konglomeratkerne weniger Neutronen emittieren als die Produkte gewöhnlicher Kernreaktionen. Der neue Strahler entstand folgendermaßen:

$^{207}Pb + {}^{54}Cr \longrightarrow {}^{259}106 + 2\ {}^{1}n.$

Die Reaktion kam mir seltsam vor, so dass ich eine Diskussion begann:
»Wieso denn das? Gewöhnlich werden vier bis fünf Neutronen emittiert; anders ist die Anregungsenergie nicht zu beseitigen. Du selbst hast mir seinerzeit erklärt, dass ein Neutron im Durchschnitt 10 MeV abführt. Hier beträgt die Anzahl der abgegebenen Neutronen nur die Hälfte bis ein Drittel des üblichen Wertes? Und das beim Beschuss mit schweren Ionen? Demnach betrüge die Anregungsenergie der Blei-Chrom-Legierung nur 20 MeV. Unwahrscheinlich wenig!«
»Du vergisst die Schaleneffekte«, entgegnete Oganessjan ungerührt.
»Aha! Die magischen Kerne! Vollbesetzte Nukleonenschalen stabilisieren die Konstruktion, und Schaleneffekte halten die erworbenen Nukleonen gewissermaßen fest. Supergastfreundliche Gastgeber verriegeln und verrammeln die Tür, damit sich die Gäste nicht entfernen können?«
»Nein. Sie sind gar nicht gastfreundlich. Der als Geschoss verwendete Kern muss auf die Umstrukturierung des Targetkerns zuviel Energie aufwenden, darum ist der Energierest klein. Um bei deiner Analogie zu bleiben, wir haben es nicht mit einem Gast, sondern mit einem Einbrecher zu tun, der so lange gebraucht hat, um dass Schloss zu öffnen, dass er nun nicht mehr die Kraft besitzt, viel hinwegzutragen.«
»Wenn aber die Schaleneffekte tatsächlich so stark sind, dann sind Bleitargets eine Art Klondyke in der Physik? Eisen auf Blei, und schon haben wir das 108. Element, mit Cobalt das 109., und mit dem 32. Element, dem Germanium, erreicht man dann ein langlebiges Element, die Nummer 114 von der Stabilitätsinsel?«
»Klondyke ist etwas übertrieben. Wir wissen vorläufig nicht, wo diese Reaktionen die Grenze ihrer Möglichkeiten haben. Der Coulombsche Wall kann sehr hoch sein. Aber das 108. Element werden wir bald probieren.«
»Und wie soll das 106. Element heißen?«
»Ist das so wichtig? Über Namen zu reden, ist es jetzt noch zu früh.«
Die erste Mitteilung über die Entdeckung des 106. Elements erfolgte durch G. N. Flerow während einer Sitzung des Wissenschaftlichen Rates des Vereinigten Instituts für Kernforschung am 27. Mai 1974. Der erste Artikel über die Synthese des Isotops $^{259}106$ ist vom 11. Juli 1974 datiert. Damals hatte man bereits über sechzig spontane Kernteilungen mit einer Halbwertszeit von etwa 0,007 Sekunden registriert.

Ausführlicher zum Verfahren

Woher wusste man so sicher, dass es sich dabei um neue Kerne handelte? Kein bis dahin bekannter, der spontanen Kernteilung unterliegender Kern wies diese Kennwerte auf. Mehr noch: Änderungen der Kernreaktionsbedingungen (ein anderes Bleiisotop als Target bzw. Beschuss des unveränderten Targets mit einem anderen Chromisotop) führten zum Verschwinden des beobachteten Effekts.
Die Synthese nach dem neuen Verfahren war alles andere als nur ein geglücktes Abenteuer. Hier war wissenschaftliche Kühnheit bewiesen worden, gestützt auf strenge Logik und Konsequenz bei der Akkumulation von Versuchsdaten.
Der Gedanke, dass Schaleneffekte, wie sie bei magischen Kernen vorliegen sowie bei Kernen in der Nähe magischer Kerne, der Entdeckung des neuen Elements förderlich sein könnten, bedurfte sowohl der theoretischen Begründung als auch der experimentellen Überprüfung. Darum rechnete einer der Theoretiker des LKR, A. S. Iljinow, lange »an der Reaktion herum«, ermittelte die Bildungswahrscheinlichkeit der neuen Kerne, schätzte die Hindernisse ab.

