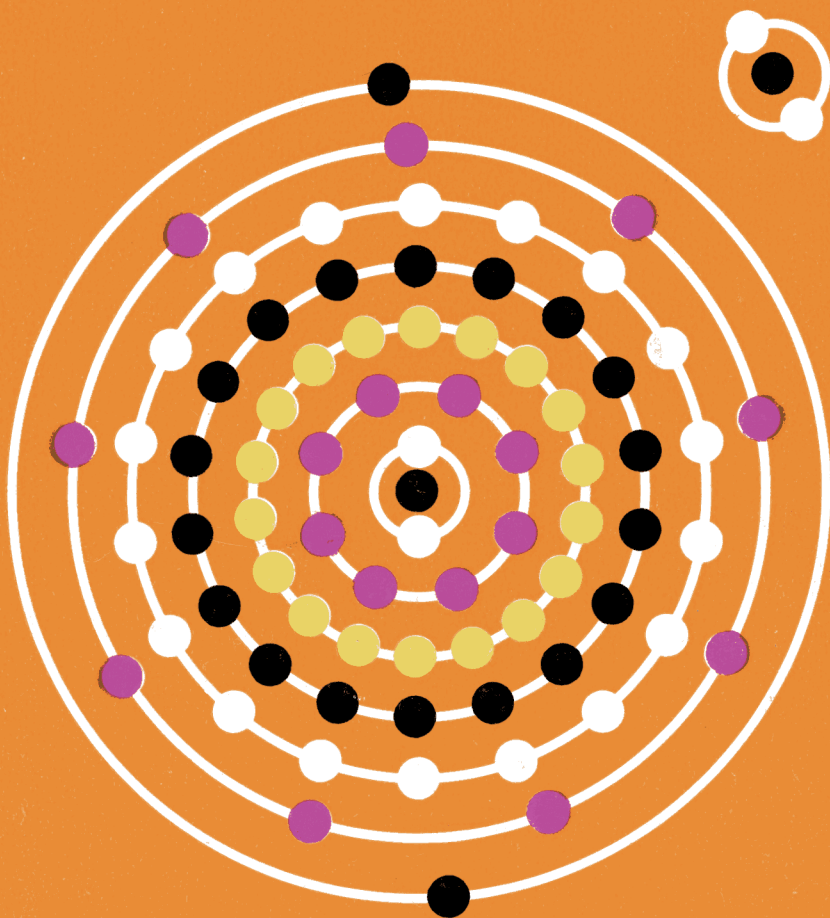


TAUBE · RUDENKO

Vom Wasserstoff bis zu den Transuranen



P. R. Taube / J. I. Rudenko

Vom Wasserstoff bis zu den Transuranen

Mit 71 Bildern und zwei Beilagen



VEB FACHBUCHVERLAG LEIPZIG

Bearbeiter der deutschen Auflage:
Dr. Gerhard Werner, Institut für anorganische Chemie der
Karl-Marx-Universität Leipzig
Übersetzer:
Paul Hüter, Leipzig
Titel der sowjetischen Originalausgabe:
П. Р. Таубе/Е. И. Руденко
От водорода до . . . ?
Издательство „Высшая школа“, Москва 1967 г.



Redaktionsschluß: 31. 12. 1967

ES 18 C 1

Copyright by VEB Fachbuchverlag Leipzig 1968

Satz und Druck: Druckhaus Aufwärts, Leipzig III/18, 20 - 240/68

Veröffentlicht unter der Lizenznummer 210/110/68

Vorwort zur deutschen Auflage

Seit Jahren fragten Leser vergebens nach allgemeinverständlichen Büchern, die ausführlich über die chemischen Elemente des Periodensystems berichten. Als wir vor einiger Zeit auf die dritte Auflage des sowjetischen Buches „Vom Wasserstoff bis . . . ?“ hingewiesen wurden, nahmen wir Kontakt mit dem Verlag „Hochschule“ in Moskau auf, der die russische Originalausgabe herausgebracht hatte. Wir erhielten Einsicht in das Manuskript der dort vorbereiteten vierten Auflage und entschlossen uns nach sorgfältiger Prüfung, das ansprechende, über viele Gebiete der modernen Wissenschaft und Technik orientierende populärwissenschaftliche Werk auch dem deutschen Leser zugänglich zu machen.

Neben der Übersetzung war eine umfassende Bearbeitung des Textes erforderlich, die es sich angelegen sein ließ, den Stoff, wo es nötig war, aus seiner direkten Bestimmung für den sowjetischen Leser zu lösen und ihn dem deutschen Benutzer näherzubringen. In diesem Zusammenhang ergaben sich einige, im Verhältnis zum Textganzen geringfügige Ergänzungen und Umstellungen. Außerdem wurde das im Original illustrationslose Werk durch textbezogene Bilder ergänzt.

Das Buch, dem wir zur Verdeutlichung seines Anliegens den Titel „Vom Wasserstoff bis zu den Transuranen“ gaben, berichtet von Entdeckung, Vorkommen, Eigenschaften und Verwendung aller bisher entdeckten 104 Elemente des Periodensystems. Die Rolle Mendelejews für die wissenschaftliche Chemie wird umfassend gewürdigt. Er entdeckte das Gesetz der Periodizität der Eigenschaften chemischer Elemente, wenn sie nach steigenden relativen Atommassen (Atomgewichten) angeordnet werden. Auf Grund vorhandener Lücken im System konnte er Existenz und Eigenschaften noch unbekannter Elemente voraussagen und die relativen Atommassen einiger bekannter Elemente berichtigen. Etwa gleich-

zeitig mit Mendelejew, aber unabhängig von ihm, stellte auch Lothar Meyer das Periodensystem auf. Während Mendelejew fest davon überzeugt war, eines der wichtigsten Naturgesetze entdeckt zu haben und es deshalb zum Maßstab für die Bewertung der bis dahin vorliegenden Versuchsergebnisse machte, betonte Meyer, daß es verfrüht wäre, auf so unsicheren Grundlagen eine Änderung der bekannten relativen Atommassen vorzunehmen. Später wurde gezeigt, daß relative Atommasse und Kernladungszahl parallel verlaufen. Somit ist heute die Kernladungszahl (Ordnungszahl) das ordnende Prinzip im Periodensystem. Nach dieser Ordnungszahl sind die Elemente auch in unserem Buch beschrieben.

Damit dem Leser bei der Arbeit mit dem Buch die Möglichkeit gegeben wird, das Periodensystem und den Schalenaufbau ständig vor sich liegen zu haben, ist beides dem Buch als herausnehmbare Beilage angefügt.

Wir hoffen, daß die deutsche Ausgabe des Buches ebenso viele begeisterte Leser findet wie die russische, die 1967 in vierter Auflage erschien.

An dieser Stelle sei uns auch gestattet, dem Originalverlag, dem Übersetzer und Bearbeiter sowie den Gutachtern für ihre Hilfe beim Wachsen dieses Werkes zu danken.

Der Verlag

Aus dem Vorwort zur vierten sowjetischen Auflage

In der kurzen Geschichte dieses populären Buches über die chemischen Elemente standen die Verfasser dreimal vor der Tatsache, daß der Titel ihrer Publikation nicht mit der Wirklichkeit übereinstimmte. Die erste Auflage des Werkes (Astrachan 1958) erhielt die Überschrift „Einhundertundeins“. Aber schon beim Erscheinen des Buches war das neue Element 102 entdeckt worden. Der zweiten Auflage (Moskau 1961) gaben die Autoren den Titel „Vom Wasserstoff bis zum...Nobelium?“. Die in Auslassungspunkten und Fragezeichen angedeutete Vorsicht der Autoren erwies sich als gerechtfertigt, denn noch als das Manuskript gesetzt wurde, wurde die Entdeckung des Lawrentiums bekannt. Deshalb

erschien die dritte Auflage unter dem ausweichenden Titel „Vom Wasserstoff bis . . .?“ (Moskau 1964). Die neuen Elemente werden nicht mehr im Schoße der Erde oder in den Tiefen der Ozeane gesucht, sondern in den Laboratorien künstlich dargestellt. Neue Verbindungen, umfangreichere Anwendungsgebiete und vollkommen unerwartete Eigenschaften bereits bekannter Elemente werden entdeckt und ändern unsere herkömmlichen Vorstellungen. Im März 1869 setzte D. I. Mendelejew die Gelehrten von der Entdeckung eines Naturgesetzes in Kenntnis, das jedem Schüler heute unter dem Namen Periodensystem bekannt ist. Es erhob die Chemie zu einer exakten Wissenschaft und ermöglichte die Zahl der Elemente theoretisch zu ermitteln, die am Aufbau der Erde, der Sonne und des Weltalls beteiligt sind.

Zwei Jahre später sagte Mendelejew anhand des Systems die Eigenschaften einiger bis dahin noch nicht entdeckter Elemente voraus, von denen drei im Laufe der nächsten 15 Jahre von französischen, schwedischen und deutschen Chemikern entdeckt wurden. Ihre vorausgesagten und experimentell bestimmten Eigenschaften waren nahezu identisch.

Keinen Platz hatte Mendelejew für fünf zu Beginn des 20. Jahrhunderts entdeckte chemische Elemente vorgesehen, die ihrer chemischen Trägheit wegen als Edelgase bezeichnet und als nullte Gruppe in das Periodensystem eingereiht wurden. Anfang des 20. Jahrhunderts füllten sich die leeren Stellen im Periodensystem. Das Ehepaar Curie entdeckte das Radium, das eine neue chemische Ära begründete. Die Elemente Hafnium, Polonium, Aktinium, Protaktinium und Radon wurden entdeckt und nahmen ihre Plätze mit den Ordnungszahlen 72, 84, 89, 91 und 86 im Periodensystem ein. Auch die große Familie der Seltenerdelemente konnte in die Tabelle eingereiht werden. Fünf Plätze für die Elemente mit den Ordnungszahlen 43, 75, 85 und 87, deren Existenz von Mendelejew zwischen 1869 und 1871 vorausgesagt wurde, sowie für das zu den Seltenen Erden zählende Element 61, dessen Fehlen durch die Röntgenspektroskopie bemerkt wurde, blieben noch frei.

An diesem Stand änderte sich bis zu den 40er Jahren unseres Jahrhunderts kaum etwas. Lediglich die Ordnungszahl 75 wurde vom Element Rhenium belegt.

Erst das Jahr 1934 brachte eine der größten Errungenschaften der Experimentalchemie. Das Ehepaar Joliot-Curie entdeckte die künstliche Radioaktivität, die es gestattet, noch unbekannte radioaktive Elemente zu schaffen.

1937 fanden die italienischen Forscher E. Segrè und C. Perrier in einem Molybdänplättchen, das man nach Methoden von Joliot-Curie behandelt hatte, radioaktive Isotope des Elementes 43. Es zählte zu den Elementen, die schon längst auf der Erde „ausgestorben“ sind. Als Kind des technischen Fortschritts im 20. Jahrhundert erhielt es den Namen Technetium.

1939 wurde nach dem gleichen Verfahren das Element 87 dargestellt. 1940 fand man das Element 85. Im gleichen Jahre begann die Belegung der Ordnungszahlen für die Transurane. 1964 wurde das bisher letzte Element des Periodensystems, das Element 104, künstlich hergestellt. Die Suche nach neuen und die grundsätzliche Erforschung von bereits bekannten Elementen wird jedoch fortgesetzt. Sie bringt den Menschen neue Möglichkeiten in Industrie, Technik und Wissenschaft. Mit Technetium werden z. B. Korrosionsprozesse erforscht.

Das ungeheure Tempo der wissenschaftlich-technischen Entwicklung hat auch den Werdegang dieses Manuskripts laufend beeinflußt. Trotzdem erheben die Autoren keinen Anspruch auf erschöpfende Vollständigkeit bei der Darstellung neuer und neuester wissenschaftlicher Daten. Für Hinweise der Leser sind sie jedoch jederzeit dankbar.

P. Taube	J. Rudenko
Pensa	Astrachan

Inhalt

1. Wasserstoff	11	33. Arsen	166
2. Helium	20	34. Selen	170
3. Lithium	28	35. Brom	172
4. Beryllium	32	36. Krypton	174
5. Bor	36	37. Rubidium	176
6. Kohlenstoff	38	38. Strontium	177
7. Stickstoff	52	39. Yttrium	182
8. Sauerstoff	59	40. Zirkonium	184
9. Fluor	66	41. Niob	187
10. Neon	70	42. Molybdän	189
11. Natrium	72	43. Technetium	193
12. Magnesium	78	44. Ruthenium	198
13. Aluminium	81	45. Rhodium	199
14. Silizium	87	46. Palladium	201
15. Phosphor	96	47. Silber	203
16. Schwefel	104	48. Kadmium	209
17. Chlor	110	49. Indium	211
18. Argon	114	50. Zinn	213
19. Kalium	118	51. Antimon	215
20. Kalzium	121	52. Tellur	218
21. Skandium	125	53. Jod	219
22. Titan	127	54. Xenon	222
23. Vanadin	130	55. Zäsium	224
24. Chrom	132	56. Barium	227
25. Mangan	134	57. Lanthan	229
26. Eisen	137	58. Zer	236
27. Kobalt	146	59. Praseodym	240
28. Nickel	149	60. Neodym	242
29. Kupfer	152	61. Promethium	243
30. Zink	159	62. Samarium	248
31. Gallium	161	63. Europium	251
32. Germanium	163	64. Gadolinium	252

65. Terbium	254	85. Astat	298
66. Dysprosium	255	86. Radon	299
67. Holmium	256	87. Frankium	301
68. Erbium	257	88. Radium	304
69. Thulium	258	89. Aktinium	309
70. Ytterbium	259	90. Thorium	311
71. Lutetium	260	91. Protaktinium	313
72. Hafnium	261	92. Uran	315
73. Tantal	263	93. Neptunium	322
74. Wolfram	266	94. Plutonium	324
75. Rhenium	269	95. Amerizium	326
76. Osmium	272	96. Kurium	327
77. Iridium	274	97. Berkelium	329
78. Platin	276	98. Kalifornium	330
79. Gold	280	99. Einsteinium	331
80. Quecksilber	285	100. Fermium	331
81. Thallium	288	101. Mendelevium	334
82. Blei	289	102. Nobelium	335
83. Wismut	293	103. Lawrenzium	338
84. Polonium	295	Die Suche geht weiter	339

Beilagen: Periodensystem der Elemente
 Schalenaufbau der Elemente

1. Wasserstoff – Hydrogenium (H)

Wasser aus Feuer! Das klingt unwahrscheinlich, und doch ist es so. Erstmals stellte diese Tatsache 1766 der englische Wissenschaftler *Henry Cavendish* fest. Als er auf Eisen und Zink Salzsäure einwirken ließ, beobachtete er, daß sich bei dieser Reaktion ein unbekanntes Gas entwickelte, das weder Farbe, Geruch noch Geschmack hatte, aber brennbar war. Deshalb nannte es Cavendish „brennbare Luft“. Als er durch ein Gemisch von „brennbarer Luft“ und Sauerstoff einen elektrischen Funken hindurchgehen ließ, sah er zu seiner Verwunderung, daß in dem Gefäß Wasser entstanden war. Nachdem er eine Reihe genauer Versuche mit dem unbekannten Gas durchgeführt hatte, konnte er sich davon überzeugen, daß hierbei als Verbrennungsprodukt immer wieder nur Wasser entstand.

Allerdings hatte bereits vor Cavendish der hervorragende englische Naturforscher *Joseph Priestley* bei der Verbrennung oder Explosion von „brennbarer Luft“ das Auftreten von Feuchtigkeit beobachtet, ohne jedoch dieser Erscheinung besondere Beachtung zu schenken.

Zwar war dem im 16. Jahrhundert lebenden deutschen Arzt und Naturforscher *Paracelsus* die „brennbare Luft“ bereits bekannt, und auch der berühmte englische Chemiker, Physiker und Philosoph *Robert Boyle* verstand es, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Eisen nicht nur „brennbare Luft“ zu gewinnen (1660), sondern vermochte diese sogar in einem Gefäß zu sammeln, was bis dahin noch niemand gelungen war. Daß dieses Gas ein chemisches Element war, wurde aber erst 1783 erkannt. Um die Versuche von Cavendish zu überprüfen, untersuchte der französische Wissenschaftler *Antoine Laurent Lavoisier* das Verbrennungsprodukt der „brennbaren Luft“ genauer und fand, daß nur Wasser entsteht. Lavoisier erbrachte diesen Beweis nicht nur durch Verbrennen des Ga-

ses, sondern auch durch Zerlegen des Verbrennungsproduktes, wobei erstmalig entdeckt wurde, daß Wasser kein Element, sondern ein zusammengesetzter Stoff, eine Verbindung ist. Den Anstoß zur Analyse des Wassers gab die Suche nach einem billigen Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff, der für die sich entwickelnde Luftfahrt gebraucht wurde. Die Pariser Akademie der Wissenschaften beauftragte Lavoisier und den Ingenieur Meusnier, ein solches Verfahren ausfindig zu machen. Die Fähigkeit der „brennbaren Luft“, Wasser zu erzeugen, führte zu ihrer dem Griechischen entlehnten Bezeichnung Hydrogenium (hydor: Wasser, genao: ich erzeuge).

Die Wasserstoffatome haben unter allen übrigen Atomen die geringste Masse, weshalb Wasserstoff im Periodensystem der Elemente *D. I. Mendelejew*s die erste Stelle einnimmt.

Wasserstoff gehört zu den verbreitetsten Grundstoffen der Natur. Er ist überall im Weltall zu finden, z. B. auf der Sonne und auf anderen Sternen ebenso wie in den Sternnebeln. Auf der Erde befindet sich Wasserstoff vor allem in gebundenem Zustand in Form verschiedener Verbindungen, hauptsächlich in Verbindung mit Sauerstoff als Wasser. Ein Prozent der Erdrinde (sie setzt sich zusammen aus der Gesteinskruste der Erde bis zu einer Tiefe von 16 km unterhalb des Meeresniveaus, den Wassermassen der Ozeane, Flüsse und Binnengewässer sowie der Lufthülle) besteht aus Wasserstoff.

Eine der bedeutsamsten Errungenschaften der modernen Radioastronomie ist die Entdeckung von Kurzwellenstrahlungen, die von dem „Weltenwanderer“, dem interstellaren Wasserstoff, ausgesandt werden. Optische Methoden der Astronomie boten keine Möglichkeiten zu einer derartigen Entdeckung, wenngleich sie uns sonst viele Erkenntnisse über die fernen Sternenwelten vermitteln konnten.

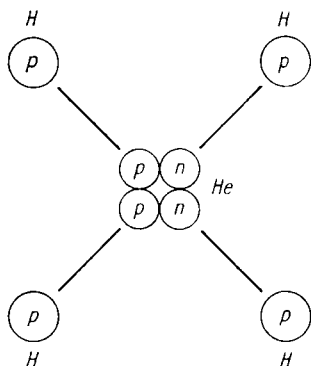
Im interstellaren Raum sind Wasserstoffatome einige hundertmal häufiger anzutreffen als alle übrigen Elemente in ihrer Gesamtheit. Wasserstoff ist in der Atmosphäre der Sterne vorherrschend und bildet auch den Hauptbestandteil der Sonnenatmosphäre.

Im Innern der Sonne, wo die Temperatur 20 Millionen °C erreicht und die Materie einem Druck von 8 Milliarden Atmosphären ausgesetzt ist, verlieren die Wasserstoffatome Elek-

tronen, und ihre Kerne, die Protonen, erreichen Geschwindigkeiten, die Kernreaktionen zur Folge haben. Die thermonukleare Reaktion, bei der, wie der deutsche Wissenschaftler *Bethe* nachgewiesen hat, über einige Zwischenstufen aus vier Wasserstoffkernen der Kern eines neuen Elements, des Heliums, gebildet wird, ist die Quelle der Sonnenenergie. Die bei

Bild 1

Der Betriebsstoff der Sonne ist Wasserstoff. In ihrem Inneren (20 000 000 °C) werden je vier Wasserstoffatome mit je einem Proton in einem Zyklus von sechs verwinkelten Reaktionen zu einem Heliumatom, bestehend aus zwei Protonen und zwei Neutronen, zusammengeschweißt, wobei außerdem zwei Positronen entstehen. Der dabei auftretende Massendefekt ist die Grundlage der Sonnenenergie



dieser Reaktion freiwerdende Energie läßt die Sonne seit Milliarden von Jahren riesenhafte Mengen von Wärme und Licht ausstrahlen.

Wasserstoff kommt in großen Mengen in den verschiedenen Verbindungen, vor allem im Wasser, wenig in freiem Zustand vor. Nur in vulkanischen Gasen, zuweilen auch als Begleitstoff von Erdgas, tritt Wasserstoff in elementarem Zustand zutage. Auch einige Pflanzen scheiden geringe Mengen von Wasserstoff aus. Die oberen Schichten der Atmosphäre enthalten ebenfalls Wasserstoff, aber die absolute Menge ist derart unbedeutend, so daß es völlig sinnlos wäre, Wasserstoff aus der Luft gewinnen zu wollen.

Im reinen Zustand ist Wasserstoff ein farbloses Gas ohne Geruch und Geschmack, das 14,38mal leichter als Luft ist. Wasserstoff ist nicht giftig. Er diffundiert schneller als alle anderen Gase und leitet die Wärme besser als diese.

Wasserstoff kommt in Form von drei Isotopen vor, und zwar als gewöhnlicher, schwerer und überschwerer Wasserstoff. Der gewöhnliche Wasserstoff, dessen Atome mit je einem Proton und Elektron den einfachsten Aufbau darstellen, wird zu-

weilen auch Protium genannt (protos, griech.: der erste). Natürlicher Wasserstoff enthält nur geringe Mengen des schweren Isotops (5500 Atome zu einem Atom des gewöhnlichen). Nach dem griechischen „deuteros“ (das zweite) nannte man das schwere Wasserstoffisotop Deuterium. In Anlehnung an die Bezeichnung Proton erhielt der Kern dieses Atoms den Namen Deuteron. Man bezeichnet das Deuterium entweder

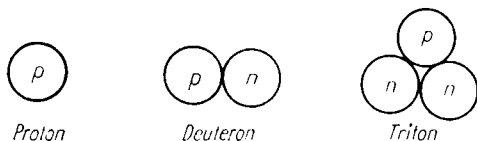


Bild 2. Kernaufbau der drei Wasserstoffisotope

mit dem Buchstaben D oder behält das chemische Symbol des Wasserstoffs bei und schreibt ${}^2_1\text{H}$, worin 2 die Massenzahl und 1 die Ordnungszahl (Protonenzahl) angibt. Das Deuterium unterscheidet sich vom gewöhnlichen Wasserstoff durch den Aufbau seines Kerns. Der Deuteriumkern besteht aus einem Proton und einem Neutron, weshalb die Masse des Deuteriumatoms doppelt so groß ist wie die Masse des gewöhnlichen Wasserstoffatoms. Eine derart große Unterschiedlichkeit der Isotope eines Elements in bezug auf ihre Masse ist einzigartig.

Wasser, in dem Protium durch Deuterium ersetzt ist, nennt man schweres Wasser. Es unterscheidet sich vom gewöhnlichen Wasser durch besondere Eigenschaften. So liegt der Gefrierpunkt des schweren Wassers nicht bei 0°C , sondern bei $3,82^\circ\text{C}$, sein Siedepunkt nicht bei 100°C , sondern bei $101,4^\circ\text{C}$. Außerdem hat schweres Wasser eine größere Dichte (1,1056). Gewöhnliches Wasser enthält stets eine geringe Menge von schwerem Wasser, die nur $0,02\%$ der Gesamtmasse ausmacht. Denkt man sich jedoch das auf der ganzen Erdkugel vorkommende schwere Wasser zusammengefaßt, so würde es ein Wasserbecken von der Größe des Schwarzen Meeres füllen. Der geringe Gehalt des gewöhnlichen Wassers an schwerem ließ den Gedanken aufkommen, daß Wasserbecken mit erhöhter Konzentration von schwerem Wasser zu finden sein müßten. Man überprüfte das Wasser der Meere und Seen, die

Abwässer der städtischen Kanalisation und verschiedener Industriebetriebe; auch das Gletscherwasser der Arktis und Antarktis wurde untersucht — ohne Erfolg. Nur in Venezuela wurden natürliche Quellen entdeckt, die doppelt soviel schweres Wasser enthielten, als dies normalerweise der Fall ist.

Die Gewinnung von schwerem Wasser ist ein langwieriger und kostspieliger Prozeß, der auf der Elektrolyse des Wassers beruht, wobei in erster Linie die Moleküle des gewöhnlichen Wassers zersetzt werden, während sich das schwere Wasser im Rückstand ansammelt. In Westeuropa wurde die Produktion von schwerem Wasser im industriellen Maßstab erstmalig vom faschistischen Deutschland während des zweiten Weltkrieges auf dem Territorium Norwegens verwirklicht, das über billige in Wasserkraftwerken erzeugte Elektroenergie verfügt. Das schwere Wasser war für die Schaffung einer neuartigen Atomwaffe bestimmt, auf die die faschistische Wehrmacht ihre letzten Hoffnungen gesetzt hatte. In der Nacht zum 28. Februar 1943 zerstörten norwegische Patrioten gemeinsam mit englischen Fallschirmspringern das Werk. Die dann in der Folge beginnenden englischen Luftangriffe zwangen die Produzenten, die Reste der Werkausrüstung und den angesammelten Vorrat an schwerem Wasser nach Deutschland zu überführen. Norwegische Widerstandskämpfer sprengten das Schiff und vernichteten die Ausrüstung samt 16 m^3 schweren Wassers.

Die Herstellungskosten von schwerem Wasser sind immer noch sehr hoch — ein Kubikmeter kostet etwa 62 000 Dollar —, da man von den wenigen möglichen Gewinnungsverfahren praktisch nur die Elektrolyse von gewöhnlichem Wasser anwendet. Zur Gewinnung einer Tonne schweren Wassers mit einem Reinheitsgrad von 99,9 % müssen immerhin 30 000 bis 40 000 m^3 Rohstoff, d. h. gewöhnliches Wasser, verarbeitet werden.

Schweres Wasser wird vielfältig verwendet. Bei der Erzeugung von Atomenergie in Kernreaktoren dient es dazu, die bei der Spaltung der Urankerne entstehenden schnellen Neutronen auf solche Geschwindigkeiten zu bremsen, daß sie von neuen Urankernen eingefangen werden können. Viele Forschungsrichtungen kommen ohne schweres Wasser nicht aus.

So hilft es beim Studium der Wasserbewegung in ölführenden Schichten oder im Organismus der Pflanzen, ferner bei Untersuchungen zur Geschwindigkeit der Absorption von Wasser durch den menschlichen Organismus. Dabei ergab sich, daß sich Wasser in den Gefäßen gewisser Pflanzen mit einer Geschwindigkeit von 15 m/h bewegt. Zwei Stunden braucht es, um sich nach der Aufnahme vollständig im menschlichen Organismus zu verteilen, zwei Wochen, um wieder vollständig ausgeschieden zu werden.

Ein weiteres Isotop des Wasserstoffs ist der „überschwere“ Wasserstoff, das Tritium. Sein Name ist vom griechischen „tritos“ (der dritte) abgeleitet. Tritium kann künstlich durch Kernreaktionen gewonnen werden, so z. B. beim Beschuß von Atomen des Leichtmetalls Lithium mit langsamen Neutronen im Kernreaktor. In der Natur ist Tritium in nur verschwindend geringen Mengen vorhanden. Auf eine Trillion gewöhnlicher Wasserstoffatome kommt ein Tritiumatom. Die Atomkerne des Tritiums haben zwei Neutronen und ein Proton. Das Tritium ist ein radioaktives Isotop des Wasserstoffs. Es strahlt Betateilchen aus und verwandelt sich in ein Heliumisotop mit der Massenzahl 3. (Die Massenzahl ist die Summe der Protonen- und Neutronenzahl eines Atomkerns.) Die Halbwertszeit des Tritiums beträgt etwa 12,26 Jahre, d. h., von einer gegebenen Menge Tritium ist die Hälfte nach 12,26 Jahren in das Heliumisotop umgewandelt worden.

Ende 1962 berichtete eine Gruppe italienischer Physiker über die Entdeckung eines neuen Wasserstoffisotops mit der Massenzahl 4. Man erhielt dieses Isotop durch intensive Bestrahlung von Helium mit Gammastrahlen. Nach Ansicht der Experimentatoren verliert der Heliumkern dabei eines seiner beiden Protonen, und es verbleibt ein Kern mit einem Proton und drei Neutronen, d. h. Wasserstoff 4 (${}^4_1\text{H}$). Das so entstandene neue „überschwerste“ Wasserstoffisotop existiert eine zehnmilliardstel Sekunde, worauf es sich nach Abgabe eines Neutrons in Tritium verwandelt. Man nimmt an, daß die Atome von Wasserstoff 4 (${}^4_1\text{H}$) in winzigen Mengen aus atmosphärischem Helium unter Einwirkung von kosmischen Strahlen gebildet werden.

Freier Wasserstoff kann durch verschiedene Verfahren ge-

wonnen werden. Für technische Zwecke wird die Reaktion zwischen Wasserdampf und Generator- oder Naturgas bei hohem Druck ausgenutzt. Das sich dabei gleichzeitig bildende Kohlendioxid wird durch Abkühlung unter erhöhtem Druck leicht vom Wasserstoff getrennt. Es verflüssigt sich, während Wasserstoff den gasförmigen Zustand beibehält, da seine Siede- und Schmelztemperatur $-252,8^{\circ}\text{C}$ bzw. $-259,3^{\circ}\text{C}$ sehr niedrig ist.

Mitunter gewinnt man Wasserstoff, indem man Wasserdampf über glühendes Eisen leitet. In Laboratorien läßt man verdünnte Salz- oder Schwefelsäure auf Zink im Kippschen Apparat einwirken. Ein weiteres Verfahren ist die Zerset-

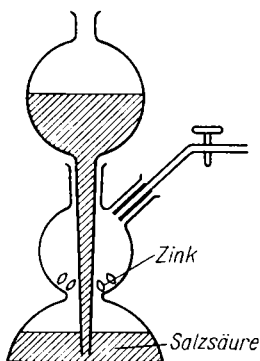


Bild 3

Im Labor gewinnt man Wasserstoff meist durch Umsetzung von Zink mit Salzsäure im Kippschen Apparat

zung von Wasser durch den elektrischen Strom. Wasserstoff ist auch im Wassergas enthalten, es entsteht, wenn man Wasserdampf über glühenden Kohlenstoff leitet. Außer den üblichen aus zwei Atomen bestehenden Wasserstoffmolekülen hält man die Darstellung eines dreiatomigen Moleküls für möglich, das wahrscheinlich genau so kurzlebig ist wie der „überschwerste“ Wasserstoff.

Es gibt verschiedene praktische Anwendungen von Wasserstoff. Da er das leichteste Gas ist, kann er zur Füllung von Luftballons, meteorologischen Sonden und Stratostaten sowie anderen Apparaten der Luftschiffahrt benutzt werden. Die Geschichte der Luftschiffahrt ist vom 18 m^3 fassenden Ballon des französischen Physikers *Charles* (1783) bis zu den lenk-

baren Luftschiffen untrennbar mit dem Wasserstoff verbunden. Seine Brennbarkeit und leichte Entzündbarkeit durch zufällige und schwer zu behebende Ursachen (Gewitterentladungen, durch Reibungselektrizität entstehende Funken usw.) schränken jedoch die Verwendungsmöglichkeiten des Wasserstoffs in der Luftschiffahrt ein.

Während des zweiten Weltkrieges fielen auf das Territorium der USA an Orten, wo man es keineswegs erwartet hatte, aus unbewölktem Himmel Bomben. Über diese geheimnisvollen Luftangriffe bewahrte die sonst so auf Sensationen erpichte amerikanische Presse Stillschweigen. Erst vor einigen Jahren wurde bekannt, daß diese Bomben von Luftballons stammten, die von den japanischen Inseln gestartet waren. Man hatte mehr als tausend solcher Ballons abgesandt. Sie waren mit Wasserstoff gefüllt.

Durchsichtige Ballons aus Polyäthylenfolie, die eine Wasserstofffüllung bis zu $10\,000\text{ m}^3$ hatten und mit Apparaten für Spionagezwecke ausgerüstet waren, versuchte der amerikanische Spionagedienst in den Nachkriegsjahren auch nach dem Territorium der Sowjetunion zu starten.

In der chemischen Industrie verwendet man Wasserstoff bei der Gewinnung verschiedener Stoffe (Ammoniakherstellung, Fetthärtung, Hydrierung von Kohle, Ölen und Kohlenwasserstoffen). Die hohe Temperatur (2500°C), die bei der Verbrennung eines Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisches entsteht, wird unter Verwendung von Spezialbrennern (Knallgasbrenner) zum Schmelzen von Quarz, schwerschmelzbaren Metallen, zum Schneiden von Stahlplatten usw. eingesetzt.

Äußerst verlockend ist die Idee, einen Verbrennungsmotor zu schaffen, der als Kraftstoff Wasserstoff benutzt und somit billig im Betrieb wäre. Da ein solcher Motor Wasserstoff und Luft verbraucht, würde er als Verbrennungsprodukt Wasser ausstoßen.

Um Wasserstoff zur Verwendung als Brennstoff zu gewinnen, braucht man . . . nur Wasser. Die Vorräte an Wasser sind auf der Erdkugel in unerschöpflichen Mengen vorhanden. Sie betragen $2 \cdot 10^{18}$ (2 Trillionen) Tonnen. Gleicherweise unerschöpflich ist auch die Energie des fließenden Wassers der Ströme, die in den Wasserkraftwerken in Elektroenergie umgewandelt wird. Ein Teil von ihr kann beim Vorgang der Elektrolyse

auch wieder zur Gewinnung von Wasserstoff ausgenutzt werden.

Wasserstoff soll in steigendem Maße in Brennstoffelementen eingesetzt werden, bei denen eine unmittelbare Gewinnung von Elektroenergie möglich ist, weil sich die traditionellen Brennstoffe immer mehr erschöpfen.

Die Erfolge der Atomphysik und -chemie bahnten den Weg zur praktischen Nutzung der Wasserstoffisotope. Leider wurden diese Möglichkeiten für Kriegszwecke eingesetzt. In der Wasserstoffbombe (H-Bombe) benutzt man die therm nukleare Reaktion zwischen Deuterium und Tritium, die zur Bildung von Helium und Abgabe von Neutronen führt. Um eine Reaktion zwischen den Wasserstoffatomen auszulösen, muß man sie auf sehr hohe Temperaturen erhitzen, die über 10 Mill. °C liegen. Derartige Temperaturen entstehen bei der Explosion einer Atombombe, die deshalb als Zünder der Wasserstoffbombe dient. Die Wasserstoffbombe übertrifft in ihrer Auswirkung die Atombombe.

In der Annahme, alleiniger Besitzer des Herstellungsgeheimnisses der Wasserstoffbombe zu sein, versuchten die amerikanischen Imperialisten, den friedliebenden Völkern Furcht einzuflößen und sie den Interessen des Kapitalismus gefügig zu machen. Diese Spekulation brach zusammen. Am 20. August 1953 gab die Sowjetregierung die erfolgreiche Erprobung einer Wasserstoffbombe in der UdSSR bekannt. In dieser Veröffentlichung, wie auch in einer Reihe noch folgender Erklärungen, bestätigte die Sowjetregierung gleichzeitig ihre Bereitschaft zu Verhandlungen über das Verbot jeglicher Art von Kernwaffen. Ein großer Erfolg dieser Bemühungen war 1963 die Unterzeichnung des Moskauer Abkommens über das Verbot von Versuchen mit Kernwaffen im Wasser, in der Luft und im kosmischen Raum.

Wasserstoff, der so notwendig bei der Gewinnung von Reinetallen, beim Ausgießen von Lagern mit Weißmetall, für den Start von Wetterbeobachtungssonden und sogar in der Nahrungsmittelindustrie gebraucht wird, ist zuweilen die Ursache von Explosionen in der Nähe von Kohlenschächten. Eine ganze Reihe chemischer Prozesse führt zur Selbstentzündung der Kohlenrückstände im tauben Gestein der Halden, da sich einfließendes Regenwasser dabei in Wasserstoff

und Sauerstoff zersetzt, die ein explosives Gemisch (Knallgas) bilden.

Eine weitere wichtige Verbindung ist Wasserstoffperoxid oder, wie es die Franzosen nennen, das „oxydierte Wasser“, eine Verbindung, die aus zwei Atomen Wasserstoff und zwei Atomen Sauerstoff besteht. Durch Zusatz weniger Tropfen zur Milch verlängert sich deren Aufbewahrungszeit. Fleisch, das mit einer schwachen Wasserstoffperoxidlösung abgewaschen wird, ist weniger der Zersetzung ausgesetzt. Hochkonzentriertes Wasserstoffperoxid (85...100 ‰), eine sehr gefährliche Substanz, verwendet man als Oxydationsmittel für Triebwerke von Unterseebooten, in Raketentriebwerken und in Apparaten, die sich in einem Tornister auf dem Rücken eines Menschen unterbringen lassen und diesen in einen gewaltigen Springer verwandeln, ähnlich den Helden in Zukunftsromanen. Mittels Wasserstoffperoxids stellt man Riechstoffe her, vulkanisiert synthetischen Kautschuk, bleicht Knochen, Seide, Wolle und Stroh. In den Frisiersalons „fabriziert“ man mit Hilfe von Wasserstoffperoxid Blondinen.

2. Helium (He)

Zum 18. August 1868 erwartete man eine totale Sonnenfinsternis. Die Astronomen der ganzen Welt bereiteten sich eifrig auf diesen Tag vor. Sie hofften, das Geheimnis der Protuberanzen zu lüften, die leuchtenden Fackeln gleich, im Moment der totalen Verfinsterung an den Rändern der Sonnenscheibe sichtbar werden. Einige Astronomen nahmen an, daß die Protuberanzen hohe Mondgebirge darstellen, die im Moment der totalen Verfinsterung von den Strahlen der Sonne beleuchtet werden. Andere wiederum dachten, daß es sich um Gebirge auf der Sonne selbst handelt; noch andere wollten in den am Sonnenrand hervorragenden Gebilden feurige Wolken der Sonnenatmosphäre erkennen.

Während der 1851 in Europa beobachteten Sonnenfinsternis sah der deutsche Astronom *Johann Schmidt* nicht nur diese Gebilde, sondern konnte auch feststellen, daß sich ihre Umrisse mit der Zeit veränderten. Er kam zu dem Schluß, daß diese Erscheinungen glühende Gaswolken sind, die durch gi-

gantische Eruptionen in die Sonnenatmosphäre geschleudert werden. Nach der totalen Sonnenfinsternis am 18. Juli 1860 in Spanien zweifelte niemand mehr daran, daß diese Gebilde Protuberanzen sind. Viele Astronomen haben die aus der Sonnenscheibe hervorragenden Gebilde mit eigenen Augen gesehen. Dem italienischen Astronomen *Angelo Secchi* und dem Engländer *Delarue* war es gelungen, die Erscheinungen nicht nur zu zeichnen, sondern auch zu fotografieren.

Zu dieser Zeit war bereits das Spektroskop erfunden, ein Instrument, mit dem man durch Beobachtung des sichtbaren Teils eines optischen Spektrums, das ein glühendes Gas liefert, dessen stoffliche Zusammensetzung ermitteln kann. 1860 dachte jedoch kein Astronom daran, das Spektrum der Protuberanzen zu untersuchen. Aber 1868 nahm jeder Astronom das Spektroskop in das Verzeichnis seiner Beobachtungsinstrumente auf. Auch der bekannte französische Wissenschaftler *Jules Janssen* vergaß das Spektroskop nicht, als er sich nach Indien begab, wo die Sonnenfinsternis nach den Berechnungen der Astronomen am günstigsten zu beobachten sein sollte.

In dem Augenblick, als die strahlene Sonnenscheibe völlig vom Mond verdeckt war und Janssen die aus der Sonnenoberfläche hervorschießenden orangeroten Flammenzungen untersuchte, erblickte er außer den bekannten drei Linien des Wasserstoffspektrums von roter, grünblauer und blauer Färbung eine neue, unbekannte, leuchtendgelbe Linie. Keiner der Chemiker jener Zeit bekannten Stoffe wies in diesem Teil des Spektrums eine solche Linie auf. Die gleiche Entdeckung machte in England der Astronom *Norman Lockyer*.

Am 25. Oktober 1868 erhielt die Pariser Akademie der Wissenschaften zwei Briefe. Der eine, einen Tag nach der Sonnenfinsternis geschrieben, kam aus Guntur, einer kleinen Stadt an der Ostküste Indiens, und stammte von Jules Janssen; der andere Brief, datiert vom 20. Oktober 1868, kam aus England von Norman Lockyer. Beide Briefe wurden auf einer Sitzung der Pariser Akademie verlesen. Darin teilten Jules Janssen und Norman Lockyer unabhängig voneinander die Entdeckung ein und desselben „Sonnenstoffes“ mit. Lockyer schlug vor, dem neuen Stoff in Anlehnung an das griechische Wort *helios* – die Sonne – den Namen Helium zu geben.

Ein derartiges zeitliches Zusammentreffen zweier gleicher Entdeckungen rief unter den in der Pariser Akademie versammelten Gelehrten sichtliches Erstaunen hervor und zeugte gleichzeitig von dem objektiven Charakter der Entdeckung eines neuen chemischen Stoffes. Aus Anlaß dieses Ereignisses wurde eine Denkmünze gestiftet. Auf der einen Seite zeigte sie die Porträts von Janssen und Lockyer, auf der anderen die Darstellung des altgriechischen Gottes Apollo in einer Quadriga, einem mit vier Pferden bespannten zweirädrigen Wagen. Darunter las man die Inschrift „Analyse der Sonnenprotuberanzen 18. August 1868“.

Im Jahre 1895 machte ein Londoner Wissenschaftler den berühmten englischen Physiker und Chemiker *William Ramsay* auf einen in Vergessenheit geratenen Artikel des Geologen *Hildebrand* aufmerksam, worin dieser behauptete, daß einige seltene Mineralien bei Erwärmung in Schwefelsäure ein Gas ausscheiden, das weder selbst brennt noch die Verbrennung anderer Stoffe unterhält. Unter diesen Mineralien befand sich auch Cleveit, den der berühmte schwedische Polarforscher *Nordenskjöld* in Norwegen entdeckt hatte.

Ramsay beschloß, das im Cleveit enthaltene Gas zu untersuchen. Den Assistenten Ramsays gelang es, in ganz London ein einziges Gramm Cleveit aufzutreiben. Nachdem Ramsay aus dem beschafften Material einige Kubikzentimeter Gas ausgeschieden und von Begleitstoffen gereinigt hatte, untersuchte er es mit Hilfe des Spektroskops. Das Resultat war überraschend, denn das aus Cleveit ausgeschiedene Gas erwies sich als Helium!