Aus den Berechnungen ging hervor, dass der Versuch sich lohnt. Woran sollte man den Versuch durchführen? Sollte gleich ein neues Element dargestellt werden? Man entschloss sich, einen ersten Versuch zu beginnen, und zwar die Herstellung eines bekannten Isotops nach dem neuen Verfahren. Welches Isotop war dazu besonders geeignet?
Erstens musste es ein gut untersuchtes, der Spontanteilung unterliegendes Isotop sein. Zweitens musste grundsätzlich die Möglichkeit bestehen, dieses Isotop durch eine Kernreaktion zwischen Blei und einem Ion darzustellen, das beträchtlich schwerer war als die früher verwendeten, z. B. unter Verwendung von Argon.
Man wählte die folgende Reaktion:

$$^{208}\mathrm{Pb} + {}^{40}\mathrm{Ar} \longrightarrow {}^{244}\mathrm{Fm} + 4\ {}^{1}\mathrm{n}.$$

Fermium 244, ein dem Spontanzerfall unterliegendes Isotop mit der Halbwertszeit von 3,3 Millisekunden, ist gründlich erforscht. Aus Berechnungen folgte, dass seine Bildungswahrscheinlichkeit bei Verwendung von Blei und Argon immerhin ein Zehntel der klassischen Kernreaktion unter Beteiligung von Uran und Sauerstoff beträgt. Wenn es sich jedoch so verhielt, konnte man, ausgerüstet mit einer empfindlichen Apparatur, an die Arbeit gehen.
Man probierte und erhielt einen Spontanteilungsstrahler mit der Halbwertszeit von $4 \pm 0{,}5$ Millisekunden, genau das, wonach man gesucht hatte! Das Modell funktionierte; die Schaleneffekte beim Blei hatten die Darstellung eines bekannten Strahlers ermöglicht.
Die nächste Etappe bestand in der Synthese bisher unbekannter Isotope eines bekannten Elements nach dem neuen Verfahren. Zur Herstellung der Neutronenmangelisotope ^{254}Ku, ^{255}Ku und ^{256}Ku wurden Titan-Ionen und wiederum Bleitargets verwendet.
Das wichtigste Ergebnis dieser Arbeit war nicht die Herstellung dreier neuer Kernmodifikationen an und für sich. Die Halbwertszeiten dieser Kerne (in Bezug auf den Spontanzerfall) haben zusammen mit früheren Versuchsergebnissen die Vorstellungen über die Systematik der Halbwertszeiten der Isotope des Elements Nummer 104 von Grund auf verändert.
Die dritte Etappe in der Arbeit mit Bleitargets wurde die Synthese eines neuen, des 106. Elements. Wie und wann man es erstmals darstellte, haben wir bereits berichtet. Aber es gab auch ein anderes Experiment.

Kalifornien, September 1974

Im September 1974 wurde auch in den USA eine Mitteilung über die Entdeckung des 106. Elements veröffentlicht. Neben dem bekannten Lawrence-Laboratorium in Berkeley hatten an dieser Arbeit auch Mitarbeiter des Lawrence-Laboratoriums in Livermore teilgenommen. Die Synthese des Isotops ^{263}106 erfolgte durch Beschuss eines Kaliforniumtargets mit Sauerstoff-18-Ionen, die in dem neuen Superhighlac-Beschleuniger beschleunigt worden waren. Die Daten dieses Isotops stehen zu Beginn unseres Artikels.
Es ist nicht ausgeschlossen, dass sich dieses Isotop für zukünftige Untersuchungen des Elements Nummer 106 als bedeutsamer erweisen wird als das Isotop ^{259}106, da es eine beträchtlich größere Lebensdauer hat. Doch diese Arbeit ist methodologisch der Tradition verhaftet. Zweifellos ist es ein bemerkenswerter Erfolg, dass es gelang, ein Kaliforniumtarget herzustellen. Aber die Synthese unter Einsatz immer schwererer Targets führt in eine Sackgasse. Dieses Verfahren hat sich erschöpft oder ist davon nicht weit entfernt. Deshalb mussten neue Verfahren, neue Ideen entwickelt werden. Die Tatsache, dass gerade Dubna zum Geburtsort dieser Verfahren und Ideen wurde, ist charakteristisch und bemerkenswert zugleich.

Ebenso wie nach der Entdeckung des 104. und des 105. Elements brachten Opponenten aus Berkeley ihre Zweifel dahingehend zum Ausdruck, dass das neue Element tatsächlich entdeckt sei. Einmal mehr wurde das alte, angeschlagene Argument wiederholt, wonach man aus der Spontanteilung nichts bestimmen kann. Doch genau die gleichen und nicht ganz objektiven Kritiker stellten fest, dass die neue Arbeit aus Dubna sehr interessant sei; die Dubnaer Gruppe habe »Pionierarbeit bei der Benutzung schwerer Ionen geleistet, die noch niemand zuvor beschleunigt und bei Kernreaktionen eingesetzt hat«. Mehr noch: Die amerikanischen Physiker erklärten in ihren Veröffentlichungen, dass sie das neue Verfahren zukünftig auch einsetzen werden.
In ihrer ersten Mitteilung über die Darstellung des Isotops $^{236}106$ teilte die Gruppe um Ghiorso mit, sie »habe beschlossen, sich aller Vorschläge hinsichtlich der Namensgebung für das 106. Element bis zur Klärung der Situation zu enthalten«. Gänzlich neue Töne alten Prioritätsstreit um die Transurane.

Das zweite Gespräch

Ein weiteres Mal unterhielt ich mich mit J. Z. Oganessjan über das neue Verfahren, die Grenzen seiner Möglichkeiten und seine Perspektiven. Hier ein Ausschnitt aus dem Interview, das Ende November 1974 stattfand:
»Eure Übervorsichtigkeit kommt mir nicht sehr logisch vor. Warum wollt ihr jetzt, da das neue Verfahren zur Verfügung steht, nicht gleich einige Elemente überspringen und die Stabilitätsinsel erreichen? Warum sollte man beispielsweise nicht versuchen, die Reaktion 82 + 32 = 114 zu realisieren, oder auch bis zum 116. Element gehen, damit nach α-Zerfall ein zwar seit langem erwartetes, aber vorläufig noch hypothetisches, langlebiges Superelement entsteht?«
»Jetzt ist das schwierig...«
»Ich verstehe, dass es schwierig ist. Aber wenn es klappt, dann hätte man nicht das nächste Strohfeuer, sondern einen richtigen Dauerbrenner, ein wirklich langlebiges Element. Eine Widerlegung der Theoretiker nicht nur in irgendwelchem Kleinkram, sondern in grundlegenden Fragen!«
»Verlockend schon, aber noch zu früh.«
»Warum zu früh? Welche Hindernisse stehen dem Vorhaben im Wege: physikalische, radiologische, moralische?«
»In erster Linie technische. Aber das wäre eine lange Unterhaltung ohne direkten Bezug auf das 106. Element. Also wollen wir jetzt nicht von den Schwierigkeiten reden. Wenn sie erst einmal überwanden sind, ist auch die Unterhaltung interessanter«.
So konnte ich Oganessjan damals keine Antwort auf meine Frage entlocken. Später sagte mir Flerow dazu:
»Zum gegenwärtigen Zeitpunkt steht bereits fest, dass das neue Verfahren nicht nur zur Synthese des 106. Elements geeignet ist. Wir glauben, dass das 107. und das 108. in nicht allzuferner Zukunft liegen. Die außergewöhnlichen Möglichkeiten des neuen Verfahrens werden sich uns jedoch erst nach Inbetriebnahme des neuen Beschleunigers für schwere Ionen in Dubna, des Zyklotrons U-400, völlig erschließen.«
Nun bleibt nicht mehr viel zu berichten. Ende 1974 hatte man in Dubna schon über 120 Kerne des neuen Elements beobachtet. Man stellte fest, dass sich durchschnittlich zwei von drei Kernen spontan teilen, während sich der dritte Kern unter Aussendung eines α-Teilchens in einen ^{255}Ku-Kern mit einer Halbwertszeit von etwa 4 Sekunden verwandelt. Nicht uninteressant ist auch die Tatsache, dass diese Tochterkerne erstmals ebenfalls aus Blei erhalten wurden. Versuche zur Synthese anderer Isotope des Elements Nummer 106 begannen ebenso wie Versuche zur Synthese schwererer Elemente.

Das Element 107

von W. W. Stanzo



Erste Angaben

Im Vereinigten Institut für Kernforschung in Dubna wurden bei Beschuss eines Bismuttargets mit im Zyklotron beschleunigten Chrom-Ionen zwei neue spontan zerfallende Strahler, mit einer Halbwertszeit von etwa 5 Sekunden bzw. etwa 2 Millisekunden erhalten. Es gibt Gründe für die Annahme, dass die kurzlebige Aktivität ihre Ursache im Zerfall der zum ersten Mal synthetisierten Kerne des 107. Elements hat.

Die Experimente zur Synthese des Elements Nummer 107 wurden in Dubna bald nach der Darstellung des 106. Elements begonnen. Man hatte sich dazu entschlossen, das gleiche Verfahren, die gleiche Art des Herangehens und auch die gleichen Verfahren zur Registrierung zu verwenden wie bei der vorangegangenen Synthese. Targets aus verhältnismäßig leichten Elementen (Blei und seine Nachbarelemente im Periodensystem) wurden mit sehr schweren Ionen beschossen, wobei man geeignete Elemente aus dem mittleren Bereich des Periodensystems wählte.