Da Ramsay an seiner Entdeckung Zweifel hegte, wandte er sich an *William Crookes*, einen der zu dieser Zeit bekanntesten Spezialisten auf dem Gebiet der Spektralanalyse, und bat ihn, dieses Gas ebenfalls zu untersuchen. Crookes war dazu bereit. Sein Untersuchungsergebnis bestätigte die von Ramsay gemachte Feststellung. Somit wurde am 23. März 1895 der Stoff gefunden, den man 27 Jahre zuvor auf der Sonne entdeckt hatte. Ramsay unterrichtete am gleichen Tage die Londoner Königliche Gesellschaft und den berühmten Chemiker *Berthelot*, Mitglied der Pariser Akademie. In seinem Briefe an Berthelot bat Ramsay, der Gelehrtenversammlung der Pariser Akademie seine Entdeckung bekanntzugeben.

Unabhängig von Ramsay gelang es später auch dem schwedischen Chemiker *Langlet*, Helium aus Cleveit auszuschcheiden. Auch er teilte Berthelot sein Untersuchungsergebnis mit. Ein drittes Mal wurde Helium in der Luft entdeckt, wohin es sich nach Ansicht Ramsays durch Ausscheidung aus seltenen Mineralien, z. B. aus Cleveit, verflüchtigt haben sollte.

Im Jahre 1903 kam es bei der Niederbringung einer Erdölbohrung in Dexter (Kansas, USA) in 100 m Tiefe zu einem Gasausbruch. Gewöhnlich wurde solches Gas in Brand gesetzt. Die Zuschauer, die diesem Schauspiel beiwohnten, sahen zu ihrem Erstaunen, daß das Gas nicht Feuer fing. Der Bürgermeister der Stadt sandte eine Gasprobe zur Untersuchung an die Universität Kansas. Das Gas erwies sich als Helium. Normalerweise enthalten heliumhaltige Naturgase bis zu 10 % dieses Elements. Es kommt auch in den Grubengasen der Kohlenschächte Nordfrankreichs, Belgiens und anderer Gebiete vor. In geringen Mengen wurde Helium auch im Wasser einiger Mineralquellen entdeckt. So fand es beispielsweise Ramsay in der Heilquelle von Cauterets in den Pyrenäen, der englische Physiker *John William Rayleigh* entdeckte es in den Quellwässern des bekannten englischen Kurortes Bath und der deutsche Physiker *Kayser* in Quellen des Schwarzwalds. Der Heliumgehalt der Mineralwässer von Baden-Baden, Wildbad und Bad Dürkheim beträgt 0,85 %, 0,71 % bzw. 1,8 %. Hauptsächlich findet sich jedoch Helium in den Mineralien Samarskit, Fergusonit, Kolumbit, Monazit und Uraninit. Besonders hohen Heliumgehalt hat Thorianit von der Insel

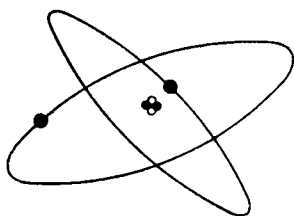


Bild 4
Modell des Heliumatoms

Ceylon. Ein Kilogramm dieses Minerals scheidet bei Erhitzung bis zur Rotglut 10 Liter Helium aus. Bald erkannte man, daß Helium nur in solchen Mineralien vorkommt, zu deren Bestandteilen radioaktives Uran und Thorium gehören. Die

Alphastrahlen, die beim Zerfall dieser Elemente ausgesendet werden, sind nichts anderes als Atomkerne des Heliums, d. h., sie bestehen aus zwei Protonen und zwei Neutronen, die sich durch Anlagerung von 2 Elektronen in Heliumatome verwandeln.

Für die Entstehung des Heliums gibt es verschiedene Erklärungen. Nach Berechnungen von *Rogers* werden von einem Kubikmeter solchen radioaktiven Gesteins etwa drei Liter Helium im Jahr durch radioaktive Prozesse gebildet. Nach einer zweiten Theorie kommt Helium aus den Tiefen der Erdschichten, wo es sich in den früheren Lebensstadien unseres Planeten gebildet hat.

Die Geschichte des Heliums ist verhältnismäßig alt, aber seine praktischen Anwendungsgebiete sind jung. Helium wird heute in großem Maßstab gewonnen. So betrug die produzierte Menge in den USA 1959 bereits 17 Millionen Kubikmeter.

Eine ganze Reihe hervorragender Eigenschaften rückten Helium in den Blickpunkt der Wissenschaftler und Techniker. Im flüssigen Zustand weist Helium überaus große elektrische Leitfähigkeit auf. Es bewegt sich in Rohrleitungen praktisch reibungslos, verfügt also über Superfluidität (höchstes Fließvermögen).

Da es bedeutend leichter als andere Gase ist (nur Wasserstoff ist leichter), durchdringt Helium Glas und Metalle. Diese Fähigkeit diente als Grundlage für die Entwicklung eines Trennverfahrens für Helium aus Gasgemischen. Ein Bündel dünner Glasröhrchen mit einem lichten Durchmesser von nur 0,05 mm und einer Wanddicke von 0,005 mm wird in ein Rohr eingesetzt, in dem sich ein heliumhaltiges Gasgemisch mit einem Innendruck bis zu 100 at befindet. Dabei diffundiert z. B. aus natürlichem Methan (Sumpfgas) Helium in die Glasröhrchen hinein, die übrigen Bestandteile des Gemisches aber nicht. Helium ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Es steht hinsichtlich seiner relativen Atommasse an zweiter Stelle nach Wasserstoff.

Bis vor noch nicht allzulanger Zeit hielt sich die Behauptung, daß Helium ein absolut inertes, d. h. reaktionsträges Gas sei und keinerlei Verbindungen einging. Neuerdings hat sich jedoch erwiesen, daß dies keineswegs zutrifft, da man bereits eine Heliumverbindung in Form von Heliumfluorid als erstes

Mitglied einer Familie analoger Verbindungen dargestellt und erforscht hat. Allerdings war diese Darstellung das Ergebnis von Kernumwandlungen, nicht wie bei anderen Edelgasverbindungen Resultat klassischer chemischer Reaktionen.

Von allen Stoffen hat Helium mit $-268,9^{\circ}\text{C}$ die niedrigste Siedetemperatur. Flüssiges Helium ist die kälteste Flüssigkeit. Es „gefriert“ bei -272°C . Diese Temperatur liegt nur einen Grad über dem absoluten Nullpunkt.

Helium ist das geeignetste Gas zur Füllung von Luftschiffen. Im ersten Weltkrieg benutzte das deutsche Heereskommando Zeppeline, die mit Wasserstoff gefüllt wurden. Sie waren verhältnismäßig einfach abzuwehren, da der Treffer einer Brandgranate den Wasserstoff in Brand setzte und das Luftschiff augenblicklich in Flammen aufgehen ließ. Aber eines Tages wurde der Generalstab der britischen Armee durch eine Nachricht in Beunruhigung versetzt. Volltreffer in deutsche Zeppeline blieben ohne die gewünschten Folgen. Der Zeppelin verbrannte nicht, sondern senkte sich langsam nieder. Die Militärexperten gerieten in Verlegenheit. Sie vermochten keine rechte Erklärung zu finden. Das Rätsel der Nichtzündbarkeit des Zeppelins löste der englische Chemiker *Richard Trelfall*. In einem Briefe an die Britische Admiralität schrieb er: „Ich nehme an, daß die Deutschen irgendein Verfahren zur Gewinnung von Helium in großen Mengen erfunden haben und im vorliegenden Fall zur Füllung des Zeppelins nicht Wasserstoff, sondern Helium benutzten.“

In Deutschland gab es jedoch keine bedeutenden Vorkommen an Helium. Zwar enthält die Luft Helium, aber was sind schon 5 cm^3 je Kubikmeter. Zudem vermochte eine Lindesche Kältemaschine, die in einer Stunde einige hundert Kubikmeter Luft verflüssigt, in dieser Zeit nicht mehr als drei Liter Helium zu liefern. Für die Füllung eines Zeppelins waren 5000 bis 6000 m^3 erforderlich. Zur Gewinnung einer derartigen Menge hätte eine Lindesche Maschine etwa zweihundert Jahre ununterbrochen arbeiten müssen, mit anderen Worten, zweihundert solcher Maschinen hätten betrieben werden müssen, um in einem Jahr die für die Füllung eines Zeppelins erforderliche Menge Helium herzustellen. Der Bau von 200 Luftverflüssigungsanlagen für die Gewinnung von

Helium wäre höchst unwirtschaftlich und, praktisch gesehen, sinnlos gewesen.

Woher erhielten die deutschen Chemiker aber Helium? Diese Frage war, wie sich später herausstellte, verhältnismäßig einfach gelöst worden. Noch lange vor Kriegsbeginn hatten deutsche Schiffahrtsgesellschaften, die Exportgüter nach Indien und Brasilien beförderten, die heimkehrenden Dampfer als Ballast mit Monazitsand beladen, der heliumhaltig ist. Auf diese Weise waren ungefähr 500 000 t Monazitsand nach Deutschland geschafft worden. Außerdem gewann man Helium aus einer Mineralquelle Bad Nauheims, die täglich bis zu 70 m³ dieses Gases lieferte.

Die militärische Verwendungsmöglichkeit regte Chemiker, Physiker und Geologen an, verstärkt nach Helium zu suchen. Sein Preis stieg unerwartet hoch. Helium wurde zum begehrten Objekt der Kaufleute, Spekulanten und Börsenmakler. Man entdeckte Helium in bedeutenden Mengen in den Erdgasvorkommen des Staates Kansas in den USA. In der Nähe der Stadt Fort Worth (Texas) errichtete man eine Heliumfabrik. Nach Kriegsende blieben die Heliumvorräte ungenutzt, und ein Preissturz war die Folge.

Das mit großem Aufwand gewonnene Helium benutzten die Amerikaner erst 1923 zur Füllung des nunmehr für friedliche Zwecke gebauten Luftschiffes „Shenandoah“. Es war das erste und einzige mit Helium gefüllte Fracht- und Fahrgastschiff der Welt, hatte jedoch nur sehr kurze Lebensdauer. Zwei Jahre nach ihrem Bau wurde die „Shenandoah“ durch einen Sturm vernichtet. Dabei entwichen 55 000 m³ Helium in die Atmosphäre.

„Neuerdings werden keine Lenkluftschiffe mehr gebaut...“ Diese Redewendung trifft man ständig in Berichten über Helium. Aber Fachleute in Kreisen der NATO, die darüber beunruhigt sind, daß beim Transport von Raketen auf Landwegen die empfindlichen Bauteile der Automatik Störungen ausgesetzt und die sperrigen Raketen im allgemeinen schwierig durch Tunnel und über Brücken zu transportieren sind, empfehlen für die Überführung von Raketen Lenkluftschiffe. In der amerikanischen Zeitschrift „Missiles and Rockets“ (Reaktive Geschosse und Raketen) wird über den Bau von Großluftschiffen für diese Zwecke berichtet. Aus Zeitungs-

nachrichten der letzten Zeit geht hervor, daß heliumgefüllte Ballons auch für wissenschaftliche Zwecke eingesetzt werden. So platzte beispielsweise im Staate Texas ein für die Beobachtung des Planeten Mars bestimmter Riesenballon, als er mit Helium gefüllt wurde.

Eine Gruppe von Enthusiasten hat in Leningrad ein Konstruktionsbüro für die Projektierung eines Lenkluftschiffes für die Landwirtschaft gegründet. Es soll Mineraldünger und verschiedene Chemikalien für die Bekämpfung von Schädlingen und Pflanzenkrankheiten befördern. Das Luftschiff braucht keine besonderen Landeplätze, hat keine Unwegsamkeit zu fürchten, und die Transportkosten betragen nur ein Viertel bis ein Fünftel im Vergleich zu denen beim Flugzeug, ein Zehntel bis ein Zwölftel gegenüber denen beim Hubschrauber.

Eine wichtige Anwendung findet Helium im Gemisch mit Sauerstoff. Diese „Heliumluft“ enthält an Stelle des normalerweise in der Luft enthaltenen Stickstoffs Helium. Bekanntlich ist die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten dem Druck direkt proportional. Bei Tauchern, die unter hohem Druck arbeiten und normale Luft atmen, wird somit im Blut bedeutend mehr Stickstoff gelöst als unter Bedingungen an der Wasseroberfläche. Wenn sich nun beim Aufsteigen aus der Tiefe der Druck dem Normaldruck nähert, sinkt die Löslichkeit des Stickstoffs, der Stickstoffüberschuß scheidet sich aus. Bei schnellem Aufsteigen würden das Blut und das Gefäßwasser des Organismus durch die massenhaft austretenden Stickstoffbläschen aufschäumen, ähnlich dem Sekt beim Öffnen der Flasche. Diese als „Taucherkrankheit“ bezeichnete Erscheinung stört die Herztätigkeit. Gelangen die Bläschen ins Gehirn, so unterbinden sie dessen Funktion. Die Folge sind schwere Störungen der Organfunktionen, schließlich der Tod. Deshalb darf der Aufstieg der Taucher, die normale Luft atmen, nur langsam erfolgen. Dabei scheidet sich der Überschuß der gelösten Gase allmählich aus, und es kommt zu keinerlei krankhaften Störungen. Verwendet man Heliumluft, treten wegen der äußerst geringen Löslichkeit des Heliums in Wasser und im Blut schädliche Erscheinungen fast nicht auf. Die Tauchtiefe (bis zu 100 m und mehr) kann vergrößert, die Tauchzeit verlängert werden. Versuche haben

gezeigt, daß Heliumluft auch ein wertvolles Mittel gegen Asthmaleiden ist. In gleicher Weise bewährt es sich bei der Behandlung von Diphtherie und Krupp bei Kindern. Bei diesen Krankheiten tritt eine Verengung der Luftröhre ein. Das Sauerstoff-Helium-Gemisch erleichtert das Atmen der Kranken wesentlich.

Helium wäre für Kernenergieanlagen, die für den Betrieb mit einem gasförmigen Wärmeträger projektiert sind, das geeignetste Gas, wenn es nicht die Fähigkeit aufwiese, Metalle leicht zu durchdringen. Der Vorzug des Heliums bestünde darin, daß durch Neutronenbestrahlung kein radioaktiver Stoff entsteht, wodurch sich die Schutzmaßnahmen vereinfachten.

3. Lithium (Li)

Bei der Analyse von Petalit, einem im Eisenbergwerk Utö (Schweden) gewonnenen Mineral, stellte der Chemiker *Arfvedson* 1817 einen Rückstand von etwa 4 $\frac{0}{10}$ fest. Wiederholte Versuche ließen ihn vermuten, daß sich Natriumsulfat als Rückstand in der wäßrigen Lösung befände. Eine genauere Untersuchung zeigte dann aber, daß es sich um das Sulfat eines unbekannten Alkalimetalls handelte. *Berzelius*, der Lehrer von *Arfvedson*, gab ihm den Namen Lithion (lithos, griech.: Stein), da es im Gegensatz zu Kalium und Natrium, die zuerst in Pflanzenasche gefunden worden waren, in einem Gestein vorkam. Bereits 1825 entdeckte *Berzelius* Lithium, wie man das Element in der Folge nannte, auch in Mineralquellen Deutschlands. Die Darstellung des freien Metalls gelang im Jahre 1855 dem deutschen Chemiker *Bunsen* und, unabhängig von diesem dem englischen Physiker *A. Matthiessen*.

Lithium ist ein silberweißes Metall, das hinsichtlich seiner Leichtigkeit alle anderen Metalle übertrifft. Aluminium ist fünfmal schwerer und Wasser fast doppelt so schwer wie Lithium. Deshalb schwimmt Lithium nicht nur in Wasser, sondern auch in Petroleum. Ein Flugzeug aus Lithium würde mit Leichtigkeit von wenigen Menschen zu heben sein!

Aus Lithium kann jedoch weder ein Flugzeug gebaut, noch

ein Teelöffel hergestellt werden, da sich dieses Metall schnell mit Luft und Wasser verbindet und dabei einen Stoff bildet, der jeder mechanischen Festigkeit entbehrt. Ein Teelöffel aus Lithium würde bei der ersten Berührung mit dem Getränk darin verschwinden, ohne jeglichen-Rückstand zu hinterlassen. Dabei würde sich Wasserstoff entwickeln, der vom Lithium aus dem Wasser verdrängt wird.

In der Natur kommt Lithium verhältnismäßig häufig vor. Es macht 0,02 % der Atommenge der Erdrinde aus. Die größten Lagerstätten von Lithiumverbindungen befinden sich in Kanada, den USA, in Jugoslawien und Westafrika. In der Sowjetunion findet man lithiumhaltige Mineralien in Kasachstan und Mittelasien. Vor nicht allzu langer Zeit wurden lösliche Lithiumverbindungen in den gesättigten Lösungen von Salzseen entdeckt. So fand man beispielsweise in der Schichtenfolge von Salzablagerungen des Searless Lake in Kalifornien Hohlräume, die mit gesättigten Salzlösungen gefüllt waren, deren Gehalt an Lithiumverbindungen (Lithiumchlorid) 0,02 % betrug. Lösliche Lithiumverbindungen kommen auch in einigen Mineralquellen vor. Am bekanntesten sind die der Kurorte Vichy (Frankreich) und Bad Dürkheim.

Das wichtigste lithiumhaltige Mineral ist Spodumen (Triphan), dessen Kristalle bis zu einer Tonne schwer sein können. In einem Bergwerk im USA-Staate South Dakota fand man sogar einen nadelförmigen Spodumenkristall, der eine Länge von 16 m und eine Masse von etwa 100 t hatte.

Die Erforschung der Eigenschaften dieses Metalles, das Suchen nach neuen Lagerstätten und Anwendungsgebieten erinnert an das „Uranfieber“ zu Beginn der vierziger Jahre unseres Jahrhunderts. Es genügt wohl der Hinweis, daß während der letzten zwanzig Jahre die Produktion von Lithium fünfzigfach gesteigert wurde, während, im Vergleich hierzu, die Aluminiumproduktion auf das Achtfache gestiegen ist. Allein in Japan wurden 1962 mehr als 10 t metallisches Lithium und mehr als 300 t seiner Verbindungen verarbeitet.

Lithium findet besonders in der Metallurgie Verwendung. Winzige Zuschläge dieses Metalls (bis zu 0,005 %) gewährleisten eine vollständige Desoxydation von Buntmetallen, Chromnickelstahl und Gußeisen. Auf Grund seiner chemi-

schen Reaktionsfähigkeit bindet Lithium den im Kupfer gelösten Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel und wirkt somit als Entgasungsmittel. Geringe Zuschläge von Lithium zu Aluminium, Magnesium und anderen Metallen erhöhen deren Festigkeit sowie Säure- und Laugebeständigkeit. Aluminium läßt sich in Lithiumdämpfen schweißen.

Mit diesen Dämpfen erzeugt man in Glühöfen für bestimmte Metalle eine Schutzhülle, da Lithium mit Wasserdampf, Sauerstoff und Stickstoff reagiert. Diese Eigenschaft nutzt man auch aus, wenn Argon und Neon, die zur Füllung von elektrischen Glühlampen benutzt werden, von Stickstoffspuren befreit werden sollen. Legt man in eine Glasflasche mit gut eingeschliffenem Stopfen nur ein Stückchen metallischen Lithiums, dann ist es nach kurzer Zeit schwierig, die Flasche wieder zu öffnen. Bei Zimmertemperatur absorbiert Lithium den Sauerstoff und Stickstoff der Luft, so daß in der Flasche ein Unterdruck entsteht. Als Rohstoff für die Gewinnung von Tritium eignet sich nur das Isotop ${}^6_3\text{Li}$. In die-

ser Form findet es zur Zeit hauptsächlich Verwendung auf dem Gebiet thermonuklearer Prozesse. Unter den Lithiumverbindungen verdient die Lithium-Wasserstoffverbindung, das Lithiumhydrid, eine besondere Beachtung. Wenn Wasser auf diese Verbindung einwirkt, entwickelt sich Wasserstoff. Aus 1 kg Lithiumhydrid lassen sich mehr als 2500 Liter Wasserstoff gewinnen. Diese Verbindung kann man deshalb als originellen „Speicher“ oder auch als handliche „kompakte Verpackung“ ansehen, in denen sich Wasserstoff bequem aufbewahren und transportieren läßt.

Die skandinavische Luftfahrtgesellschaft SAS (Scandinavian Airlines System) händigt jedem Fahrgast bei Transozeanflügen eine Schwimmweste aus, in deren Taschen sich Haifischabwehrpulver befindet und in deren Futterstoff Lithiumhydridtabletten eingenäht sind. Bei Berührung der Weste mit Wasser füllt sie sich automatisch mit Wasserstoff.

Lithiumchlorid, Lithiumbromid und auch Lithiumhydroxid absorbieren gut Kohlensäure, Ammoniak, organische Amine, Rauch und Feuchtigkeit. Sie regeln deshalb Reinheit und Feuchtigkeit der Luft in Unterseebooten und Weltraumschiffen, indem sie je nach der Außentemperatur die Feuch-

tigkeit verringern oder Wasser ausscheiden. Lithiumverbindungen ersetzen Blei bei der Herstellung von Fernsehröhren. Bei der Fabrikation von Gläsern, die eine hohe Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen und geringe Wärmeausdehnung aufweisen sollen, desgleichen bei der Produktion von Opalgläsern und Gläsern für Sonnenbrillen werden Lithiumverbindungen zugesetzt. Durch Lithiumhydroxid wird die Ladekapazität von Alkaliakkumulatoren bedeutend erhöht. Einige Lithiumverbindungen (Lithiumkarbonat, Lithiumsali-
zylat) helfen in der Medizin, Harnsäure zu lösen, deren Anhäufung im Organismus Gicht verursacht. Lithium findet man in den in pflanzlichen Organismen enthaltenen Salzen. Welche Funktion es dort zu erfüllen hat, ist noch ungeklärt. Besonders viel Lithium enthalten die braunen und roten Meer-
algen, Hahnenfuß, Distel und Tabak. Bei der Verbrennung von Tabakblättern bleibt ein Teil der Lithiumverbindungen in der Asche zurück. Sie lassen sich wegen ihrer Katalysatorwirkung durch einen eindrucksvollen Versuch nachweisen. Wenn man ein Stück Zucker mit einem Streichholz entzündet, dann beginnt der Zucker zu schmelzen, brennt aber nicht. Streut man jedoch etwas Tabakasche auf den Zucker, dann brennt er durch die katalysierende Wirkung des Lithiumsalzes ebenso gut wie Papier.

In tierischen Organismen ist Lithium vornehmlich in Leber und Lunge enthalten.

Lithiumsalze färben die Flamme karminrot. Diese Farbe ist selbst bei allergeringsten Spuren des Elements deutlich im Lithiumspektrum zu sehen.

Als lustige Anekdote sei noch von einem Studentenstreich erzählt, den sich der bekannte Physiker *Robert Wood* leistete. Die Tischgäste einer Privatpension hatten den Verdacht, daß die ihnen verabreichten Speisen nicht immer einwandfrei seien. Sollte die Wirtin nicht etwa beim Frühstück Speisereste servieren, die beim Mittagessen am Tage zuvor zurückgeblieben waren? Wood ließ daher auf seinem Teller nach dem Mittagessen ein Stück Fleisch zurück, das er mit Lithiumchlorid bestreut hatte. Das Frühstück vom nächsten Tage verbrannte er im Muffelofen, untersuchte die Asche mit Hilfe des Spektroskops, und schon kam die verräterische rote Linie zum Vorschein. Die Pensionsmutter war überführt!

Nach Ansicht des Akademiemitglieds W. G. Fesenkow spielt Lithium eine außergewöhnliche Rolle bei den Prozessen, die sich auf den Sternen und in den Sonnensystemen abspielen. Lithium- und Wasserstoffatome gehen dort eine thermonukleare Reaktion ein und bilden Beryllium und Helium. Dabei wird sehr große Bildungswärme frei, es entsteht eine harte Strahlung von der Art der Röntgenstrahlen. Ihrem Alter entsprechend hat unsere Sonne den Lithiumzyklus schon hinter sich, so daß Lithium als Kernbrennstoff auf ihr erschöpft ist.

4. Beryllium (Be)

Im Jahre 1789 studierte der französische Chemiker *Vauquelin* die Eigenschaften eines Minerals, das in der Wissenschaft als Beryll (*beryllos*, griech.: der Strahlende) bekannt ist. Mit diesem Namen bezeichnete man ein besonderes Mineral, dessen Spielarten von grünblauer bis grüner Färbung seit altersher zu den Edelsteinen gezählt werden, ohne daß das ihm zugrunde liegende Element bekannt war. Grünblaue Steine heißen Aquamarine, grüne nennt man Smaragde. Vollkommen durchsichtige Smaragde sind sehr selten und gehören zu den teuersten unter den Edelsteinen grüner Färbung. Der römische Kaiser Nero war Besitzer eines solchen Smaragden und benutzte ihn als Monokel. Wie die Geschichte meldet, betrachtete er durch diesen Smaragden das auf seinen Befehl in Brand gesteckte Rom.

Der Smaragd wird von allen Dichtern der Welt besungen. In den indischen Sagen heißt es: „Er kommt der Farbe am Halse des jungen Papageien gleich . . ., der Farbe des jungen Grases . . ., den Ornamenten der Feder am Schwanz des Pfauen.“ Und der russische Schriftsteller A. S. Kuprin kleidet sein Entzücken über diesen Edelstein in folgende Worte: „Er ist grün, rein und zart wie das Gras im Frühling.“

Vauquelin wandte sein Interesse den Eigenschaften des Berylls zu. 1797 erhielt er beim chemischen Aufschluß aus dem Mineral einen erdigen Massen ähnlichen Stoff und beschrieb ihn eingehend. Diese „Erde des Berylls“, wie er seinen neuen Stoff nannte, wurde wegen ihres süßen Geschmackes von den

Herausgebern der Zeitschrift, in der der erste Bericht darüber erschien, Glyzina genannt (abgeleitet von glykos, griech.: süß). Metallisches Beryllium geringer Reinheit wurde zuerst im Jahre 1828 von dem deutschen Chemiker *Friedrich Wöhler* und dem Franzosen *A. Bussy* durch Überführung der Glyzina (Berylliumoxid) in das Chlorid und anschließende Reduktion mit Kaliummetall dargestellt. Erst 70 Jahre später gelang es *Lebeau*, durch Elektrolyse von Natriumberylliumfluorid im Nickeltiegel metallisches Beryllium von hohem Reinheitsgrad darzustellen.

In der Folge leitete man den Namen des Metalls nicht mehr von der süßen „Erde“ ab, aus der man es ursprünglich gewonnen hatte, sondern vom Beryll als dem Mineral, von dem man die süße „Erde“ gewonnen hatte. Somit bürgerte sich in der chemischen Fachsprache für Glyzium (Glyzinium) die Bezeichnung Beryllium ein. In allgemeinen Gebrauch kam der Name Beryllium in den sechziger Jahren des 19. Jahrhunderts. Im Laufe der Zeit wurde diese Bezeichnung von den Chemikern aller Länder angenommen. Bis vor kurzem gebrauchte man in Frankreich noch für Beryllium (Be), von den Bezeichnungen Glyzium oder Glyzinium ausgehend, den Namen Glucinium und dementsprechend das Symbol Gl.

Beryllium ist in der Natur verhältnismäßig verbreitet. Auf dieses Element kommen ebenso wie auf Zink 0,001 ‰ der gesamten Atommenge der Erde.

Im reinen Zustand ist Beryllium ein leichtes Metall (Dichte 1,85) von stahlgrauer Farbe, das sich durch seine Korrosionsbeständigkeit und Härte auszeichnet. Eingehend wurden die Berylliumverbindungen zuerst von dem russischen Chemiker *I. W. Awdejew* (1842) analysiert. Er bestimmte nach einer wissenschaftlichen Auseinandersetzung mit Berzelius die Formel des Berylliumoxids mit BeO .

In der Technik wird Beryllium erst in jüngerer Zeit häufiger verwendet. 1923 wurden nur 0,5 kg gewonnen, 1956 erst 6 kg, aber 1957 schloß die Atomenergiekommission der USA schon einen Lieferungsvertrag über 450 t Beryllium jährlich ab. Damals entstand der technische Fachausdruck „kernreines Berylliumoxid“. Dieser Stoff wird beim Bau der Kraftanlagen für Atomunterseeboote gebraucht. Die Einführung des Berylliums in die Atomenergetik, insbesondere zur Herstellung von

Kernbrennstoffelementen für Reaktoren und von Neutronenreflektoren wird durch die geringe relative Atommasse, seine Beständigkeit gegenüber Strahlungseinwirkungen und hohen Temperaturen sowie die Eigenschaft begünstigt, Neutronen nur sehr wenig zu absorbieren, sondern unter Abbremsung zu reflektieren.

Kupferlegierungen mit geringem Berylliumzusatz (bis zu 2 %), sogenannte Berylliumbronzen, sind benzin-, öl- und seewasserbeständig, und, was die Hauptsache ist, sie geben keine Funken, wenn sie gegen andere Metalle oder Stein stoßen. Gegenstände aus Beryllium sind nicht nur gegenüber chemischen, sondern auch physikalischen Einwirkungen beständig. Sie sind verschleißfest und ändern ihre Maße in einem großen Temperaturbereich durch Wärme nicht, was äußerst wichtig für die Teile von Kreiselgeräten und die Bauelemente der Speichereinrichtungen von Rechenmaschinen ist. Berylliumbronze verwendet man auch als Werkstoff für Federn und andere elastische Teile sowie für elektrische Kontakte, Uhrwerksteile, Ritzel und Zahnräder. Beryllium ist sowohl für Raketen als auch für Klaviersaiten wichtig. Der Schall pflanzt sich in ihm und seinen Legierungen 2,5mal schneller fort als in Stahl. Berylliumbronze ist klangschön, das beweisen die Gongs in den Boxkampfringen, die Instrumente eines Blasorchesters, die Saiten einer Gitarre oder eines Konzertflügels.

Legierungen des Berylliums mit Magnesium, Aluminium, Titan und anderen Metallen werden beim Bau von Stratosphärenflugzeugen und Raketen eingesetzt. Brems Scheiben für Flugzeuge, an denen sich im Moment der Landung eine sehr hohe Wärme entwickelt, Kopfteile von Lenkraketengeschossen, Tragflächenkanten von Überschallflugzeugen, die Verkleidung der Raumschiffe, die bei Eintritt in dichtere Schichten der Atmosphäre durch hohe Reibungswärme gefährdet ist, das sind die Objekte, für die Beryllium wegen seiner ungewöhnlichen thermischen Eigenschaften (hohe Wärmekapazität, Hitzebeständigkeit bei Temperaturen über 830 °C) verwendet wird. Metallisches Beryllium läßt radioaktive Strahlen leicht durch. Die vakuumdichten Fenster der Röntgenröhren und Geigerzähler bestehen aus Beryllium, damit bei den erstgenannten die Strahlen ungehindert aus-

treten und bei den letztgenannten die zu registrierenden Elementarteilchen ungehindert eintreten können. Dazu benötigt man Plättchen von 0,5 bis 3 mm Dicke.

Beryllium hat eine große Rolle in der Entwicklungsgeschichte der Lehre vom Atomaufbau gespielt. Unter der Einwirkung von Alphateilchen sendet es einen Neutronenfluß aus. Somit kann jeder Forscher, der in seinem Labor über winzigste Mengen von Verbindungen des Radiums, der Quelle von Alphateilchen, und über Beryllium verfügt, auch eine „Einrichtung“ zur Darstellung von Neutronen sein Eigen nennen. Im Jahre 1932 gelang es *Chadwick*, das Wesen dieser Strahlung zu erforschen. Er zeigte, daß sie ein Elementarteilchenfluß ist und daß die Masse dieser Teilchen der Masse der Protonen annähernd gleichkommt. Weil diese Teilchen im Gegensatz zu den Protonen ladungslos, also elektrisch neutral waren, nannte man sie „Neutronen“. Durch diese Eigenschaft können die Neutronen in den Kern anderer Elemente eindringen und Kernreaktionen auslösen.

Als einfachste Neutronenquelle kann eine mit Berylliumpulver gefüllte Glasampulle dienen, in der das Metall mit einer geringen Menge Radium gemischt ist. Bereits 0,1 g eines Radiumsalzes würde genügen, um den Fluß einiger hunderttausend Neutronen in der Sekunde auszulösen.

Die hohe Hitzebeständigkeit des Berylliumoxids (Schmelztemperatur 2570 °C) sowie seine große Reaktionsträgheit (Inaktivität) gegenüber geschmolzenen Metallen nutzt man bei der Herstellung feuerfester Schmelztiegel aus.

Alle Berylliumverbindungen sind giftig, die meisten von ihnen haben einen süßlichen Geschmack und wirken zusammenziehend. Auf die Schädlichkeit des Berylliums und seiner Verbindungen stieß man durch Zufall. Die Innenwände von Tagesleuchtstofflampen haben einen Belag, der aus einem berylliumoxidhaltigen Gemisch besteht. In einem Werk, das solche Lampen herstellt, bemerkte man bald, daß bei unbedeutenden Schnittverletzungen der Finger durch Lampenglasscherben Vergiftungen auftraten. Als Schuldiger erwies sich das „süße“ Beryllium.

5. Bor (B)

Borverbindungen waren schon den arabischen Alchimisten bekannt. In den Werken des legendären Geber (Dschabir ibn Hajjan), der etwa von 721 bis 815 zu Zeiten des bekannten Kalifen Harun al Raschid in Bagdad lebte, werden sie „Boraka“ genannt, was „glänzen“ bedeutet. Davon leitet sich der Name „Borax“ für die bekannteste Borverbindung ab. Borax und Borsäure bezogen die arabischen Alchimisten aus Tibet, wo von altersher Seen bekannt sind, die diese Stoffe enthalten.

Bor ist ein relativ verbreitetes Element. Es kommt fünfmal häufiger als Blei und 250mal häufiger als Silber vor. Die Erdrinde enthält 0,0005 % dieses Elementes. Borverbindungen sind im Wasser der Seen Tibets und Toskanas (Italien) sowie in einigen warmen Quellen (Thermen) enthalten. In den Vulkangebieten Italiens tritt Borsäure zusammen mit Wasserdampf aus den Spalten der Erdrinde zutage. In der Umgebung des Hafens Pandirna an der Küste des Marmarameeres (UdSSR) sowie in China, Kalifornien und Südamerika befinden sich große Lagerstätten borhaltiger Mineralien.

Borverbindungen sind Bestandteile der Mineralsalze, die man in den Wässern von Erdöllagerstätten oder in der Steinkohlensasche findet. In geringen Mengen ist Bor auch in den Organen der Pflanzen (von 0,0001 bis 0,1 % der Masse der Trockensubstanz) und Tiere enthalten. Es fördert den Stoffwechsel und ist für die normale Entwicklung der Pflanzen notwendig. Bormangel im pflanzlichen Organismus verlangsamt die Oxydation des Zuckers und den Aufbau des Zelleiweißes. Dadurch wird das Wachstum verzögert und die Bildung von Blüten und Früchten verhindert. Enthält der Boden überhaupt kein Bor, gehen die Pflanzen ein. Übermäßiger Borgehalt wirkt ebenfalls ungünstig auf die Pflanzen und schadet den Tieren, die sich von diesen Pflanzen nähren.

Ogleich der Mensch seit langem die chemischen Verbindungen des Bors kannte, gelang eine Darstellung des Elementes in noch unreinem Zustand erst 1808 den französischen Wissenschaftlern *Gay-Lussac* und *Thénard*. Bor ist äußerst schwer schmelzbar (Schmelztemperatur 2300 °C) und tritt in Form eines amorphen gräulichbraunen Pulvers oder klei-

ner metallisch glänzender Kristalle auf, deren Härte fast der des Diamanten gleichkommt. Unter normalen Bedingungen ist Bor ein reaktionsträger Stoff, der erst bei hohen Temperaturen aktiv wird und sich dann leicht mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Schwefel und Stickstoff verbindet.

Im Gegensatz zu seinen Verbindungen, wie Borax und Borsäure, die in der keramischen Industrie, in der Glas- und Lederindustrie sowie in der Landwirtschaft und Medizin Verwendung finden, wurde elementares Bor lange Zeit nicht genutzt. Erst verhältnismäßig spät setzte man es in der Metallurgie ein. Ein Zuschlag von ein- bis dreihundertstel Prozent Bor zu den Legierungen von Aluminium, Kupfer, Nickel und anderen Metallen verbessert deren Qualität bedeutend.

Setzt man Schnellarbeitsstahl geringe Mengen Bor zu, verbessern sich dessen Schneideigenschaften, weil das Element bei hohen Temperaturen mit anderen Metallen Verbindungen, sogenannte Boride, von großer Härte und Beständigkeit bildet. Bor erhöht ebenso wie Beryllium die Verschleißfestigkeit der Oberfläche von Werkstücken aus Stahl um ein Vielfaches.

Die außerordentlichen Eigenschaften der Borverbindungen fanden ihren Niederschlag in der utopisch-wissenschaftlichen Literatur. In dem Roman „Andromedanebel“ von I. A. Jefremow hat das interstellare Raumschiff Triebwerke aus Bor-nitrid, das eine außergewöhnliche Festigkeit aufweist.

Obgleich die Vorräte an Bor in der Natur sehr groß sind (allein in Kalifornien beziffern sie sich schätzungsweise auf 100 Millionen Tonnen), kostete 1957 in den USA ein Kilogramm metallisches Bor 550 Dollar, im Gegensatz zu 6 Dollar für das weniger verbreitete Molybdän.

Für die Technik unserer Zeit sind die Verbindungen des Bors mit Wasserstoff, die Borane (Borhydride), von besonderem Interesse. Sie sind ausgesprochen übelriechende Stoffe, haben aber einen hohen Heizwert. Eine dieser Verbindungen, das flüssige Pentaboran, ist um 10 % leichter als Benzin und hat einen 50 % höheren Heizwert. Obwohl die Borane giftig, übelriechend, unbeständig und bei heißer Witterung selbstentzündlich sind, läßt das Interesse für sie nicht nach. Beim Start von amerikanischen Satelliten wurde ein solcher Brennstoff bereits benutzt.

Bor hat nur zwei stabile (nicht radioaktive) Isotope, die sich hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaft völlig gleichen, sich aber in einigen physikalischen Eigenschaften scharf voneinander unterscheiden. Beispielsweise absorbiert eine 0,1 mm dicke Scheibe aus Bor mit der Massenzahl 10 thermische Neutronen vollständig; hingegen ist eine Scheibe aus Bor mit der Massenzahl 11 von gleicher Dicke „durchsichtig“, d. h. durchlässig für thermische Neutronen. Bor 10 kommt in einer Dicke von 1 cm hinsichtlich seiner Eigenschaften als Schutzmittel gegen radioaktive Strahlen einer Bleiplatte von 20 cm und einer Betonwand von 5 m Dicke gleich. Deshalb ist es ein nicht zu ersetzendes Strahlenschutzmittel in kleinen Kernenergieanlagen.

6. Kohlenstoff – Carboneum (C)

Was könnte wohl ein bunter Blumenstrauß mit einem Stück Steinkohle, was der Inhalt der Glasflaschen in den Apothekenregalen mit dem Erdöl gemeinsam haben? Alle enthalten Kohlenstoff, ohne den es weder Medikamente noch die meisten Sprengstoffe noch die unzähligen anderen organischen Verbindungen gäbe, aus denen der menschliche, der tierische und pflanzliche Organismus aufgebaut sind.

Kohlenstoff ist das einzige Element, das mit Wasserstoff eine Unzahl von Verbindungen eingehen kann. Der Grund dafür

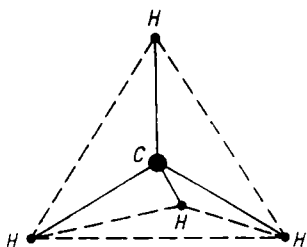


Bild 5
Tetraedermodell des Kohlenstoffs

liegt im besonderen Aufbau der Kohlenstoffatome. Sie können sich, anders als die meisten anderen Elemente, chemisch miteinander verbinden, indem sie einmal gerade oder verzweigt kettenförmige, einmal ringförmige Moleküle bilden. Die Anzahl der Kohlenstoffatome in solchen Verbindungen schwankt

zwischen einem Atom und Dutzenden, ja Hunderten von Atomen. Wenn man berücksichtigt, daß die freien Valenzen (das Kohlenstoffatom ist vierwertig) neben Wasserstoff auch mit Atomen oder Atomgruppen anderer Elemente abgesättigt werden können, dann ist eine unbegrenzte Zahl von Kohlenstoffverbindungen möglich. In der Natur kommen etwa 2000 anorganische Verbindungen vor, aus denen sich dagegen nur einige zehntausend Verbindungen herstellen lassen.

Aus der Vielfalt der Kohlenstoffverbindungen entsprangen der ganze Reichtum und die Fülle der verschiedenen Arten der Pflanzen- und Tierwelt. Allein die von einigen Forschern errechnete Zahl der Insektenarten beläuft sich auf zwei bis drei Millionen. Die Gesamtzahl der Pflanzenarten auf der Erde beträgt fast 500 000, und die Wirbeltiere sind mit 40 000 Arten vertreten.

Kohlenstoff beträgt im Durchschnitt nicht mehr als 10 % der lebenden Materie, trotzdem verkörpert (nach Angaben des Akademiemitgliedes *B. I. Wernadski*) diese Zahl eine Menge von 100 000 Milliarden Tonnen. Die gleiche Menge Kohlenstoff befindet sich in den Ozeanen und Meeren unserer Erde. 20 000 Milliarden Tonnen Kohlenstoff enthalten die derzeitigen Steinkohlenvorkommen, weitere 2000 Milliarden Tonnen „hängen“ in der Form von Kohlendioxid in der Atmosphäre. Vor allem gehört Kohlenstoff zu den Bestandteilen der Kalksteine, der Kreide und des Marmors. Die mikroskopisch kleinen Wurzelfüßler (Rhizopoden), die in ungezählten Mengen in den warmen Gewässern der Urmeere lebten, bauten ihre Skelette aus Kalziumkarbonat auf. Nach Absterben dieser Mikroorganismen sanken ihre Skelette auf den Meeresboden, wo sie sich im Laufe der Jahrtausenden anhäuften und zu Kalkschichten verdichteten, die 40 000 000 m² der Erdoberfläche ausmachten.

Nach Austrocknen oder bei Verlagerung der Meere treten Kalksteinschichten zutage, bei Gebirgsbildung blieben sie oft in der Tiefe der Erdrinde verborgen. Im letztgenannten Falle entstanden unter dem Einfluß hoher Temperaturen auch andere Karbonate, oder es entwickelte sich Kohlendioxid. Dieses Gas gelangte entweder in freiem Zustande oder gelöst in Wasser an die Erdoberfläche. Große Mengen Kohlendioxid werden durch die Tätigkeit der Vulkane in die Atmosphäre

geschleudert. So ist beispielsweise bekannt, daß bei einem Vesuviusausbruch viele Tiere durch Kohlendioxidgas umgekommen sind.

In einigen Gegenden wird ständig Kohlendioxidgas aus den Tiefen der Erdkruste ausgeschieden. Etwa schon zwanzig Jahrhunderte ist der Menschheit die „Hundsgrotte“ in der Nähe von Neapel bekannt, in der sich das schwere Gas auf dem Boden der Höhle bis zur Höhe eines halben Meters ausbreitet. Hunde, die in die Höhle geraten, ersticken, Menschen können sich ohne Gefahr darin aufhalten. Aus dieser Erscheinung leitet sich der Name der Grotte her, die zu erwähnen früher wohl kaum ein Chemielehrbuch vergaß. Ähnliche Höhlen trifft man auch im Yellowstone Park, dem berühmten Naturschutzgebiet der USA, an. Gewaltige Ausbrüche von Kohlendioxidgas spielen sich auf der Insel Java ab. Dort befindet sich am Fuße eines der Vulkane eine ausgedehnte und tiefe Einsenkung, die als Tal des Todes bekannt ist. Der Boden der mit Kohlendioxid angefüllten Senke ist mit Skeletten von Tieren und sogar von Menschen übersät, die dorthin geraten und erstickt waren.

Riesige Mengen Kohlendioxid werden auch von den Wasserquellen, die in der Nähe erloschener Vulkane entspringen, zutage gefördert. Besondere Erwähnung verdient in diesem Zusammenhang der Elbrus, ein Gebirgsmassiv des Kaukasus, in dessen Nähe mit Kohlendioxid gesättigte Quellwässer entspringen. Weltbekannt ist der kaukasische Kurort Kislowodsk, der seine Berühmtheit der dort entspringenden Sauerbrunnenquelle „Narsan“ verdankt. Die Ergiebigkeit dieser Quelle beläuft sich auf 2,5 Millionen Liter Mineralwasser täglich, die bis zu 5 t freies Kohlendioxidgas enthalten.

Erfahrene Alpinisten, die ihr Nachtlager im Hochgebirge aufschlagen, stellen ihre Zelte an einem geeigneten Platz auf, so daß der Zelteingang nach unten liegt; dies erleichtert den „Abfluß“ des schweren Kohlendioxidgases, das beim Atmen ausgeschieden wird, da sonst schwere Träume, Depressionen und Atemnot den Schlafenden erwarten.

Kohlendioxid wurde spektroskopisch auf dem der Erde am nächsten gelegenen Planeten, der Venus, entdeckt.

Bei der Photosynthese nehmen die Pflanzen Kohlendioxid auf, denn ohne den in ihm enthaltenen Kohlenstoff könnten sie

keine Kohlehydrate, Eiweißstoffe, Fette und andere organische Stoffe bilden. Auf diese Weise verbrauchen sie jährlich nicht weniger als 100 Milliarden Tonnen Kohlenstoff. Bei der Verwitterung der Gesteine werden der Atmosphäre zur Bildung von kohlensauen Salzen 1 bis 2 Millionen Tonnen Kohlenstoff jährlich entzogen.

Infolge dieser und ähnlicher natürlicher Prozesse sinkt ihr Kohlendioxidgehalt. Das Gas läßt einerseits die Sonnenstrahlen zur Erde durch, andererseits erschwert es die Wärmeabstrahlung von der Erdoberfläche. Deshalb bedingen Schwankungen des Kohlendioxidgehaltes der Atmosphäre Änderungen des Erdklimas. In vergangenen geologischen Epochen enthielt die Erde bedeutend mehr Kohlendioxid, die mittlere Jahrestemperatur war demzufolge viel höher als jetzt. Berechnungen haben ergeben, daß bei vollkommenem Verschwinden des Kohlendioxids aus der Atmosphäre die mittlere Temperatur der Erdoberfläche beträchtlich absinkt. Die Eiskappen der Pole würden größer werden als sie jetzt sind. Die Grenze des ewigen Eises verschöbe sich nach dem Äquator zu. Befürchtungen sind jedoch unbegründet. Die Kohlendioxidvorräte der Atmosphäre werden ununterbrochen durch die Atmung der Pflanzen und Tiere sowie durch die Verbrennung von Holz, Steinkohle, Erdöl und anderer kohlenstoffhaltiger Stoffe ergänzt. Ferner schaffen industrielle Prozesse (Kalkbrennerei, Metallurgie u. a.), bei denen große Mengen Kohlendioxid gebildet werden, Reserven dieses Gases in der Atmosphäre. Allein durch die Verbrennung von Steinkohle kehren alljährlich mehr als eine Milliarde Tonnen Kohlenstoff in die Atmosphäre zurück. Durch diese Prozesse hat sich im vergangenen Jahrhundert der Kohlendioxidgehalt der Atmosphäre auf 360 Milliarden Tonnen, also um mehr als 13 %, erhöht. Die Meinungen der Wissenschaftler über die möglichen Folgen einer solchen Veränderung gehen auseinander. Die einen führen die in den nördlichen Gebieten beobachtete Erwärmung auf den gestiegenen Kohlendioxidgehalt der Luft zurück und sagen eine allgemeine Erwärmung auf der Oberfläche unseres Planeten voraus, die ein stürmisches Abtauen des Polareises zur Folge haben würde. Andere Wissenschaftler halten diese Schlußfolgerungen für strittig. Grundlegende Untersuchungen sind notwendig.

Die Pflanzen bilden unter Ausnutzung der Sonnenenergie aus Kohlendioxid und Wasser organische Stoffe, aus denen die pflanzlichen Gewebe bestehen. Die Tiere nehmen mit der Nahrung diese Materie auf und erzeugen eigene organische Verbindungen. Nach dem Tod der Tiere und dem Absterben der Pflanzen erfahren die organischen Stoffe verschiedene Umwandlungen. In früheren geologischen Epochen bildeten sich, je nach den Bedingungen, unter denen diese Stoffumwandlungen verliefen, verschiedene Arten von Erdöl und Steinkohle, die heutigen Energiegrundstoffe.

Erdöl stellt in der Hauptsache ein Gemisch von verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen dar. Es ist eine graubraune bis schwarze, grünlich schimmernde und in Wasser unlösliche ölige Flüssigkeit. Seine Dichte beträgt $0,73 \dots 1,04 \text{ g/cm}^3$. Erdöle, deren Dichte unter $0,9$ liegt, nennt man Leichtöle. Bei Tiefbohrungen gewinnt man Erdöle größerer Dichte, die sogenannten Schweröle.

Der Ablauf der chemischen Stoffumsetzungen bei der Entstehung des Erdöls ist bis jetzt noch unzureichend geklärt. Nach einer „mineralischen“ Theorie soll das Erdöl durch Zusammenwirken von Wasser und Metallkarbiden entstanden sein. Am wahrscheinlichsten und neuerdings auch allgemein anerkannt ist die Theorie der „organischen“ Entstehung, die im Erdöl ein Umwandlungsprodukt der Überreste primitivster Organismen sieht, die in den warmen und seichten Wasserbecken früherer geologischer Epochen lebten. Die stürmische Entwicklung der Vegetation, besonders der einfachsten Algen, die dem jetzt noch zu beobachtenden „Blühen“ der Seen ähnlich ist, führte zu einer ebenso stürmischen Entwicklung von tierischen Organismen und schon nach kurzer Zeit zur Ansammlung riesiger Mengen organischer Überreste am Boden der Wasserbecken. Auch heute erreicht die Ansammlung niederer Lebewesen in den oberen Wasserschichten der Ozeane (das Plankton) und am Meeresboden (das Benthos) gewaltige Ausmaße, die sich auf 100 Milliarden Tonnen beziffern. Diese Menge ist jedoch nicht mehr als ein Prozent vom jährlichen Zuwachs des Planktons und Benthos', die die Ernährungsgrundlage der meisten Lebewesen des Meeres darstellen. In den geologischen Epochen der Vergangenheit, als die Entwicklungsbedingungen für primitivste Organismen

günstig waren und die Zahl der Verbraucher von Plankton und Benthos wesentlich geringer war, sammelten sich ungeheure Massen von Urtierchen (Protozoen) an. Im Laufe vieler Jahrtausende zersetzten sie sich allmählich unter Luftabschluß, lagerten sich am Boden seichter Wasserbecken (Wattenmeere) ab, wurden dabei von Ton und Sand überdeckt und verwandelten sich schließlich in flüssige Verbindungen, die wir heute unter der Bezeichnung Erdöl zusammenfassen. Nicht ausgeschlossen ist auch die Erdölbildung aus Überresten höherer Lebewesen, z. B. von Fischen, die in der Urzeit massenweise in den Meeren umkamen. Versuche von Forschern mit erhitzten Fetten unter Luftabschluß und hohem Druck führten zur Bildung flüssiger Produkte, die große Ähnlichkeit mit Erdöl haben.

Grundstoff für die Bildung der Steinkohle war in der Hauptsache die üppige Pflanzenwelt, die vor etwa 275 bis 225 Jahrtausenden den Höhepunkt ihrer Entwicklung erreicht hatte. Diesen erdgeschichtlichen Zeitabschnitt nennen die Geologen die Steinkohlenzeit oder auch das Karbon. Es dauerte mindestens 50 Millionen Jahre. Die üppige Vegetation unter den Bedingungen eines tropischen Klimas wies nur etwa 200 Arten auf. Gigantische Lepidodendren (Schuppenbäume), Kalamiten, Sigillarien (Siegelbäume) und andere baumartige Gewächse, an die die heutigen Farnkräuter, Schachtelhalme und Bärlappgewächse entfernt erinnern, bildeten ausgedehnte Wälder.

Die gebirgsbildende Tätigkeit der Erde war oft von bedeutenden Senkungen des Festlandes und dem Vorrücken der Meere begleitet, die ausgedehnte Waldflächen überfluteten. So entstanden Bedingungen, unter denen sich die abgestorbenen Pflanzen unter Luftabschluß zersetzten. Mit diesem Prozeß vollzog sich die Bildung einer Reihe flüchtiger Zerfallsprodukte und eine allmähliche Anreicherung von Kohlenstoff. Auf diese Weise entstanden im Verlauf eines langen Zeitraumes riesige Torflagerstätten. War die Festlandsenkung nicht groß und wurden die Torflager mit einer dünnen Schicht von Sedimenten (Ton, Sand u. a.) überdeckt, dann verwandelte sich der Torf in Braunkohle. Bei bedeutender Senkung und Anhäufung sedimentärer Torfschichten großer Mächtigkeit entstanden aus ihnen, da sie hohem Druck und zuweilen auch

hohen Temperaturen ausgesetzt waren, verschiedene Steinkohlenarten und Anthrazit, die 75 bis 97 $\frac{0}{10}$ reinen Kohlenstoff enthalten.

1913 wurden die Weltvorräte an Steinkohle zahlenmäßig mit 7400 Milliarden Tonnen ermittelt. 24 Jahre später ergaben Berechnungen der Steinkohlenweltvorräte bereits 7900 Milliarden Tonnen. Offensichtlich ist diese Zahl nicht endgültig und genau, da mit verbesserten und erweiterten geologischen Erkundungen nicht nur die alten Vorräte präziser festgestellt, sondern auch noch neue Steinkohlenvorkommen entdeckt werden können.

Im letzten Jahrzehnt erlangten die gasförmigen Brennstoffe für die Energieversorgung große Bedeutung. Die Vorkommen von brennbaren Gasen (Erdgasen) sind an bestimmte Orte der Erde gebunden. Gegenwärtig hat sich eine Reihe großer Industriezentren auf gasförmige Brennstoffe umgestellt. Die Hauptstadt der Sowjetunion erhält ihr Gas über die Gasfernleitung Saratow—Moskau. Eine Gasfernleitung, die von Buchara nach dem Ural durch die Wüste Karakum gelegt wird, soll die Uralindustrie mit Gas aus der Zentralasiatischen Republik versorgen. Kleinere Erdgasleitungen versorgen Industrieanlagen in Westdeutschland.

Der Hauptbestandteil des Erdgases ist Methan. Interessant ist, daß es auf den äußeren Planeten unseres Sonnensystems, beginnend beim Jupiter, in der Atmosphäre vorkommt.

Ein interessantes irdisches Methanvorkommen findet sich im Hochgebirgssee Kiwu, der im Mitumba-Gebirge (Republik Kongo) gelegen ist und gelöstes Methan in seinen tieferen Wasserschichten enthält. Das Gas bildet sich bei der Zersetzung des Planktons, steigt aber nicht an die Oberfläche. Ursache dieser Erscheinung ist der ungeheure Wasserdruck, der von der durch hohen Gehalt an gelösten Salzen gesteigerten Dichte hervorgerufen wird. Die Wissenschaftler haben errechnet, daß in den Tiefen des Sees mindestens 57 km³ Methan gespeichert sind.

Freier Kohlenstoff kommt entweder in Form des seltenen, durchsichtigen Diamanten oder als Graphit, ein dunkelgrauer, fast schwarzer und sich fettig anführender Stoff, vor.

Schon den Völkern der Antike waren die Diamanten bekannt. Trotzdem blieb ihre Natur lange Zeit rätselhaft, man hielt die

Diamanten für die reinste Form des Bergkristalls. Mitglieder der Akademie Florenz erhitzen im Jahre 1694 einen Diamanten derartig, daß davon nicht mehr die geringste Spur übrigblieb. Damit war bewiesen, daß Diamanten brennen.

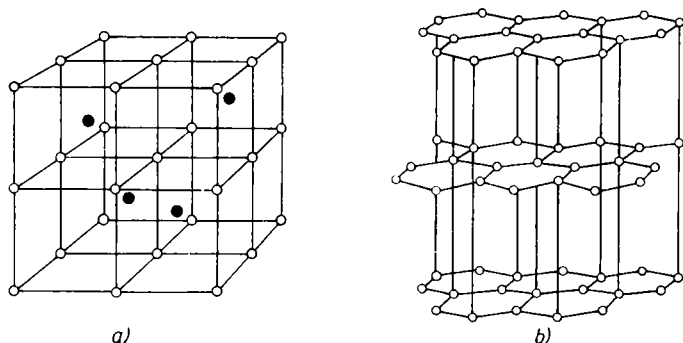


Bild 6. Kristallgitter von Diamant (a) und Graphit (b)

Die Gelehrten waren der Meinung, daß man durch Zusammenschmelzen kleinerer Steine große Diamanten erhalten kann. Der von *A. S. Puschkin* in seiner „Pique Dame“ erwähnte Graf *Saint-Germain*, ein bekannter Abenteurer des 18. Jahrhunderts, rühmte sich im Besitz großer Diamanten zu sein, die er angeblich auf die genannte Weise erhalten habe. Allerdings bewies der Mineralog *A. M. Karamyschew* 1773, daß die Verwirklichung eines solchen Prozesses unmöglich ist.

Erst nach den Versuchen des englischen Chemikers *Tennant*, der 1797 einen Diamanten in einem dichtverschlossenen goldenen Behälter verbrannte, stand fest, daß dieser Edelstein aus nichts anderem als reinem Kohlenstoff besteht.

Bis zu Beginn des 18. Jahrhunderts waren Indien und die Insel Borneo die einzigen Lieferanten von Diamanten. In den dreißiger Jahren des 18. Jahrhunderts wurden dann auch in Brasilien, 1851 in Australien und 1867 in Südafrika Diamanten gefunden. Die afrikanischen Fundstätten, die in der Folge den weitaus größten Teil der in den kapitalistischen Ländern gewonnenen Diamanten lieferten, wurden von einem Straußenjäger entdeckt. Seine Aufmerksamkeit erweckte ein glänzender Stein, mit dem Kinder am Oranjefluß spielten. Er

überredete sie, ihm den schönen „Kiesel“ zu schenken und zeigte ihn dann einem erfahrenen Fachmann, der in dem Stein einen Diamanten erkannte. Jede Entdeckung von Diamantenfeldern rief unter den Geschäftemachern, Unternehmern und Abenteurern ein wahres Diamantenfieber hervor. Tausende von Menschen machten sich auf die Suche nach solchen Reichtümern, und nur zu oft fanden sie nur Not, Entbehrungen, Krankheit und nicht selten den Tod.

Nach der Entdeckung von Diamantenvorkommen in Südafrika begannen die profitgierigen englischen Kapitalisten und Kolonisatoren 1899 einen Krieg gegen die kleinen Burenrepubliken Oranje-Freistaat und Transvaal. Er endete 1902 mit dem Siege der Engländer, die auf diese Weise die Besitzer der reichsten Diamantenfelder der Welt wurden.

In den Jahren 1954 bis 1955 wurden auch in der Sowjetunion, in Jakutien, reiche Diamantenvorkommen entdeckt.

Man unterscheidet primäre und sekundäre Lagerstätten. Bei den ersten findet man die Diamanten in einem Magnesium-Silikatgestein (Olivingestein), das die Bezeichnung „Kimberlit“ trägt (nach der Stadt Kimberley, dem südafrikanischen Zentrum der Diamantengewinnung). Dieses Gestein füllt große röhrenartige Kanäle, die senkrecht einige Kilometer tief in das Innere der Erdrinde hinabreichen und wahrscheinlich bei der Eruption einer glutflüssigen Masse (Magma) entstanden sind, die, aus dem Erdinnern kommend, die Granitschichten durchstoßen hat und zutage getreten ist. Die Kristallisation der Diamanten vollzog sich tief im Erdinnern unter Einwirkung von ungeheurem Druck und hohen Temperaturen. Auf sekundären Lagerstätten, in den Seifen, findet man Diamanten weit entfernt von den Orten ihrer Entstehung zwischen zu Bruch gegangenem Gestein, wie Sand, Kies, Bodenablagerungen. Die Seifen sind die Hauptquellen für Diamanten. So wurden beispielsweise 1947 fast 91 % aller Diamanten in Seifen gefunden, obwohl deren Diamantgehalt gewöhnlich 0,2 bis 0,3 Karat je Kubikmeter Gestein nicht übersteigt. Die früher nur als Schmucksteine geschätzten Diamanten haben allmählich in der Technik immer größere Bedeutung erlangt.

Der Diamant ist der härteste aller in der Natur bekannten Stoffe. Er ist 1000mal härter als Quarz und 150mal härter als Siliziumkarbid (Korborundum). Die Farbe der Diamanten be-

einflussen verschiedene Begleitstoffe. Schöne blaue, grüne und rötliche Färbungen sind sehr selten und stehen hoch im Preise. Der berühmte tiefblaue Diamant „Hope“, der sich im Mineralogischen Institut in Washington befindet, ist mit 44,5 Karat einer der wertvollsten Edelsteine der Welt. Ein 10karätiger roter Brillant wurde von dem russischen Zaren Paul I. für 100 000 Rubel erworben.

Die außerordentliche Härte des Diamanten macht ihn geeignet für Gesteins- und Stahlbohrer, zur Herstellung von Ziehsteinen für die Drahtzieherei, zum Schleifen von Stein- und Metallerzeugnissen sowie zum Schneiden von Glas und hartem Gestein. Von den 19 Millionen Karat der jährlichen Diamantenausbeute finden 17 Millionen in der Technik Verwendung.

Kunstvoll geschliffene Diamanten heißen Brillanten. Besonders berühmt ist der Brillantschmuck vom Hofe der Zarin Katharina II. Für diesen Luxus des Zarenhofes mußten die Leibeigenen schwer arbeiten. Heute sind die Auszeichnungen der Sowjetunion für hervorragende Persönlichkeiten oft mit Diamanten verziert. Der vom Präsidium des Obersten Sowjets der UdSSR gestiftete Orden „Marschallstern“ hat 31 Brillanten, die zusammen 5,68 Karat wiegen.

Große Diamanten sind eine Seltenheit, und jeder von ihnen hat seine Biographie, in der höfische Intrigen und blutige Verbrechen, schrankenlose Macht orientalischer Herrscher, Ausbeutung des Volkes und sinnverwirrender Luxus indischer Fürsten, französischer Könige und russischer Zaren einander abwechseln.

Der größte aller jemals gefundenen Diamanten ist der „Cullinan“. Er wurde 1905 in Südafrika im Bergwerk „Premier“ gefunden und nach dessen Besitzer genannt. Vor dem Schleifen hatte er die Größe einer mittelgroßen Faust und wog 3106 Karat (621,2 g). Bei seiner Bearbeitung spaltete man ihn nach vorhandenen Rissen und erhielt dabei 105 verhältnismäßig kleine Brillanten. Der größte von ihnen, der den Namen „Stern Afrikas“ erhielt, hat die Form eines Tropfens und wiegt 530 Karat.

Der zweitgrößte Diamant heißt „Excelsior“. Er wurde 1893 ebenfalls in Südafrika im Bergwerk Jagersfontein gefunden. Vor dem Schleifen wog er 971,5 Karat. Beim Bearbeiten ent-

standen über 20 Brillanten, von denen der größte 70 Karat wog. In den Seifen der Sierra Leone in Westafrika entdeckte man 1945 den drittgrößten Diamanten von 770 Karat.

Ein berühmter indischer Diamant trägt den Namen „Schah“ (87 Karat). Im Jahre 1964 wurden in Fundstätten Jakutiens Diamanten von insgesamt 656 Karat gefördert. Der größte von ihnen, der „Oktjabrski“, wiegt 69,4 Karat. Der schönste, der „Sewernoje Sijanije“ („Nordlicht“), der Form nach ein regelmäßiges Oktaeder von der Klarheit reinsten Wassers, wiegt 25 Karat.

Diamanten sind gute Wärmeleiter und werden durch Reibung elektrisch; sie sind durchlässig für Röntgenstrahlen und chemisch widerstandsfähig. Nichtoxydierende konzentrierte Säuren üben selbst bei erhöhter Temperatur keine Wirkung auf sie aus. Bei Erhitzung unter Luftabschluß auf 1500...2000 °C geht der Diamant in Graphit über. Eine Rückverwandlung gelang nach Vervollkommen der technischen Hilfsmittel erst in unserer Zeit. Versuche dieser Art waren zuerst in den USA und in der Sowjetunion erfolgreich. Auf dem XXII. Parteitag der Kommunistischen Partei der Sowjetunion berichtete *M. W. Keldysch*, Präsident der Akademie der Wissenschaften, folgendes: „Die Herstellungsverfahren für künstliche Diamanten, die von unseren Physikern entwickelt wurden, finden bereits Anwendung in der Industrie. Versuche haben gezeigt, daß die Standzeit von Diamantwerkzeugen, zu deren Herstellung künstliche Diamanten verwendet werden, um 40 % höher liegt als bei der Benutzung natürlicher Diamanten.“ Mit Hilfe einer Apparatur, die die erforderlichen Bedingungen für den Übergang von Graphit in Diamant (bei einem Druck von 100 000 at und einer Temperatur von 2000 °C) bietet, gelang es den Wissenschaftlern, künstliche Diamanten bis zu einer Größe von vier Karat herzustellen.

Im Gegensatz zum Diamanten ist Graphit so weich, daß er schon bei leichtem Streichen über Papier eine stahlgraue Spur hinterläßt. Eine der Besonderheiten des Graphits ist seine Entzündbarkeit in Sauerstoff bei etwa 890 °C, in Luft dagegen erst bei 3500 °C. Wegen seiner außerordentlichen Hitzebeständigkeit und chemischen Inaktivität wird Graphit in Strahltriebwerken benutzt. In der Atomtechnik findet Gra-

phit als Neutronenbremsstoff (Moderator) Verwendung. Auch die Minen von Bleistiften, feuerfeste Schmelztiegel für Stahl, Elektroden für elektrische Lichtbogenöfen sowie Schmiermittel für der Reibung ausgesetzte Maschinenteile werden aus Graphit hergestellt.



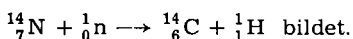
Bild 7. Kohlendioxid wird beim Schweißen als Schutzgas verwendet

Holzkohle, die durch Erhitzen von Holz unter Luftabschluß gewonnen wird, ist eine der verschiedenen Abarten des sogenannten amorphen, d. h. nicht kristallisierten Kohlenstoffes. Untersuchungen haben ergeben, daß er oft feinkristallinen Graphit darstellt. Eine bemerkenswerte Eigenschaft der Holzkohle ist ihre Adsorptionsfähigkeit für verschiedene Stoffe (Gase, in Wasser gelöste Farben u. dgl.).

Originell wurde diese Eigenschaft im vorigen Jahrhundert in England ausgenutzt, wo man mit Hilfe von Kohle die Luft im Parlamentsgebäude reinigte. Das Gebäude liegt an der Themse, die stark durch faulende Überreste verunreinigt ist, deren Geruch die Luft verseucht.

Die hohe Adsorptionsfähigkeit der Kohle wird auch in der medizinischen Praxis genutzt, wo Spezialkohlesorten in Form von Pulver und Tabletten als universelles „Gegengift“ bei verschiedenen Vergiftungen durch Bakterien, tierische Gifte, Alkaloide u. a. zur Desinfektion des Darmkanals usw. angewendet werden. Die latinisierte Bezeichnung des Kohlenstoffes „carboneum“ ist von „carbo“ (Kohle) abgeleitet. Verbindungen des Kohlenstoffes mit Metallen heißen Karbide. Einige von ihnen sind weich und unbeständig. Kalziumkarbid bildet unter Einwirkung von Wasser Azetylen. Die Karbide einiger seltener Metalle haben eine äußerst hohe Schmelztemperatur (bis zu 5000 °C).

Natürlicher Kohlenstoff besteht aus einem Gemisch von Isotopen mit den Massenzahlen 12 und 13. Außerdem bildet Kohlenstoff noch ein radioaktives Isotop mit der Massenzahl 14, das sich ununterbrochen in der Atmosphäre aus Stickstoff durch Kernreaktion unter dem Einfluß von Höhenstrahlung (kosmischen Strahlen) nach der Reaktion



Radioaktiver Kohlenstoff bildet mit Sauerstoff radioaktives Kohlendioxid, das zusammen mit gewöhnlichem Kohlendioxid von den Pflanzen assimiliert wird und mit der Nahrung in den Organismus der Tiere gelangt. Die Halbwertszeit des radioaktiven Kohlenstoffs beträgt 5600 Jahre. Er zerfällt nach ${}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^{14}_7\text{N} + {}^0_{-1}\text{e}^-$ unter Betastrahlung (Austritt von Elektronen) wieder in Stickstoff. Demnach ist stets eine gewisse Menge radioaktiven Kohlenstoffs in Form von Kohlen-

dioxid in der Atmosphäre enthalten. Man hat errechnet, daß das Mischungsverhältnis zwischen den radioaktiven und den gewöhnlichen (stabilen) Isotopen des Kohlenstoffs zumindest innerhalb der letzten 20 000 Jahre konstant geblieben ist. Der radioaktive Kohlenstoff unterscheidet sich in chemischer Hinsicht nicht vom gewöhnlichen. Folglich werden alle Organismen, die durch den Stoffwechsel mit der äußeren Umgebung in Kontakt sind, entsprechend dem konstanten Mischungsverhältnis diesen radioaktiven Kohlenstoff aufnehmen. Mit dem Absterben des Organismus hört der Stoffwechsel auf, es werden keine Kohlenstoffverbindungen, weder radioaktive noch stabile, mehr aufgenommen. Durch den radioaktiven Zerfall der $^{14}_6\text{C}$ -Isotope tritt nun eine Abnahme des Gehalts an radio-

aktivem Kohlenstoff im entsprechenden Organismus ein. Da man die Zerfallsgeschwindigkeit des radioaktiven Kohlenstoffisotops kennt, läßt sich auch die Zeit des Absterbens der Organismen feststellen. Dieses Zeitmeßverfahren, das an Gegenständen überprüft wurde, deren Alter an Hand anderer Daten bekannt war (Holz aus den ägyptischen Gräbern und Pfähle, die zu Zeiten der römischen Kaiser in den Meeresgrund gerammt wurden), hat sehr gute Resultate ergeben.

Die von dem amerikanischen Wissenschaftler *Libby* vorgeschlagene „Kohlenstoffuhr“ wird in verschiedenen Wissensgebieten angewendet (Archäologie, Paläontologie, Ozeanographie u. a.). Das Wesen des Prüfverfahrens besteht darin, daß man das zu untersuchende Prüfobjekt, das etwa 30 g Kohlenstoff enthält, in einem hermetisch abgeschlossenen Gefäß glüht und das sich bildende Kohlendioxid mit Hilfe von metallischem Magnesium zu Kohlenstoff reduziert. Abschließend wird seine β -Aktivität mittels eines Geigerzählrohres gemessen. Die „Kohlenstoffuhr“ vermittelt der Wissenschaft eine Reihe wertvoller Erkenntnisse. Daten, die sich früher überhaupt nicht feststellen ließen oder die auf reinen Mutmaßungen beruhten, konnten exakt angegeben werden. Durch Ermittlung der Radioaktivität des Kohlenstoffs, der aus dem Holz vom Deck der „Sonnenbarke“ oder auch aus den Bauhölzern alter Grabmäler ausgeschieden wurde, wurden beispielsweise die Todesjahre der Pharaonen Sesostri II. (1800 v. d. Z.) und Snofru (2625 v. d. Z.) festgestellt. Mit Hilfe des

radioaktiven Kohlenstoffs ermittelte man das Alter der vor etwa 15 000 Jahren von einem prähistorischen Künstler angefertigten Höhlenzeichnungen in Lascaux (Frankreich). Ebenso untersuchte man Wasserproben des Atlantischen Ozeans, die man aus 3000 m Tiefe heraufgeholt hatte. Kohlenstoff 12 wurde durch ein internationales Übereinkommen (Montreal, Kanada, 1960) als Bezugselement für die relative Atommasse bestimmt. Die relative Atommasse (Atomgewicht) eines Elements gibt somit an, um wievielfach schwerer dieses Element als ein Zwölftel des Kohlenstoff-12-Isotops ist. Diese Kohlenstofftabelle der relativen Atommassen brachte einige unbedeutende Änderungen der Zahlenwerte gegenüber der Sauerstofftabelle mit sich.

7. Stickstoff – Nitrogenium (N)

Stickstoff ist das in der Natur meistverbreitete Gas. Er macht 78,16 Volumenprozent bzw. 75,5 Masseprozent der Luft aus. Die Masse der Lufthülle, die die Erde umgibt, beträgt 5 300 000 000 000 000 t, wovon auf Stickstoff 4 000 000 000 000 000 t entfallen.

Mit einer Litermasse von 1,251 g ist Stickstoff etwas leichter als Luft (Litermasse 1,293 g).

Bei $-195,8^{\circ}\text{C}$ verwandelt er sich in eine farblose Flüssigkeit, die bei $-209,9^{\circ}\text{C}$ zu einer durchsichtigen, farblosen Masse erstarrt.

Obgleich man die Luft schon seit langer Zeit untersuchte, wurde ihre Zusammensetzung erst in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts ermittelt. 1756 entdeckte *M. W. Lomonossow* beim Glühen von Metallen in dicht verlöteten Gefäßen einen Luftrest, der sich nicht mit den Metallen verband. 1772 führte der Engländer *Daniel Rutherford* einen aufschlußreichen Versuch mit einer Maus durch, die er einige Tage unter einer Glasglocke hielt. Er stellte dabei fest, daß von der unter der Glocke verbliebenen Atemluft, nachdem Kohlendioxid entfernt wurde, noch ein Rest zurückblieb, der weder die Verbrennung noch das Atmen unterhielt. Rutherford nannte ihn „giftige Luft“. Im gleichen Jahr erhielt der Engländer *Priestley* dieses Gas auf eine andere Art und nannte es

„phlogistierte“ Luft nach „Phlogiston“, einem früher fälschlich angenommenen Stoff, der aus brennenden Stoffen entweichen sollte. 1773 stellte der in Stralsund geborene schwedische Chemiker und Apotheker *Carl Wilhelm Scheele* fest, daß Luft aus zwei Gasen besteht. Er nannte das die Verbrennung und Atmung nicht unterhaltende Gas „verdorbene Luft“. Der französische Wissenschaftler *Antoine Laurent Lavoisier* erklärte 1776 nach genauer Untersuchung der „giftigen“, „phlogistierten“ und „verdorbenen“ Luft, daß alle drei identisch sind. Elf Jahre später, als er Mitglied einer Kommission für die Aufstellung einer neuen chemischen Nomenklatur geworden war, unterbreitete er den Vorschlag, dieses Gas „azote“ zu nennen in Anlehnung an das griechische Wort „azotikos“, das Leben nicht unterhaltend, eine Bezeichnung, der sinngemäß der deutsche Name „Stickstoff“ entspricht. Die wissenschaftliche Bezeichnung für Stickstoff ist Nitrogenium. Sie entstand aus dem französischen „nitrogène“ (Salpeterbildner), vom lateinischen „nitrum“ – Salpeter – und griechischen „genao“ – ich erzeuge – abgeleitet, ein Name, der 1790 von *J. A. Chaptal* vorgeschlagen wurde, nachdem man entdeckt hatte, daß sich die Salpetersäure vom Stickstoff ableitet.

Natürlich vorkommender Salpeter tritt in verschiedenen Formen auf, z. B. als Natronsalpeter (Chilesalpeter) oder Kalisalpeter. Beides sind Stickstoffverbindungen, die chemisch den Namen Nitrate führen, im angeführten Beispiel also Natriumnitrat bzw. Kaliumnitrat heißen.

Zu Beginn des 19. Jahrhunderts wurden in Südamerika in Chile (in der Wüste Atacama und in Küstenstrichen) ausgedehnte Natronsalpeter-Lagerstätten entdeckt. Jetzt sind diese Lagerstätten stark erschöpft, da Salpeter zu den Hauptexportgütern Chiles zählte und als wertvolles Düngemittel sowie als Grundstoff für die Herstellung von Sprengmitteln riesigen Absatz fand.

Taucher und Caissonarbeiter kennen den Zustand, der eintritt, wenn sie nach Arbeiten unter erhöhtem Druck in großen Tiefen zu schnell wieder in Zonen des normalen Luftdrucks aufsteigen. Er hat Ähnlichkeit mit einem Alkoholrausch, zeichnet sich durch Schwindelgefühl, Koordinationsstörung der Bewegungen, Bewußtseinstörung u. a. aus und wird

Taucher- oder Caissonkrankheit genannt. Wie im Abschnitt „Helium“ beschrieben, treten die geschilderten Beschwerden nicht auf, wenn die Druckluft durch ein Sauerstoff-Helium-Gemisch ersetzt wird.

Trotzdem ist Stickstoff für alles organische Leben unentbehrlich. Es wurde festgestellt, daß er ein Zellenbestandteil jedes beliebigen Organismus ist, ganz gleich, ob es sich um eine unwägbare Bakterie oder einen Blauwal von 130 Tonnen handelt. In chemischer Beziehung ist der Stickstoff ein ziemlich inertes (reaktionsträges) Gas. Bei gewöhnlicher Temperatur geht er weder mit Nichtmetallen noch mit Metallen, mit Ausnahme von Lithium, eine Verbindung ein. Der in der Atmosphäre enthaltene Stickstoff ist ein elementarer Stoff, ein Gas, dessen zweiatomige Moleküle sehr fest miteinander verbunden sind. Über jedem Hektar der Erdoberfläche „hängen“ ständig 8000 t Stickstoff. Diese Vorräte würden als Pflanzennahrung für Jahrmillionen reichen. Leider vermögen jedoch weder Pflanzen noch Tiere Stickstoff unmittelbar zu assimilieren. Eine Ausnahme bilden einige Bodenbakterien, die von dem russischen Wissenschaftler *S. N. Winogradski* 1893 entdeckt wurden und die entweder frei im Boden leben oder sich auf den Wurzeln einiger Hülsenfrüchte entwickeln, atmosphärischen Stickstoff assimilieren und dabei Stickstoffverbindungen bilden. Die Pflanzen entnehmen ihren Stickstoff dem Boden in Form von Nitraten und Ammoniumsalzen, die Tiere decken ihren Bedarf aus pflanzlicher Nahrung oder aus dem Fleisch von Pflanzenfressern. Unter diesen Umständen wird der Boden allmählich an Stickstoff ärmer. Das Einbringen von organischem Dünger deckt den Stickstoffbedarf nur teilweise. Da andere Wege zur Auffüllung der Stickstoffreserven vor Beginn des 20. Jahrhunderts noch nicht bekannt waren, verbreitete sich damals eine lebhaft diskutierte Theorie, die der Menschheit den Stickstoffmangeltod prophezeite.

Inzwischen erwies sich, daß Stickstoffverbindungen während der Gewitterregen aus der Atmosphäre in den Boden gelangen und so der Vorrat immer wieder ergänzt wird. Bei hoher Temperatur bildet Stickstoff mit Sauerstoff, der zweiten Komponente der Luft, und der Luftfeuchtigkeit Verbindungen. Jeder elektrische Funke, auch der allergeringste, ist als eine

heftige Explosion anzusehen. Dabei entsteht eine Temperatur von einigen tausend Grad Celsius. Die Dauer eines Blitzes ist kleiner als eine Millisekunde (10^{-3} s), und die Stromstärke erreicht bei einer Spannung von 10 Millionen Volt eine Größe von 20 000 Ampere. Die Leistung einer einzigen Blitzentladung ist geradezu märchenhaft, sie erreicht 200 Millionen Kilowatt. Sie übertrifft um ein Vielfaches diejenige der größten Elektroenergieanlagen, die bisher von Menschen geschaffen wurden. Die Zahl der Gewitter, in deren Verlauf Hunderte solcher Entladungen stattfinden, ist sehr groß. Zu jeder Stunde des Jahres grollt in den verschiedenen Bereichen der Luft der Donner und leuchten die Blitze von zweitausend Gewittern. Dabei verbindet sich der Stickstoff mit dem Sauerstoff zu einem Oxid, das sich gut in Wasser löst und bildet hierbei eine der wichtigsten Stickstoffverbindungen, die Salpetersäure. Wenn man bedenkt, daß jeder Gewitterregen die Atmosphäre gründlich durchspült (aus einer Gewitterwolke mit einem Radius von 5 km ergießen sich je Minute bis zu 375 000 t Wasser), dann bleibt nicht ein Molekül der Sauerstoff-Stickstoff-Verbindung „ungenutzt“. Sobald die Salpetersäure in den Boden gelangt, reagiert sie mit den dort vorhandenen Natrium-, Kalzium- und Kaliumverbindungen und bildet Nitrate, also für die Pflanzen so wichtigen Salpeter. Nicht umsonst nennen die Menschen seit langer Zeit die Gewitter „Lebensträger und Lebensspender“.

Untersuchungen der letzten Jahre haben außerdem ergeben, daß beim Verbrennen von Brennstoffen komplizierte Verbindungen unter Ausscheidung von freiem Stickstoff und Sauerstoff-Stickstoff-Verbindungen zerstört werden. Letztere verwandeln sich in der Atmosphäre in Salpetersäure und gelangen in Niederschlägen in den Boden, wo sie teilweise den Verlust des gebundenen Stickstoffs kompensieren.

Gasförmiger Stickstoff wird in der Elektroindustrie wegen seines inerten (inaktiven) Verhaltens zur Füllung von Glühlampen verwendet. In gleicher Weise benutzt man ihn in der chemischen Industrie bei Reaktionen, die in einem inaktiven Medium verlaufen sollen.

Viel größere Bedeutung haben jedoch vor allem diejenigen Stickstoffverbindungen, die in der Landwirtschaft notwendig sind. Deshalb gingen die Wissenschaftler und Ingenieure dazu

über, Verfahren zur Gewinnung von stickstoffhaltigen Verbindungen zu suchen. Eines davon entlehnten sie der Natur. Im Jahre 1903 führte der norwegische Theoretiker *K. Birkeland*, ein Spezialist auf dem Gebiete der Nordlichtforschung, gemeinsam mit einem Praktiker, dem Ingenieur *S. Eyde* erfolgreiche Versuche zur Oxydation des Stickstoffes mit Hilfe von Elektrizität durch. Die entstandenen Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen wurden von Kalkmilch absorbiert. Das dabei gewonnene Kalziumnitrat erhielt den Namen Norgesalpeter. Der geringe Ertrag von Stickoxid sowie der außerordentlich hohe Verbrauch von Elektroenergie (60 000 kWh/t gebundenen Stickstoffs) standen einer weiteren Verbreitung dieses Verfahrens im Wege. Ende der zwanziger Jahre wurden die Norgesalpeterwerke geschlossen, und das Birkeland-Eyde-Verfahren machte anderen Methoden Platz.

Im Jahre 1905 wurde in der chemischen Industrie das Kalkstickstoffverfahren eingeführt, das seinen Namen vom Kalkstickstoff (Kalziumzyanamid), einer Verbindung von Kalziumkarbid mit Stickstoff, erhielt. Kalkstickstoff erhält man im elektrischen Lichtbogenofen durch Einwirkung von Stickstoff auf eine Schicht von feingemahlenem und auf 1000 bis 1100 °C erhitztem Kalziumkarbid. Technisch reiner Kalkstickstoff enthält 18 bis 22 % Stickstoff. Er wird in feingemahlenem Zustand unmittelbar zur Düngung von Baumwollstauden, Zuckerrüben u. dgl. verwendet, und zwar mit besonderem Erfolg auf sauren Böden.

Obgleich der Gewinnungsprozeß des Kalkstickstoffs unkompliziert ist und die Ausgangsstoffe billig sind, sind die Kosten wegen des hohen Energieverbrauchs erheblich, denn für eine Tonne gebundenen Stickstoffs sind etwa 10 000 kWh Elektroenergie erforderlich. Die Produktion von Kalkstickstoff hat ihre Bedeutung noch nicht verloren. Seit Beginn der zwanziger Jahre unseres Jahrhunderts steht jedoch die von *Bosch*, *Haber* und *Nernst* 1908 entwickelte Ammoniaksynthese auf dem ersten Platz in der Stickstoffindustrie. Dieses Verfahren besteht in einer direkten Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff unter hohem Druck und bei Anwesenheit eines Katalysators. Der Wasserstoff wird aus Wassergas, der Stickstoff aus Luft gewonnen. Die im Verhältnis 3 : 1 gemischten und von „Katalysatorgiften“ gereinigten Gase werden als

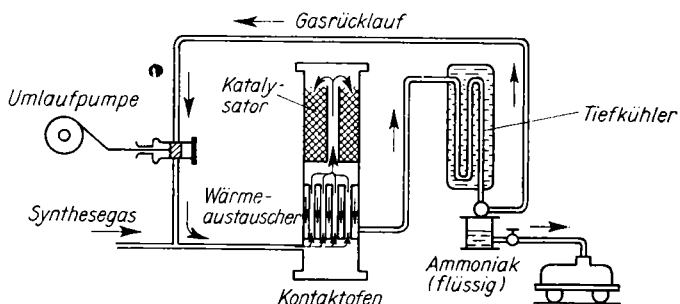
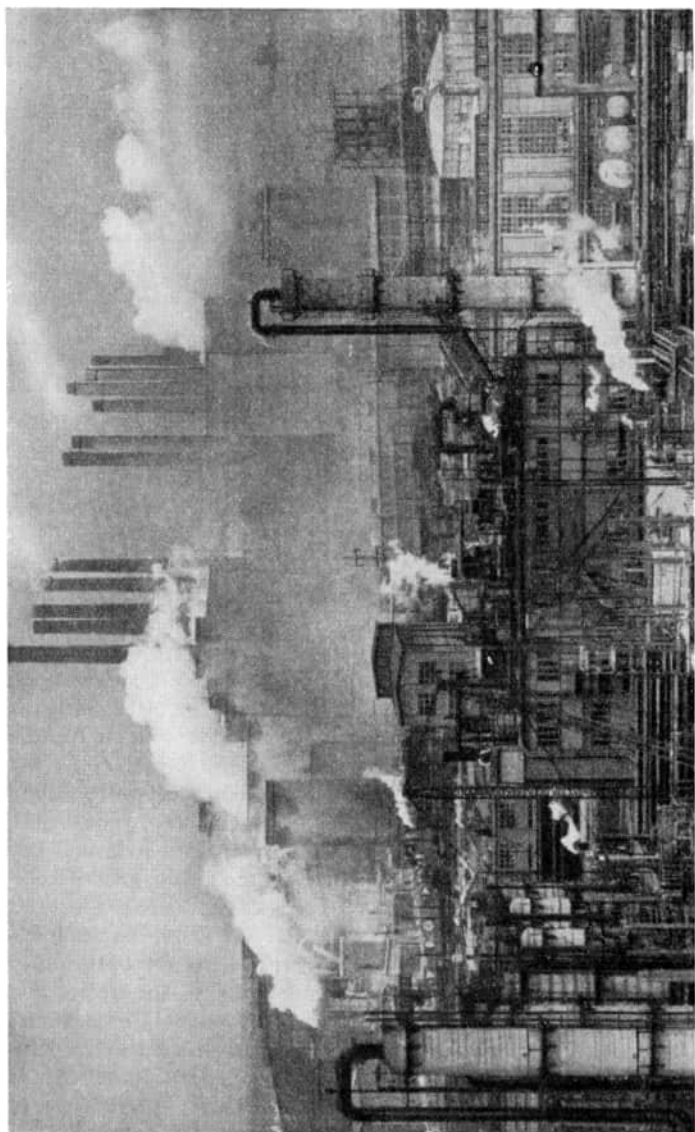


Bild 8. Haber-Bosch-Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff unter Verwendung von Katalysatoren

Synthesegas in den Kontaktoven eingeführt und das gebildete Ammoniak durch Tiefkühlung verflüssigt. Unumgesetztes Synthesegas wird erneut in den Prozeß eingeführt.