Das 107. Element konnte grundsätzlich beim Beschuss von Thallium mit Eisen, von Blei mit Mangan und von Bismut mit Chrom entstehen. Berechnungen zeigten, dass der größte Querschnitt, d. h. die größte Wahrscheinlichkeit für die Entstehung von Kernen des 107. Elements, bei folgender Kernreaktion zu erwarten ist:

$$^{209}\mathrm{Bi} + {}^{54}\mathrm{Cr} \longrightarrow {}^{261}107 + 2\ {}^{1}\mathrm{n}.$$

Mit Hilfe des großen Dubnaer Zyklotrons erzielte man ein Bündel achtfach geladener Chrom-Ionen von hinreichender Intensität und Energie. Nach den ersten Bestrahlungen von Bismuttargets mit diesen Ionen entdeckte man einen neuen spontan zerfallenden Strahler mit einer Halbwertszeit von etwa 5 Sekunden. Es gelang, den gleichen Strahler auch bei Kontrollversuchen darzustellen, bei denen ein anderes Target und ein anderes Beschuss-Ion verwendet wurden, unter der einzigen Voraussetzung, dass die Protonensumme von verschmolzenen Kernen unverändert gleich 107 blieb.

Die Halbwertszeit des neuen Strahlers von 5 Sekunden ließ aufhorchen. Freilich konnte man die Wahrscheinlichkeit einer so hohen Lebensdauer des Kerns $^{261}107$ nicht ganz ausschließen, doch sehr viel wahrscheinlicher für derartige Kerne wäre eine Lebensdauer in der Größenordnung einer Millisekunde gewesen. Daher nahm man an, der 5-s-Strah-ler sei nicht der Kern des 107. Elements, sondern ein Tochterkern, nämlich $^{257}105$, der im Ergebnis des a-Zerfalls von Kernen des 107. Elements entsteht.

Nunmehr unternahm man Versuche, bei denen sich Kerne des Typs $^{257}105$ bilden mussten, das 107. Element jedoch nicht entstehen konnte, und zwar Kernreaktionen von Bismut mit Titan sowie Blei mit Vanadium. Dabei wurde die 5-Sekunden-Aktivität erneut beobachtet; dass sie dem 105. und nicht dem 107. Element zuzuordnen sei, war nun bewiesen (83 + 22 = 82 + 23 = 105).

Nachdem man die Apparatur auf die Registrierung sehr kurzlebiger Strahler umgerüstet hatte, wiederholte man die Kernreaktion von Bismut mit Chrom, bei der das 107. Element entstehen musste. Bei diesen Versuchen »erwischte« man dann auch einen anderen neuen α-Strahler mit einer Halbwertszeit (bezüglich der Spontanteilung) von etwa 2 Millisekunden.

Beim Beschuss des gleichen Targets mit Ionen von Titan 50 und Chrom 53 wurde diese kurzlebige Aktivität nicht registriert; sie entstand nur in der Reaktion von ^{209}Bi mit ^{53}Cr. Daraus konnte man den Schluss ziehen, dass sich das 107. Element im Verlauf der genannten Reaktion bildet, und zwar das Isotop mit der Massenzahl 261.

Vorläufig weiß man wenig über das 107. Element. Ein Teil der Kerne von ^{261}107, ungefähr 20 %, zerfällt spontan; die übrigen senden a-Teilchen aus und verwandeln sich dabei in das Isotop ^{257}105 mit der Halbwertszeit von 5 Sekunden.

Da die meisten Kerne von ^{261}107 dem α-Zerfall unterliegen, hoffen die Physiker, dass schwerere Isotope des 107. Elements eine größere Lebensdauer haben werden.

Wenn sich das bewahrheitet, dann hätten die Theoretiker recht, die behaupten, die Lebensdauer der überschweren Kerne werde wachsen, je mehr man sich den Ordnungszahlen um 114 nähert, und dass unter den Elementen des zweiten Hunderts eine »Stabilitätsinsel« existieren könne.

Die Darstellung der verhältnismäßig langlebigen schweren Isotope des 107. Elements steht allerdings vorläufig noch bevor. Bisher sind nur etwas mehr als 100 Ereignisse beobachtet worden, die die Forscher als Zerfall des außerordentlich kurzlebigen Isotops ^{261}107 deuten...

Und nach dem 107?

von G. N. Flerow



Gespräch zwischen einem Korrespondenten der Zeitschrift »Chemie und Leben« und dem Direktor des Laboratoriums für Kernreaktionen des Vereinigten Instituts für Kernforschung in Dubna, Akademiemitglied G. N. Flerow:

Korrespondent: Die erste Frage hängt nicht mit Problemen der Transurane zusammen. Sie gilt der Wechselbeziehung zwischen Kernphysik und Periodensystem.

G. N. Flerow: Die Synthese neuer Elemente ist nicht das Schwierigste. Schwieriger ist es, nachzuweisen, dass man wirklich ein neues Element erhalten hat. Dank dem Periodengesetz befinden sich die Physiker, die neue chemische Elemente synthetisieren, in einer günstigeren Situation als die Seefahrer, die irgendwann einmal neue Inseln und Länder entdeckt haben. Bei Beginn der Arbeit wissen wir schon dies und das über unsere noch nicht entdeckten »Inseln«; das verleiht der Suche eine Zielrichtung.

Als Mendelejew sein bedeutendes Periodensystem entwickelte, gab es noch keine Kernphysik, auch die Radioaktivität war noch nicht entdeckt. Marie Sklodowska-Curie war am Tag der Formulierung des Periodensystems, am 1. März 1869, noch keine zwei Jahre alt. Die bloße Idee einer Umwandlung von Elementen erschien damals alchemistisch und unwissenschaftlich. Ich glaube, dass das für die Wissenschaft von Nutzen gewesen ist, weil diese Idee in einem gewissen Maße die Klärung der Gesetzmäßigkeiten hätte erschweren können, die Mendelejew in seinem System verallgemeinert hat.

Intuitiv empfand er die außerordentliche Wichtigkeit der nach den Ordnungszahlen letzten Elemente und richtete den Blick der Forscher auf jenes Gebiet des Periodensystems, aus dem in der Folgezeit die Kernphysik erwuchs.

Ich möchte hier Mendelejews Worte in Erinnerung bringen, die er in jenen Jahren in seinen »Grundlagen der Chemie« niedergeschrieben hat:

»In der Überzeugung, dass die Erforschung des Urans, beginnend bei seinen natürlichen Quellen, noch zu vielen neuen Entdeckungen führen wird, rate ich allen, die einen Gegenstand für neue Arbeiten suchen, unbedenklich, sich besonders sorgfältig mit Uran Verbindungen zu befassen.«

Wenn zu Anfang unter den Physikern (ich meine die Kernphysiker) die Meinung verbreitet war, dass ihre Wissenschaft und das Periodensystem nur wenig miteinander zu tun hätten, so war das eine der kürzestlebigen Ideen. Kein Physiker, kein Chemiker und auch kein anderer Naturforscher kann, wie sehr er es immer wünschen möge, die Naturgesetze umgehen. Zu den Naturgesetzen gehört aber auch das Periodensystem. Und jener Bereich der Kernphysik, in dem ich zu arbeiten das Glück habe, erweitert die Grenzen des Periodensystems und stützt sich dabei auf dieses System selbst.

Korrespondent: Was ist, von Ihrem Standpunkt aus betrachtet, wichtiger, sich weiter mit der Erforschung bereits bekannter Elemente und Isotope zu befassen oder neue zu synthetisieren?

G. N. Flerow: Je weiter ein Isotop vom Stabilitätsbereich entfernt ist, umso mehr Information über die Kernstruktur vermag es zu geben. Die Erforschung von Stoff in extremen Zuständen, unter extremen Existenzbedingungen, ist ein allgemeines Verfahren, das von den Physikern ebenso wie von den Chemikern verwendet wird. Vom Stabilitätsbereich weit entfernte Isotope sind nichts anderes als ein »extremes Forschungsobjekt«.

Untersuchungen überschwerer Kerne sind vor allem wichtig, weil sie uns die Möglichkeit geben, ein Maximum an Information über die Kernstruktur zu erhalten. Darum lohnt der Aufwand von Kraft und Mitteln für die Synthese und Untersuchung neuer Elemente.

Korrespondent: Was ist das größte Hindernis für die Synthese und Identifizierung von Elementen mit Ordnungszahlen über 107, und wie kann man diese Hindernisse überwinden?

G. N. Flerow: Die Haupthindernisse liegen im raschen Zerfall der Kerne, in ihrer verschwindend geringen Lebensdauer und dem immer weiter abnehmenden Entstehungsquerschnitt; d. h., die »Ausbeute« an neuen Kernen in Kernreaktionen nimmt ab. Das bedeutet jedoch nicht, dass das 107. Element das letzte Element wäre und das System abschließt.