Die ersten Werke für die Herstellung von synthetischem Ammoniak wurden 1913 in Oppau und 1917 in Leuna in Betrieb genommen. Nach zehn Jahren fand die Ammoniak-synthese auf breiter Basis in den chemischen Werken verschiedener Länder Eingang. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens (der Energieaufwand bei der Darstellung von Wasserstoff aus Wassergas beläuft sich auf 1700 kWh/t gebundenen Stickstoffes) machte Ammoniak nicht nur zum Ausgangsstoff für die Gewinnung von Salpetersäure, sondern auch für die Darstellung anderer Stickstoffverbindungen.

Die Salpetersäure und die Stickstoff-Wasserstoff-Verbindung (das Ammoniak) sind die wichtigsten Stickstoffverbindungen, ohne die sich viele Zweige der chemischen Industrie und der Landwirtschaft nicht entwickeln könnten. Eine große Rolle spielt die Salpetersäure in der Sprengstoffindustrie. Sie wird in Form von Kaliumnitrat im Gemisch mit Kohle und Schwefel als Schwarzpulver oder auch zum Nitrieren bestimmter organischer Verbindungen verwendet. Beim Umsetzen von Glycerin mit Salpetersäure entsteht das äußerst explosionsempfindliche Trinitroglycerin, das durch Aufsaugen in Kieselgur von dem schwedischen Chemiker *Alfred Nobel* in das leichter handhabbare Dynamit überführt wurde. Ein weiterer hochexplosiver Sprengstoff ist Trinitrotoluol (Trotyl).



Als weitere interessante Verbindung des Stickstoffes mit anderen Elementen sind die Nitride zu erwähnen. Die englische Firma „Carborundum Company“ berichtete über die Darstellung von Siliziumnitrid. Dieser neue Stoff, der die Bezeichnung „Refrax“ erhielt, hat folgende Vorzüge: Er schmilzt erst bei 1900 °C, hat einen geringen Ausdehnungskoeffizienten und wird von geschmolzenen Buntmetallen nicht benetzt. Er eignet sich daher besonders für die Herstellung von Tiegeln, die bei der Gewinnung hochreiner Metalle im Zonenschmelzverfahren benutzt werden. Hierbei schmilzt man das stabförmige Rohmaterial zonenweise in einem Hochfrequenzkreis. Der Reinigungsprozeß beruht darauf, daß die Konzentration der Verunreinigung im Festkörper und in der Schmelze verschieden ist. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Vorgangs werden die Verunreinigungen an einem Stabende angereichert, das andere enthält nur die hochreine Hauptkomponente.

8. Sauerstoff – Oxygenium (O)

Auf einem Platz der Stadt Leeds (England) steht die Bronze-statue eines schönen, jungen Mannes in der Tracht des 18. Jahrhunderts. Sein Haar ist nach Art einer Perücke gekräuselt. In der rechten Hand hält er ein Brennglas, in der linken Hand einen Schmelztiegel. Die Haltung des Kopfes, der Gesichtsausdruck und der unverwandte Blick lassen Aufmerksamkeit und geduldige Erwartung eines Resultats erkennen. So hielten die dankbaren Landsleute den berühmten Chemiker *Priestley* bei seinem denkwürdigen Versuch fest, den er wie folgt beschreibt: „Nachdem ich mir ein Brennglas von zwölf Zoll im Durchmesser und von zwanzig Zoll Brennweite angeschafft hatte, so ging ich mit großem Eifer zu Werke und untersuchte vermittelst desselben, was für eine Luftgattung eine Menge teils natürlicher teils künstlicher Körper wohl von sich geben würden ... Nachdem ich nun mit dieser

Bild 9. Im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, dem größten Industriebetrieb der DDR, werden u. a. Kraftstoffe, Phenol, Methanol, Ammoniak, Leime, Hochdruckpolyäthylen und Herbizide erzeugt

Gerätschaft eine Menge anderer Versuche angestellt hatte, so versuchte ich es auch am 1. August 1774 damit, Luft aus kalzinierem Quecksilber zu entbinden, und sah sogleich, daß sich die Luft vermöge des Brennglases sehr leicht daraus entband. Ich ließ hierauf, als ich drei- oder viermal soviel daraus enthalten hatte als das Volumen meiner Materialien selbst betrug, Wasser zu ihr und fand, daß sie von demselben nicht verschluckt wurde. Was mich aber unbeschreiblich wunderte, war, daß ein Licht in dieser Luft mit einer außerordentlichen Lebhaftigkeit brannte... Da mir nun keine dergleichen besondere Erscheinung bei irgendeiner Luftgattung vorgekommen war..., so wußte ich ganz und gar nicht, wie ich mir dieses erklären sollte.“

Vergegenwärtigt man sich, daß zu Zeiten Priestleys alle Gase „Luft“, die Metalloxide „Kalk“ genannt wurden und ein Brennglas zur Erzeugung einer hohen Temperatur diente, wird alles in der Versuchsbeschreibung Priestleys Gesagte verständlich. Er entdeckte den Sauerstoff. Da das neuentdeckte Gas die Atmung unterhielt, nannte es *Lavoisier* „Lebensluft“, ersetzte aber in der Folge diese Bezeichnung durch das latinisierte griechische Wort *Oxygenium* aus „oxos“ (sauer) und „gennao“ (ich erzeuge), also „Säurebildner“, da er dieses Element für einen wesentlichen Bestandteil der Säuren hielt.

Unabhängig von Priestley wurde der Sauerstoff auch von dem Schweden *C. Scheele* und von *P. Bayen* entdeckt.

Sauerstoff ist mengenmäßig der zweite und hinsichtlich seiner Lebenswichtigkeit der erste Bestandteil der Luft, deren Volumen zu 20,93% und deren Masse zu 23,15% aus Sauerstoff bestehen. Die Menge des freien Sauerstoffs in der Erdatmosphäre beträgt nur 1/100 des in der Erdrinde gebundenen, das sind aber immerhin 2 000 000 000 000 000 Tonnen. Die Erdrinde besteht bis zu einer Tiefe von 10 bis 15 km zu 47,2% ihrer Masse aus Sauerstoff. Sand enthält 53% Sauerstoff und Ton 56%. Der Sauerstoffgehalt des menschlichen Organismus beträgt 65% und der des Wassers 85,82%, wobei man beachten muß, daß zwei Drittel der Erdoberfläche von Wasser bedeckt sind.

Sauerstoff ist die Voraussetzung für das Leben. Sollten auf irgendeinem Planeten Sauerstoff, Wasser und günstige Tempe-

raturverhältnisse entdeckt werden, dann kann man mit Sicherheit annehmen, daß es dort organisches Leben gibt.

Sauerstoff ist ein in Wasser schwerlösliches Gas. In 10 Volumen Wasser lösen sich bei 0°C etwa 0,5 Volumen (genauer 0,489 Volumen).

Ein Liter Sauerstoff ist bei 0°C und einem atmosphärischen Druck von 760 mm Quecksilbersäule mit 1,42897 g etwas schwerer als das gleiche Volumen Luft (1,293 g).

Bei Abkühlung auf $-182,98^{\circ}\text{C}$ verwandelt sich der Sauerstoff in eine hellblaue Flüssigkeit, die von einem Magneten angezogen wird und schwerer als Wasser ist (Dichte 1,132).

In der Technik gewinnt man Sauerstoff aus flüssiger Luft, indem man die höhere Siedetemperatur des Sauerstoffs ($-182,98^{\circ}\text{C}$) gegenüber der niedrigeren des Stickstoffs

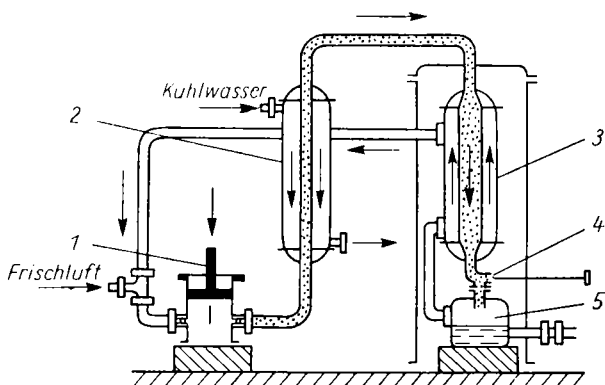


Bild 10. Schema einer Luftverflüssigungsanlage nach Linde

- | | | |
|----------------|-------------------|-----------------|
| (1) Kompressor | (2) Wasserkühler | (3) Gegenstrom- |
| apparat | (4) Drosselventil | (5) Sammelgefäß |

($-195,8^{\circ}\text{C}$) ausnutzt. Man erhält ihn auch durch Elektrolyse einer wäßrigen Ätznatronlösung, aber dieses Verfahren ist bedeutend kostspieliger. Besonders reinen Sauerstoff, wie er für labormäßige Untersuchungen gebraucht wird, erhält man durch Erhitzung von Kaliumpermanganat.

Als Sauerstoffquelle kommt auch Wasserstoffperoxid in Frage, die zweite Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff, in der im Gegensatz zum Wasser nicht ein, sondern zwei Atome

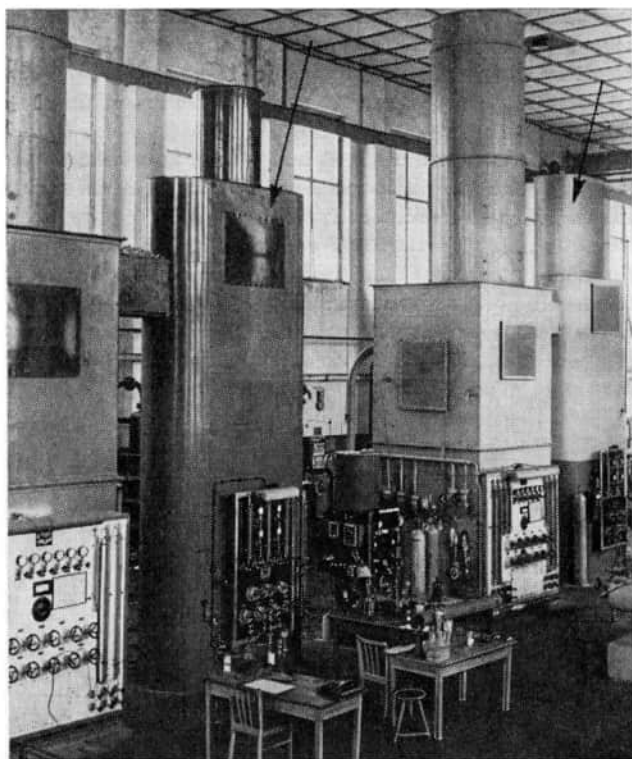


Bild 11. Zwei Luftzerlegungsanlagen zur Gewinnung von je 200 Nm³/h Sauerstoff einer Reinheit von 99,7 % mit Argongewinnungsteil (Pfeile) im VEB Technische Gase Berlin

Sauerstoff enthalten sind. Wasserstoffperoxid ist eine zähe, sirupähnliche und farblose Flüssigkeit, bei der es sich nach einem Ausspruch von *D. I. Mendelejew* um Sauerstoff handelt, der zusammengepreßt, sozusagen durch innere Kräfte der Elemente in einen anderen Stoff hineingepreßt ist, sich daraus leicht wieder ausscheidet und deshalb wie Sauerstoff im Status nascendi (im Entstehungszustand) wirkt. Wasserstoffperoxid wurde 1818 von dem französischen Chemiker *L. J. Thénard* entdeckt. Zum Bleichen von Seide, Stroh und an-

deren Stoffen und in der Kosmetik wird 3 %iges Wasserstoffperoxid verwendet. Während des zweiten Weltkrieges benutzte die faschistische deutsche Armee 94 ... 97 %iges Wasserstoffperoxid für die Sauerstoffversorgung von Fernkampf-U-Booten und den Start von Raketengeschossen (V-1) beim Beschuß von London.

Wasserstoffperoxid zersetzt sich unter sehr großer Wärmeentwicklung in Wasser und Sauerstoff. Die Wärme reicht aus, das sich bei der Zersetzung bildende Wasser in überhitzten Dampf von einer Temperatur bis zu 750 °C zu verwandeln. Darauf beruht die Anwendung von Wasserstoffperoxid in Raketentriebwerken bestimmter Bauart.

In großem Umfang wird Sauerstoff in der Metallurgie und als Oxydationsmittel bei der Herstellung von Schwefel- und Salpetersäure angewandt. Die große Affinität (chemische Verwandtschaft) von Sauerstoff und Wasserstoff wird zur reduktiven Darstellung von Metallen aus Oxiden mit Wasserstoff genutzt. Die Vorzüge dieses Verfahrens gegenüber anderen (Reduktion durch elementaren Kohlenstoff oder Kohlenstoffmonoxid u. a.) bestehen darin, daß man ein Metall erhält, das frei von Kohlenstoff und seinen Verbindungen (Karbiden) ist. Ferner benutzt man Sauerstoff in Verbindung mit oxy-

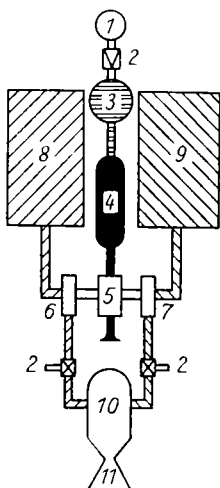


Bild 12

Schema eines Flüssigkeits-Raketentriebwerks mit Pumpenförderung

- (1) Druckluftbehälter (2) Ventil
- (3) Peroxidbehälter (4) Dampferzeuger
- (5) Turbine (6, 7) Pumpen
- (8) Brennstoffbehälter (9) Oxydatorbehälter
- (10) Brennkammer (11) Ausströmdüse

dierbaren Stoffen zur Erzeugung hoher Temperaturen (bis zu 3000 °C) in der Flamme besonderer Brenner beim Schweißen und Brennschneiden von Metallen. Als Kuriosum sei vermerkt, daß der „Erfinder“ des Metallbrennschneidens mit Hilfe einer Sauerstoff-Wasserstoff-Flamme ein Geldschrankknacker war, der 1890 in Hannover erstmalig auf diese Weise die Wand eines stählernen Safes aufschnitt.

Flüssiger Sauerstoff wird, wie dies schon der Vater der Raketentechnik, *K. E. Ziolkowski*, voraussah, in Raketentriebwerken als Oxydationsmittel für den Treibstoff verwendet. Die beim Verbrennungsvorgang entstehenden gasförmigen Stoffe strömen aus und treiben durch den entstehenden Rückstoß die Rakete an. Im Triebwerk der zweiten Stufe der amerikanischen kosmischen Rakete „Centaur“ benutzte man flüssigen Sauerstoff als Oxydationsmittel. Der Flug des amerikanischen Kosmonauten Glenn mußte verschoben werden, weil Petroleum in die Isolation des Behälters für flüssigen Sauerstoff eingedrungen war. Aus dem gleichen Grunde verschob sich der Start des Weltraumschiffes „Ranger III“ mehrmals.

In der Medizin setzt man Sauerstoff bei der Behandlung schwerer Erkrankungen der Lunge, des Herzens, der Nieren, ferner als Gegenmittel beim Auftreten der sogenannten Bergkrankheit und bei einigen Vergiftungen, besonders denen durch Kohlenstoffmonoxid, Giftgase u. a., ein. Da ein Atemzug Sauerstoff fünf Atemzügen Luft gleichkommt, erhält der Organismus des Kranken ohne große Kraftanstrengung ausreichende Mengen Sauerstoff.

Bei Einwirkung von elektrischen Funkenentladungen verwandelt sich Sauerstoff in einen anderen gasförmigen Stoff, der von dem Schweizer Chemiker *Ch. F. Schönbein* Ozon genannt wurde (ozein, griech.: riechen). Schon 1785 beobachtete der holländische Physiker *M. van Marum* beim Arbeiten mit der Elektrisiermaschine den eigenartigen Geruch des Ozons. In reinem Zustand wurde Ozon erst 1922 von den deutschen Chemikern *E. H. Riesenfeld* und *G. M. Schwab* dargestellt. Unter hohem Druck (150 at) und tiefer Kühlung (– 112,3 °C) verwandelt sich Ozon in eine dunkelviolette Flüssigkeit, die bei weiterer Kühlung (– 251,5 °C) zu einer festen, dunkelvioletten, kristallinen Masse erstarrt. Ozon ist bedeutend reaktionsfähiger als Sauerstoff. Es bleicht sehr leicht Farben aus und

zerstört organische Stoffe. Phosphor oder Schwefel überführt es in ihre entsprechenden Oxide. Auch Silber verbindet sich leicht mit Ozon.

Die oxydativen Eigenschaften des Ozons sind auch bestimmend für seinen praktischen Einsatz. Es wird zum Bleichen von Geweben, zur Beseitigung unangenehmer Gerüche von Fetten und Ölen, zur Desinfizierung der Luft und des Wassers der städtischen Wasserleitungen usw. benutzt. Ozon ist in unbedeutenden Mengen (0,000001 Volumenprozent) ständig in der Luft vorhanden. In der Nähe der Erdoberfläche wird es von Staub, Rußteilchen und Bakterien zersetzt. Deshalb ist der Ozongehalt in besonders reiner Luft, über Wäldern, im Gebirge und an der See, etwas höher als über den Städten.

In den höheren Schichten der Luft absorbiert der Sauerstoff den kurzwelligen ultravioletten Anteil der Sonnenstrahlung unter Ozonbildung. So entsteht 15...30 km über der Erdoberfläche eine Ozonschicht, die im Leben der Menschen und Tiere eine weithin unbekannte Rolle spielt. Ozon bewahrt vor Erblindung, da es aus dem Sonnenlicht den längerwelligen UV-Anteil fast vollständig absorbiert. Ultraviolettes Licht dieser Wellenlänge ($24 \dots 30 \cdot 10^{-5}$ mm) zerstört durch fotochemische Reaktion viele organische Verbindungen und ist äußerst schädlich für die Netzhaut des Auges. Die restlichen ultravioletten Strahlen werden unter normalen Bedingungen von der Augenlinse absorbiert. Ihre Hilfe wäre jedoch unzureichend, wenn sich der Ozongehalt in der Atmosphäre verringerte. Stiege er jedoch, wäre das ebenso gefährlich.

Die ultravioletten Strahlen, die für die Bildung des lebenswichtigen Vitamins D notwendig sind, könnten, wenn sie restlos vom Ozon absorbiert würden, die Erde nicht erreichen. Außerdem spielen sie eine wichtige Rolle bei der Vernichtung krankheitserregender Bakterien. Ein Ausbleiben dieser Strahlen auf der Erdoberfläche würde sich verheerend auf die Entwicklung höherer Lebensformen auswirken.

Vom Sauerstoff unterscheidet sich das Ozon durch seinen molekularen Aufbau. Ein Molekül Sauerstoff besteht aus zwei Atomen, an der Bildung von Ozon sind drei Atome Sauerstoff beteiligt. Tiere und Menschen verbringen ihr ganzes Leben ohne weiteres in einer Atmosphäre, die massenmäßig

23 % freien Sauerstoff enthält. Der Aufenthalt in einer Luft mit einem Ozongehalt von nur einem zehntausendstel Prozent verursacht Müdigkeit und Kopfschmerzen; bei höheren Konzentrationen kommen zu diesen Symptomen noch Brechreiz, Nasenbluten, Entzündung der Augen, Schäden des Herzmuskels hinzu, und unter Umständen kann sogar der Tod eintreten.

9. Fluor (F)

Nicht eines der chemischen Elemente ist für die Chemiker mit so viel tragischen Ereignissen verknüpft wie das Fluor. Es verursachte den Tod von *Thomas Knox*, Mitglied der Irischen Akademie der Wissenschaften. Sein Bruder *George Knox*, ebenfalls Wissenschaftler dieser Akademie, verlor seine Arbeitsfähigkeit. Einen qualvollen Tod erlitt der bekannte französische Chemiker *Jerôme Nicklès* aus Nancy. Mit seinem Leben bezahlte auch der Brüsseler Chemiker *P. Louyet* den Umgang mit Fluor. An den Folgen von Fluorvergiftung litten *Gay-Lussac*, der französische Chemiker *Thénard*, der englische Chemiker *Davy* und viele andere.

In freiem Zustand wurde Fluor erstmalig am 26. Juni 1886 von dem französischen Chemiker *Henri Moissan* dargestellt.

Das Arbeiten mit Fluor erfordert große Vorsicht und wohl-durchdachte Schutzmaßnahmen. Gummihandschuhe und -schürzen können sich unter Einwirkung von Fluor entzünden. Auf der Haut verursacht Fluor schwere Verbrennungen, wird es eingeatmet, ruft es schwere Entzündungen der Luftwege und der Lunge hervor, die ein Lungenödem und den Tod zur Folge haben können. Als Schutz benutzt man Sauerstoffgeräte oder besondere Schutzmasken, die über einen fluorbeständigen Schlauch mit einer Frischluftquelle verbunden sind. Wird beim Arbeiten mit Fluor nicht die erforderliche Vorsicht gewahrt, werden Zähne und Fingernägel zerstört. Schon geringe Mengen von Fluor und seinen Verbindungen vernichten den Zahnschmelz. Allmähliche und anhaltende oder chronische Fluorvergiftung, wie sie bei erhöhtem Gehalt des Trinkwassers an Fluorverbindungen eintreten kann, macht die Knochen brüchig. Bei Fluorüberschuß wird Ausfällung der in

den Geweben, besonders in den Gefäßwandungen enthaltenen Kalziumverbindungen beobachtet, wodurch die Gefäße spröde werden und reißen, eine gefährliche Erscheinung, die mit schweren und oft tödlichen Blutungen verbunden ist.

Und dennoch ist eine bestimmte Menge Fluor für die normale Lebenstätigkeit des Menschen und der Tiere unbedingt erforderlich.

Im Zahn eines fossilen Elefanten, der in der Umgebung von Rom gefunden wurde, entdeckte man durch Zufall Fluor. Dieser Fund regte die Forscher an, sich mit der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Tier- und Menschenzähne zu befassen. Es ergab sich, daß Fluor ein Bestandteil der Knochen und Zähne ist. In den Zähnen sind bis zu 0,024 % Fluor enthalten, wobei der größere Teil auf den Zahnschmelz entfällt. Fluor gelangt mit dem Trinkwasser (bis zu 1 g Fluor auf 5 t Wasser) in den Organismus. Die in verschiedenen Ländern durchgeführten Versuche, Zahnfäule durch einen Fluorzusatz zum Wasser (1 : 1 000 000) zu bekämpfen, zeigten sehr gute Ergebnisse. In der DDR, die die größte Fluoridierungsanlage errichtete, wird in Karl-Marx-Stadt seit 1959 das Trinkwasser mit Natriumhexafluorosilikat fluoridiert. Als günstigste Fluoridmenge hat sich 1 mg je Liter erwiesen. Der Kariesbefall ist um 25... 75 % zurückgegangen. Besonders erfolgreich ist diese prophylaktische Maßnahme bei Kindern unter 14 Jahren. In Gebieten mit einem Fluorgehalt von mehr als 1 mg je Liter ist die Fluoridzufuhr zu reichlich. Es kommt zu Fluorose, die sich in geflecktem Zahnschmelz, zunächst weißlich-trüben und später schwarzen Zähnen äußert. In schlimmen Fällen zersetzt sich der Zahnschmelz, und die Zähne fallen aus.

Fluorose tritt gewöhnlich in Gegenden vulkanischer Tätigkeit und in der Nähe von Fluorapatitvorkommen auf (Japan, Nordafrika, manche Gegenden in Amerika und anderen Ländern).

Fluor erhielt seinen Namen vom lateinischen „fluere“: fließen. Diese Bezeichnung knüpft an das fluorhaltige Mineral Flußspat an, das in der Metallurgie seit dem Mittelalter als Flußmittel benutzt wird, um das Schmelzen des tauben Gesteins und das Fließen der Schlacke zu erleichtern.

Der Prozentgehalt der Erdrinde an Fluor, natürlich in Form von Verbindungen, ist fast der gleiche wie der an Stickstoff,

Chrom und Schwefel. Industrielle Bedeutung haben nur zwei fluorhaltige Mineralien, Flußspat und Kryolith. Kryolith, nach den griechischen Wörtern „kryos“ (kalt, eisig) und „lithos“ (Stein), auch Eisstein genannt, kommt in der Erdrinde nur selten vor. Eine der größten Kryolithlagerstätten befindet sich in Grönland. Ohne Kryolith läßt sich Aluminium nicht erschmelzen, ohne das die Entwicklung unserer heutigen Industrie nicht mehr denkbar ist. Seit vielen Jahren wird Kryolith auf chemischem Wege hergestellt und übertrifft in dieser Form in einigen Eigenschaften das natürliche Mineral. Fluorverbindungen werden auch bei der Erschmelzung von metallischem Magnesium und Beryllium gebraucht.

Im Laufe der letzten Jahre wurde mit Hilfe von Fluor eine Reihe neuer Stoffe mit sehr wertvollen Eigenschaften gewonnen, z. B. nichtalternde Schmierstoffe, Insektofungizide¹, lichtbeständige Farbstoffe, wirkungsvolle Katalysatoren, besondere Dielektrika. Ein alltägliches Gerät wie der Kühlschrank hat als Kühlflüssigkeit für den Innenraum eine Fluorverbindung, das Difluordichlormethan („Freon 12“, „Frigen 12“). Bei der Verdunstung des Freons in den im Kühlschrankoberteil angeordneten Spezialröhren entzieht es dem zu kühlenden Innenraum die Wärme.

Ende der fünfziger Jahre unseres Jahrhunderts wurden Fluorverbindungen bekannt, die man unter der Bezeichnung Fluorkohlenstoffe zusammenfaßte. Sie leiten sich von den Kohlenwasserstoffen durch Austausch aller Wasserstoffatome gegen Fluor ab. In der Natur kommen sie nicht vor. Sie sind im wahrsten Sinne des Wortes Kinder der Chemie. Die Fluorkohlenstoffe gehören zu den stabilsten organischen Verbindungen, die man kennt. Sie sind unbrennbar, ungiftig, weder Korrosion, Zerfall noch Fäulnis ausgesetzt und beständig gegen Säuren, Laugen und Oxydationsmittel. Verbindungen mit bis zu zehn Kohlenstoffatomen sind bei Normaltemperatur Flüssigkeiten, die mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen feste Stoffe und die mit mehr Kohlenstoffatomen zähe Öle. Sie dienen als Kühlflüssigkeiten für Motoren und als „ewige“ Schmierstoffe, zur Elektroisolation und wegen ihres

¹ Insektofungizide sind Stoffe, die in der Landwirtschaft zur Bekämpfung von Insekten, Pilzen und anderen Schädlingen benutzt werden

wasserabstoßenden Charakters zur Imprägnierung von Geweben.

Besonders wertvolle Eigenschaften haben neue Plaste, zu deren Bestandteilen Fluor gehört. Die wichtigste Verbindung ist das unter der Bezeichnung Teflon, Fluon oder Heydeflon bekannte Polymerisat des Tetrafluoräthylens. Wegen seiner Beständigkeit nennt man es mit Recht „organisches Platin“. Polytetrafluoräthylen hat wachsartige Beschaffenheit. Es verhindert z. B. das Anhaften des Brotteigs und eignet sich demzufolge zum Auskleiden von Brotformen und schwer zu reinigenden Teigknetmaschinen.

Flüssiges Fluor gehört zu den Stoffen, die in Raketentriebwerken höchste Schubkraft gewährleisten und Verbrennungstemperaturen bis zu 4500 °C ermöglichen. Obwohl es als Oxydationsmittel viele Mängel aufweist — so fordert es beispielsweise überaus beständige Konstruktionsmaterialien und eine ideale Schutzvorrichtung gegen giftige Verbrennungsprodukte —, hat die Firma „North American“ bereits ein Raketentriebwerk für flüssigen Wasserstoff und flüssiges Fluor entwickelt und erprobt. Fluor übernimmt dabei die Rolle des Sauerstoffs, der sonst als Oxydationsmittel dient.

Die Reaktion zwischen Wasserstoff und Fluor verläuft selbst bei einer Temperatur von -252°C explosionsartig. Läßt man auf die Oberfläche von heißem Wasser einen Fluorstrahl einwirken, dann entzündet sich das Wasser und brennt mit blaß-violetter Flamme. Dabei bildet sich Wasserstofffluorid (Fluorwasserstoffsäure) und ... Sauerstoff! Das ist einer der wenigen Fälle, bei denen Sauerstoff nicht die Ursache, sondern das Ergebnis der Oxydation ist. Fluor gestattet, Metalle als Brennstoff zu verwenden. Selbst Platin, das auf 500°C erhitzt wird, verbrennt in Fluor.

In bezug auf seine oxydative Fähigkeit steht Chlortrifluorid dem Fluor nicht nach. Glaswatte und Asbest, die als feuerfeste Stoffe bekannt sind, beginnen bei Berührung mit Chlortrifluorid leicht zu brennen. Beim Hinzukommen von Wasser, das bei vielen Bränden als zuverlässiges Feuerlöschmittel gilt, gibt es eine Explosion. Im Gegensatz zu Fluor, das sich nur bei einer Temperatur von -188°C verflüssigt, stellt Chlortrifluorid eine Flüssigkeit mit einer Siedetemperatur von $+11^{\circ}\text{C}$ dar.

Die wäßrige Lösung der Verbindung von Fluor und Wasserstoff, die Fluorwasserstoff- oder Flußsäure, vermag die meisten Metalle und auch Glas zu lösen. Eine derartige Säure kann man nur in Behältern aufbewahren, die innen mit Paraffin überzogen sind. Neuerdings benutzt man stattdessen Polymerisationsstoffe. Man ging also dazu über, die Flußsäure in Behältern aus Polyäthylen aufzubewahren und zu transportieren. Die Fähigkeit der Flußsäure, Glas zu lösen, nutzt man, wenn man Aufschriften und Bilder in Glas einätzen will. Hauptausgangsstoff für die Gewinnung von Fluor ist Flußspat. Große Mengen dieses Minerals kommen in den USA und auch in der Sowjetunion vor. In der DDR findet man Flußspat im Thüringer Wald, im Harz und im Vogtland.

10. Neon (Ne)

Daß Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff (in Form von Kohlendioxid) zu den Bestandteilen der Luft gehören, war seit langem bekannt. Seit der Erfindung einer Luftverflüssigungsmaschine (1897) sammelten Physiker und Chemiker sorgfältig alles, was über diese Gase erforscht wurde. Im Jahre 1898 entdeckten jedoch der Physiker *W. Ramsay* und der Chemiker *M. Travers* bei der spektroskopischen Untersuchung der ersten Gasportionen, die aus flüssiger Luft verdampften, ein neues Element. In Anlehnung an das griechische Wort „neos“ (neu) nannte man das Gas Neon. Bald nach Neon wurden noch zwei unbemerkt gebliebene Komponenten der Luft, Krypton und Xenon, entdeckt. Die Existenz des Neons und einige seiner Eigenschaften wurden von Ramsay schon 1897 vorausgesagt. Ein Kubikmeter Luft enthält 18 cm^3 Neon. Dieses Gas ist, ähnlich den anderen Komponenten der Luft, Stickstoff und Sauerstoff, farb-, geruch- und geschmacklos. Neon und seine „Brüder“ in der nullten (oder achten) Gruppe des Periodensystems bezeichnet man gewöhnlich als inaktive, inerte (chemisch träge) und edle Gase. Tatsächlich ist die Elektronenhülle dieser Elemente besonders stabil, sie gehen mit anderen Elementen im allgemeinen keine Verbindungen ein. Jedoch gelang dem französischen Physiker *P. Villard* bereits 1896 die Darstellung einer Verbindung des Argons mit Wasser unter

hohem Druck, das Argonhydrat. Kryptonhydrat und Xenonhydrat stellte 1923 und 1925 der französische Chemiker *R. de Forcrand* dar, Neonhydrat und Radonhydrat 1936 der sowjetische Chemiker *B. A. Nikitin*. Während es sich bei diesen als Einschlußverbindungen bezeichneten Stoffen nicht um echte Edelgasverbindungen handelt, sind jedoch inzwischen Valenzverbindungen der Edelgase bekannt geworden, bei denen wirkliche chemische Bindungen zu anderen Atomen bestehen. Deshalb sollte man nur bedingt von einer chemischen Trägheit dieser Elemente sprechen.

Im flüssigen Zustand hat Neon sowohl nach Helium und Wasserstoff mit -246°C den niedrigsten Siedepunkt als auch einen sehr niedrigen Gefrierpunkt bei -249°C .

Neon ist ein Gas, das, in einem Glasrohr eingeschlossen, bei Durchgang eines elektrischen Stromes scharlachrot leuchtet. Es findet daher besonders in der Beleuchtungstechnik Verwendung. Lichtreklamen und Leuchtschriften, die in rotem Licht in den Schaufenstern der Geschäfte, an Theatern, Kinos oder Hochhäusern erstrahlen, sind mit Neon gefüllte Glasrohre, durch die ein elektrischer Strom fließt.

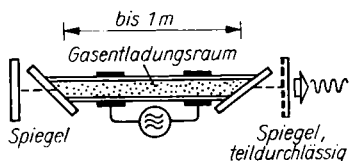


Bild 13
Prinzip eines
Helium-Neon-Gaslasers

Neonlicht hat die bemerkenswerte Eigenschaft, selbst im Nebel weithin sichtbar zu sein. Deshalb werden große Neonröhren besonders auf Leuchttürmen und bei anderen Signalanlagen eingesetzt. In trüben Nächten oder wenn dichter Nebel das Licht einfacher elektrischer Lampen verschluckt, leuchten in der Finsternis die Neonröhren und weisen den See- und Luftfahrzeugen den Weg. Man nennt Neonröhren auch Kaltkathodenröhren. Ein sowjetischer Physiker bezeichnete sie bildhaft als Gashalbleiter (Gastransistoren). Ein erbsengroßer Glaskolben, darin die üblichen drei Elektroden von Neon umgeben, und schon haben wir eine komplette Elektronenröhre, die eine gewöhnliche Radoröhre ersetzt. Solche Röhren sind billig,

von langer Lebensdauer, einfach in der Herstellung, sie brauchen weniger Strom und eignen sich gut für den Einbau in elektronischen Rechenmaschinen.

Elektrisch geladene Elementarteilchen hinterlassen in einem mit Neon gefüllten Medium rote Leuchtsuren, die man fotografieren kann. Diese Erscheinung liegt der Funktion eines neuen Gerätes zur Erforschung der Elementarteilchen, der „Leuchtsurkamera“ zugrunde. Die Spurenkammer eröffnet den Physikern neue, weitgehende Möglichkeiten bei der Erforschung der Mikrowelt, der kosmischen Strahlungen usw. Sowjetische und amerikanische Wissenschaftler entwickelten diese Kamera unabhängig voneinander.

11. Natrium (Na)

Der englische Antiquitätenhändler *Baker*, der sich als Freund der Naturwissenschaften betrachtete, hinterließ sein Vermögen der Londoner Königlichen Gesellschaft zur Förderung der naturwissenschaftlichen Forschung, wie sich die britische Akademie der Wissenschaften nennt. Im Testament Bakers waren folgende Bedingungen festgelegt: Die Zinsen der in einer Bank deponierten Geldsumme sind alljährlich demjenigen auszuzahlen, der in der Königlichen Gesellschaft ein Referat über irgendeine hervorragende Entdeckung hält. Referate dieser Art nannte man Baker-Referate. Sie vorzutragen, betrachteten die Wissenschaftler als eine ihnen erteilte Ehrung, weil einer wissenschaftlichen Entdeckung damit das Prädikat „wertvoll“ verliehen wurde. Am 19. Oktober 1807 hielt *Humphry Davy* in London ein Referat und berichtete von für die damalige Zeit unwahrscheinlichen Dingen. Er hatte „ätzende Laugen“ (Natriumhydroxid) zersetzt und fand dabei „neue ungewöhnliche Körper“. Damit war bewiesen, daß die „ätzenden Laugen“ nicht elementare Stoffe sind, wofür man sie lange Zeit hielt, sondern chemische Verbindungen. Unter Einwirkung eines elektrischen Stromes, den man mit Hilfe der damals und nach besonderen Angaben Davys hergestellten Voltaschen Säule erzeugt hatte, zersetzten sich die Hydroxide, auf die man vorher kurze Zeit Luftfeuchtigkeit einwirken ließ. Dabei wurden verschiedene, aber ihren chemischen Eigenschaften nach

ähnliche Elemente ausgeschieden. Eines dieser Elemente nannte Davy Potassium. Diese Bezeichnung leitete er von einem gleichklingenden englischen Wort, nämlich potash (Pottasche) ab. Ein anderes Element nannte Davy Sodium in Anlehnung an Soda.

Anstelle von Potassium führte 1810 *Gilbert* die Bezeichnung Kalium (alkali, arab.: Lauge) ein. Der schwedische Chemiker *J. Berzelius* ersetzte 1811 Sodium durch die Bezeichnung Natrium, die er vom arabischen „natrun“ (Soda) ableitete. Diese Bezeichnung wurde in Deutschland üblich. Die Namen Potassium und Sodium haben sich in einigen Ländern, wie England, USA, Italien, bis auf den heutigen Tag erhalten.

Davy zeigte den Zuhörern die von ihm entdeckten Metalle und führte ihnen deren chemische Eigenschaften vor. In einem Glaskolben glänzten Potassium und Sodium unter einer Schicht Petroleum wie Silber, aber man brauchte die Metalle nur ins Wasser zu werfen, und die Anwesenden konnten zu ihrer großen Verwunderung sehen, daß sie nicht untergingen, sondern schwammen, dabei auf der Wasseroberfläche hin- und herschossen und in glänzende Tröpfchen zerschmolzen. Die Oxydation des Potassiums (Kaliums) verlief bei seiner Verbindung mit Wasser derart stürmisch, daß sich der hierbei entwickelnde Wasserstoff entzündete, und sich das Wasser in eine Lösung mit laugenartigem Charakter verwandelte. Das gleiche ereignete sich mit Sodium (Natrium), nur mit dem Unterschied, daß die bei der Verbindung mit Sauerstoff entstehende Wärme nicht ausreichte, um den Wasserstoff zur Entzündung zu bringen. Alles dies schien so unglaublich, daß ein bei der Vorlesung Davys Anwesender nicht ganz zu Unrecht sagte: „Es ist schon so, bald, vielleicht schon morgen, wird man damit anfangen, aus Schnupftabak mit Hilfe der Elektrizität Gold, Diamanten und, weiß der Teufel, was sonst noch zu gewinnen!“

Natrium ist ein außerordentlich aktives Metall. Darum ist es in freiem Zustande nicht anzutreffen, obgleich es eines der am meisten verbreiteten Elemente ist und 2,6 % aller Atome der Erdrinde auf Natrium entfallen. Die Natriumverbindungen sind sehr verschiedenartig, einige von ihnen sind weit verbreitet. Zu ihnen zählt Kochsalz, das aus Chlor und Natrium besteht (Natriumchlorid), also aus einem Nichtmetall und



Bild 14
Kochsalzkristalle

einem Metall. Im freien Zustande schädigen diese Elemente den tierischen und menschlichen Organismus, während sie als Verbindung einen Stoff darstellen, ohne den das Leben der Pflanzen, der Tiere und Menschen nicht möglich ist. In den Pflanzen vermittelt Kochsalz die Beförderung der Kaliumverbindungen in die oberen Blätter. Die Natriumsalz enthaltenden Kalidüngemittel erhöhen den Ernteertrag der Zuckerrübe, der Möhre und anderer Hackfrüchte.

Kochsalz braucht der lebende Organismus für einen geregelten Ablauf der physiologischen Prozesse. Das sich außerhalb der Zellen befindende Kochsalz gewährleistet einen gleichbleibenden osmotischen Druck des Blutes und der Gewebeflüs-

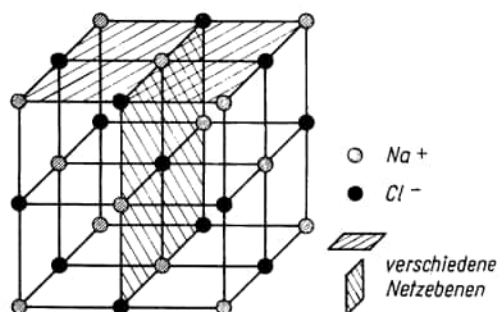


Bild 15. Feinbau des Kochsalzes

sigkeiten. Im Blut schafft es die notwendigen Existenzbedingungen für die roten Blutkörperchen, in den Muskeln erhält es die Reizbarkeit, es bestimmt die rhythmische Tätigkeit des Herzens, im Magen bildet es Salzsäure, ohne die Verdauung und Assimilierung der Speisen unmöglich sind. Daß das Salz lebensnotwendig ist, war schon in uralten Zeiten bekannt. Es ist daher kein Zufall, wenn seine Bedeutung in Sprichwörtern, Redewendungen und Gebräuchen Niederschlag gefunden hat. Der jährliche Salzbedarf des Menschen beträgt 2 bis 3 kg. Salzhandel und Tausch des Salzes gegen andere Waren an den Fundstätten legten den Grundstein für die Entstehung und Entwicklung von Siedlungen und Städten, die in ihrem Namen das Wort „Salz“ bewahrt haben. Solche Namen kann man in vielen Ländern der Erde finden. Als Beispiel seien genannt: Salzwedel, Bad Salzungen, Halle (halos, griech.: Salz) in der DDR, Solikamsk, Sol-Ilezk, Soligalitsch in der Sowjetunion, Salt Lake City in den USA, Salzburg, Hall, Hallstatt in Österreich, Lavanaputra (Stadt des Salzes) in Indien.

Die größte Menge des Natriums ist mit Chlor gebunden. Natriumchlorid bildet mächtige Ablagerungen. In Sol-Ilezk z. B. beträgt die Dicke der Salzsicht mehr als 1500 m. Die Salzvorkommen im Baskuntschak-See (im Gebiet Astrachan) reichen aus, den Salzbedarf der Sowjetunion für 400 Jahre zu decken. Der ausgetrocknete Teil des Sees stellt eine ideale ebene Fläche dar, die glatter als Glas und härter als Stahl ist. Solche Flächen werden für Geschwindigkeitsprüfungen von Kraftfahrzeugen benutzt.

Ungeheure Salzmengen sind im Wasser der Meere und Ozeane enthalten. Eine riesige Lagerstätte von Natriumsalzen ist die Bucht Kara-Bogas-Gol an der Ostküste des Kaspischen Meeres. Da sie sich zur Zeit 4,8 m unter dem Spiegel des Kaspischen Meeres befindet, saugt sie gewissermaßen eine ungeheure Menge Meereswasser an, das durch eine Meerenge einströmt, die die Bucht mit dem Meere verbindet. Mit hoher Geschwindigkeit stürzt das Wasser tosend von einer in der Meerenge gelegenen 1,6 m hohen Schwelle herab und bildet dabei einen eigenartigen Meereswasserfall. Alljährlich verschluckt die Bucht etwa 10 km^3 Meereswasser. Die geringe Tiefe und die ungeheure Fläche der Bucht, heiße und trockene Sommer sowie heftige Winde begünstigen die Verdunstung

des Wassers und die Ablagerung der im Wasser enthaltenen Salze, vor allem von Natriumchlorid und Natriumsulfat, am Boden der Bucht. Eine ungewöhnliche, ja einmalige Besonderheit des Salzaustritts ist das „Singen“ der Salzlager, es äußert sich in einem charakteristischen, ununterbrochenen Tönen von gleichbleibender Stärke und Tonart, das etwa an das Fallen großer Regentropfen auf ein Eisenblechdach bei starkem Regen erinnert. Dieser Erscheinung liegen thermische Ursachen zugrunde. Die oberen Schichten bestehen aus plättchenartigen Gebilden, die infolge der Nachttemperaturen nicht nur kalt, sondern auch feucht sind. Bei Sonnenaufgang beginnen sie sich schnell, jedoch ungleichmäßig zu erwärmen. Ihre Oberflächen werden trocken und erwärmen sich schneller als die darunterliegenden Plättchen. Durch Unterspülung bröckeln die oberen Plättchen auf die darunterliegenden herab, wobei sie das eigentümliche Tönen erzeugen, das durch die Hohlräume zwischen ihnen und in der Salzmasse verstärkt wird. Eine gewisse Rolle spielt dabei offensichtlich auch der Wind, der die dünnen Salzplättchen zum Schwingen bringt, die dann wahrscheinlich auch bei gegenseitiger Berührung die feinen Töne von sich geben. Die „singenden“ Natriumsalze an den Ufern der in der Welt einmaligen Bucht gehören zu den außerordentlich seltenen Naturerscheinungen.

Das dem Weltozean entzogene Salz langte aus, das gesamte Festland der Erde mit einer 130 m hohen Schicht zu überdecken. Zum Schluß noch einiges über das Natrium selbst.

Viele werden sich noch vom Chemieunterricht her an die große Aktivität des Natriums gegenüber Sauerstoff, Wasserdampf und Wasser erinnern. Es ist notwendig, Stückchen dieses Metalls in einer Büchse unter Petroleum aufzubewahren. Die bei Schulversuchen beobachteten Erscheinungen, wie das mit blendender Flamme im Sauerstoff brennende Natrium und die effektvollen Explosionen der auf dem Wasser schwimmenden Natriumstückchen, sind uns heute noch in Erinnerung. Die letzte Erscheinung setzen die Amerikaner zu Kriegszwecken ein, indem sie Natrium als Zusatz zu Napalmbomben verwenden.

Wir wissen, daß Metalle nur bei sehr hohen Temperaturen schmelzen. Man versuche beispielsweise einmal, eine Steck- oder Nähnadel zum Schmelzen zu bringen. Auf Natrium trifft

das nicht zu, denn es schmilzt bereits bei $97,7^{\circ}\text{C}$, und man könnte es leicht in kochendem Wasser schmelzen, wenn seine Aktivität nicht wäre. Die Eigenarten des Natriums trugen dazu bei, dieses Metall in den Dienst des technischen Fortschritts zu stellen. Man benutzt es mit Erfolg als Kühlmittel im Kernreaktor. Die sich in der aktiven Zone des Reaktors bildende Wärme wird durch chemisch reines Natrium abgeleitet, dessen Siedetemperatur (883°C) ein sicheres Arbeiten des Reaktors garantiert, denn die Höchsttemperatur der wärmegebenden Zonen, die flüssiges Natrium umspült, übersteigt nicht $650 \dots 700^{\circ}\text{C}$. Das flüssige Natrium wird von Pumpen durch die aktive Zone in einem in sich geschlossenen Rohrsystem hindurchgetrieben und erreicht dabei eine Temperatur von 500°C . Die Rohre des Natriumkreislaufes erwärmen einen Zwischenkreislauf, in dem eine Natrium-Kalium-Legierung zirkuliert, die so zusammengesetzt ist, daß sie im Unterschied zu diesen Metallen selbst auch bei Zimmertemperatur flüssig bleibt. Im Natrium-Kalium-Kreislauf wird Dampf verhältnismäßig niedriger Temperatur zum Antrieb von Turbinen erzeugt.

Natrium wird auch zur Wärmeabführung im Kühlsystem von Flugzeugmotoren angewendet.

In der Produktion von synthetischem Kautschuk spielt Natrium die Rolle eines ausgezeichneten Reaktionsbeschleunigers, der die Moleküle des Butadiens zu einem Erzeugnis verbindet, das in seinen Eigenschaften den besten natürlichen Kautschuksorten nicht nachsteht. Ferner findet Natrium in besonderen Kaltlichtleuchten Verwendung. In eine Neonlampe wird eine geringe Menge metallischen Natriums gegeben. Beim Einschalten der Röhre beginnt zunächst das Neon zu leuchten. Die sich bei der Gasentladung entwickelnde Wärme läßt Natrium verdampfen, und nach einiger Zeit geht das rote Neonlicht in das gelbe des Natriums über. Natriumleuchten sind eine starke Lichtquelle mit hohem Wirkungsgrad, der unter laboratoriumsmäßigen Bedingungen bis zu 70% beträgt. Die große Wirtschaftlichkeit der Natriumleuchten macht sie geeignet für die Beleuchtung von Autobahnen, Bahnhöfen, Schiffsanlegestellen usw.

Professor *I. S. Schklowski* machte den Vorschlag, die Dichte der höheren Schichten der Atmosphäre mit Hilfe von Na-

triumdampfkometen zu bestimmen. 113 000 km von der Erde entfernt wurde ein solcher künstlicher Komet geschaffen, indem man von Bord der am 2. Januar 1959 in den Weltraum gestarteten kosmischen Rakete Natriumdämpfe ausstieß. Der zweite künstliche Komet entstand während des Fluges der zweiten kosmischen Rakete nach dem Mond. Die aus der Rakete ausgestoßene Natriumdampf Wolke erreichte nach vier Minuten einen Durchmesser von 600 km. Ihr Leuchten konnte man durch Spezialfilter beobachten. Mit ihrer Hilfe war es möglich, die Bahnkoordinaten der Rakete genauer zu bestimmen.

Vom Natrium sind sechs radioaktive Isotope bekannt. Verbindungen des Beta-Isotops mit der Massenzahl 24 und einer Halbwertszeit von 15 Stunden haben weitgehende Anwendung in der Medizin und Biologie gefunden. Zusammen mit der Nahrung in den Organismus eingeführt oder unmittelbar intravenös in die Blutbahn eingespritzt, macht sich das Isotop durch radioaktive Strahlung bemerkbar und gibt damit die Möglichkeit, sich ein Urteil über die Geschwindigkeit der Blutbewegung in den Gefäßen und über die im Organismus vorhandene Blutmasse zu bilden, desgleichen auch über die Geschwindigkeit der Resorptionsfähigkeit des Wassers, der Speisen usw. Mit Hilfe des radioaktiven Natriums gelang es, eine Reihe sehr wesentlicher biochemischer und diagnostischer Fragen zu lösen, die für die theoretische und praktische Medizin außerordentlich wichtig sind.

Die Weltproduktion an metallischem Natrium betrug 1960 etwa 200 000 t.

12. Magnesium (Mg)

Um den „Stein der Weisen“ zu erhalten, ließ 1695 ein Chemiker Wasser eindampfen, das er aus einer Quelle in der Nähe von Epsom (England) für diesen Versuch entnommen hatte. Er gewann ein Salz, das bitter von Geschmack war und abführende Wirkung hatte. Elf Jahre später entdeckte man, daß sich bei der Reaktion dieses „Epsomsalzes“ mit „konstanter Lauge“, womit man bis Ende des 18. Jahrhunderts Soda und Pottasche bezeichnete, ein lockeres, leichtes, weißes Pulver bildet.

Wegen seiner äußerlichen Ähnlichkeit mit einem Pulver, das man beim Ausglühen einer in der Nähe der Stadt Magnesia (Osthessalien) vorkommenden Gesteinsart gewann, nannte man das Pulver weiße Magnesia (Magnesia alba).

Nachdem es 1808 *Davy* gelungen war, Magnesiumamalgam, eine Legierung des Magnesiums mit Quecksilber, auszuscheiden, mit der man weiße Magnesia darstellen konnte, gab man diesem Element den Namen „Magnesium“. Die Darstellung von reinem Magnesium gelang erstmalig 1828 dem französischen Chemiker *A. Bussy*.

In der Natur ist Magnesium in Form seiner verschiedenen Verbindungen weit verbreitet. Hierzu gehören die Mineralien Magnesit, Carnallit, Dolomit, die Silikate Olivin, Augit, Talk, Meerschaum u. a.

Ein für die Technik besonders wichtiges Magnesiumsilikat ist Asbest (asbestos, griech.: unvergänglich, unverbrennbar). Der altrömische Gelehrte *Plinius* beschrieb dieses Mineral erstmalig, als er über Gewebe berichtete, aus denen man Sterbehemden für die Heerführer, die auf Scheiterhaufen verbrannt wurden, anfertigte. Mönche der tibetanischen Klöster zeigten das „Wunder“, unversehrt durchs Feuer zu gehen, wobei sie sich in Säcke aus Asbestleinwand einhüllten.

Magnesit kommt in Lagern von großer Mächtigkeit vor. Aus Dolomit (Magnesiumkarbonat) bestehen ganze Bergketten. Nicht gering ist die Zahl der Magnesiumverbindungen, die sich im Wasser der Meere und Ozeane befinden, die bei Umrechnung in reines Magnesium mindestens 60 000 000 000 000 000 t enthalten. Als Spurenelement findet man es in der lebenden Materie, vor allem in der Leber, den Knochen, im Blut, dem Nervensystem, dem Gehirn und in den Muskeln. Der Magnesiumgehalt des tierischen Organismus beträgt einige hundertstel Gramm, der pflanzliche Organismus enthält bedeutend mehr (in einigen Wasserpflanzen 3...4 ‰). Magnesium ist mit 2 ‰ ein notwendiger Bestandteil des Pflanzenfarbstoffs, des Chlorophylls, das die Sonnenstrahlen absorbiert, durch deren Energie sich im Blatt komplizierte chemische Umsetzungen vollziehen, bei denen aus Kohlendioxid und Wasser organische Stoffe, wie Glukose und Stärke, entstehen, die für die Ernährung des Menschen und der Tiere notwendig sind. Diese Umsetzung ist der einzige natürliche

Bildungsprozeß von organischen aus anorganischen Stoffen auf unserem Planeten. In dieser als Photosynthese bezeichneten Reaktion werden jährlich bis zu 200 Milliarden Tonnen Kohlenstoff aus Kohlendioxid in organische Materie verwandelt. Die Erforschung dieser Reaktion ist von sehr großer praktischer Bedeutung. Wenn es gelänge, chemische Systeme zu schaffen, die in der Lage sind, die Sonnenenergie ebenso wirkungsvoll auszunutzen, wäre dies eine Revolution im Leben der Menschheit. Der erste Schritt wurde bereits getan. 1960 gelang den Wissenschaftlern die Synthese von Chlorophyll.

Magnesium ist ein Metall von silbrig-weißer Farbe, sehr leicht (Dichte $1,74 \text{ g/cm}^3$), luftbeständig, da es sich schnell mit einer dünnen Oxidschicht überzieht, die das Metall vor weiterer Oxydation schützt. Wenn man Magnesium in eine Zündholzflamme hält, entzündet es sich und verbrennt mit blendend-heller Flamme einer Temperatur von $550 \dots 600^\circ\text{C}$ unter Bildung eines dicken weißen Rauches (Magnesiumoxid). Dabei entwickeln sich große Mengen ultravioletter Strahlen. Die entstandene Verbrennungswärme eines Gramms Magnesium reicht aus, um 100 g Eiswasser auf 50°C zu erwärmen.

Auch Magnesium wurde zu Kriegszwecken mißbraucht. Im zweiten Weltkrieg benutzte die deutsche Armee Brandbomben und Leuchtraketen, zu deren Herstellung u. a. Magnesium verwandt wurde. Die amerikanische Rüstungsindustrie stellte von 1940 bis 1945 etwa 10 Millionen Brandbomben her, die aus Magnesiumlegierungen bestanden. Während des Koreakrieges warf die amerikanische Luftwaffe 200 000 Napalmbomben ab, deren Mäntel eine Magnesiumlegierung enthielten.

Die Eigenschaft des Magnesiums, feste und leichte Legierungen zu liefern, wird in der Metallurgie genutzt. Im Maschinenbau setzt man die Magnesium-Aluminium-Legierungen Magnalium und Elektron ein. Magnalium ist härter als Aluminium und läßt sich leichter bearbeiten und polieren. Unter Elektron versteht man eine Anzahl Legierungen des Magnesiums mit Aluminium (bis zu $10,5\%$), Zink (bis zu $4,5\%$) und Mangan (bis zu $1,7\%$). Zuweilen erhalten sie noch Zuschläge von Kupfer, Beryllium, Titan u. a. Elektron weist ausgezeichnete technische Eigenschaften auf und ist dabei nur wenig schwerer (Dichte $1,8 \text{ g/cm}^3$) als reines Magnesium.

Magnesium ist ein unedles Metall. Hierauf beruht seine Anwendung als Korrosionsschutzmittel für Stahlbauwerke. Taucht man ein Magnesiumblech in Wasser und verbindet es über eine Leitung mit einer Stahlkonstruktion, ergibt dies ein galvanisches Element, in dem nur die positive Elektrode, das Magnesium, zerstört wird, während das Bauwerk erhalten bleibt. Die Förderbrücken aus Stahl und Beton der im Kaspischen Meer bei Baku gelegenen Ölfelder haben einen derartigen Korrosionsschutz.

13. Aluminium (Al)

Im Jahre 1827 stellt der deutsche Chemiker und Arzt *Friedrich Wöhler* wenig später als *Oersted* (1825) Aluminium dar. Er verwendete im Gegensatz zu seinem Vorgänger, der das von ihm entdeckte wasserfreie Aluminiumchlorid durch Erhitzen mit Kaliumamalgam reduzierte, reines Kalium und verbesserte dadurch das Gewinnungsverfahren wesentlich.

Kalium reagierte stürmisch mit Aluminiumchlorid und bildete dabei Kaliumchlorid, während im Rückstand ein graues Pulver verblieb, das beim Zerreiben metallischen Glanz annahm. Die Bemühungen, das Metall in Barrenform zu gewinnen, verliefen ergebnislos. Erst 1845 gelang es Wöhler, das neue Metall in Form von Körnern in Stecknadelgröße darzustellen. Äußerlich hatte es Ähnlichkeit mit Silber, war jedoch viel leichter als dieses. Vergleichsweise seien folgende Dichtezahlen angeführt: Aluminium $2,7 \text{ g/cm}^3$, Eisen $7,8 \text{ g/cm}^3$, Kupfer $8,9 \text{ g/cm}^3$, Silber $10,5 \text{ g/cm}^3$.

Da als Ausgangsstoff zur Gewinnung des neuen Elements der seit langer Zeit bekannte Alaun (lat. alumen) diente, nannte man das Metall Aluminium. Die anfänglichen Herstellungsschwierigkeiten führten dazu, daß dieses leichte, silbrige und schöne Metall in der ersten Zeit höher im Preise stand als Gold. Man verwendete es für Schmuckgegenstände und räumte ihm damit einen Platz unter den Edelmetallen ein. Napoleon III. träumte davon, seine Soldaten mit Ausrüstungsstücken aus Aluminium zu versorgen. Auf seine Anweisung wurden dem französischen Chemiker *Sainte Claire Deville* fast unbegrenzte Mittel zur Auffindung eines industriellen Verfahrens

für die Gewinnung von Aluminium zugestanden. Es gelang Deville bald, ein allerdings sehr kostspieliges Verfahren zu entwickeln. Napoleon III. mußte sich daher damit begnügen, nur die Brustpanzer für eine kleine Gruppe von Kürassieren seiner Leibgarde aus Aluminium herstellen zu lassen.

Noch 1889 wurden *D.I. Mendelejew* bei einem Besuch in London zum Zeichen der Anerkennung seiner Verdienste auf dem Gebiete der Chemie als besonderes wertvolles Geschenk Gewichte aus Gold und Aluminium überreicht.

Erst 60 Jahre nach der Entdeckung des Aluminiums erfanden 1886 zwei junge Männer, der amerikanische Student *Charles Martin Hall* und der französische Ingenieur *P. Héroult* unabhängig voneinander ein neues Verfahren für die Gewinnung von Aluminium. Es bestand in der elektrolytischen Zerlegung von in geschmolzenem Kryolith gelöstem Aluminiumoxid. Kryolith, ein verhältnismäßig seltenes Mineral, besteht aus Aluminiumfluorid und Natriumfluorid.

Seiner Verbreitung nach steht Aluminium an dritter Stelle der in der Erdkruste enthaltenen Elemente. Deshalb ist Aluminiumoxid (Tonerde) ein Bestandteil von vielen Mineralien und deren Zerfallsprodukten. Als Ausgangsstoffe für eine Aluminiumgewinnung kamen und kommen in der modernen Produktion jedoch nur wenige Mineralien in Betracht. Am meisten verwendet werden zur Zeit die Bauxite, das sind Gesteine, die 50 ... 60 % Tonerde in Form von Hydraten enthalten. Bauxit wurde erstmalig 1821 in Südfrankreich (Les Baux) gefunden. Frankreich stand lange Zeit an erster Stelle in der Weltförderung. In wachsendem Maße haben die ungarischen Vorkommen an Bedeutung gewonnen. Weitere Fundstätten befinden sich in Italien, Jugoslawien und Griechenland. In der Sowjetunion gewinnt man Bauxit im Ural, in den USA im Staate Arkansas.

Der industrielle Produktionsprozeß des Aluminiums zerfällt in zwei Abschnitte, in die Darstellung reiner Tonerde und die nachfolgende Elektrolyse derselben, die metallisches Aluminium ergibt. Jeder dieser Produktionsabschnitte hat seine besonderen Schwierigkeiten. Lange Zeit vermochte man kein zuverlässiges Darstellungsverfahren für reine Tonerde ausfindig zu machen. Einen wesentlichen Beitrag zur Entwicklung solcher Verfahren lieferten der in Rußland tätige österreichi-

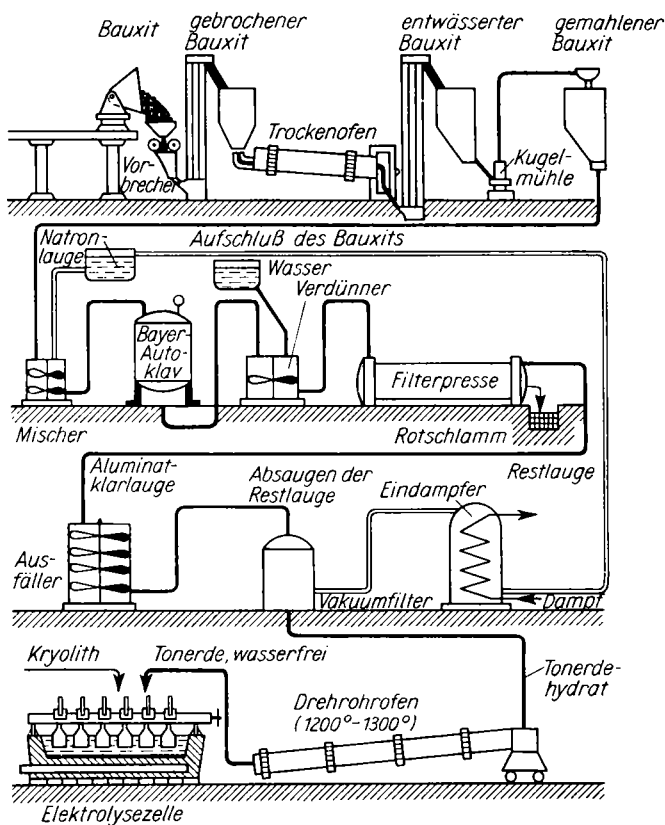


Bild 16. Gewinnung von Tonerde nach dem Bayer-Verfahren

sche Chemiker *K. J. Bayer* und sowjetische Ingenieure. Das elektrolytische Darstellungsverfahren erforderte einen hohen Energieaufwand (20 000 kWh/t Al), so daß es an Orte gebunden war, die über billige elektrische Stromquellen, z. B. über die Wasserkraft der Gebirgsflüsse, verfügten. Darum wurde das erste Aluminiumwerk auf elektrolytischer Grundlage in Neuhausen (Schweiz) in der Nähe des Rheinfalls errichtet. Die unerschöpflichen Wasserkraftreserven der vielen Flüsse in der Sowjetunion und reiche Vorräte an natürlichen alu-

miniumhaltigen Mineralien eröffnen unbegrenzte Möglichkeiten für die Gewinnung reiner Tonerde aus Tonen, Nephelin, Alunit, geringwertigen Bauxiten, die durch viel Sand und Eisenoxide verunreinigt sind, und aus der Asche von Kohlen aus dem Moskauer Kohlenrevier.

Inzwischen verblaßte der Ruf des Aluminiums, zu den Edelmetallen zu zählen. Aber seine Leichtigkeit, seine gute Schmiedbarkeit, die Eigenschaft, sich zu Blech auswalzen und zu Draht ziehen zu lassen, sowie die Gießformen gut auszufüllen, seine Beständigkeit an der Luft, im Wasser und in wäßrigen Lösungen organischer Säuren (Essigsäure, Zitronensäure u. a.), alle diese wertvollen Eigenschaften des Aluminiums begann sich nunmehr die Technik zunutze zu machen.

In der Elektroindustrie konkurriert das Aluminium auf Grund seiner guten elektrischen Leitfähigkeit mit Kupfer. Die niedrigen Festigkeitswerte des reinen Aluminiums verschwinden, wenn bestimmte andere Elemente zulegiert werden. Diese Legierungen sind mitunter in ihren mechanischen Eigenschaften mit Messing oder Stahl vergleichbar. Die Kolben des Kraftwagens „Moskwitsch“ werden aus einer Aluminium-Silizium-Legierung hergestellt, die 13 % Silizium enthält.

Die Weltproduktion von Aluminium betrug 1959 mehr als 3 Millionen Tonnen.

Aus diesem Metall baut man jetzt nicht nur Flugzeuge, es findet auch beim Bau künstlicher Erdsatelliten Verwendung. Der am 12. August 1960 gestartete Erdsatellit „Echo-1“, bestimmt für die Reflexion von Radiosignalen, stellte eine riesige Hohlkugel aus Plast von 30 m Durchmesser dar und wog nur 62 kg. Eine dünne auf der Plathülle der Kugel aufgetragene Aluminiumschicht reflektierte die ausgestrahlten Signale.

In Frankreich baute man ein Riesenschiff von 50 000 t Wasserverdrängung und einer Länge von 315 m, das 2000 Fahrgäste befördern kann. Schiffsrumpf, Rettungsboote, Schornsteine, selbst die Möbel bestehen aus Aluminium. Aus mit Epoxidharz überzogenem Aluminium baut man Brücken und Schiffe, fertigt man Verpackungsmaterial für Konserven und sogar Bierfässer.

Bei 100 . . . 150 °C ist Aluminium so verformbar, daß man daraus Folien von weniger als 0,01 mm Dicke herstellen kann,

die für die Herstellung von elektrischen Kondensatoren und das Verpacken bestimmter Lebensmittel verwendet werden. Im Jahre 1955 gab Ungarn als erstes Land der Welt eine Briefmarke heraus, die auf Aluminiumfolie von 0,009 mm Dicke gedruckt worden war. Eine Marke aus dem gleichen Material erschien anlässlich des XXII. Parteitages der KPdSU. Sie wurde auf alle Briefe geklebt, die das Postamt des Kreml verließen. Feinstes Aluminiumpulver wird für die Zusammenstellung von Treibstoffen und explosiven Gemischen benutzt. Auch silbrige Farbstoffe werden daraus hergestellt, die aus winzigen Aluminiumschüppchen bestehen und äußerst wetterfest sind. Grobkörniges Aluminiumpulver (Aluminiumgrieß) setzt man in der Aluminothermie ein. Hierunter versteht man ein 1859 von dem deutschen Chemiker *Hans Goldschmidt* begründetes Verfahren zur Darstellung schwer reduzierbarer Metalle durch Reduktion ihrer Oxide mittels Aluminiums. Das sogenannte „Thermit“ besteht aus einem Gemisch von Aluminiumpulver und Eisenoxid, das durch einen Spezialzünder zum Brennen gebracht wird und bei einer Temperatur von 3000 °C reagiert. Ein Thermitbrikett von 50 g vermag innerhalb weniger Sekunden ein Stahlblech von 2 mm Dicke durchzuschmelzen. Beton und Ziegelsteine bersten von den Spritzern des ohne Flamme brennenden Thermitpulvers.

Aluminium ist jedoch auch mit Krieg und Tod verbunden. Aus Elektron, einer Legierung auf Aluminiumgrundlage, bestehen die Körper der Brandbomben. Aluminiumsalze organischer Säuren sind der Rohstoff für Napalmbomben, die von den amerikanischen Imperialisten im Kampf gegen das vietnamesische Volk und von den portugiesischen Kolonisatoren in Afrika benutzt werden.

In Form verschiedener Verbindungen ist Aluminium vielfältig einsetzbar. Bis zu 45 % Aluminiumoxid enthält die Schamotte, das meistverbreitete feuerfeste Material, das zur Ausmauerung von Öfen und zur Einmauerung von Dampfkesseln verwendet wird.

Ein in der Natur vorkommendes aluminiumoxidhaltiges Mineral ist der oft durch Eisenoxid verunreinigte Korund. Er wird seiner sehr großen Härte wegen für die Herstellung von Schleifscheiben, Schleiffeilen und anderen Schleifkörpern benutzt. In fein zerkleinerter Form dient er unter der Bezeich-

nung Schmirgel zum Reinigen metallischer Flächen und zur Herstellung von Schmirgelpapier. Für die gleichen Zwecke benutzt man auch oft durch Schmelzen von Bauxit gewonnenes Aluminiumoxid, das unter der technischen Bezeichnung Alundum bekannt ist.

Die durchsichtigen Korundkristalle, die durch Chromverbindungen eine blutrote Farbe erhalten haben, sind Edelsteine und heißen Rubine. Rubinkristalle werden jetzt auch künstlich hergestellt. Ihre bemerkenswerte Eigenschaft, bei Bestrahlung mit einer Xenonblitzlampe rote Lichtquanten auszustrahlen, liegt der Konstruktion einer leistungsstarken optischen Strahlenquelle zugrunde, die man Laser nennt. Bei entsprechendem Aufbau sendet der Laser einen roten Lichtstrahl von genau bestimmter Frequenz aus. Die Helligkeit des Strahls übertrifft millionenfach die einer gleichgroßen Fläche der Sonnenoberfläche. Der Laserstrahl hat einen sehr niedrigen Streufaktor und zeichnet sich durch einen ungeheuren Strahlungsdruck aus. Bereits die jetzigen, vorläufig noch unvollkommenen Laserstrahlerzeuger können aus geringer Entfernung ein aus festem Material bestehendes dünnes Plättchen „durchschlagen“. Berechnungen haben gezeigt, daß bei ausreichend vollkommener Fokussierung des Laserstrahls ein phantastischer Druck von Millionen Atmosphären je Quadratmillimeter erzeugt werden kann.

Die gebündelten, nadelförmigen Lichtwellen haben ungeahnte Perspektiven. In nicht allzuferner Zukunft wird man mit ihrer Hilfe elektrisch geladene Elementarteilchen beschleunigen, die härtesten Gesteine bohren, Viren vernichten, punktgroße Flächen schweißen, künstliche Erdsatelliten von ihrer ursprünglichen Bahn auf eine andere bringen und vieles andere mehr. Von großer Wichtigkeit sind Aluminiumlegierungen für die Weltraumfahrt. Am 4. Oktober 1957 wurde ein bedeutendes Ereignis in der Geschichte der Menschheit gefeiert: der Start des ersten künstlichen Erdsatelliten, des „Sputnik“. Ihm folgten am 3. November 1957 und am 15. Mai 1958 weitere Erdsatelliten, am 12. September 1959 eine Mondsonde, der Start einer interplanetaren automatischen Station, die die Rückseite des Mondes fotografierte, am 4. Oktober 1959, der Start eines auf die Bahn eines Satelliten gebrachten Raumschiffs am 15. Mai 1960 und schließlich der Start eines Weltraumschiffs,

das der sowjetische Kosmonaut *J. A. Gagarin* steuerte, der als erster Mensch im Kosmos den Weg für seine Nachfolger ebnete. Aus sehr festen Aluminiumlegierungen bestanden die Körper der sowjetischen Sputniks, die Hüllen der Behälter für die Apparaturen und im zweiten Sputnik auch der Behälter für den ersten Passagier in der Geschichte der Weltraumbezwungung, den Hund Laika. Ein Spezialleuchtschirm im dritten Sputnik für die Erforschung der von der Sonne ausgesandten geladenen Elementarteilchen wurde aus einer sehr dünnen Folie aus reinstem Aluminium hergestellt. Aus Aluminiumlegierungen waren auch die verschiedenen Befestigungsvorrichtungen, Instrumenten- und Geräteträgergestelle, die Schutzhüllen und Körper der erfolgentscheidenden Apparatur.

Viele der modernen Errungenschaften der Technik und Wissenschaft sind ohne die Anwendung von Aluminiumlegierungen undenkbar.

14. Silizium (Si)

Freies Silizium wurde 1811 von den französischen Wissenschaftlern *Gay-Lussac* und *Thénard* dargestellt, die wahre Natur dieses Elementes ergründete jedoch erst 13 Jahre später der schwedische Chemiker *J. Berzelius*. Auf originelle Weise stellte der russische Wissenschaftler *N. N. Beketow* 1865 freies Silizium durch Reaktion von Zinkdämpfen mit Siliziumtetrachlorid bei sehr hoher Temperatur dar. Nach Sauerstoff ist Silizium das in der Natur am meisten verbreitete Element. Sein Name wurde von dem lateinischen Wort „*silex*“ (Kiesel) abgeleitet. Kiesel ist eine der vielen Siliziumverbindungen, die Bestandteil der meisten Gesteinsarten sind. Der Sand der Meeresküsten, der Flüsse und Wüsten, die mächtigen Tonablagerungen, Sandsteine und Schiefer, die Granite und Gneise, die Gebirge und die Erdrinde bis zu einer Tiefe von 20 km bestehen in der Hauptsache aus Siliziumverbindungen. Auf Silizium entfallen etwa 17 % der gesamten Atomzahl der Erdrinde oder etwa 30 % ihrer Masse. Die in der Natur am meisten vorkommende Siliziumverbindung ist der Quarz. Eine reine und wasserklare Abart des Quarzes, der

Bergkristall, war schon den alten Griechen bekannt. Sie hielten den Bergkristall für Eis, das so stark gefroren war, daß es nie wieder auftauen konnte und nannten ihn deshalb „kry-stallos“, was Eis bedeutet. Dieser Begriff ging in den Wortschatz der Mineralogie ein und diente zur Bezeichnung aller festen natürlich gewachsenen Körper, die von ebenen Flächen begrenzt sind. Außer dem Bergkristall, dessen Kristalle zuweilen in einer Größe von einigen Metern auftreten, sind in der Natur verschiedene farbige Abarten des Quarzes anzutreffen, die zu den Edelsteinen und Halbedelsteinen gehören, wie der violette Amethyst und der zitronengelbe Zitrin. Die Gesamtzahl der Quarzabarten beläuft sich auf etwa zweihundert, während es von natürlichen quarzhaltigen Verbindungen viele Hunderte gibt.

Die Verbindungen des Siliziums hat sich der Mensch seit langem und in verschiedenster Form dienstbar gemacht. Zuerst wurde der Feuerstein verwendet, der sich in lange, feste Lamellen zerschlagen läßt. In vorgeschichtlicher Zeit fertigte der Urmensch aus Feuersteinen Messer zur Bearbeitung von Tierhäuten sowie Speer- und Pfeilspitzen.

Seit der Zeit der Sklavenhalterordnung spielte Quarz in der praktischen Tätigkeit des Menschen eine wichtige Rolle. Quarz ist der Grundstoff für die Herstellung von Glas. In populärwissenschaftlichen Büchern, die die Entstehung des Glases behandeln, findet man oft die Legende des römischen Gelehrten *Plinius* des Älteren, wonach das Glas zufällig durch phönizische Kaufleute und Seefahrer entdeckt worden sei. Von einem heftigen Sturm überrascht, suchten sie Schutz in einer kleinen Bucht. Da sie an der sandigen Küste keine Steine für einen Herd fanden, um sich ihre Speisen zu kochen, benutzten sie hierfür Klumpen aus Soda, woraus ihre Schiffsladung bestand. Als am anderen Morgen einer der Seeleute in den glimmenden Resten des Holzfeuers herumscharrete, fand er harte, wie Wasser glänzende Gebilde eines Stoffes, der in keiner Weise einem anderen zu dieser Zeit bekannten ähnlich war. Das war, wie Plinius behauptete, Glas, das sich durch Verschmelzen von Soda und Meeressand gebildet hatte.

In unseren Tagen wurde die Legende des Plinius von Glasfachleuten überprüft. Sie setzten an einer sandigen Meeresküste aus Sodastücken einen Herd zusammen, in dem wäh-

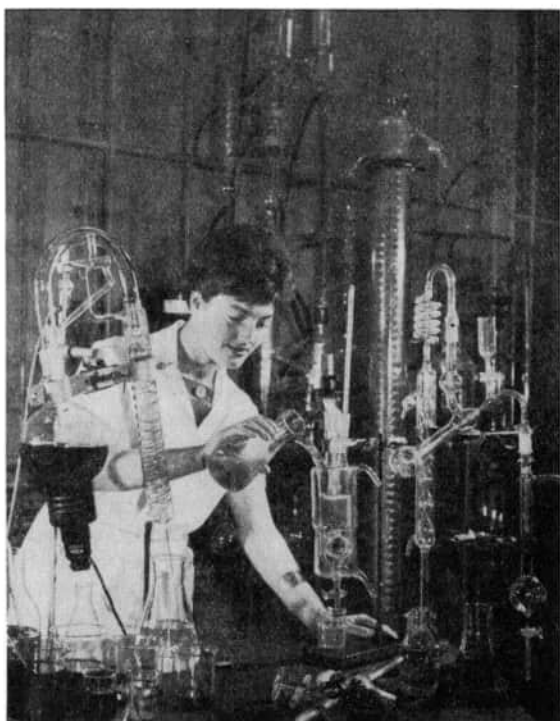


Bild 17. Im Entwicklungslabor für Industriegläser und -anlagen des VEB Jenaer Glaswerk Schott & Gen.

rend der ganzen Nacht eine Flamme loderte. Am anderen Morgen, als das Feuer erloschen war, fand man in der Asche keine Glasgebilde. Die von der Flamme des Holzfeuers entwickelte Wärme reicht also nicht aus, Sand und Soda zu verschmelzen und Glas entstehen zu lassen.

Es läßt sich nicht mehr mit Sicherheit sagen, wer das Glas erfand und zu welcher Zeit das geschah, genauso wie es unmöglich ist nachzuweisen, wann und von wem zuerst aus Ton geformte Töpfe gebrannt wurden. Bekannt ist nur, daß das Glas eine der ältesten Erfindungen des Menschen ist. Bereits vor drei- bis viertausend Jahren war die Glasproduktion in Ägypten, Syrien, Phönizien und an der Küste des Schwarzen

Meeres zu Hause. Eine Halskette aus grünlichschwarzen Perlen, die man bei der Mumie der ägyptischen Königin Hatschepsut fand, hat ein Alter von 3400 Jahren. Wahrscheinlich noch 2100 Jahre älter ist eine Glasperle aus einem Grabe in Theben. Zu hoher Vollkommenheit gelangte die Glasmacherkunst der Handwerker des alten Rom. Hiervon zeugt ein Mosaikfußboden, auf dem in buntem Glas ein Kettenhund dargestellt ist. Man fand diese Arbeit in einem der in Pompeji ausgegrabenen Häuser. Noch origineller ist ein Mosaik in der Villa des römischen Kaisers *Hadrian*, das in der Kunstgeschichte unter dem Namen „Der ungekehrte Fußboden“ bekannt ist. Auf ihm sind abgenagte Knochen von Wildbret, Brotkrumen und anderer Kehricht abgebildet.

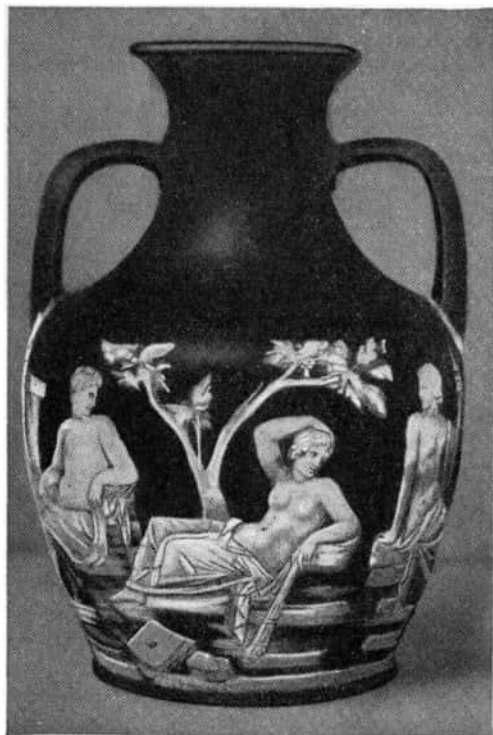


Bild 18
Portlandvase

Ein Umschwung in der Glasmacherkunst erfolgte während der Zeitenwende, als man das Blasen von Hohlglas erfunden hatte. Die Handwerker des alten Rom waren die ersten, die dieses Verfahren vollendet beherrschten. Meisterhaft fertigten sie Krüge für Wasser, Öl und Wein, Schüsseln und Pokale sowie Vasen und besondere Gefäße zum Waschen der Hände, die man „trulla“ (Napf) nannte, ferner Tränennäpfchen und zierliche Riechfläschchen. Einige dieser Gegenstände sind bis heute erhalten geblieben und werden in den Museen aufbewahrt. Besondere Erwähnung verdient ein „Vase Auldjo“ genannter Krug aus Pompeji. Er besteht aus schwarzem Glas, das mit einem Kranz aus weißen und gelben Weinreben und Efeu verziert ist. Ein ähnliches Kunstwerk ist die im Grabmal des römischen Kaisers *Severus* gefundene und nach einer späteren Besitzerin benannte Portlandvase mit verschiedenen bildlichen Darstellungen.

Großes Können zeichnete auch die alten russischen Glashandwerker aus, die es verstanden, eine Glasrezeptur vollkommen eigener Prägung zu schaffen. Am typischsten für sie sind Blei- und Kalium-Blei-Glassorten auf der Grundlage von Kieselerde. Aus ihnen entstanden Glasperlen, Armbänder, Mosaik, Geschirr und Fensterglas. Bleiglassorten auf Kieselerdegrundlage wurden auch in Polen aufgefunden. In anderen Ländern entdeckte man Glas dieser Zusammensetzung bisher nicht.

Lomonossow, der Begründer der wissenschaftlichen Chemie, lieferte einen großen Beitrag zur Herstellung von Kunstglas in Rußland. In dem von ihm 1748 geschaffenen Laboratorium wurden etwa 4000 Versuche für die Gewinnung von farbigem Glas durchgeführt. *Lomonossow* verfaßte nicht nur die Rezepte, sondern wog auch die Materialien zum größten Teil selbst ab und stellte sie in den Ofen. Die auf sein Betreiben 1753 in Ust-Rudniza errichtete Glashütte fertigte Glas zu den verschiedensten Zwecken.

Als eine der ersten Erfindungen erlangte das Glas im Leben des Menschen eine große Bedeutung. Man findet es auf Schritt und Tritt in unserem Alltagsleben, in der Industrie, in der Wissenschaft und Technik und als Kunstwerk. Nennen wir nur Fenster-, Flaschen-, Lampen- und Spiegelglas, Glasgeschirr für den Hausgebrauch, Glas für Laboratoriumszwecke, optisches Glas, angefangen bei den Brillengläsern bis zu den

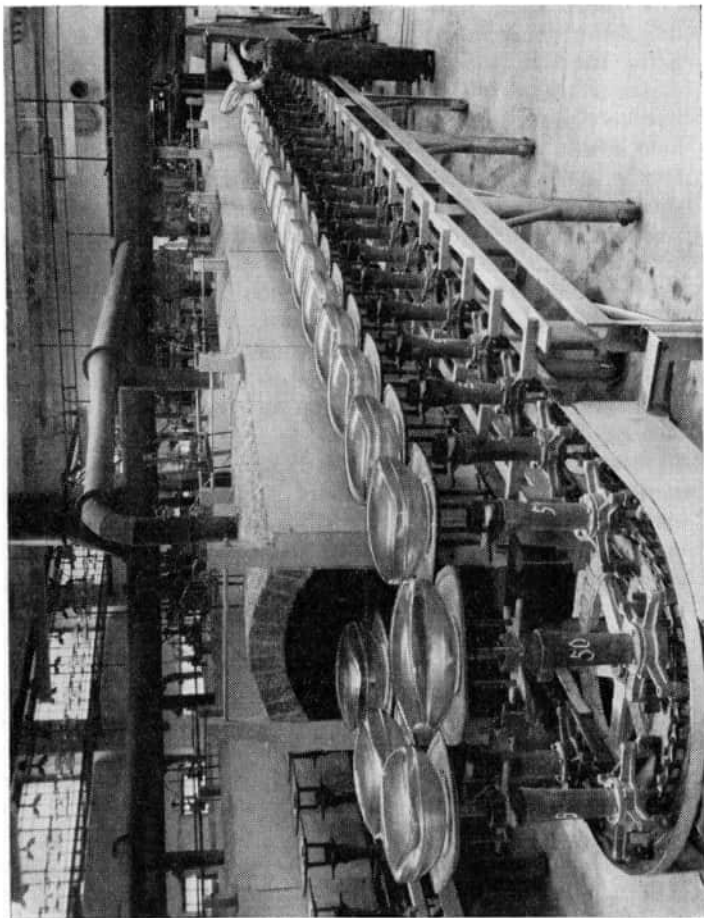


Bild 19
Serienproduktion
von Fernsehbirnen-
röhrenkolben

komplizierten Objektiven der Fotoapparate, Glas für die Herstellung von Linsen aller Art für optische Instrumente, beispielsweise für das Mikroskop oder das Teleskop. Es ist schwer, alle Anwendungsgebiete des Glases aufzuführen und unmöglich, die Gegenstände hier zu nennen, die aus Glas bestehen.