Es gibt hier einen Gedanken, der auf den ersten Blick paradox erscheint: Man will zur Synthese neuer Elemente die Erscheinung ausnutzen, die die Synthese neuer Elemente behindert, den »momentanen« Zerfall. Beim Beschuss eines aus irgendeinem schweren Element angefertigten Targets mit sehr schweren Ionen, beispielsweise Uran-Ionen, entstehen für unfassbar kurze Zeit Nukleonengebilde (die noch keine Kerne darstellen), deren Ladung in der Größenordnung von 200 liegt. Unter den Bruchstücken derartiger Kerne könnten sich relativ stabile Isotope des 114. bzw. 126. Elements befinden. Vorläufig sind wir noch nicht imstande, Uranbündel zu beschleunigen, aber das sind zeitweilige Schwierigkeiten. Das ist mehr eine Sache der Technik.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass es auch in der Erdrinde überschwere Elemente gibt, und obwohl es vorläufig im Verlauf keines einzigen Experimentes (solche Experimente wurden in verschiedenen Ländern durchgeführt) gelang, Isotope von den »Stabilitätsinseln« zu finden, ist der Gedanke daran natürlich noch nicht überholt.

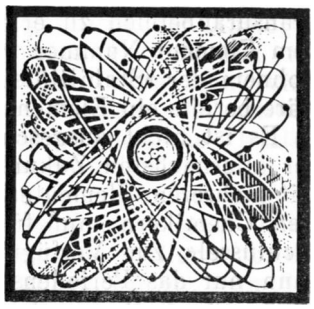
Korrespondent: Den Hauptteil Ihrer Hoffnung auf die Entdeckung neuer Elemente verknüpfen Sie jedoch trotz allem mit der Synthese?

G. N. Flerow: Es gibt verschiedene Möglichkeiten der Synthese. Hier genügt es wohl, zu sagen, dass man seit Entwicklungsbeginn der Kernphysik nur etwa 1600 Kerne identifiziert und erforscht hat. Die Berechnungen zeigen jedoch, dass man bei Bestrahlung von Uran mit Uran-Ionen einer Energie in der Größenordnung von 1 GeV mindestens 6000 verschiedene Kerne erhalten kann.

Von der Tatsache freilich, dass Mendelejews Periodensystem nicht mit dem Element Nummer 107 endet, sind heute wahrscheinlich alle Physiker überzeugt, die sich mit der Synthese neuer Elemente und Isotope befassen.

Die achte Periode: Wie wird sie aussehen?

von W. I. Goldanski



Am nächstliegenden wäre wohl die Annahme, dass diese Periode ähnlich den anderen großen Perioden im Mendelejewschen Periodensystem, insbesondere ähnlich der 7. Periode, mit der das Periodensystem heute abschließt. 32 Elemente umfassen wird. 1968 hat Korrespondierendes Mitglied der Akademie der Wissenschaften der UdSSR W. I. Goldanski eine Hypothese veröffentlicht, die eine andere Struktur der 8. Periode annimmt. Danach enthält sie nicht 32, sondern 50 Elemente.

Das letzte Kapitel dieses Buches besteht aus der Aufzeichnung eines Interviews, das W. I. Goldanski einem Korrespondenten der Zeitschrift »Chemie und Leben« gewährte:

Korrespondent: Was hat Sie veranlasst, sich über die Struktur der 8. Periode des Mendelejewschen Periodensystems Gedanken zu machen? Vorläufig erscheinen die Elemente dieser Periode doch wohl im höchsten Maße schwer zugänglich.

W. I. Goldanski: Noch vor einigen Jahren schien es, als sei die Frage nach den chemischen Eigenschaften von Elementen der 8. Periode rein scholastischer Natur. Die Physiker hatten Hoffnung, noch die Isotope einiger weiterer neuer Elemente, etwa bis zur Ordnungszahl 110, zu erhalten, doch meinte man. die Chemiker würden damit nichts anfangen können, weil die Lebensdauer der neuen Kerne allzu kurz ist. Dann kamen jedoch optimistischere Prognosen auf; die (Theoretiker berechneten die Existenzmöglichkeit von »Stabilitätsinseln«, und auch die Verfahren der Radiochemie werden immer schneller. Einverstanden, es wird immer schwerer, neue Elemente darzustellen. Trotzdem haben wir Grund, einen »Sprung« in den fernen Transuranbereich zu erwarten. Die 7. Periode endet mit dem Element Nummer 118, und einer der vermuteten »Bewohner« der »Stabilitätsinseln«, das Element Nummer 126, wäre bereits ein Element der 8. Periode.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Chemiker schon in der allernächsten Zukunft mit einem Element oder sogar mit mehreren Elementen der 8. Periode zu tun bekommen. Den Chemikern muss für diese Elemente ein theoretischer »Schlüssel« zur Verfügung stehen. Dieser Schlüssel aber kann nur das Periodensystem von D. I. Mendelejew sein, seine extrem strenge Logik und die sich auf dieser Logik aufbauende Weiterentwicklung.

Korrespondent: Sie haben gesagt »Elemente der 8. Periode«. Welche Gründe gibt es dafür?

W. I. Goldanski: 1963 wurden die Schöpfer der Theorie der Schalenstruktur des Kerns, M. Göppert-Mayer und H. D. Jensen, mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Nach dieser Theorie kann es im Kern wie im Atom Fälle einer maximalen Besetzung bestimmter Schalen geben. Während es beim Atom Elektronenschalen sind, ist hier von Protonen- und Neutronenschalen die Rede. Die »magischen Zahlen«, über die in Zeitungen und Zeitschriften viel geschrieben worden ist, gelten gerade für Fälle einer maximalen Auffüllung von Protonen- und Neutronenschalen im Kern. Ich will hier nicht alle magischen Zahlen aufzählen, sondern sage nur, dass die 126 und die 184 dazugehören. Demnach müsste das Isotop $^{310}126$, das im Kern 126 Protonen und 184 Neutronen enthält, eine Lebensdauer haben, die beträchtlich über den Werten für andere Kerne des fernen Transuranbereiches liegt. Es ist ja »doppelt magisch«. Möglicherweise gibt es irgendwo in diesem Bereich weniger »lebensfähige«, doch immerhin (bezüglich ihrer Lebensdauer) für chemische Untersuchungen brauchbare Isotope. Natürlich bin ich absolut nicht davon überzeugt, dass es gelingen wird, sämtliche Elemente der 8. Periode darzustellen, doch einige von ihnen – das kann sehr wohl sein.

Korrespondent: Ihrer Hypothese zufolge wird es sich bei der 8. Periode um eine überlange Periode mit 50 Elementen handeln. Irgendwie passt das nicht zum Periodensystem, wie wir es heute kennen, wo alles auf Analogien beruht.

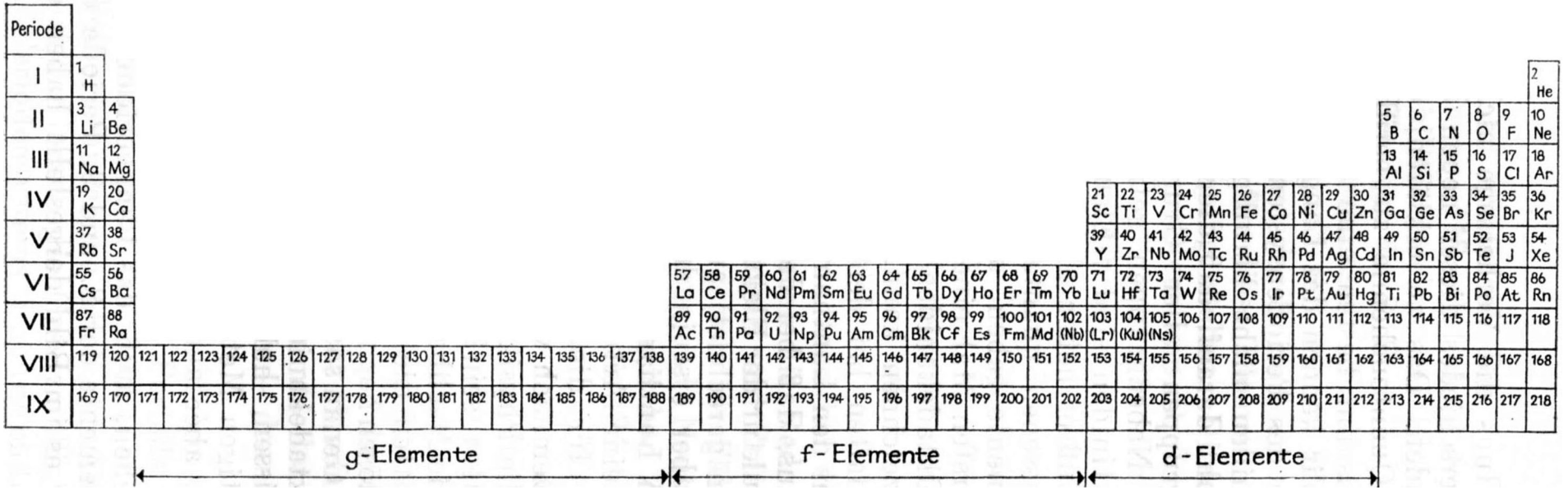
W. I. Goldanski: Gerade die Gesetzmäßigkeiten des Mendelejewschen Periodensystems in Anwendung auf die 8. Periode erlauben uns die Vorhersage nicht der Analogie, sondern des Unterschiedes dieser neuen Periode von den bereits existierenden. Das zu erklären, ohne recht viele Grundlagen der Quantenchemie zu berühren, ist schwer.