Die moderne Chemie fand immer neue Einsatzgebiete für den Werkstoff Glas. Aus ihm kann man feuerfeste Gewebe wie Theatervorhänge, Dekorationen, Teppiche, Isolierband, Watte, Filz und noch viele andere in der Technik und im Alltagsleben benötigte Materialien herstellen.

Die wertvollen Eigenschaften des Quarzes (Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen, geringer Ausdehnungskoeffizient, chemische Inaktivität, schwere Schmelzbarkeit u. a.) sicherten ihm weitgehende Verwendung auf den verschiedenen Gebieten der Wissenschaft und Technik. Dünnscheiben, außerordentlich feste Fäden, die man aus in einer Knallgasflamme geschmolzenem Quarz erhält, verwendet man in elektrischen Präzisionsinstrumenten für die Aufhängung von Zeigern, Hebeln usw. Aus dem schwerschmelzbaren Quarz werden Gläser für Thermometer zur Messung hoher Temperaturen hergestellt. Sein geringer Ausdehnungskoeffizient macht Quarz geeignet für die Herstellung von Gefäßen, Rohren, Laboratoriumsgeräten und chemischen Apparaten, die im Gebrauch schroffen Temperaturschwankungen ausgesetzt sind. Die optischen Eigenschaften des Quarzes gestatten seine Anwendung bei der Herstellung von optischen Instrumenten, von Höhensonnenlampen, bei der Einrichtung von geschlossenen Sonnenlichtbädern usw. Es gibt noch viele andere Mineralien, die eine Siliziumverbindung enthalten und deshalb vielfältige Verwendung in der Technik finden. Einige von ihnen (Granit, Porphyr, Labradorit u. a.) werden ihrer Festigkeit und ihres schönen Aussehens wegen als Bau- und Verkleidungsmaterial benutzt, andere sind von außerordentlicher Härte und finden als sogenannte Präzisionssteine in Meßgeräten, wie Uhrwerken, Analysenwaagen und anderen Spezialapparaten, Verwendung. Auch die im Bauwesen verwendeten Zementsorten müssen erwähnt werden, da sie die Fähigkeit haben, Splitt, Steine und Ziegel zu einer geschlossenen Masse zu verbinden. Schließlich sind noch die Edelsteine zu nennen, die ihrer

Durchsichtigkeit, ihrer Reinheit und ihres Glanzes wegen geschätzt sind, ferner die Ziersteine, wie Jaspis, Nephrit, Chalzedon, deren bunte, helle und ungewöhnliche Färbung sie als Material für die Anfertigung von Kunstgegenständen geeignet machen.

Die wichtigste Siliziumverbindung, die Kieselsäure, ist ein lebensnotwendiger Bestandteil für Pflanzen und Tiere. Den Stengeln der Pflanzen verleiht sie erhöhte mechanische Festigkeit. Heftige Stürme und schauerartige Gewitterregen können deshalb z. B. die Halme des Getreides bis zur Erde niederdrücken, sie aber nicht brechen. Kieselsäure ist auch in den kleinsten Pflanzen zu finden, z. B. in den Kieselalgen (Diatomeen), die ungeheure Mengen Kieselsäure absorbieren. Auch die Tiere brauchen Silizium. Vogeleierschalen können sich ohne Kieselsäure nicht bilden. Einige Schwammarten bauen das Stützgerüst ihres Körpers ebenfalls aus Kieselsäure auf. Die zarten, einzelligen Gebilde der Materie, die unter dem Namen Radiolarien (Strahlentierchen) bekannt sind, haben wunderschöne Skelette aus Kieselsäure. Der Glaskörper des Auges besteht zu 0,06 % seiner Masse aus Kieselsäure. Ihre biologische Rolle im menschlichen Organismus ist jedoch bis zur Zeit noch nicht genügend geklärt.

Silizium ist ein feines braunes Pulver oder hat die Form von grauen, harten, aber ziemlich spröden Kristallen (Dichte $2,4 \text{ g/cm}^3$). Im kristallinen Zustand ist Silizium ein guter Wärmeleiter und hat metallischen Glanz. Die elektrische Leitfähigkeit beträgt nur ein Tausendstel der des Quecksilbers, ist also sehr gering. Silizium ist ein typischer Halbleiter, der in zwei Arten auftritt. Das Siliziumatom hat in seiner äußeren Elektronenhülle 4 Elektronen, die im kristallisierten Zustand miteinander verbunden sind, so daß keine Elektronen für die elektrische Leitung zur Verfügung stehen. Enthält das Silizium aber geringe Beimengungen eines fünfwertigen Elements, so treten „Überschuß“elektronen auf, die leicht beweglich sind. Wegen der negativen Ladung dieses Siliziums nennt man es n-Halbleiter. Auf ähnliche Weise kann man durch Dotierung mit einem dreiwertigen Element einen Elektronenmangel erzeugen, der einer positiven Ladung entspricht (p-Halbleiter). Berühren sich zwei Kristalle verschiedenen Typs, erhöht sich bei Belichtung die elektrische Leitfähigkeit.

Allerdings zeigt Silizium nur dann Halbleitereigenschaften, wenn es sich um Material von großer Reinheit und genau festgelegter Dotierung handelt. Die Entwicklung von Siliziumgleichrichtern ist ein großer Fortschritt der modernen Wissenschaft. Mit Hilfe von Silizium war es in einem gewissen Umfange möglich, den Traum von der unmittelbaren Umwandlung der Sonnenenergie in Elektroenergie zu verwirklichen. Die künstlichen Erdsatelliten erhielten ihre Elektroenergie von Siliziumsonnenbatterien, die nicht nur die gesamte Apparatur versorgten, sondern auch deren Akkumulatoren aufluden, die ihre Funktion aufnehmen, sobald der Satellit in das Gebiet des Erdschattens eintritt.

Wenn man die Wüste Karakum als eine „Großanlage“ für Siliziumbatterien betrachtet, so könnte man an Sonnentagen, die es dort reichlich gibt, Milliarden Kilowattstunden Elektroenergie erzeugen. Die Dächer und Wände von Häusern, Überdachungen von Straßen, künstliche Inseln auf den Meeren können ebenfalls solche „Anlagen“ für die Gewinnung von Elektroenergie darstellen.

Silizium ist schwer schmelzbar, es schmilzt bei 1415°C und siedet bei 2630°C . Bei Zimmertemperatur ist es chemisch inaktiv, bei Erwärmung über 500°C wird es aktiv und verbindet sich mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor und anderen Elementen. Da sich Silizium leicht in geschmolzenen Metallen löst, bildet es mit einigen von ihnen (Eisen, Kupfer, Platin u. a.) Silizide.

In der Technik verwendet man eine Silizium-Eisen-Legierung, das Ferrosilizium, zur Herstellung säurefester Erzeugnisse. In der Metallurgie wird mit Hilfe von Ferrosilizium Silizium in verschiedene Sonderstahlsorten eingebracht.

Da bei der Verbindung des Siliziums mit Sauerstoff auch kettenartige Strukturen entstehen können, deren Gliederzahl durch organische, austauschbare Bestandteile festgelegt werden kann, ist die Darstellung einer großen Zahl von Verbindungen möglich. Dazu gehören auch Schmieröle, die ihre charakteristischen Eigenschaften in einem Temperaturbereich von -60°C bis $+240^{\circ}\text{C}$ beibehalten, Schaumbildung verhindernde Flüssigkeiten, die ein Sieden der Schmieröle verhüten und wasserabweisende Eigenschaften haben, schließlich Plaste und viele andere Stoffe. So sind beispielsweise die Bullaugen des Atomeisbrechers „Lenin“ mit wasserabweisenden Silizium-

verbindungen überzogen. Einige dieser Silikone sind ausgezeichnete Demulgatoren (Emulsionsentmischer), andere wiederum verhindern das Zusammenfrieren von Schüttgütern im Winter oder beugen einem Aufschäumen des Blutes in Apparaten für künstlichen Blutkreislauf vor usw.

Vor noch nicht allzulanger Zeit schien es, als ob die Wissenschaft so ziemlich alles über die Sauerstoffverbindungen des Siliziums erforscht hätte. Nicht bekannt war bis vor kurzem aber, daß bei sehr hohen Drücken ein Umschlag der Kristallgitter stattfindet. So wurde im Laboratorium des Akademiemitgliedes *L. F. Werestschagin* eine Sauerstoff-Silizium-Verbindung besonderer Struktur und hoher Dichte dargestellt, die mit $4,35 \text{ g/cm}^3$ um 64% höher ist als die des Quarzes. Berechnungen haben gezeigt, daß die Erde eine mittlere Dichte von $5,5 \text{ g/cm}^3$ hat, was nach Ansicht der Wissenschaftler auf das Vorhandensein von Eisen und anderen Schwermetallen in den tieferen Erdschichten hinweist. Aber könnte man nicht auch annehmen, daß diese Schichten aus jenem neuen Mineral bestehen, das von den Wissenschaftlern Stipowerit genannt wird und dessen Name aus den Anfangssilben der Namen seiner Entdecker *Stischew*, *Popow* und *Werestschagin* zusammengesetzt ist.

Es ist interessant, daß Stipowerit jetzt auch im Krater des im Staate Arizona (USA) niedergegangenen Meteoriten entdeckt wurde (s. auch S. 139).

15. Phosphor (P)

Entweder im dunklen Zimmer oder nachts auf der Straße mache man einmal folgenden Versuch: Man streiche ein Zündholz nicht allzu stark, damit es nicht entflammt, über die Reibfläche der Schachtel. Kurz darauf wird dort eine Leuchtspur sichtbar. Sie wird durch weißen Phosphor verursacht. Nun wird jeder, der sich an den Chemieunterricht erinnert, wissen, daß roter, nicht weißer Phosphor verwendet wird. Die Reibfläche der Zündholzschachtel enthält selbstverständlich keinen weißen, sondern roten Phosphor, der sich infolge einer Reaktion mit dem im Zündholzkopf enthaltenen Kaliumchlorat in dem Augenblick, wo er gerieben wird, erwärmt und

in geringer Menge in weißen Phosphor übergeht. Phosphor kommt in verschiedenen Formen oder Modifikationen vor. Der weiße oder, wie er auch genannt wird, gelbe Phosphor ist ein fester kristalliner Stoff, dessen Kristalle in reinem Zustand vollkommen farblos und durchsichtig sind und das Licht sehr gut brechen. Im Licht werden die Kristalle schnell gelb und verlieren an Durchsichtigkeit. Deshalb ähnelt der weiße Phosphor unter normalen Bedingungen sehr dem Wachs, nur ist er schwerer (Dichte $1,89 \text{ g/cm}^3$). In der Kälte ist Phosphor spröde, bei Zimmertemperatur jedoch verhältnismäßig weich und läßt sich leicht mit dem Messer schneiden. Weißer Phosphor schmilzt bei $44,1^\circ\text{C}$ und siedet bei $280,5^\circ\text{C}$. Wenn sich weißer Phosphor mit dem Sauerstoff der Luft verbindet, leuchtet er in der Dunkelheit und entzündet sich leicht bei Erwärmung, beispielsweise durch Reibung. Wird weißer Phosphor länger unter Luftabschluß erwärmt, geht er in eine andere Modifikation, in roten Phosphor, über. Erfolgt dies unter Druck von einigen tausend Atmosphären, entsteht schwarzer Phosphor. Die Entzündungstemperatur von trockenem, reinem Phosphor ist fast dieselbe wie die Körpertemperatur des Menschen. Deshalb muß Phosphor unter Wasser aufbewahrt werden. Die Oxydation des Phosphors an der Luft und die damit einhergehende Entwicklung von Leuchterscheinungen war der Anlaß für die Entstehung vieler phantastischer Geschichten. Conan Doyle beschreibt in seiner Erzählung „Der Hund von Baskerville“ einen schreckenerregenden Hund, dessen riesiger Rachen mit bläulicher Flamme leuchtet, dessen Augen Funken sprühen und dessen Kopf mit flimmerndem Licht übergossen ist, das sich auf den Berührenden überträgt. Als Ursache dieser Erscheinung nennt Doyle Phosphor.

Diese Geschichte ist jedoch unwahrscheinlich. Das Hundefell hätte nur leuchten können, wenn darauf kleinste Phosphorteilchen vorhanden gewesen wären. Aber Phosphor ist ein fester Stoff. Um ihn auf einem Fell oder irgendeinem anderen Material zu zerstäuben, gibt es nur ein Verfahren, nämlich Einschmieren in Verbindung mit einer flüchtigen Flüssigkeit, die Phosphor in gelöstem Zustand enthält. Beim Verdunsten der Flüssigkeit (Chloroform, Schwefelkohlenstoff) scheidet sich Phosphor in Form feinsten Pulvers aus. An der Luft oxy-

diert sich feinzerstäubter Phosphor jedoch heftig, die dabei entstehende Wärme entzündet ihn, so daß man Phosphor, um ihn dauernd zum Leuchten zu bringen, nicht auf ein Hundefell auftragen darf.

Weißer Phosphor ist eines der stärksten Gifte, 0,05 bis 0,5 Milligramm ist für den Menschen schon tödlich. Andererseits können ohne Phosphorverbindungen weder Mensch noch Tier existieren. Phosphormangel im Organismus verzögert das Wachstum, ruft Schwäche und fortschreitende Abmagerung hervor und führt schließlich zum Tode. Die Hauptmasse des Phosphors im menschlichen und tierischen Organismus ist in den Knochen enthalten. Phosphorverbindungen sind auch Bestandteil des Gehirns, der Nerven und des Blutes. Die Gesamtmenge des im menschlichen Körper enthaltenen Phosphors erreicht 500 . . . 800 g.

Auf der Suche der Alchimisten des 17. Jahrhunderts nach einem Zauberkraft der ewigen Jugend und einem Verfahren zur Darstellung von Gold versuchte *Hennig Brand* aus Hamburg, den „Stein der Weisen“ aus Harn zu bereiten. Zu diesem Zwecke verdampfte er eine große Menge Harn. Den dabei erhaltenen sirupartigen Rückstand glühte er stark unter Luftabschluß in einem Gemisch von Sand und Holzkohle. Hierdurch erhielt Brand 1669 einen Stoff von ungewöhnlichen Eigenschaften. Er leuchtete in der Dunkelheit, ins kochende Wasser geworfen erzeugte er Dämpfe, die an der Luft unter Entwicklung eines dicken weißen Rauchs Feuer fingen, worauf sich der Rauch im Wasser löste und eine Säure bildete. Das Interesse an dem neuen Stoff, bei dem es sich offensichtlich um Phosphor handelte, war so groß, daß Brand beschloß, aus seiner Entdeckung Nutzen zu ziehen. Unter strenger Geheimhaltung des Herstellungsverfahrens zeigte er den neuen Stoff gegen Geld und verkaufte für reines Gold kleine Portionen an Interessenten. Einige Zeit später gab Brand das Geheimnis der Phosphorherstellung gegen eine finanzielle Entschädigung an den Dresdener Chemiker *Krafft* ab, der sich damit an den Fürstenhöfen ein riesiges Vermögen erwarb. Auf die Versuche *Kraffts* in Hannover wurde der bekannte deutsche Philosoph und Mathematiker *Leibniz* aufmerksam, der damals am Hofe des Herzogs *Johann Friedrich* als Bibliothekar tätig war. Auch der deutsche Chemiker *Johann*

Kunckel, Professor an der Universität Wittenberg, erfuhr das Phosphorrezept. Nach mehreren Mißerfolgen und einer Modifizierung des Brandschen Verfahrens gelang ihm die Darstellung von Phosphor, und er erhob Anspruch auf die Selbstständigkeit der Entdeckung. *Kaspar Kirchmayer*, ebenfalls Professor an der Universität Wittenberg, erhielt Kenntnis von Kunckels neuem Verfahren und veröffentlichte daraufhin eine Schrift mit dem langen und vielverheißenden Titel „Eine Dauernachtleuchte, die zuweilen funkelt und seit langem gesucht wurde, ist jetzt gefunden worden“. In dieser Schrift wurde erstmalig über die Eigenschaften und Besonderheiten des Phosphors berichtet.

Unabhängig von Brand und Kunckel, aber mit Kenntnis der Ergebnisse Kraffts gelang 1680 dem englischen Physiker und Chemiker *Robert Boyle* die Darstellung von Phosphor. Er weihte seinen Assistenten *Hankwitz* in diese Entdeckung ein, der, gleich seinen Vorgängern, bestrebt war, hieraus persönlichen Nutzen zu ziehen. Dies gelang ihm in vollem Umfange erst nach dem Tode Boyles. Nachdem er die Phosphorerzeugung nach geschäftsmäßigen Gesichtspunkten in Gang gebracht hatte, erwarb er sich ein riesiges Vermögen durch den Verkauf von Phosphor an Wissenschaftler und wissenschaftliche Institutionen Europas. Im Jahre 1743 fand der deutsche Chemiker *Marggraf* ein verbessertes Verfahren für die Phosphordarstellung und veröffentlichte seine Forschungsergebnisse. Phosphor aus Knochen gewann 1771 der schwedische Chemiker *K. Scheele*. Sein Verfahren fand in der chemischen Industrie bis zum 20. Jahrhundert Anwendung. Die sich nunmehr eröffnende Möglichkeit, daß jedermann seinen „eigenen“ Phosphor herstellen konnte, bereitete der Phosphorspekulation ein Ende.

Phosphor wurde nunmehr zum Forschungsobjekt für einen kleinen Kreis von Wissenschaftlern. Seine Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten, brachte ihm seinen Namen ein, der in Anlehnung an die griechischen Wörter „phos“ (Licht) und „phoro“ (ich trage) gebildet wurde. Seine Leuchtkraft nutzten Scharlatane zur Verbreitung religiösen Aberglaubens aus. Es gab die verschiedensten Gebrauchsanweisungen für die Anwendung des Phosphors zu solchen Zwecken. Beispielsweise fügte man geschmolzenem, aber schon dickflüssig geworde-

nem Wachs oder Paraffin eine geringe Menge weißen Phosphors zu und formte aus diesem Gemisch Schreibstifte, mit denen man Inschriften an Gotteshäusern und Heiligenbildern anbrachte. Nachts sah man dann „geheimnisvolle Inschriften“. Der sich langsam oxydierende Phosphor begann zu leuchten, und das Paraffin, das den Oxydationsprozeß verlangsamte, sorgte für eine längere Leuchtdauer. Auch löste man weißen Phosphor in Benzol oder Schwefelkohlenstoff und tränkte mit dieser Lösung die Dochte der Kerzen und Lämpchen vor den Heiligenbildern. Nach der Verdampfung des Lösungsmittels fing der Phosphor Feuer und setzte den Docht in Brand. Auf diese Weise wurde ein „Wunder“ fabriziert, das man „Selbstentzündung der Kerzen“ nannte.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß Phosphorstückchen an der Luft bei 40 °C zu brennen beginnen, aber pulverförmiger Phosphor, der bei der Verdunstung von Lösungen entsteht, sich schon bei 0 °C entzündet. Diese Eigenschaft des Phosphors nutzte die faschistische deutsche Armee während des zweiten Weltkrieges aus. Sie verwendete bei ihren Luftangriffen auf England Blättchenbrandbomben (Phosphorblättchen), um Getreide, landwirtschaftliche Gebäude und Wälder in Brand zu stecken. Die gleichen geräuschlosen Diversionsmittel warfen die Imperialisten später auch über friedlichen Städten und Dörfern in Korea, Indonesien und Kuba ab. Die ganze „Bombe“ besteht aus einem 10 cm × 15 cm großen Zelluloidblättchen, in dessen Mittelpunkt eine mit feuchter Watte bedeckte weiße Phosphorpille angebracht ist. Die Blättchen werden während des Transports in mit Wasser gefüllten Behältern aufbewahrt. Wenn sie aus dem Flugzeug fallen, verdunstet das Wasser, so daß sich der Brandsatz entzündet und dann etwa eine Minute lang brennt. Im ersten Weltkrieg benutzten die Engländer Flammenwerfer, die ein selbstzündendes Gemisch von in Schwefelkohlenstoff und Terpentin gelöstem weißem Phosphor ausstießen. Das faschistische Italien setzte 1935 im Krieg gegen Abessinien Flammenwerferpanzer ein. Zur Ausrüstung der amerikanischen Armee zählen Phosphorgranaten, die 7 kg Phosphor enthalten, und Nebelwurfgranaten mit gleicher Ladung.

In der Natur kommt Phosphor in freiem Zustande nicht vor. Da er jedoch zu den meistverbreiteten Elementen gehört,

denn 0,04 % der Gesamtatomzahl der Erdrinde entfallen auf Phosphor, bildet er große Lagerstätten der Minerale Phosphorit und Apatit. Im Jahre 1926 entdeckten *A. J. Fersman* und *L. N. Labunzow* auf der Halbinsel Kola reiche Apatitvorkommen, die eine unerschöpfliche Rohstoffreserve für die Erzeugung von Phosphordüngemitteln bilden. Große Phosphoritvorkommen auf dem Gebiete der Sowjetunion befinden sich in Podolien, bei Moskau und in Kasachstan.

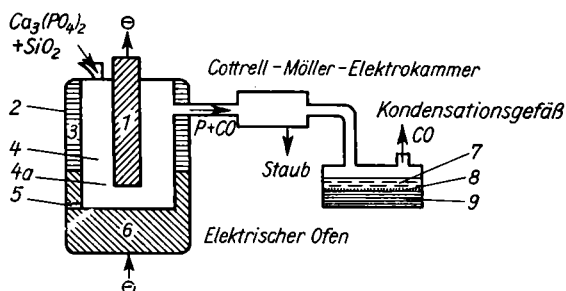


Bild 20. Darstellungsschema von Phosphor aus Phosphorit

- (1) Kohlelektrode (2) Stahlmantel (3) Ausmauerung
- (4) Reaktionsgemisch (4a) Katalysator (Koks)
- (5) Abstichloch für die Schlacke (6) Elektrodenmasse (7) Wasser
- (8) Phosphorschamm (9) geschmolzener Phosphor

Einige der heutigen Phosphatfundstätten sind auf die Ablagerung von tierischen Exkrementen und Anhäufungen von Tierleichen in früheren Epochen zurückzuführen. Auch heute noch ist zu beobachten, daß auf den Inseln des Stillen Ozeans und der Südsee Seevögel Guano abscheiden, das ein Gemisch von Kalziumphosphat und stickstoffhaltigen Verbindungen darstellt. Durch Verwitterung und Verwesung entsteht aus Guano Phosphorit. Auf diese Weise sind z. B. die mächtigen Phosphoritlager Nordafrikas gebildet worden. Phosphorverbindungen werden nicht nur als Düngemittel, sondern auch in der Schädlingsbekämpfung gebraucht. Einige andere, wie Phytin, Glycerinphosphat, finden als Stärkungsmittel für Nerven, Muskeln und Knochen Verwendung.

Der Hauptkonsument für elementaren Phosphor ist die Zündholzindustrie. Zündhölzer sind eine verhältnismäßig junge Erfindung. Vor etwa 150 Jahren wurden die ersten Zünd-

hölzer hergestellt. Feuerstein, Feuerstahl und Zunder, der aus einer besonderen Pilzart, dem Feuerschwamm (Polyporus), bereitet wurde, waren noch zu Beginn des 20. Jahrhunderts als Feuerzeug in Gebrauch. Zündhölzer wurden erstmalig 1805 von *Chancel* angefertigt. Sie bestanden aus kleinen trockenen Holzspänen, die an einem Ende mit einem Gemisch von Kaliumchlorat und Gummiarabikum überzogen waren und entzündeten sich, wenn man die präparierten Köpfe in ein Fläschchen tauchte, das mit Schwefelsäure benetzten Asbest enthielt. Diese Zündhölzer wurden von dem Engländer *Johns* so verbessert, daß der Kopf aus einem winzigen geschlossenen Glasröhrchen mit einem Tropfen Schwefelsäure bestand. Das Röhrchen war mit einem Gemisch von Kaliumchlorat, Zucker und einem Klebstoff bestrichen. Den Zündhölzern lag eine Pinzette bei, mit der das Glasröhrchen zerdrückt wurde. Das „Zündholz“ selbst bestand aus leichtentflammbarer Pappe. Die „Teufelszündhölzer“, wie man sie nannte, waren ein Luxusgegenstand vermögender Leute. Der englische Apotheker *Walker* erfand 1826 Zündhölzer, deren Köpfe aus einem Gemisch von Kaliumchlorat, Antimonsulfid und einem Klebstoff bestanden. Ein beigelegtes Stück Glasleinwand diente als Reibfläche, um das Zündholz zu entflammen. Der französische Student *Charles Sauria* machte sich die Idee des Apothekers Walker zunutze und ersetzte das Antimonsulfid durch weißen Phosphor. Um diese Zündhölzer zum Brennen zu bringen, genügte es, damit über irgendeine harte Fläche zu streichen. Dazu konnte man auch die Stiefelsohle benutzen. Die große Gefährlichkeit und Giftigkeit des weißen Phosphors ließ die Zündhölzer Saurias für den praktischen Gebrauch ungeeignet erscheinen. Sie waren oft die Ursache von Bränden und vorsätzlichen Vergiftungen. In den Fabriken, die Zündhölzer mit weißem Phosphor produzierten, herrschten furchtbare Bedingungen, häufig kamen Massenvergiftungen, besonders von Kindern, vor. Hierüber schrieb Karl Marx im 1. Band des „Kapitals“: „Diese Manufaktur ist wegen ihrer Ungesundheit und Widerwärtigkeit so verrufen, daß nur der verkommenste Teil der Arbeiterklasse, halbverhungerte Witwen usw., Kinder für sie hergibt... Dante würde in dieser Manufaktur seine grausamsten Höllenphantasien übertroffen finden.“ Die allmähliche Verbesserung der Phosphorzündhölzer führte

1855 in Schweden zur Erfindung der „Sicherheitszündhölzer“. Die neuen „schwedischen Zündhölzer“ fanden weite Verbreitung. Der Kopf dieser Zündhölzer enthielt keinen weißen Phosphor. Auf der an der Zündholzschachtel aufgeklebten Reibfläche wurde roter Phosphor aufgetragen, der im Gegensatz zum weißen ungiftig ist, an der Luft sich nicht oxydiert und im Dunkeln nicht leuchtet. In Schwefelkohlenstoff ist er unlöslich und entzündet sich erst bei 400 °C.

Bei sehr hohen Drücken geht der rote Phosphor in eine andere Modifikation, den schwarzen Phosphor, über. Eine Arbeitsgruppe unter Anleitung des bekannten sowjetischen Wissenschaftlers *L. F. Werestschagin* stellte fest, daß sich die bei einem Druck von 40 000 kp/cm² bildende schwarze Modifikation des Phosphors Merkmale eines Metalles (Glanz) hat und ein Halbleiter ist. Bei weiterer Erhöhung des Druckes bis zu 100 000 kp/cm² nimmt der schwarze Phosphor metallischen Charakter an.

Bei Bestrahlung von Aluminium mit Alphateilchen (doppelt positiv geladene Heliumkerne) wurde ein radioaktives Isotop des Phosphors dargestellt. Diese im Jahre 1934 von dem französischen Forscherehepaar *Irène Curie* und *Frédéric Joliot-Curie* durchgeführte Reaktion war die erstmalige Darstellung eines künstlichen radioaktiven Elements. Radioaktive Elemente werden mit Erfolg auf wissenschaftlichen und technischen Gebieten als empfindliche Indikatoren bei verschiedenartigen Untersuchungen benutzt. Mit Hilfe des radioaktiven Phosphorisotops gelang es, die Ursache der gegenseitigen Ansteckung erkrankter Waldbäume festzustellen. Einen der kranken Bäume „impfte“ man mit radioaktivem Phosphor, dessen Spuren man dann bei vielen in der Nähe wachsenden Bäumen entdeckte. Auf diese Weise erkannte man, daß die Bäume mit den Wurzeln zusammenwachsen und dabei auf großen Flächen ein einheitliches Wurzelsystem bilden.

Phosphor ist ein unerwünschter Begleiter von Metallegierungen, die durch ihn brüchig werden. Einige Legierungen erhalten jedoch einen Phosphorzusatz, der sie in die Lage versetzt, selbst die kompliziertesten Gießformen gut auszufüllen.

Statuen, künstlerische Gitter und Verzierungen in der Moskauer Untergrundbahn sind ebenso wie der berühmte Kunstguß der Meister von Kaslinsk (Ural) aus Phosphorbronze oder

phosphorlegiertem Gußeisen hergestellt, da sich dieses Material gut für die Herstellung von Kunstgegenständen eignet. Eine der interessantesten Phosphorverbindungen ist der gasförmige Phosphorwasserstoff (Phosphin), der, da er sich meist zusammen mit dem selbstentzündlichen flüssigen Phosphorwasserstoff (Diphosphin) bildet, an der Luft leicht entzündet. Diese Eigenschaft erklärt die über Sümpfen und frischen Gräbern zu beobachtenden Irrlichter, mit deren Erforschung sich viele Wissenschaftler beschäftigten, so der bekannte deutsche Astronom *Friedrich Wilhelm Bessel*, der Kiewer Professor *Knorre*, der österreichische Forscher *List* u. a. In warmen, dunklen Nächten beobachtet man auf frischen Grabhügeln zuweilen blaßblaue, schwachleuchtende Flämmchen. Hier „brennt“ Phosphorwasserstoff, der sich bei der Verwesung abgestorbener pflanzlicher und tierischer Organismen bildet. Die Phosphorverbindungen, die einen Bestandteil der Tier- und Menschenleichen bilden, werden durch die Einwirkung des Grundwassers unter Bildung von Phosphorwasserstoff zersetzt. Ist die bei Gräbern aufgeschüttete Erde locker oder befindet sich über einem Sumpf eine dünne Wasserschicht, entzündet sich das an die Oberfläche steigende Gas durch die Dämpfe des flüssigen Phosphorwasserstoffes. Diese Erscheinung ist also das Resultat einer chemischen Reaktion.

16. Schwefel – Sulfur (S)

Schwefel ist dem Menschen seit uralten Zeiten bekannt. Schon 2000 Jahre v. u. Z. benutzte man ihn im alten Ägypten zur Herstellung von Farben und Schönheitsmitteln sowie zum Bleichen von Geweben. Der griechische Dichter *Homer*, der im 8. Jahrhundert v. u. Z. lebte, Autor der „Ilias“ und „Odyssee“, weist darauf hin, daß Schwefel als Räuchermittel bei religiösen Zeremonien und auch als Desinfektionsmittel benutzt wurde. *Dioskurides*, ein griechischer Arzt aus Kilikien, erwähnt in seinem Buch über Arzneimittel aus dem Jahre 50 u. Z. zwei Arten Schwefel und zwar „ungebrannten“, d. h. gediegenen, und „gebrannten“ oder erschmolzenen. Sie wurden zur Heilung von Hautkrankheiten benutzt.

Schwefel war ein Bestandteil des in der alten Welt berühmt gewordenen „griechischen Feuers“, einer stark zündenden Mischung, deren Herstellungsgeheimnis griechische Könige über vier Jahrhunderte besaßen. Im Jahre 941 wurde vor den Mauern von Konstantinopel die Flotte des Kiewer Fürsten Igor vernichtet. Die Krieger Igors schützten sich vor dem „griechischen Feuer“ mit nassen Ochsenhäuten und ledernen Schilden. Das brennende Gemisch schleuderten die Griechen aus Kupferrohren, die an den Bordwänden der byzantinischen Schiffe aufgestellt waren. Seine Zusammensetzung hielten die Griechen geheim. Man nimmt an, daß sie Erdöl, Pech, Schwefel, Salpeter, Leim und Flammenfärbemittel verwendeten. Es war schwierig, diesen Brandsatz mit Wasser zu löschen.

Da Schwefel in Form von Adern in den Erdspalten vulkanischer Gegenden vorkam, so in Italien; auf der Insel Milos, in Griechenland und anderen Gebieten, und da man ihn auch im Innern von Kratern vorfand, galt er von alters her als ein Produkt der Tätigkeit des unterirdischen Gottes Vulkan. Die schöne bläuliche Flamme des Schwefels, der atembeklemmende Geruch in der Nähe von feuerspeienden Bergen festigte den Glauben an die göttliche Herkunft des Schwefels. In der Vorstellung der alten Naturforscher, besonders der Alchimisten, spielte Schwefel eine besondere Rolle. Im 8. Jahrhundert erweiterten die arabischen Alchimisten die Lehre *Aristoteles'* von den vier Urstoffen (Feuer, Wasser, Erde, Luft), indem sie meinten, daß zunächst zwei Elemente, Schwefel und Quecksilber, gebildet werden, aus denen sekundär in verschiedenen Mischungsverhältnissen alle anderen Substanzen entstehen sollten. Hierbei sind Schwefel und Quecksilber nicht mit den heute bekannten Elementen identisch, sondern sie verkörpern sinnbildlich die Eigenschaften des Brennbaren bzw. Schmelzbaren und Metallischen. Diese Lehre bildete die Grundlage für eine mögliche Umwandlung unedler Metalle in Gold, da man annahm, durch einfache Veränderung des Mischungsverhältnisses zwischen „Schwefel“ und „Quecksilber“ jedes beliebige Metall in Gold umwandeln zu können.

Den Alchimisten, besonders dem Araber *Geber*, schreibt man auch zu, die Schwefelsäure entdeckt zu haben. Nach neueren Angaben fällt diese Entdeckung aber erst ins 10. Jahrhundert. Nach einer Überlieferung beschäftigte sich der im Iran le-

bende *Abu Bekr Alrases* (Al Rasi) mit der Suche nach dem „Stein der Weisen“. Nachdem er einen Klumpen grünblauen Gesteins in einer eisernen Retorte geglüht hatte, entdeckte er am nächsten Morgen anstelle des Gesteins ein schwarz-braunes Pulver. Als er Wasser darauf spritzte, entströmte ein Dampf, und das Gefäß zerbarst. Es hatte sich Schwefelsäure gebildet, die das Wasser erhitzte und zum Sieden brachte.

Schwefel gehört zu den meistverbreiteten Elementen. Der Schwefelgehalt der Erdkruste beträgt 0,05 % . Schwefel findet man im Staate Louisiana (USA), in Italien, auf Sizilien, in Mexiko und Japan. In der Sowjetunion wurden Schwefelvorkommen in der Wüste Karakum entdeckt. Ferner gibt es Schwefel im Kaukasus und im Wolgagebiet. Besonders verbreitet kommt er in Form von zahlreichen und verschiedenartigen Verbindungen mit Metallen vor, so als Sulfid in Kiesen (Eisenkies, Kupferkies), Glanzen (Bleiglanz) und Blenden (Zinkblende), aber auch als Sulfat in Anhydrit, Gips, Schwerapat, Mirabilit, Astrakanit, Vanthoffit u.a .

In kaltem Zustande reagiert Schwefel nur mit Fluor, aber bei Erwärmung leicht mit Wasserstoff, Sauerstoff und allen Metallen, ausgenommen Gold und Platin. Tätige Vulkane sind oft von Alunitanhäufungen umsäumt. Einige Astronomen nehmen an, daß die weißen Aureolen und Strahlen um die Krater der Mondgebirge aus Alunit, einem Kaliumaluminiumsulfat, bestehen. Die bemerkenswerte Wasser- und Luftbeständigkeit des Schwefels wird bei der Befestigung von Metallen in Stein genutzt.

Schwefel ist in einigen Aminosäuren enthalten und somit ein Bestandteil der Eiweiße. Der Schwefelgehalt schwankt, auf die trockene Substanz umgerechnet, zwischen 0,3 und 3,5 % . Eine große Menge Schwefel befindet sich in den Eiweißen der Deckepithel, aus denen Hufe, Nägel, Haare und Federn gebildet sind. Auch in einigen Hormonen (z.B. Insulin), Vitaminen und verschiedenen anderen Verbindungen, die eine große Rolle im Stoffwechsel spielen, ist Schwefel enthalten.

Es ist schwer, alle die Gebiete der modernen Technik und Industrie anzuführen, in denen man ohne Schwefel nicht auskommen würde. Er ist Bestandteil der Zündmasse der Zündhölzer. In der Landwirtschaft wird er zur Bekämpfung von Schädlingen, gegen Krankheiten des Weinstocks, der Baum-

wollstauden und anderer Pflanzen benutzt. Auch in der Medizin findet Schwefel Anwendung als Medikament bei Wurmerkrankungen und Hautkrankheiten, desgleichen in der Psychiatrie bei der Pyrogentherapie (Behandlung durch Erzeugung künstlichen Fiebers). Zur Desinfektion benutzt man Schwefel in Form von Schwefelfäden, bei deren Verbrennung Schwefeldioxid entsteht.

Schwefel ist ein unersetzbarer Grundstoff der Gummiproduktion. Die wertvollen Eigenschaften des Kautschuks, Geschmeidigkeit und Elastizität, lassen sich nur in einem kleinen Temperaturbereich aufrechterhalten. In der sommerlichen Hitze werden Kautschukerzeugnisse weich und klebrig. Bei winterlicher Kälte werden sie spröde und brüchig. Es wurde festgestellt, daß, wenn man dem Rohkautschuk Schwefel in Form feinsten Pulvers zusetzt und das Gemisch unter Luftabschluß längere Zeit erwärmt, Gummi entsteht. Dieser Prozeß heißt Vulkanisieren des Kautschuks.

Die Hauptmasse des Schwefels wird nicht elementar, sondern in Form bestimmter Verbindungen, wie Schwefelkohlenstoff,

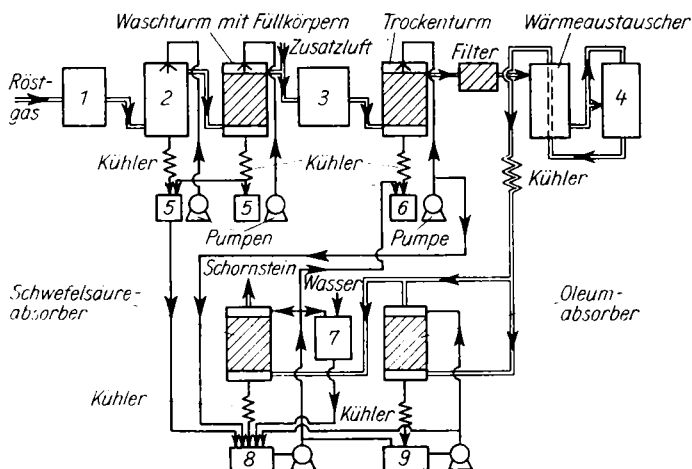


Bild 21. Kontaktverfahren zur Herstellung von Schwefelsäure
 (1) Elektrogasreinigung (trocken) (2) Waschturm (leer) (3) Elektrogasreinigung (naß) (4) Kontaktofen (5) Behälter für Waschturmsäure (6) Behälter für Trockenturmsäure (7) Verdünner (8) Behälter für 98%ige Schwefelsäure (9) Behälter für Oleum

Sulfitzellstoff und verschiedener Arzneimittel, verwendet. Die wichtigste Schwefelverbindung ist die Schwefelsäure. Sie entsteht aus Wasser und Schwefeltrioxid (Schwefelsäureanhydrid), das man aus Schwefeldioxid gewinnt. Schwefeldioxid ist unter dem Namen „Dämpfe des brennenden Schwefels“ schon seit Homers Zeiten bekannt. Erst dem englischen Chemiker *Priestley* (1733 bis 1804) gelang es aber, mit Hilfe des von ihm erfundenen Quecksilberbades die Dämpfe in reinem Zustand zu sammeln. Schwefeldioxid löst sich gut in Wasser (1 Volumen Wasser löst bei 0 °C 80 Volumina dieses Gases). Es ist ein farbloses, giftiges Gas von stechendem Geruch. Sein Opfer wurde *Plinius* d. Ä., der bei einem Ausbruch des Vesuvs ums Leben kam, denn die bei Vulkanausbrüchen entweichenden Gase enthalten vorwiegend Schwefeldioxid. Von den tätigen Vulkanen stößt der Vulkan „Kljutschewskaja Sopka“ auf der Halbinsel Kamtschatka das meiste Schwefeldioxid aus. Auch bei längst erloschenen Vulkanen haben sich noch Spuren davon erhalten. So spürt man nach Aussagen von Bergsteigern den Geruch dieses Gases am Nordabhang des Elbrus (höchster Berg des Kaukasus).

Schwefeldioxid vereinigt in sich die Eigenschaften eines Oxydations- und Reduktionsmittels. In der Textilindustrie wird es zum Bleichen von Wolle und Seide benutzt. In gewissen Fällen ist die Bleichreaktion umkehrbar, und die Färbung erneuert sich im Laufe der Zeit durch Einwirkung von Sonnenlicht und trockener Luft.

In der Zellulose- und Papierindustrie wird Schwefeldioxid zur Gewinnung von Holzzellstoff benutzt.

Leitet man ein Gemisch von Schwefeldioxid und Luftsauerstoff über einen erhitzten Katalysator, dann bildet sich Schwefeltrioxid, das sich bei 44,8 °C in eine farblose, flüchtige Flüssigkeit verwandelt, die bei 16,8 °C erstarrt.

Lange Zeit war elementarer Schwefel, von dem es besonders auf Sizilien große Vorräte gibt, Grundstoff für die Herstellung von Schwefelsäure. 1928 fand man jedoch, daß als Rohstoff auch Schwefelkies (Pyrit) brauchbar ist, der in riesigen Mengen in Spanien und Portugal vorkommt. Neuerdings verwendet man Gips, Anhydrit und auch Schwefelwasserstoff.

Ungeheure Mengen von Schwefelsäure werden in der Mineraldüngerproduktion verbraucht. Auch für die Oberflächenrei-

nigung des Eisens von Oxiden vor dem Aufbringen von Metallüberzügen (Verzinken, Verzinnen u. a.), zur Darstellung von Kupfer- und Zinkvitriol, Aluminiumsulfat und einigen Säuren sowie zur Reinigung organischer Produkte, besonders von Erdölerzeugnissen, und zur Füllung von Bleiakkumulatoren wird Schwefelsäure benötigt. Viele neue Entwicklungszweige der Chemie benötigen ebenfalls Schwefelsäure. Ihre Produktion steigt deshalb ständig. Außer den technischen Verfahren zur Gewinnung von Schwefelsäure gibt es auch natürliche Darstellungsweisen. So wurde sie in einigen Gewässern vulkanischer Herkunft gefunden. Beispielsweise enthält das Wasser des Rio Vinagre (Südamerika) bis zu 0,1 % Schwefelsäure. Der Fluß führt täglich etwa 20 t Schwefelsäure zum Meer ab.

Die Salze der Schwefelsäure, die Sulfate, sind in der Natur weit verbreitet. Unter ihnen verdient das Natriumsulfat besondere Erwähnung. Man findet es im Wasser der Meere, mineralhaltiger Seen und Buchten. Natriumsulfat, das aus wäßrigen Lösungen mit 10 Molekülen Wasser kristallisiert, hat in der Geschichte der Chemie eine große Rolle gespielt. Schon der Chemiker *Glauber* hat 1658 bei der Darstellung von Salzsäure aus Natriumchlorid und Schwefelsäure Natriumsulfat erhalten. Man nannte es deshalb Glaubersalz. Wegen einiger seiner Eigenschaften (es wirkt abführend, verwittert leicht, vermag übersättigte Lösungen zu geben u. a.) sprach man auch von Glaubers Wundersalz oder lateinisch „sal mirabilis Glauberi“, worauf auch seine mineralogische Bezeichnung Mirabilit zurückzuführen ist.

Natriumsulfat wurde früher in großen Mengen künstlich dargestellt. Der französische Chemiker *Leblanc* benutzte 1791 zur Gewinnung von Soda sowohl künstlich dargestelltes als auch natürliches Natriumsulfat in Form von Mirabilit.

Die Glasindustrie ist heute noch einer der größten Verbraucher von Natriumsulfat. Auch sonst ist diese Schwefelverbindung einer der wichtigsten Rohstoffe vieler Industriezweige.

Doppelsalze der Schwefelsäure enthalten zwei verschiedene Metalle. Kaliumaluminiumalaun (Kaliumaluminiumsulfat) sowie Aluminiumsulfat verwendet man in Wasserwerken zur Reinigung des Wassers von Schwebstoffen. Kleine Hautver-

letzungen bestreicht man mit Alaunlösung, wodurch die Blutgerinnung beschleunigt wird.

Eine andere Säure des Schwefels, die wäßrige Lösung von Schwefelwasserstoff, ist in großen Mengen im Quellwasser vulkanischer Gegenden enthalten. In geringen Mengen kommt sie in mineralhaltigen Verunreinigungen vor, die sich am Boden flacher Salzseen bilden. Schwefelwasserstoffwasser ist eine farblose Flüssigkeit mit dem charakteristischen Fauleier-Geruch der gasförmigen Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff. Schwefelwasserstoff ist sehr giftig. Er gehört zu den sogenannten kumulativen Giften, die sich im Organismus allmählich ansammeln und eine Vergiftung bereits in den Fällen verursachen, bei denen sonst noch keine Vergiftungserscheinungen hervorgerufen würden.

Der freie Schwefelwasserstoff ist ein Gas und kommt in der Natur in vulkanischen Gasen vor. In geringen Mengen bildet er sich überall dort, wo sich organische Stoffe zersetzen oder in Fäulnis übergehen. Es gibt Geräte, womit sich allergeringste Mengen von Schwefelwasserstoff nachweisen lassen. Eine an diesem Gerät befestigte Stahlrohrsonde saugt die Luft aus dem Boden an und vereinfacht damit die Auffindung verscharrter Leichen schon bei Vorhandensein geringster Schwefelwasserstoffmengen.

Für einige Mikroorganismen (Schwefelbakterien) ist Schwefelwasserstoff kein Gift, sondern ein Nährstoff. Durch Assimilierung von Schwefelwasserstoff scheiden sie freien Schwefel aus. Lagerstätten dieser Art bilden sich auf dem Boden von Seen bei Bengasi an der Nordküste Afrikas.

17. Chlor (Cl)

Chlor, ein Gas fast 2,5mal schwerer als Luft, von gelbgrüner Farbe und stechendem, atembeklemmendem Geruch, wirkt durch seine Giftigkeit schon in geringen Mengen tödlich für alles Lebende.

Die Giftigkeit des Gases, das auf Vorschlag von *H. Davy* (1810) und *Gay-Lussac* (1813) seiner Farbe wegen den Namen Chlor erhielt (chloros, griech.: gelbgrün), ist auf seine große chemische Aktivität zurückzuführen. Es verbindet sich leicht

mit fast allen chemischen Elementen, besonders mit vielen Metallen (Natrium, Kalium, Kupfer, Zinn u. a.). Wenn Chlor mit anderen Elementen reagiert, entwickelt sich eine große Wärmemenge. Dem Wasser, das zum Bestandteil einer jeden Zelle des pflanzlichen oder tierischen Organismus gehört, entzieht Chlor Wasserstoff und zerstört dadurch die Zellstruktur.

Zu den am meisten verbreiteten Chlorverbindungen gehört das Kochsalz, das in ungeheuren Mengen auf der Erde vorkommt. In gelöstem Zustande ist es im Wasser der Ozeane und Meere, in Mineralsalzquellen und Salzseen enthalten. In festem Zustande würde das gesamte auf der Erde vorhandene Salz einen Raum von 20 000 000 km³ einnehmen. Mit dieser Menge könnte man das Festland der Erde (149 000 000 km²) mit einer Salzschrift von mehreren hundert Metern Dicke überziehen. Gewaltige kuppelartige Salzmassive, ja ganze Salzberge befinden sich im Innern der Erde und an ihrer Oberfläche, z. B. der Berg Chodshamumin in Südtadshikistan, der sich 900 m über den Meeresspiegel erhebt und ganz aus Steinsalz besteht.

Mit dem Kochsalz beginnt 1648 die künstliche Darstellung von Chlorverbindungen und von Chlor selbst, als der deutsche Chemiker und Arzt *Johann Glauber* bei der Einwirkung von Vitriolöl auf Salz und durch Kondensation des sich entwickelnden Dampfes eine starke Säure erhielt, die er „Salzgeist“ nannte. Zu erwähnen ist noch, daß in dem Buche „*Currus triumphalis antimonii*“ (Der Triumphwagen des Antimons) des *Basilius Valentinus*, eines angeblich zu Beginn des 15. Jahrhunderts lebenden deutschen Alchimisten, unter der genauen Beschreibung der medizinischen Anwendung von Antimon und einigen Wismutverbindungen auch der „Salzgeist“ erwähnt wird. Demnach war dieser Stoff schon vor Glauber bekannt, und er entdeckte und beschrieb nur das Darstellungsverfahren. Chemiehistoriker unserer Zeit nehmen jedoch an, daß die Schriften des Basilius Valentinus von Feinden des *Paracelsus* verfaßt wurden, um zu beweisen, daß alles von diesem Geschriebene bereits im 15. Jahrhundert bekannt war.

Der englische Chemiker *Priestley*, der 1772 die Eigenschaften einer wäßrigen Lösung des „Salzgeistes“ untersuchte,

nannte diese Salzsäure. Im Jahre 1774 erhielt der schwedische Chemiker *Scheele* bei Erwärmung von Salzsäure zusammen mit Braunstein (Mangandioxid) ein gelbgrünes Gas, das er als „dephlogistierte Salzsäure“ bezeichnete. Erst 1810 kam der englische Chemiker *H. Davy* nach vergeblichen Versuchen, aus diesem Gas Sauerstoff auszuschcheiden, zu der Überzeugung, daß Chlor ein Element und keine chemische Verbindung ist.

Chlor fand zunächst keine Verwendung. Seine wäßrige Lösung, das Chlorwasser, wurde den Ärzten als Desinfektionsmittel bei der Sezierung von Leichen empfohlen. In den dreißiger Jahren des vorigen Jahrhunderts benutzte man Chlorwasser als Inhalationsmittel bei Lungentuberkulose, Diphtherie und einigen anderen Krankheiten. Mit fortschreitender Technik erweiterte sich das Anwendungsgebiet von Chlor. Es wurde bei der Herstellung zahlreicher chemischer Verbindungen in der Anilinfarben- und Arzneimittellindustrie, bei der Produktion von Salzsäure, Chlorkalk, den Hypochloriten eingesetzt. Große Mengen von Chlor werden zum Bleichen von Geweben in der Textilindustrie und von Zellulose in der Papierindustrie gebraucht.

Bis zum Auftreten chlorhaltiger Bleichmittel (wie Eau de Javelle, eine Kaliumhypochloritlösung) ließen englische Textilproduzenten ihre Leinwand von der Sonne bleichen. Sie schickten sogar Gewebe nach Holland, während französische Kaufleute aus Bordeaux Stoffe zum Bleichen an die afrikanische Küste sandten.

In den letzten Jahrzehnten führte man in wachsendem Maße gasförmiges Chlor in für den menschlichen Organismus unschädlichen Dosen in das Trinkwasser ein, vernichtete damit krankheitserregende Mikroben und beseitigte unangenehmen Geschmack und Geruch.

In der Nichteisenmetallurgie extrahiert man mit Hilfe von Chlor Metalle, wie Titan, Niob und Tantal, aus den Erzen. Auch bei der Herstellung von hochmolekularen Verbindungen, wie Plasten, Kunstfasern und synthetischem Kautschuk, benutzt man Chlor.

Im ersten Weltkrieg wurden Chlor und einige seiner Derivate, z. B. Phosgen und Yperit, in der Hand einer kleinen Gruppe von Imperialisten zum Massenvernichtungsmittel.

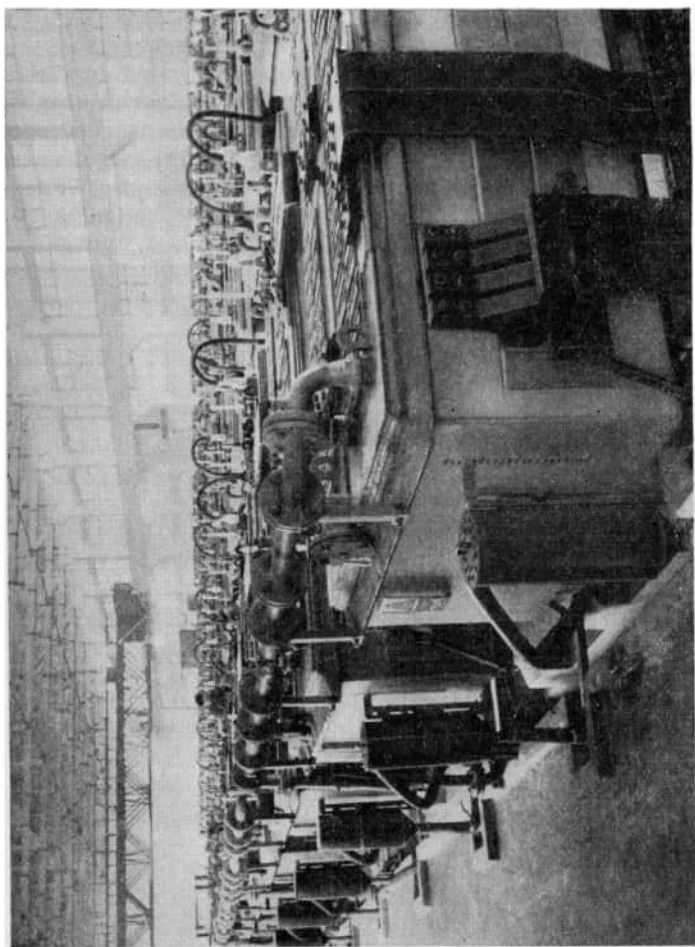


Bild 22. Chlor-
Elektrolysezellen

18. Argon (Ar)

Gegen Ende des vergangenen Jahrhunderts wurden für Technik und Wissenschaft eine Reihe von Präzisionsinstrumenten entwickelt, die zum Bestimmen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der verschiedenen Elemente dienen. Sie waren notwendig, da der weitere Fortgang der Wissenschaft genaue Kenntnis der Stoffeigenschaften verlangte. Mit

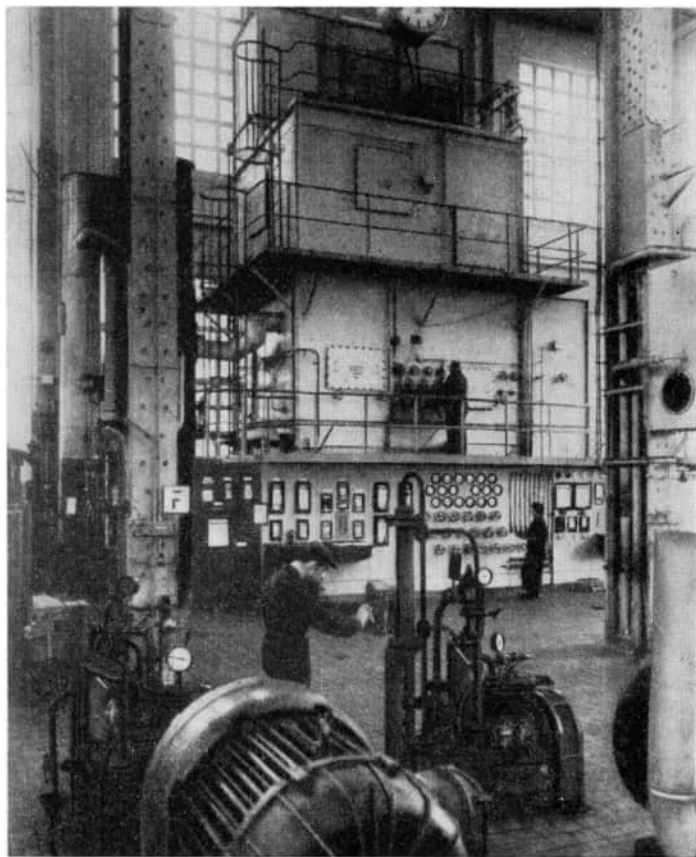


Bild 23. Anlage zur Gewinnung von Argon

Hilfe dieser verfeinerten und genaueren Instrumente führten die Physiker eine Neubestimmung der Schmelz- und Siedetemperaturen der Stoffe sowie deren elektrischer und sonstiger Eigenschaften durch. 1892 nahm sich der englische Physiker *John William Rayleigh* vor, die Dichte solcher Gase nachzuprüfen, mit denen es Physiker und Chemiker meistens zu tun haben, also Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Dabei stellte er fest, daß 1 l Stickstoff, den er der atmosphärischen Luft entnommen hatte, 1,252 g schwer war, der aus einer seiner Verbindungen gewonnene jedoch nur 1,250 g. Der Unterschied von 0,002 g war zwar verschwindend gering, aber er blieb konstant, ungeachtet der Darstellungsmethoden des Stickstoffes aus seinen verschiedenartigen Verbindungen.

Rayleigh veröffentlichte sein Untersuchungsergebnis über die anomale Masse des atmosphärischen Stickstoffes in einer Londoner wissenschaftlichen Zeitschrift. In seinem Artikel wandte er sich an die Wissenschaftler mit der Bitte, die anomale Dichte des atmosphärischen Stickstoffes zu erklären. Der Londoner Professor *William Ramsay* fand als erster des Rätsels Lösung. Er nahm an, daß der der Luft entnommene Stickstoff deshalb schwerer ist, weil ihm irgendein anderes Gas beigemischt sei. Die Lösung Ramsays schien jedoch unwahrscheinlich, da man nach vielfältigen Untersuchungen durch verschiedene Wissenschaftler glaubte, die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft genau zu kennen, so daß es nicht gut möglich sei, noch irgendwelche unbekannte Beimischungen zu finden. Alles dies störte jedoch Ramsay und Rayleigh nicht. Sie unterzogen sich der Mühe, die Arbeiten früherer Forscher zu überprüfen. Und wirklich, bei Durchsicht der durch die Zeit vergilbten Aufzeichnungen *Henry Cavendishs*, der vor mehr als hundert Jahren verstorben war, stießen sie unerwartet auf die Beschreibung eines interessanten Versuches, dessen Ergebnis die Aufmerksamkeit der beiden Forscher auf sich lenkte. Durch eine bogenförmige, mit einem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch gefüllte Glasröhre, deren Enden in zwei mit Quecksilber gefüllte Likörgläschen tauchten, waren drei Wochen lang elektrische Funkenentladungen hindurchgegangen. Der Versuch dauerte deshalb so lange, weil als Elektrizitätsquelle eine Influenzmaschine verwandt wurde, die nur in großen Zeitabständen sehr schwache Funken gab.

Das Produkt der Reaktion, ein „orangefarbener Rauch“, war Stickstoffoxid, das von Laugetropfen, die Cavendish mittels einer Pipette in die Röhre eingeführt hatte, absorbiert wurde. Als das Quecksilber die ganze Röhre ausfüllte, und das in orangefarbenen Rauch übergegangene Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch sich in der Lauge gelöst hatte, war der Versuch beendet. Bei genauerer Betrachtung bemerkte Cavendish jedoch über dem Quecksilber und der Lauge ein winziges Gasbläschen. Trotz des langanhaltenden Funkendurchganges hatte sich dieser Gasrest nicht in Rauch verwandelt.

Cavendish soll ein Sonderling gewesen sein, reich, dabei menschenscheu und schweigsam, sein ganzes Leben lang mit wissenschaftlichen Forschungen beschäftigt. Obgleich er mehrere bemerkenswerte Entdeckungen gemacht hatte, sprach er nie mit jemandem darüber, und fast keine seiner Arbeiten veröffentlichte er. Man erzählte sich, daß seine riesige wissenschaftliche Bibliothek jedermann zur Verfügung stand, wenn der Betreffende nur eine Quittung mit Namen und Datum der Buchentnahme hinterließ. Von dieser Regel schloß er sich selbst nicht aus. Cavendish war ein sehr gewissenhafter Mensch, und so vergaß er auch nicht, in seinen Notizen über den Versuch das winzige Gasbläschen zu erwähnen. So fanden Rayleigh und Ramsay in den vergilbten Notizen Cavendishs den Hinweis, daß „... in unserer Atmosphäre ein Teil der Luft enthalten ist, der sich von allen übrigen unterscheidet und daß dieser Teil der Luft nur $1/125$ derselben beträgt“.

Nachdem Rayleigh auf diese Notiz gestoßen war, beschloß er, den Versuch Cavendishs in größerem Maßstab zu wiederholen. Als elektrische Stromquelle benutzte er einen Hochspannungsgenerator. Einige Stunden lang durchschlugen die elektrischen Funken das Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch. Nachdem sich die entstandene Verbindung in Ätznatronlauge gelöst hatte, entdeckte Rayleigh in dem Versuchsgefäß ein Gas, das offensichtlich das gleiche war, das Cavendish hundert Jahre zuvor gefunden hatte, und das den Stickstoff der Luft schwerer machte.

Ramsay verfuhr anders. Er nutzte die Eigenschaft des Stickstoffes, sich leicht mit glühendem Magnesium zu verbinden. Nachdem er aus der Luft einige Liter Stickstoff gewonnen hatte, ließ er denselben zehn Tage lang durch ein Rohr strö-

men, das mit bis auf Rotglut erhitztem Magnesium gefüllt war. Dabei verband sich der Stickstoff vollständig mit dem glühenden Magnesium. Zurück blieb das geringe Volumen eines unbekannten Gases, das sich unter keinerlei Bedingungen mit dem Magnesium verband. Auf diese Weise erreichten Rayleigh und Ramsay unter verschiedenen Versuchsbedingungen das gleiche Ziel.

Im August 1894 berichtete Rayleigh auf der Tagung der Physiker, Chemiker und Naturforscher in der alten Universitätsstadt Oxford über das neue Gas: „In jedem Kubikmeter Luft sind etwa 15 g Argon, in dem Saal, in dem unsere Tagung stattfindet, sind mehrere Kilogramm Argon enthalten.“

Das unbekannte Gas war also ein Bestandteil der Luft. Es verband sich unter keinen Umständen mit anderen Stoffen, war also chemisch träge. Weder das zerstörende Fluor, noch das verbindungshungrige Chlor oder die aktiven Elemente Natrium und Kalium vermochten sich unter allen gebotenen Bedingungen mit dem neuen Gas zu verbinden. In Anlehnung an das griechische Wort „argos“ (untätig, träge) gaben Rayleigh und Ramsay dem neuen Gas den Namen Argon. Seine Entdeckung war ein Sieg der Genauigkeit, der dritten Dezimalstelle in den beiden Meßergebnissen Rayleighs.

Argon wurde als erstes der Edelgase entdeckt. Anfänglich fand es keinen Platz im Periodensystem der Elemente. Nachdem man aber die anderen ihm ähnlichen Gase Helium, Neon, Krypton und Xenon entdeckt hatte, wurde klar, daß es sich um eine besondere, früher noch unbekannte Gruppe von Gasen handelt. Im Jahre 1900 schlugen *D. I. Mendelejew* und *W. Ramsay* vor, diese Elemente als nullte Gruppe in das Periodensystem aufzunehmen.

Später gelang es auch, Verbindungen des Xenons, Kryptons, Radons und Heliums herzustellen. Ihre Trägheit war also nur relativ und erklärte sich daraus, daß ihre äußere Elektronenhülle, von der die chemische Aktivität abhängt, in einem besonders stabilen Zustande verharret.

Ein äußerst wirtschaftliches Verfahren der Argongewinnung beruht auf der Ammoniaksynthese. Da Argon nicht an der Reaktion teilnimmt, reichert es sich im Synthesekreislauf an (s. S. 56). Aus diesem Gasgemisch, das bis zu 20 % Argon enthält, kann man nach Auswaschen von Ammoniak durch

fraktionierte Kondensation und Destillation Argon gewinnen, das für viele Fälle bereits genügend hohe Reinheit hat.

Aktive Metalle, wie Titan und Magnesium, kann man unter Luftzutritt weder schmelzen noch schweißen, da sie mit dem atmosphärischen Stickstoff und Sauerstoff reagieren würden. Auch Kohlendioxid wäre kein Schutzmittel, da ihm diese Metalle den Sauerstoff entziehen würden. Eine besonders reine und inaktive Atmosphäre ist bei der Darstellung ultrareiner Metalle (z. B. vom Germanium, Silizium) unbedingt erforderlich. In solchen Fällen kommt Argon zu Hilfe, das solche Stoffe mit einer zuverlässigen Schutzhülle umgibt. Bei gewissen biochemischen Produktionsprozessen ist es ein unersetzlicher Schutz gegen die zerstörende Wirkung des Sauerstoffs und gegen Stickstoff, der das Leben von Bakterien unterhält. Elektrischer Strom, den man durch eine mit Argon gefüllte Glasröhre leitet, läßt das Gas blau aufleuchten. Auf dieser Erscheinung beruht die Verwendung von Argon als Füllgas für Leuchtstoffröhren.

Unannehmlichkeiten können heißwerdende elektrische Glühlampen bereiten. Elektroenergie wandelt sich unnütz in Wärme um, die Isolation der Leitung wird brüchig und Brände können entstehen. Um diesem Übel abzuhelpfen, suchte man seit langer Zeit ein Füllgas, das mit dem Glühfaden chemisch nicht reagiert, dabei eine geringe Wärmekapazität hat und ein schlechter Wärmeleiter ist. Für diese Zwecke erwies sich Argon als geeignet. Wenn man zum Stickstoff 15 $\frac{0}{0}$ Argon hinzugibt, erhöht sich der Wirkungsgrad der Glühlampe um 20 $\frac{0}{0}$.

19. Kalium (K)

In seinem Buche „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikulturchemie und Physiologie“ (1840) schrieb der deutsche Chemiker *Justus von Liebig*, daß die Pflanzen dem Erdreich die für ihre Ernährung notwendigen Elemente entziehen und daß es folglich unbedingt erforderlich ist, dem Boden in vollem Umfange das wiederzugeben, was ihm entzogen wurde, wenn er nicht unfruchtbar werden soll.

Für die normale Entwicklung aller Pflanzen im Boden sind

mehrere Mineralien notwendig. Dazu gehört auch Kalium, das von allen Pflanzen, besonders im Anfangsstadium ihrer Entwicklung, gebraucht wird. Bei Kaliummangel wird der Stoffwechsel der Pflanzen und Tiere gestört, das Ausmaß der Assimilation nimmt ab, in der Folge verringert sich der Stärke- und Zuckergehalt bei Getreide und Hackfrüchten. Kaliummangel verursacht Welkwerden der Blätter, Verlust der Samenkeimfähigkeit, Befall der Pflanzen durch Pilze und bakterielle Erkrankungen.

Dem Boden müssen deshalb immer wieder Kaliumverbindungen zugeführt werden. Kalium, eines der meistverbreiteten Elemente der Erdrinde, auf das 2,6 % der Gesamtzahl der Atome entfallen, ist nur vereinzelt in natürlichen Vorkommen großer Mächtigkeit anzutreffen. Lange Zeit, etwa seit 1843, war nur ein großes Vorkommen von Kalisalzen industrieller Bedeutung bekannt, nämlich das bei Staßfurt. Deshalb beherrschte das 1910 gegründete Deutsche Kalisyndikat mit 97 % der Weltausbeute fast ausschließlich den Weltmarkt. 1925 wurde im Bezirk Solikamsk in der UdSSR eines der größten Kalisalzlager der Welt entdeckt, in den letzten Jahren erschloß man das größte Kalisalzlager Europas in Soligorsk. Neuerdings wurde in Israel die Ausbeutung der Kalisalze des Toten Meeres in Angriff genommen. Auf die Sowjetunion entfallen etwa 50 % der Weltvorräte an Kali.

Mit der Verwendung der Kalisalze als Düngemittel ist die Bedeutung des Kaliums noch nicht erschöpft. Kaliumverbindungen sind notwendige Bestandteile aller Organismen, auch des menschlichen Körpers. Ein bestimmtes Verhältnis zwischen Kalium und den anderen im Organismus vorhandenen Elementen ist für die normale Muskeltätigkeit, besonders für den Kontraktionsrhythmus des Herzens, erforderlich. Kalium beeinflusst auch die Tätigkeit der Tastorgane der Haut und fördert das Wachstum. Seine physiologische Wirkung auf den Organismus führen einige Wissenschaftler auf seine natürliche Radioaktivität zurück.

Die zahlreichen Kaliumverbindungen finden ausgedehnte Verwendung. So ist beispielsweise Kaliumdichromat unentbehrlich für die Herstellung von gutem Schuhleder (Chromleder). Kalilauge (Ätzkali) wird in der chemischen und pharmazeutischen Industrie sowie in anderen Industriezweigen gebraucht.

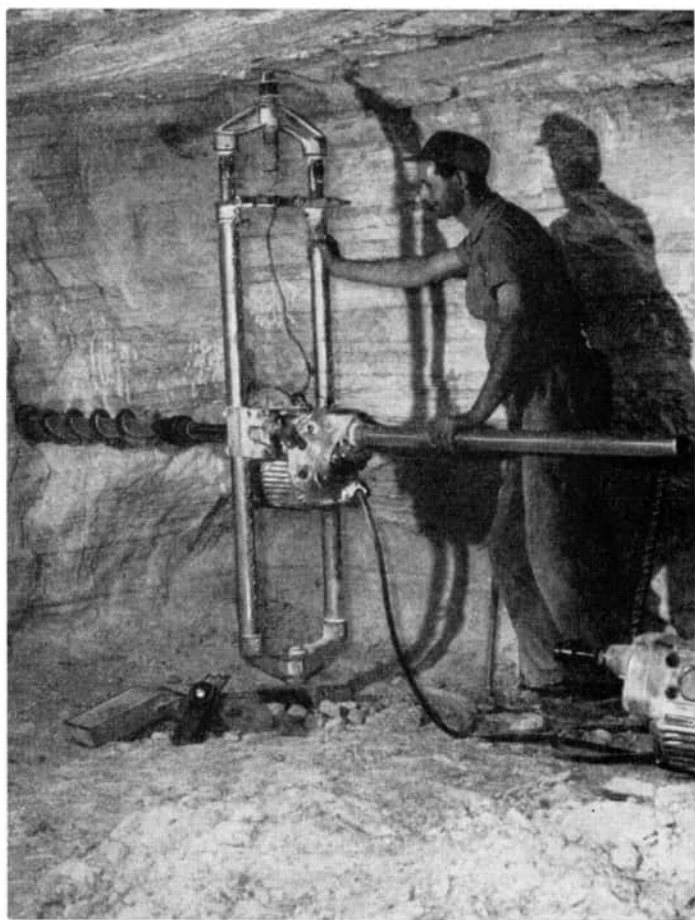


Bild 24. Aufschlüsse im Kali

Für Sonderzwecke ist z. B. flüssige Seife erforderlich, die man unter Zusatz von Ätzkali erhält. Große Mengen dieses Stoffes werden zur Füllung von Nickel-Eisen-Akkumulatoren (Alkaliakkumulatoren) gebraucht. Die Verbindung des Kaliums mit Chlor und Sauerstoff, Kaliumchlorat, fehlt in keinem Feuerwerkskörper.

Fachleute haben berechnet, daß durch den radioaktiven Zerfall des in der Erdrinde befindlichen Kaliums eine große Wärmemenge frei wird. Die dem menschlichen Körper eigene Radioaktivität wird durch das im Organismus enthaltene radioaktive Kalium (0,003 g) erklärlich, von dem in der Sekunde 5000 Atome zerfallen. Es wird angenommen, daß die Strahlenwirkung des Kaliums den Ablauf der menschlichen Lebenstätigkeit bedeutend beeinflußt.

In freiem Zustand wurde Kalium erstmalig 1807 von dem englischen Chemiker *H. Davy* durch Elektrolyse von angefeuchtetem Ätzkali dargestellt. Ätzkali war schon den arabischen Gelehrten bekannt. Im Arabischen bedeutet „alkali“ Asche, Lauge. In freiem Zustand ist Kalium ein silbrig-bläulich glänzendes, leicht schmelzbares (Schmelzpunkt $63,5^{\circ}\text{C}$), sehr aktives Metall. An der Luft oxydiert es sich heftig. Bei Verbindung mit dem Sauerstoff des Wassers entsteht Wasserstoff und Kalilauge. Von Interesse ist eine Kalium-Natrium-Legierung aus 77,3 % Kalium und 22,7 % Natrium. Im Gegensatz zu Kalium-Natrium-Legierungen anderer Zusammensetzung ist sie flüssig und erstarrt bei $-12,7^{\circ}\text{C}$. Sie wird bei der Synthese organischer Verbindungen angewendet.

20. Kalzium (Ca)

Das Wasser ist die Wiege des Lebens! In den warmen Wellen der Urozeane entstand Leben, entwickelten sich mikroskopische Gebilde. Die komplizierteste Kombination verschiedenartiger Ursachen, die in ihrer Gesamtheit untrennbar miteinander verbunden waren, führt zur Erscheinung einer neuen Qualität. Auf einer bestimmten Entwicklungsstufe der toten entstand die lebende Materie. Im Verlaufe ihrer allmählichen Entwicklung nahm sie ständig vollkommener und kompliziertere Formen an. Vom Eiweißklümpchen zur einfachen Zelle und von der Einzelzelle zu den mehrzelligen Organismen bis zum vollkommensten Organismus, dem Menschen, wuchs allmählich die Stabilität der lebenden Materie. Das weiche, leicht verletzbare Körperchen der Lebewesen, die Zelle, bedurfte einer zuverlässigen Stütze und eines sicheren Schutzes. Im pflanzlichen Organismus wird diese Aufgabe

vom Silizium und seinen Verbindungen erfüllt, im tierischen Organismus von den Verbindungen eines silbrigweiß glänzenden Metalles, des Kalziums. Aus ihnen bauen sich die zahlreichen Lebewesen des Meeres, Mollusken (Weichtiere), Krebse und unzählige primitive Organismen, die Schutzüberzüge für ihre Körper, die einen feste Panzer, die anderen verschieden-geformte, buntfarbige Schalen. Nach Absterben der Lebewesen sammelten sich, besonders am Meeresboden, Muschelschalen an und bildeten im Laufe von Jahrmillionen mächtige Schichten von Kalziumverbindungen, mit denen die Bildung von Kalkgesteinen ihren Anfang nahm.

Landtiere bauen aus Kalziumverbindungen (Kalziumphosphaten) ihre Skelette auf, die das Stützgerüst für die weichen Gewebe darstellen, deren Masse die des Skeletts um das Zehnfache übertrifft. In der aus Kalziumverbindungen bestehenden Eischale entwickelt sich bei den Vögeln das neue Leben. Mit Hilfe von Kalziumverbindungen bekämpft der tierische Organismus, zum Teil auch der menschliche Körper, einige Arten krankheitserregender Mikroben. Es gibt Organismen, die Kalzium in sich anreichern. Im Körper einiger Algen, Mollusken und Wurzelfüßler (Rhizopoden) sind bis zu 38 % dieses Elements enthalten.

Kalzium beeinflußt auch den Ablauf der eigentlichen Lebens-tätigkeit der Organismen. Kalziumionen regulieren die Herz-tätigkeit und die Blutgerinnung. Der Tagesbedarf an Kalzium ist bei den einzelnen Organismen verschieden. Für den Menschen beträgt er 0,7 bis 1,1 g. Dabei reichern sich 95 % dieses Quantum in den Knochen an. Das Knochengerüst des Menschen besteht zu 25 % aus Kalzium, während die Gesamtmenge des Kalziums im Körper insgesamt nur 1,4 % ausmacht. Von Interesse ist folgende Tatsache: Das Verhältnis der Salze im Blutserum (einschließlich der Kalziumsalze) kommt fast deren Verhältnis im Meereswasser gleich, aus dem die Urformen jeglichen Lebens hervorgegangen sind.

Säuglinge müssen oft mit Kuhmilch ernährt werden, deren Kalziumgehalt höher, deren Zuckergehalt aber geringer als bei Muttermilch ist. Um das Quantum an Kalziumsalzen herabzusetzen, verdünnte man die Milch mit Wasser. In modernen Milchküchen leitet man Kuhmilch durch Kunstharz-Ionenaustauscher, in denen ein Teil des Kalziums entfernt wird, und

ergänzt sie dann durch Zucker und Vitamine, wodurch ihre Zusammensetzung der Muttermilch nahekommt.

Kalziumverbindungen in Form von Kalk, Kreide, Marmor (Kalziumkarbonat), Silikaten, Phosphoriten (Kalziumorthophosphat) und Gips sind in der Natur weit verbreitet und teilweise dem Menschen seit langem als Baustoffe vertraut. Aus diesen Mineralien bestehen ganze Gebirgszüge. Von der Gesamtatomzahl der Erdrinde entfallen auf Kalzium 3,6 %.



Bild 25. Im Kalksteinwerk Rübeland (Harz)

Es gibt zahlreiche Anwendungsgebiete für Kalziumverbindungen. Kalziumkarbonat (Kalkstein, Marmor, Kreide) wird als Ausgangs- und Hilfsstoff neben der chemischen auch in vielen anderen Industrien angewendet. Gemahlener Kalkstein wird als Kalkdüngemittel, gefälltes Kalziumkarbonat als Füllstoff für Farben, Papier, für kosmetische Artikel und vieles andere mehr verwendet. Für die Landwirtschaft spielen Kalziumnitrat und -phosphat, für die Bauindustrie Kalziumsilikate eine große Rolle.

In metallischer Form wurde Kalzium erstmalig 1808 von *H. Davy* durch Elektrolyse von schwach angefeuchtem Kalziumhydroxid unter Verwendung einer Quecksilberkatode dargestellt. Dabei erhielt Davy ein Amalgam, das nach Verdampfung des Quecksilbers Kalzium in Form eines verunreinigten Pulvers lieferte. Die Darstellung reinen Kalziums gelang erst 1924 durch Reduktion von Kalziumoxid mit Hilfe von Aluminium unter Luftabschluß.

Das erhöhte Interesse für metallisches Kalzium in letzter Zeit ist vor allem auf seine Verwendung als Reduktionsmittel bei der Gewinnung von Metallen zurückzuführen, die für die Atomenergetik und Raketentechnik Bedeutung haben. Diese Reduktion erhielt die Bezeichnung Kalziothermie, ähnlich dem Begriff Aluminothermie. Reinstes Kalzium erhält man nach einer im VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld entwickelten Methode, wobei Kalziumchlorid an flüssigen Kupferkatoden elektrolysiert wird. Hierbei entsteht eine Kupfer-Kalzium-Legierung mit bis zu 60 % Kalzium. Auf Grund der unterschiedlichen Siedepunkte der beiden Metalle läßt sich Kalzium leicht durch Destillation entfernen.

Der von Davy geprägte Name und das Symbol des Kalziums entstanden aus dem lateinischen Wort „calx“ (Kalkstein, weicher Stein). Erwähnen wir noch, daß der buchhalterische Fachausdruck „Kalkulation“ auf ein antikes Rechenverfahren zurückgeht, in dem die einzelnen Operationen auf einem mit Rechensteinchen aus Kalk ausgestatteten Rechenbrett vollzogen wurden.

21. Skandium (Sc)

Bei der Aufstellung des Periodensystems fand *D. I. Mendelejew* viele Lücken, „weiße Flecke“, wie er sagte. Er folgerte, daß entweder das System nicht stimme, oder daß diese Lücken durch ein bisher noch nicht gefundenes Element ausgefüllt werden müßten. Mendelejew glaubte an die zweite Lösung. Über eines der unbekannten Elemente schrieb er 1871: „Es wird vorgeschlagen, dieses Element zunächst Ekabor zu nennen. Diese Bezeichnung wird davon abgeleitet, daß es hinter dem Bor als erstes Metall der geradzahligen Gruppen folgt und die

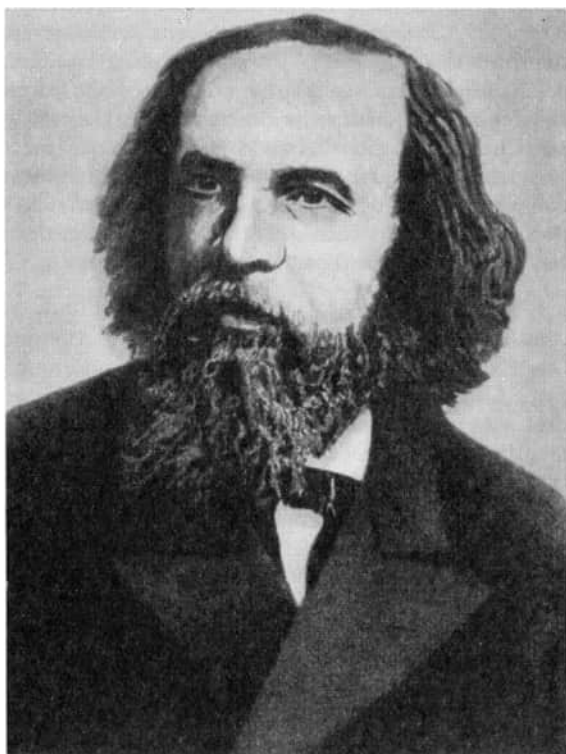


Bild 26. Dimitri Iwanowitsch Mendelejew

Silbe „eka“ von einem Sanskritwort, das eins bedeutet, abgeleitet ist... Das Ekabor muß ein Metall darstellen... dabei muß die Dichte bei $3,0 \text{ g/cm}^3$ liegen... Das Metall ist nicht flüchtig...“

Acht Jahre später entdeckte der schwedische Chemiker *L. F. Nilson* in einigen der seltenen Mineralien ein neues Element, dem man zu Ehren Skandinaviens den Namen Skandium gab. Nachdem Nilson das neue Element untersucht hatte, gab er eine genaue Beschreibung von dessen Eigenschaften. Wie groß war sein Erstaunen, als er beim Vergleichen der Daten des Skandiums mit denen des Ekabors feststellte, daß beide fast vollkommen übereinstimmten. „Es bleibt kein Zweifel, daß mit dem Skandium das Ekabor entdeckt ist...“ schrieb er, und, erschüttert von diesem Ereignis, fuhr er fort: „Somit werden auf anschaulichste Weise die Gedanken des russischen Chemikers bestätigt, nicht nur die Existenz des genannten Elements vorauszusagen, sondern auch im voraus dessen wichtigste Eigenschaften anzugeben.“ Vergleichsweise seien einige Daten angeführt, mit denen Mendelewjew das Skandium charakterisierte und die entsprechenden Angaben, die Nilson nach Untersuchung der Eigenschaften des von ihm entdeckten Elements ermittelte.

Ekabor

relative Atommasse 44

Das Ekaboroxid besteht aus zwei Atomen Ekabor und drei Atomen Sauerstoff.

Dichte des Oxids $3,5 \text{ g/cm}^3$

Das Ekaborsulfat besteht aus zwei Atomen Ekabor und drei Schwefelsäureresten.

Die Doppelsulfate sind in Kristallform mit den Alaunen nicht isomorph.

Skandium

relative Atommasse 44

Das Skandiumoxid besteht aus zwei Atomen Skandium und drei Atomen Sauerstoff.

Dichte des Oxids $3,8 \text{ g/cm}^3$

Das Skandiumsulfat besteht aus zwei Atomen Skandium und drei Schwefelsäureresten.

Das Doppelsulfat des Skandiums und des Kaliums ist in Form seiner Kristalle mit den Alaunen nicht isomorph.

Skandium war das zweite der chemischen Elemente, deren Existenz und Eigenschaften Mendelewjew auf Grund des Peri-

odensystems vor ihrer Entdeckung vorausgesagt hatte. Es bestätigte Mendelejews System der Elemente.

Bei der Analyse bewertet man den Reinheitsgrad der Metalle in der Zahl von „Neunen“ sowohl bei den Zehnern als auch bei den Einern und den Zahlen hinter dem Komma. In der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts erzielte man bei der Darstellung von Skandium einen Reinheitsgrad von nur 97,0 ‰, also mit einer „Neun“ nur in den Zehnern. Dann brachte es der Amerikaner *Spedding* bei der Darstellung von reinem Skandium bereits auf 99,0 ‰ und der junge sowjetische Wissenschaftler *A. Minkow* sogar auf 99,5 ‰.

Skandium ist leicht wie Aluminium und schwer schmelzbar wie feuerfestes Material (Schmelzpunkt 1540 °C), aber ein Flugzeug aus Skandium wird man nicht bauen. Vorläufig steht es höher im Preis als Gold, billig wird es niemals werden. Obwohl in der Natur mehr Skandium als Blei vorhanden ist, trifft man es im Gegensatz zu diesem nicht in großen Vorkommen an. Die Erdkruste enthält ziemlich viel Skandium ($2 \cdot 10^{-4}$ ‰), aber es gehört zu den „verstreuten“ Elementen. Bekannt ist nur ein Mineral, Thortveitit, das in der Hauptsache Skandium enthält (bis zu 43 ‰). Astronomische Forschungen mit Hilfe des Spektroskops ergaben, daß Skandium in bedeutenden Mengen auf einigen Sternen verbreitet ist.