Lassen Sie uns am besten eine zeichnerische Darstellung benutzen. Wir kennen das Langperiodensystem, d. h. jene Schreibweise des Periodensystems, worin die Lanthaniden und Actiniden nicht herausgegliedert sind. Diese Schreibweise beruht darauf, dass die *s*-und *p*-Elemente, die die Hauptnebengruppen aller Gruppen bilden, von den *d*-Elementen der Nebengruppen getrennt sind. Die Lanthaniden und Actiniden sind *f*-Elemente. Und in der 8. und 9. Periode muss es neben allen diesen Elementen nach den hier weggelassenen quantenchemischen Berechnungen auch noch *g*-Elemente geben, und zwar je 18 *g*-Elemente. Hier wird zum ersten Mal eine ganz neue Familie auftreten, die man als Oktadekaniden (von dem lateinischen Wort für achtzehn) bezeichnen kann. Die Ähnlichkeit der chemischen Eigenschaften bei den Oktadekaniden muss noch größer sein als bei den Lanthaniden und Actiniden. In der Tat sieht es so aus, dass bei den Lanthaniden der Unterschied in der Struktur der Elektronenschalen erst in der 3. Schale (von außen gerechnet) auftritt; bei den Oktadekaniden wäre das aber erst in der vierten Schale der Fall. Während bei den Lanthaniden als nächstes Homolog, gewissermaßen als eine Art Verhaltensmuster, das Yttrium dient, wäre dies für die Oktadekaniden das Actinium.

Korrespondent: Demnach würde das 126. Element, auf dessen Entdeckung die Physiker so sehr hoffen, chemisch einer der »Superzwillinge« sein? Und wenn sich nun herausstellt, dass auch die Nachbarelemente relativ stabile Isotope besitzen, dann hätten die Chemiker das Problem der »Supertrennung« zu lösen?

W. I. Goldanski: Genau so ist es. Das Element Nummer 126 wird eines der Oktadekaniden sein, und die Chemiker, die es erforschen müssen, haben die Begegnung mit einem schweren dreiwertigen Metall zu erwarten, das dem Actinium sehr ähnelt, aber auch den Nachbarn des Elements Nummer 126.

Insgesamt gesehen, muss das Langperiodensystem unter Ergänzung der Elemente der 8. und 9. Periode offenbar so aussehen, wie wir es im Bild dargestellt haben (siehe nächste Seite).


Periode
I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
IX
1 H
2 He
3 Li
4 Be
5 B
6 C
7 N
8 O
9 F
10 Ne
11 Na
12 Mg
13 Al
14 Si
15 P
16 S
17 Cl
18 Ar
19 K
20 Ca
21 Sc
22 Ti
23 V
24 Cr
25 Mn
26 Fe
27 Co
28 Ni
29 Cu
30 Zn
31 Ga
32 Ge
33 As
34 Se
35 Br
36 Kr
37 Rb
38 Sr
39 Y
40 Zr
41 Nb
42 Mo
43 Tc
44 Ru
45 Rh
46 Pd
47 Ag
48 Cd
49 In
50 Sn
51 Sb
52 Te
53 J
54 Xe
55 Cs
56 Ba
57 La
58 Ce
59 Pr
60 Nd
61 Pm
62 Sm
63 Eu
64 Gd
65 Tb
66 Dy
67 Ho
68 Er
69 Tm
70 Yb
71 Lu
72 Hf
73 Ta
74 W
75 Re
76 Os
77 Ir
78 Pt
79 Au
80 Hg
81 Ti
82 Pb
83 Bi
84 Po
85 At
86 Rn
87 Fr
88 Ra
89 Ac
90 Th
91 Pa
92 U
93 Np
94 Pu
95 Am
96 Cm
97 Bk
98 Cf
99 Es
100 Fm
101 Md
102 (Nb)
103 (Lr)
104 (Ku)
105 (Ns)
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
g-Elemente
f-Elemente
d-Elemente