Aus den genannten Gründen wird Skandium vorläufig nirgends verwendet.

22. Titan (Ti)

Die sagenhaften griechischen Riesen, die Titanen, die unsterblichen Kinder der Gaia (Göttin der Erde) und des Uranos (Sohnes des Himmels) nahmen mit Zeus (der obersten Gottheit) den Kampf auf. Um an ihn heranzukommen, türmten sie Felsen um Felsen, Berge um Berge auf. Keiner der Götter vermochte ihnen zu widerstehen, und nur Zeus, der Blitzeschleuderer, erzürnt über die Vermessenen, hielt ihren Siegeszug mit den Feuerpfeilen des Blitzes auf. So berichtet die Sage.

Bedeutend später bezeichnete man mit Titanen Menschen von

hohem Geist, Verstand und Talent. Mit diesem Wort verbindet sich die Vorstellung von etwas Gewaltigem, Mächtigem, Allesbezwingendem.

Titan heißt auch ein chemisches Element. Der deutsche Chemiker *M. H. Klaproth*, der 1795 ein unbekanntes Element in dem Mineral Rutil entdeckt hatte, erbrachte den Nachweis, daß es mit der sechs Jahre zuvor von dem englischen Chemiker *W. Gregor* in dem Mineral Menaccanit entdeckten „Erde“ identisch ist. Klaproth schrieb 1797: „Ich gebe dem neuen metallischen Niederschlag nach den antiken Bewohnern der Erde, den Titanen, den Namen Titanium.

Als man nun etwa eintausend verschiedene Mineralien untersuchte, entdeckte man, daß etwa achthundert Titan enthielten. Titanhaltige Mineralien findet man überall in der Natur. Die größten Lagerstätten der Sowjetunion befinden sich im Ural. Titan ist in Pflanzen, im Boden sowie im Wasser der Flüsse und Seen zu finden.

Obwohl das Vorkommen von Titan in der Natur (0,44 %) etwas größer ist als das von Kohlenstoff (0,32 %), sind bisher keine größeren Titanerz-Lagerstätten entdeckt worden. Man gewinnt das Element zur Zeit hauptsächlich aus den Mineralien Ilmenit und Rutil.

Titan ist verhältnismäßig lange bekannt, aber erst 1910 gelang dem amerikanischen Chemiker *Methew Hunter* seine reine Darstellung. Die Eigenschaften dieses Metalles rechtfertigen seinen Namen. Es ist schwer schmelzbar (Schmelzpunkt 1680 °C), leicht (Dichte 4,5 g/cm³) und dabei sehr beständig an der Luft und sogar im Meereswasser, das Eisen leicht zerstören kann. Diese letzte Eigenschaft macht es für die Beplattung von Schiffen geeignet, da jeder weitere Korrosionsschutz entfallen kann. (Ein Stück Titan, das 120 Tage im Meereswasser gelegen hatte, wies keinerlei Zerstörungsmerkmale auf.)

Besonders bemerkenswert ist die Eigenschaft des Titans, gierig Gase zu absorbieren und mit Stickstoff und Kohlenstoff dauerhafte Verbindungen einzugehen. Einerseits erschwert dies zwar die Darstellung reinen Titans, andererseits aber verschaffen diese Eigenschaften dem Titan weitgehende Verwendung in der Technik als Entgasungsmittel für geschmolzene Metalle. Dort, wo Vakuumpumpen versagen und nicht

mehr imstande sind, Gasreste einzufangen und zu entfernen, nimmt man Titan zu Hilfe. Titanpulver, besonders wenn es vorher auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff abgekühlt wird, fängt die Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle ein, die noch in Glühlampenkolben oder in Spurenkammern zur Untersuchung von Kernspaltungsprozessen verblieben sind. Auch die Verbindungen des Titans mit Stickstoff und Kohlenstoff haben wertvolle Eigenschaften. Sie sind sehr hart, schwer schmelzbar und leiten ausgezeichnet den elektrischen Strom.

Herstellungsschwierigkeiten standen der Anwendung des Titans und seiner Verbindungen lange Zeit im Wege. Dies änderte sich erst, als nach 1946 die Reduktion von Titanchlorid mit geschmolzenem Magnesium unter Anwendung von Argon oder Helium als Schutzgas gelang (Kroll-Verfahren). Hierbei fällt Titan als sehr reaktionsfähiger Titan-Schwamm an. Seine Jahresproduktion betrug 1957 etwa 17 000 Tonnen. Obwohl Titan erst seit 20 Jahren industriell verwertet wird, hat es sich schon einen beachtlichen Platz erobert. Titan ist nicht nur Legierungsbestandteil von Stahl, sondern auch von Bronze-, Messing- und Aluminiumlegierungen. Stahl verleiht es Härte und Elastizität und macht ihn geeignet für Schienen sowie Räder und Achsen von Eisenbahnwaggons usw.

In Anbetracht seiner geringen Dichte, hohen mechanischen Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit verwendet man Titan häufig für Teile zu Sonderzwecken.

Erfolgreich waren Versuche, Titan als Korrosionsschutzschicht für Gegenstände aus anderen Metallen, besonders für solche aus Stahl, zu verwenden. Man stellte Titanüberzüge nach bereits bekannten Verfahren, wie Vernickeln und Verkupfern, her. Das Titanieren ist aber infolge der großen Affinität des Titans zu fast allen Gasen ein komplizierter Prozeß. Trotzdem ist es gelungen, aus hochentwickelten Elektrolyten in wäßrig-alkoholischen Lösungen Titanüberzüge zu erhalten. Die Korrosionsbeständigkeit hängt mit einem auf der Oberfläche des Titans befindlichen Schutzfilm zusammen, ähnlich dem auf nichtrostenden Stählen.

Die mit großer mechanischer Festigkeit, Schwerschmelzbarkeit und schwerer Oxydierbarkeit gepaarte Leichtigkeit des Titans macht es zu einem der wertvollsten Konstruktionswerkstoffe der neuesten Technik. Titan und titanlegierte

Werkstoffe finden Verwendung bei der Herstellung von Gasturbinenbeschauflungen, Strahltriebwerken, Rümpfen und Kabinen für Höhenflugzeuge, Kompressorlaufrädern, Schutzpanzern, hitzebeständigen chemischen Geräten, Schneidwerkzeugen u. v. a. Die Durchbrechung der Schallmauer und der Hitzemauer in der Überschallflugtechnik sowie ein Spitzenhöhenaufstieg strahlgetriebener Flugzeuge wären ohne Titan und seine Verbindungen unmöglich.

In der Malkunst verwendet man jetzt statt Bleiweiß Titanweiß. Die Deckfähigkeit des Titanweißes ist doppelt so groß wie die des Bleiweißes, auch ist es nicht giftig und dunkelt nicht bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff. Als Grundstoff für Titanweiß dient reines Titanoxid, ein Pulver von erstaunlicher Weiße, das künstlich im elektrischen Ofen gewonnen wird.

Kunstseide erhält ihren matten Glanz von Titanoxid, das auch in Emaille, Glasuren und schwerschmelzenden Glassorten enthalten ist. Einige Titanverbindungen finden in der Radiotechnik Verwendung, da sie im Vergleich zu organischen Werkstoffen eine sehr große Dielektrizitätskonstante haben.

23. Vanadin (V)

Ein geringer Vanadinzusatz (0,2 %) verleiht normalem Stahl eine Reihe wertvoller Eigenschaften: seine Elastizität, Verschleiß- und Zugfestigkeit erhöhen sich, was besonders wichtig für die Teile ist, die für die Betriebssicherheit eines Kraftfahrzeuges von Bedeutung sind, z. B. Federn, Achsen, Wellen und Zahnräder. Aus Vanadinstahl werden Kraftfahrzeugmotoren, Lokomotivdampfzylinder und Bremsbacken gefertigt. Gäbe es keinen Vanadinstahl, wären die Kraftfahrzeuge noch einmal so schwer wie heute, Kraftstoffverbrauch und Reifenverschleiß würden sich verdoppeln, und die Straßendecke hätte eine kürzere Lebensdauer. Deshalb nennt man Vanadin das Metall der Kraftfahrzeugtechnik.

Beim Bau kleinerer Hochseeschiffe, Gleitboote und Wasserflugzeuge findet eine Legierung mit dem klangvollen Namen „Vanadal“ Verwendung, die sich aus Vanadin und Aluminium zusammensetzt. Sie hat nicht nur wertvolle mechanische

Eigenschaften, sondern ist auch höchst beständig gegenüber der zerstörenden Wirkung von Meereswasser.

Es gibt auf der Erde ziemlich viel Vanadin, denn von der Gesamtatomzahl der Erdkrinde entfallen auf dieses Metall 0,005 ‰, mehr als auf Zink, Zinn, Kupfer und Blei, umgerechnet in Tonnen eine grandiose Zahl. Vanadin ist Bestandteil von mehr als fünfzig Mineralien, man hat es sogar in Meteoriten entdeckt, aber reiche Vanadinvorkommen sind sehr selten. Es ist ein überall verstreut vorkommendes Metall, so daß schon Mineralien mit 1 ‰ Vanadin als sehr vanadinreich gelten. Zur Gewinnung in industriellem Maßstab verwendet man deshalb auch Erze mit einem Vanadiningehalt von nur 0,1 ‰.

Vanadin wird in Wissenschaft und Technik vielfältig eingesetzt. So verwendet man heute an Stelle von Platinasbest Vanadinoxid als Katalysator bei der Schwefelsäurefabrikation. Bei der Entwicklung dieses Verfahrens haben sowjetische Wissenschaftler wesentliche Beiträge geleistet. Außer der erwähnten Anwendung in der Stahlindustrie, die etwa 95 ‰ der Vanadinproduktion verbraucht, sind einige neue Anwendungsgebiete (z. B. Kerntechnik, keramische Industrie) als Abnehmer für dieses Element der modernen Technik aufgetaucht. Die Anwendungsgebiete seiner Verbindungen werden in Zukunft immer mehr zunehmen.

Vanadin wurde 1801 durch den mexikanischen Mineralogen *A. M. del Rio* entdeckt. Er fand dieses damals noch unbekannte Element in einem der mexikanischen Bleierze.

Nach 29 Jahren (1830) stieß der Schwede *N. G. Sefström* zum zweiten Male in schwedischen Eisenerzen aus Taberg auf Vanadin. Die Darstellung des freien Metalles gelang 1867 dem englischen Chemiker *Henry Roscoe*. Sefström benannte das neue Element nach der nordischen Göttin Freyja, die den Beinamen Vanadis (Göttin der Wanen) trägt, Vanadium. Die Gefühle dieser Göttin zeichnen sich nach der mythologischen Überlieferung durch außergewöhnliche Beständigkeit aus, eine Eigenschaft, die ganz besonders auf das Vanadin zutrifft.

Vanadin ist ein graues, glänzendes, an der Luft sich nicht oxydierendes Metall. Es ist verhältnismäßig leicht (Dichte 5,87 g/cm³) und schwer schmelzbar (Schmelzpunkt 1735 °C). Vanadin zeigt geringe Aktivität, jedoch verbindet es sich in

pulverförmigem Zustand und bei Erwärmung stürmisch mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor. Einige Pflanzen und Tiere, beispielsweise Aszidien (Seescheiden), Holothurien (Seegurken) u. a. entziehen Vanadin ihrer Umgebung und häufen es in Form von Hämovanadin in den Blutkörperchen an (bis zu 15% der veraschten Substanz). Die Aszidien der Halbinsel Kola enthalten bis zu 0,5% Vanadin, während das Meereswasser nur einige zehnmillionstel Prozent aufweist. Wahrscheinlich beteiligen sich die Vanadinverbindungen an den Oxydations- und Reduktionsprozessen sowie an der Atmung und Blutbildung. Das Vorhandensein von Vanadin in der Asche von Erdöl, das sich aus tierischen und pflanzlichen Überresten gebildet hat, zeugt davon, daß dieses Element für die einzelnen Pflanzen- und Tierarten vergangener geologischer Epochen offensichtlich eine große Rolle bei den Stoffwechselprozessen gespielt hat, ähnlich dem Eisen im Hämoglobin der jetzt lebenden Tiere.

Auf tierische Organismen wirken die löslichen Vanadinverbindungen wie starke Gifte, jedoch haben Versuche, unbedeutende Mengen davon an einige Haustiere (Schweine, Rinder u. a.) zu verfüttern, unerwartete Resultate gebracht: Die Tiere zeigten erhöhte Freßlust und ungewöhnlichen Fettansatz.

24. Chrom (Cr)

Im Jahre 1797 untersuchte der französische Chemiker *L. Vauquelin* das rötliche, schwere Mineral Krokoit (Rotbleierz), das aus dem fernen Sibirien in seine Hände geraten war. Krokoit (krokos, griech.: Safran) ist ein seltenes Mineral, das in den vierziger Jahren des 18. Jahrhunderts im Ural gefunden und von *M. W. Lomonossow* beschrieben wurde. Später entdeckte es auch der Petersburger Chemieprofessor und Mineraloge *Johann Gottlob Lehmann* in Sibirien und schickte es Vauquelin, der in dem sibirischen Mineral die Verbindung eines neuen Elements entdeckte, dessen freie Darstellung ihm jedoch nicht gelang. Von der Vielfalt der Farben überrascht, die die Verbindungen des neuen Elements bildeten, gab ihm Vauquelin den Namen Chrom (chroma, griech.: Farbe). Reines Chrom konnte 1854 der deutsche Chemiker *R. Bunsen* durch

Elektrolyse einer Chrom-Chlorverbindung herstellen. Es war ein stahlgraues Metall von silbrigem Glanz an der Bruchstelle, das schwer schmelzbar war (Schmelzpunkt 1910°C), sich unter normalen Bedingungen nicht oxydierte und eine Dichte von $7,14\text{ g/cm}^3$ hatte, die fast der des Eisens gleichkam.

In der Folge wurde festgestellt, daß Chrom das härteste Metall ist. Seine ungewöhnlich hohe Festigkeit, seine Härte und Beständigkeit gegenüber äußeren Einflüssen sowie die Leichtigkeit, mit anderen Metallen, besonders Eisen, Legierungen zu bilden, machten Chrom zu einem der wichtigsten Elemente in der Legierungsmetallurgie.

Chromzusätze erhalten verschiedene Sonderstähle, die zur Herstellung von feuersicheren Geldschränken, Gewehrläufen und Geschützrohren, Panzerplatten usw. gebraucht werden. Stähle mit mehr als 13% Chromgehalt sind fast korrosionsbeständig. Sie werden daher für Unterwasserteile von Schiffen benutzt, besonders für Körper von Unterseebooten.

Chrom enthalten auch nichtrostende Stähle in Kühlschränken und Waschmaschinen und rostfreie Eßbestecke.

In der Technik werden viele verchromte Erzeugnisse verwendet. Verchromt wird auf elektrolytischem Wege. Obwohl die Dicke der aufgetragenen Chromschicht nicht mehr als $0,005\text{ mm}$ beträgt, macht sie die verchromten Gegenstände gegenüber äußeren Einwirkungen (Feuchtigkeit, Luft) beständig und läßt sie nicht rosten. Aus Chromoxid werden Chromziegelsteine, sogenannte Chrommagnesite, hergestellt, die man zur Auskleidung des Schmelzraumes metallurgischer Öfen und in anderen metallurgischen Einrichtungen verwendet.

Chromverbindungen findet man in Mineralien, die in Rhodesien (Südafrika), in Griechenland, auf Neukaledonien (Insel im Stillen Ozean in der Nähe von Australien) und im Ural vorkommen. $0,006\%$ der Gesamtatomzahl der Erdrinde entfallen auf Chrom, das zu den ziemlich verbreitetsten Elementen gehört. Die Farbe vieler Mineralien, z.B. Rubin und Smaragd, wird von Chrombeimengungen bestimmt.

Chrom ist lebensnotwendig für den pflanzlichen und tierischen Organismus. Es wirkt ebenso wie die Spurenelemente.

25. Mangan (Mn)

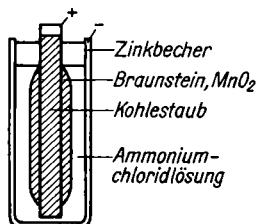
Plinius d. Ä. wies in seinen Schriften auf ein schwarzes Pulver hin, das die Eigenschaft besäße, Glas aufzuhellen. 1540 bestätigte der italienische Ingenieur und Wissenschaftler *Vanoccio Biringuccio* die Feststellung des *Plinius*. Ausgangsstoff des schwarzen Pulvers war der seit langem bekannte Pyrolusit (Braunstein). Man betrachtete das Mineral jahrhundertlang als eine Abart des Magneteisensteins (Magnetit). Daß es seiner chemischen Zusammensetzung nach Mangan-dioxid ist, wies erst 1774 der schwedische Chemiker *C. Scheele* nach. Im gleichen Jahre fand der Schwede *J. G. Gahn* ein bis dahin unbekanntes Metall, als er Pyrolusitpulver im Gemisch mit pulverisierter Holzkohle stark erhitzte.

Der Name des Metalls wird verschieden gedeutet. Die einen führen ihn auf den Braunstein (Pyrolusit) zurück, den man im Gegensatz zur weißen Magnesia, der Magnesium seine Bezeichnung verdankt, schwarze Magnesia nannte. Nachdem man das Metall in reinem Zustande dargestellt hatte, wurde es in Mangan umbenannt. Dem Namen legte man das griechische Wort „manganizein“ (reinigen) zugrunde, wobei man auf die Verwendung des Braunsteins im Altertum als Reinigungsmittel für Glas anspielte. Andere Forscher nehmen an, daß die Bezeichnung vom lateinischen Wort „magnes“ — Magnet hergeleitet wurde, da der Braunstein, aus dem man das Mangan gewinnt, im Altertum als Abart des Magneteisensteins (Magnetit) galt.

Mangan ist in allen Stahl- und Graugußsorten enthalten. Seine Fähigkeit, mit den meisten bekannten Metallen Legierungen einzugehen, nutzt man nicht nur bei der Gewinnung der verschiedenen Manganstähle aus, sondern auch bei der Herstellung einer großen Zahl Nichteisenlegierungen, auch Heuslersche Legierungen genannt (1898 von dem Metallurgen *F. Heusler* entdeckte Legierungen des Mangans mit Aluminium, Zink, Antimon und andern Nichteisenmetallen), von denen besonders die Mangan-Kupfer-Legierungen (Manganbronze) hervorzuheben sind. Manganbronze läßt sich, ähnlich dem Stahl, härten und magnetisieren, obgleich weder Mangan noch Kupfer bemerkenswerte magnetische Eigenschaften haben.

Hervorragende Eigenschaften hat Manganin, eine Kupfer-Mangan-Nickel-Legierung, die 11...13 % Mangan, 2,5...3,5 % Nickel, 86 % Kupfer und Beimengungen von Silizium und Eisen enthält. Infolge ihres hohen elektrischen Widerstands und der geringen Temperaturabhängigkeit ist diese Legierung besonders für die Herstellung von Präzisionsmeßwiderständen, sogenannten Normalwiderständen, geeignet. Die Eigenschaft des Manganins, seinen Widerstand linear zu ändern, wenn es hohen Drücken ausgesetzt wird, nutzt man in elektrischen Widerstandsmanometern aus, die es gestatten, sehr hohe Drücke in der Größenordnung bis zu 30 000 kp/cm² zu messen, bei denen eine Flüssigkeit oder ein Gas explosionsartig durch die Wandungen der Röhrenfeder hindurchdringen würden. Durch Messung des sich ändernden elektrischen Widerstandes von unter Druck stehendem Manganin kann man anhand einer vorher entworfenen Diagrammkurve den Druck mit hohem Genauigkeitsgrad ablesen. Die gleichen nützlichen Eigenschaften haben in noch höherem Maße die sogenannten Neumanganinlegierungen mit einem Gehalt von 60 % reinem Mangan.

Bild 27
Leclanché-Element



Die bekanntesten praktisch genutzten Manganverbindungen sind Mangandioxid und Kaliumpermanganat, das im Hausgebrauch auch „übermangansaures Kali“ genannt wird. Mangandioxid findet in galvanischen Elementen (z. B. den Trockenelementen für Taschenlampen) Verwendung, ferner bei der Chlordarstellung und der Herstellung von katalytischen Gemischen, beispielsweise von Hopkalit für Atemfilter. Außerdem wird es seit langem für Glasuren und Emailen benutzt. Kaliumpermanganat wird in der Medizin als antiseptisches Mittel (Auswaschen von Wunden, Pinseln von Brandwunden usw.) und für Magenspülungen als Gegengift bei Phosphor-, Alkaloid- und Zyanidvergiftungen angewandt, in der Chemie

bei analytischen Untersuchungen, der Darstellung von Chlor, Sauerstoff u. a.

Die Verbreitung des Mangans in der Natur kommt etwa der von Schwefel oder Phosphor gleich. Reiche Manganerzlager befinden sich in Indien, Brasilien, Süd- und Westafrika.

In bezug auf industriell verwertbare Manganerzvorräte steht die Sowjetunion an erster Stelle in der Welt. Pyrolusit findet man in Grusinien und der Ukraine, Rhodonit, ein Salz des Mangans und der Kieselsäure (Manganmetasilikat), im Ural. Lagerstätten dieses Minerals gibt es auch in der DDR, in Westdeutschland, Schweden, den USA und Australien. Die Farbe des Rhodonits ist zartrosa, worauf auch sein Name zurückzuführen ist (rhodon, griech.: rosa). Rhodonit läßt sich polieren und findet im Kunstgewerbe und im Bauwesen als Verkleidungsmaterial Verwendung.

Reines Mangan ist ein silbergrauer, mattglänzender, harter und spröder Stoff. Seine Dichte liegt bei $7,2 \dots 7,4 \text{ g/cm}^3$; sein Schmelzpunkt ist mit 1245°C niedriger als der des Eisens. An der Luft, besonders an feuchter, überzieht sich Mangan mit einem dünnen Oxidfilm. Die große Aktivität des Mangans wird beim Erschmelzen von Stahl genutzt, der durch einen Manganzuschlag von Schwefel- und Phosphorverbindungen gereinigt wird.

Mangan ist ein Bioelement, das in verschwindend kleinen Mengen im Organismus enthalten und für seine normale Entwicklung erforderlich ist. Einige pflanzliche und tierische Organismen speichern Mangan, z. B. Rostpilze (Uredineen), Seegras und Wassernuß (Trapa) in Mengen von bis zu 1 % ihrer Masse. Alle Versuche, Pflanzen auf Böden zu züchten, denen das Mangan entzogen oder durch andere Elemente ersetzt worden war, verliefen ergebnislos. Die Manganismut von Torf- und Sandböden sowie der Manganhunger der Pflanzen äußern sich durch Schwinden der grünen Farbe, eine Erscheinung, die man als Fleckenkrankheit bezeichnet.

Das menschliche Blut enthält 0,002 bis 0,003 mg Mangan/100 ml. Der tägliche Manganbedarf des Menschen beträgt $3 \dots 5 \text{ mg}$.

26. Eisen – Ferrum (Fe)

Im Periodensystem der Elemente ist kaum ein anderer Stoff zu finden, mit dem das Leben der Menschen so eng verbunden ist wie mit dem Eisen. Seine Bekanntschaft machte der Mensch vor undenklichen Zeiten. Dabei waren, so sonderbar es auch klingen mag, die ersten Eisenstücke, aus denen die Vorzeitmenschen Gegenstände herstellten, nicht irdischen Ursprungs, sondern stammten aus dem Kosmos, von auf der Erde gelandeten Meteoriten. Den Wahrheitsgehalt dieser Annahme beweist die Tatsache, daß bei den Ureinwohnern Grönlands, die keinesfalls Eisenerze kannten, aus Eisen hergestellte Messer gefunden wurden.

Es vergingen viele Tausende und Hunderte von Jahren, ehe der Mensch lernte, Eisen im Bergwerksbetrieb zu gewinnen. Wann und von wem erstmalig ein Eisenbarren aus Erz erschmolzen wurde, läßt sich heute nicht mehr ergründen. Aber das Bruchstück einer eisernen Sichel, die bei der Sphinx in der Nähe des ägyptischen Dorfes Karnak gefunden wurde und deren Alter man auf 3000 Jahre schätzt, Funde in China, Indien und in Grabstätten des assyrischen Reiches unter den Ruinen von Chorsabad lassen ein hohes Können der alten Metallurgen erkennen.

Bald lernte der Mensch die Vorzüge des Eisens schätzen. Vor allem an Orten, wo keine Eisenerze gefunden wurden, zählten Eisen und Eisenerzeugnisse zu den teuersten Handelsgütern. Der berühmte englische Seefahrer *James Cook* berichtet in seinen Reisebeschreibungen unter anderem, daß die Bewohner der von ihm besuchten Inseln des Stillen Ozeans nichts so zu seinen Schiffen lockte wie das Eisen. „Das Eisen war für sie stets die wünschenswerteste, kostbarste Ware.“

Im Verlaufe der Geschichte verwendeten die Menschen Eisen sowohl zu friedlichen wie zu kriegesischen Zwecken. Nicht von ungefähr ernannten die Gelehrten des Altertums Speer und Schild, die charakteristischen Utensilien des Kriegsgottes Mars, zu einem Symbol für Eisen. Oft entbrannten zwischen den Völkern Kriege um den Besitz von Eisenerzlagern. Der hauptsächliche Werkstoff, aus dem man die zahlreichen und verschiedenartigen Waffen zur Vernichtung von Menschen herstellte, war ebenfalls Eisen.



Bild 28. Stahlarbeiter

Nachdem der Mensch gelernt hatte, die hohen technischen Eigenschaften des Eisens richtig einzuschätzen, erhob er es zum wichtigsten Werkstoff seiner Tätigkeit, zur Grundlage des Maschinenbaues, des Transportes, der Industrie, mit einem Wort, zur Grundlage des wirtschaftlichen und technischen Fortschrittes. Aus Eisen bestehen sowohl Nadeln, Nägel und Messer als auch Schreitbagger, das Eisenbahnnetz, Ozeanriesen, die mächtigen Blockwalzwerke und gigantische Hochöfen, in deren feuerspeiendem Leib das Eisen selbst entsteht.

Das 19. Jahrhundert wurde zum Jahrhundert des Eisens. Der bekannte französische Ingenieur *Gustave Eiffel*, Erbauer einer

großen Zahl von Gebäuden und Brücken, schuf zur Pariser Weltausstellung 1889 aus Eisen den weltbekannten nach ihm benannten Turm. Bis zu einer Höhe von 300 m entstand aus 9000 t Eisen ein feines, durchsichtiges Gewebe eleganter Linien, gleich dem Symbol des technischen Fortschritts im 19. Jahrhundert.

Die Natur ist sehr reich an Eisen. Mit Hilfe der Spektralanalyse entdeckten die Astronomen dieses Element nicht nur auf der Sonne, sondern auch in der glühenden Atmosphäre unzähliger anderer naher und ferner Sterne. 66 % der auf der Erde gefundenen Meteoriten bestehen aus Eisen. Der größte bisher bekannte Meteorit wurde 1920 in Südwestafrika bei Grootfontein entdeckt. Er wiegt 60 t und mißt 2,5 m × 2,5 m × 2 m. Den zweitgrößten Meteoriten fand Kapitän Roß 1818 an der Melville-Bay (Grönland), 1894 entdeckte ihn der Polarforscher *Peary* nahe Kap York wieder und brachte ihn 1897 nach New York. Er ist 33,2 t schwer. Der in Mexiko gefundene Eisenmeteorit Bacubirito, der sich jetzt noch am Ort seines Niedergangs befindet, wiegt 24,5 t. Am 18. Oktober 1916 konnte man in der Nähe der Ortschaft Boguslawaka im Fernen Osten der Sowjetunion den Fall eines großen Eisenmeteoriten beobachten, der noch über dem Erdboden zerplatzte. Zwei Splitter, die von einer Expedition aufgefunden wurden, wiegen 256 kg.

Im Staate Arizona in den USA befindet sich auf einem Gebirgsplateau innerhalb harter Kalk- und Sandsteinschichten ein Steinwall, der einen Trichter von 1200 m Durchmesser und 210 bis 220 m Tiefe umgibt. Die Navajo-Indianer nennen diesen Ort „Teufelsschlucht“ (Cañon Diablo). Von Geschlecht zu Geschlecht wurde die Legende überliefert, daß vor undenklichen Zeiten an diesem Ort vom Himmel ein feuriger Geist herabgefahren sei. 1891 wurden Forscher auf die „Teufelsschlucht“ aufmerksam. Im Laufe der Jahre kamen sie zu der Überzeugung, daß dieser riesige Krater beim Niedergang eines gewaltigen Meteoriten entstanden sein müsse. Hierfür sprachen die vielen Eisensplitter, die in der Umgebung des Trichters in Entfernungen bis zu einigen Kilometern gefunden wurden. Die Masse der Splitter schwankte zwischen einigen Dutzend Gramm und einer halben Tonne. Der „Teufelsschlucht-Meteorit“ wog nach den Berechnungen von Fach-

wissenschaftlern einige zehntausend Tonnen. Er ging in vorgeschichtlicher Zeit nieder.

Heute sind viele Meteoritenkrater bekannt, von denen zehn einen Durchmesser von 20 bis zu 200 m haben. Auf der Ostseeinsel Sarema (Sowjetunion) befinden sich sechs Meteoritenkrater, deren größter (110 m Durchmesser) mit Wasser gefüllt ist. Ein riesiger Meteoritenkrater mit einem Durchmesser von 3 km wurde bei Luftaufnahmen im brasilianischen Bundesstaat Sao Paulo entdeckt. Wissenschaftler nehmen an, daß der Meteorit bei seinem Aufprall ein 500 m tiefes Loch in den Felsboden schlug. In Hessen ging 1916 ein 63 kg schwerer Eisenmeteorit nieder.

Gediegenes Eisen irdischen Ursprungs (tellurisches Eisen) ist eine große Seltenheit. In Form winziger Einschlüsse wurde es in Basalten, in der Lava von Vulkanen der Auvergne (südfranzösische Landschaft), in der Nähe der Westküste Grönlands und bei Kassel gefunden. Meteoriteisen ist nicht absolut rein, es enthält noch Nickel, Kobalt und einige andere Elemente. Die Verbreitung von chemischen Elementen in Meteoriten unterliegt den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie auf der Erde, ein Beweis für die materielle Einheit des Weltalls. Im Durchschnitt enthalten Eisenmeteorite 90 % Eisen, 8,5 % Nickel, 0,5 % Kobalt und bis zu 1 % andere Elemente (Phosphor, Schwefel, Kohlenstoff, Chrom, Kupfer). Auch Gold (bis zu 0,0004 %) und radioaktive Elemente (Uran, Radium, Thorium) wurden in Meteoriten entdeckt. Mit Hilfe der letztgenannten konnte ermittelt werden, daß die Eisenmeteoriten so alt wie die Erdkruste sind, die ältesten entstanden vor 2,8 Milliarden Jahren.

Meteoritisches Eisen unterscheidet sich von tellurischem durch einige besondere Eigenschaften. So läßt es sich nur in kaltem Zustand schmieden. Diese Erfahrung mußten im Jahre 1009 die Waffenschmiede des choresmischen Sultans machen, als es ihnen nicht gelingen wollte, auf Befehl ihres Gebieters aus einem Eisenmeteoriten in hergebrachter Weise einen Säbel auszuschmieden. Das Meteoriteisen ließ sich in erhitztem Zustande nicht bearbeiten, es zersprang in kleine Stücke.

Auch das innere Gefüge des Meteoriteisens ist anders als das des tellurischen Eisens. Ätzt man die polierte Fläche von Meteoriteisen mit einer Säure, dann zeigen sich lamellenartige

Gebilde, die man in der Metallographie als Widmanstättensche Figuren bezeichnet, so benannt nach dem Wissenschaftler *Widmanstätten*, der sie 1808 bei der Untersuchung eines Eisenmeteoriten beobachtete. An diesen Figuren läßt sich einwandfrei erkennen, ob Meteoriteisen oder aus Erzen erschmolzenes bzw. gediegenes tellurisches Eisen vorliegt.

Die Geophysiker behaupten, daß sich der zentrale Teil der Erde mit einem Radius von 3450 km scharf von den ihn überdeckenden äußeren Schichten abhebt, die man als Mäntel oder Schalen bezeichnet. Auf Grund überzeugenden Beweismaterials nimmt man an, daß der Erdkern zu 90 % aus Eisen und zu 10 % aus Nickel und Kobalt besteht. Durch die Masse der darüberliegenden Schichten ist der Erdkern zu einer Dichte von 11 g/cm^3 zusammengedrückt (normale Dichte $7,87 \text{ g/cm}^3$). Er befindet sich in flüssigem Zustand, wobei der innerste Teil die Eigenschaften eines festen Körpers hat.

Der den Erdkern überdeckende Mantel enthält ebenfalls Eisen, seine wichtigsten Elemente sind jedoch Sauerstoff, Magnesium und Silizium. Der äußere Teil des Mantels, der von einer dünneren Hülle besonderer chemischer Zusammensetzung bedeckt ist, wird Erdrinde oder Erdkruste genannt.

An der Grenze zwischen Erdrinde und äußerer Mantelfläche ändert sich schroff die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Erdbebenwellen. Diese Linie, die 1909 von dem kroatischen Geophysiker *A. Mohorovičić* entdeckt wurde, verläuft in den verschiedenen Gebieten der Erde in verschiedener Tiefe, im Durchschnitt 30 km unter der Oberfläche der Kontinente und 10 km unter der Oberfläche der Ozeane. Die Mohorovičić-Unterbrechungsgrenze (kurz Moho genannt) trennt die äußere Schicht der Erde, die 5 Masseprozent Eisen enthält, von den Manteltiefen. Auch die Kerne der übrigen Planeten des Sonnensystems bestehen aus Eisen. Auf dem Merkur ist Eisen das meistverbreitete chemische Element.

Fast alle Gesteine, Sande und Tone auf der Erdoberfläche enthalten Eisen in Form von Sauerstoffverbindungen, die man als Eisenerze bezeichnet. Eisenverbindungen zeichnen sich durch lebhaftes und bunte Farben aus, die von blaßgelb, leuchtendgelb, hellbraun, scharlachrot, rosa bis zu hellgrau und hellgrün reichen. Die Pracht der Eisenerzfarben zog schon die Aufmerksamkeit des Steinzeitmenschen an, wovon die



Bild 29. Die Förderbrücke von Klettwitz ist Beispiel einer modernen Stahlkonstruktion

Zeichnungen der urzeitlichen Künstler zeugen, die an den Höhlenwänden bis auf den heutigen Tag erhalten blieben. Auch jetzt noch finden die farbigen Verbindungen des Eisens als Mineralfarben unter den Bezeichnungen Ocker, Umbra u. a. in Kunst und Wirtschaft Verwendung.

An einigen Orten bildet das Eisen Erzansammlungen von gro-

ßer Mächtigkeit. Im Ural bestehen ganze Berge aus Eisenerz, z. B. die Magnitnaja Gora. Auch in Skandinavien werden große Mengen von Eisenerz gefunden. Die wichtigsten Eisen-vorkommen in der DDR sind Magneteisenstein und Roteisenstein im Harz und im Thüringer Wald. Das Ausmaß dieser Vorkommen ist aber verhältnismäßig bescheiden.

Mit einem Eisenvorkommen auf dem Mittellrussischen Landrücken hängt eine Anomalie des Erdmagnetismus zusammen, die der russische Astronom *Pjotr Borisowitsch Inochodzew* in den Jahren 1781 bis 1785 bei der geografischen Breiten- und Längenbestimmung von russischen Städten entdeckte. Hundert Jahre lang erregte die Erscheinung kaum das Interesse der Wissenschaftler, obwohl sich die Magnetnadel nicht nach dem Gesetz des Erdmagnetismus einstellte, sondern in die Ost-West-Richtung zeigte. Der Physiker und Mathematiker *Ernest Jegorewitsch Leist* kam 1897 nach sorgfältigen Untersuchungen der Anomalie auf dem Territorium des damaligen Gouvernements Kursk zu der Schlußfolgerung, daß die Ursache des anomalen Verhaltens der Magnetnadel auf das Vorhandensein reicher Eisenerzlagerstätten von 3,2 Milliarden Tonnen zurückzuführen ist.

Eine Bohrung, die 1898 bis zu einer Tiefe von 200 m vorgenommen wurde, verlief erfolglos. In den Zeitungen und Zeitschriften erschienen Artikel, in denen man über „Irrtümer“ Leists berichtete und seine Erkenntnisse in Abrede stellte. „Erdströme“ wurden als Ursache der magnetischen Anomalie angesehen.

Heute weiß man, daß die Eisenerzlagerstätten im Bereiche der Kursker magnetischen Anomalie die größten und reichsten der Welt sind und 40 Milliarden Tonnen bei einem Eisengehalt der Erze von 50 ... 70 % betragen. Die Menge der eisenarmen Erze (Eisenquarzite mit einem Eisengehalt von 30 ... 35 %) ist praktisch unerschöpflich und beläuft sich auf 10 Trillionen Tonnen. Die Kursker Vorkommen baut man jetzt teils im Tagebau, teils unter Tage ab.

Eisenverbindungen sind überall im Erdboden verstreut und außerordentlich wichtig für das Leben der Pflanzen, Tiere und Menschen. Als Bestandteil des Hämoglobins, des Blutfarbstoffes, bedingt Eisen die Farbe des Blutes. Seine wichtigste Funktion besteht darin, den Sauerstoff, der beim At-

men in die Lunge gelangt, allen Organen, Geweben und Zellen des Körpers zuzuführen. Eisen enthalten alle Teile des menschlichen Organismus, auch wenn sie keine Blutgefäße haben. Im Körper eines erwachsenen Menschen befinden sich 4 Gramm Eisen, wovon fast 75 % auf das Hämoglobin entfallen. Leber und Milz sind besonders eisenreiche Organe.

Seit die Bedeutung des Eisens für die Lebenstätigkeit des Organismus erkannt ist, werden Eisenverbindungen bei der Behandlung von Blutarmut, Erschöpfungszuständen und Kräfteverfall angewendet. Viele Organismen haben kein Hämoglobin. Eisen ist bei ihnen Bestandteil des Protoplasmas und so an der interzellularen Atmung beteiligt.

Pflanzen brauchen Eisen für die Oxydationsprozesse des Protoplasmas, für die Atmung und den Aufbau des Chlorophylls. Obgleich Eisen nicht zu Bestandteilen des Chlorophylls gehört, haben Pflanzen, denen man künstlich das Eisen entzieht, farblose Blätter. Fügt man aber dem Nährwasser verschwindend kleine Mengen von Eisensalzen bei, werden die Blätter bald wieder grün.

Eine große Rolle spielt Eisen im Leben bestimmter Mikroorganismen, die in Mooren, Pfützen, Seen und Eisenquellen leben. Sie sind imstande, organische Stoffe aus Kohlendioxid aufzubauen. Die dazu erforderliche Energie entstammt der Oxydation des im Wasser enthaltenen zweiwertigen Eisens in dreiwertiges. Das Endprodukt dieser Reaktion ist Eisen(III)-hydroxid, das sich in Form einer Art Mantel rund um den Mikroorganismus ablagert und das Wasser braunfärbt. Damit diese Eisenbakterien 1 Gramm organische Stoffe bilden können, müssen sie zweiwertiges Eisen zu mehr als 400 g Eisen(III)-hydroxid oxydieren.

Reines Eisen ist korrosionsbeständig und säurefest. Jedoch schon bei geringsten Beimischungen verliert es diese wertvollen Eigenschaften. Auf der Erde wird alljährlich fast ein Viertel des gewonnenen Eisens durch Korrosion zerstört. In chemisch reinem Zustande ist Eisen ein silbergraues, glänzendes und bildsames Metall, rein äußerlich dem Platin sehr ähnlich. Bei 20 °C beträgt die Dichte des Eisens 7,87 g/cm³. Es schmilzt bei 1539 °C und hat im schmelzflüssigen Zustand eine Dichte von 6,9 g/cm³. Sein Siedepunkt liegt bei 3000 °C. Von allen anderen Metallen unterscheidet sich Eisen durch seine



Bild 30. Schönheit des Industriebaues

ungewöhnliche Magnetisierbarkeit, die ebenso leicht wieder rückgängig gemacht werden kann, eine Eigenschaft, die auf den verschiedenen Gebieten der Elektrotechnik genutzt wird. Das chemische Symbol und die wissenschaftliche Bezeichnung Ferrum stammen aus dem Lateinischen.

27. Kobalt (Co)

Der älteste Ohren- und Halsspezialarzt der Stadt Swerdlowsk wandte sich an das Institut für Metallphysik der Uralzweigstelle der Akademie der Wissenschaften mit einer ungewöhnlichen Bitte. Er brauchte dringend einige starke Dauermagnete in Form eines langen und festen Drahtes, um einem kleinen Patienten das Leben zu retten, dem ein Nagel in einer der Bronchien saß. Versuche, diesen Fremdkörper mit Hilfe des Bronchoskops zu entfernen, waren nicht gelungen. Der Nagel war tief in die Bronchialwand eingedrungen. Es war unmöglich, den Nagelkopf mit einer Spezialzange zu fassen. Nach einigen Stunden hatte man im Laboratorium für Magnetlegierungen das Gewünschte hergestellt, das Kind war gerettet. Legierungen der Art, wie sie für Dauermagnete verwendet werden, enthalten 16 % Kobalt, 5,5 ... 8,5 % Chrom und 1 % Kohlenstoff. Eisenlegierungen mit bis zu 35 % Kobalt zeigen die größte Magnetisierbarkeit in Magnetfeldern mit einer Stärke von 5 A/cm. In letzter Zeit wurden allerdings auch billige Nickel-Aluminium-Legierungen gefunden, die ebenfalls magnetische Eigenschaften aufweisen.

Mit Hilfe von Kobaltzuschlägen erhält man auch Legierungen, die hitzebeständig, säurefest, chemisch träge, mechanisch hochfest sind und andere hervorragende Eigenschaften haben. Hierzu zählt beispielsweise Stellite, eine gießbare Hartlegierung, bestehend aus 45 ... 60 % Kobalt, 20 ... 35 % Chrom, 15 ... 20 % Wolfram, 1 ... 3 % Eisen. Stellite ist sehr hart und wird auf Schneidwerkzeuge (Drehmeißel, Hobelmeißel, Bohrer, Gesteinsbohrmeißel u. a.) sowie auf Maschinenteile, die starkem Verschleiß ausgesetzt sind, durch Auftragschweißen aufgebracht. Andere, ebenfalls Kobalt enthaltende hochfeste Werkstoffe sind die sogenannten Hartmetalle, die ihre Härte selbst bei Temperaturen bis zu 1000 °C behalten. Sie sind

weder Metalle im eigentlichen Sinne noch Legierungen, sondern bestehen aus hochschmelzenden Karbiden (besonders Wolfram- und Titankarbid), die in Pulverform, mit Kobalt- oder Nickel-Metallpulvern gemischt, gepreßt und dann im Elektroofen gesintert werden. Hartmetalle finden ebenfalls als Schneidwerkstoffe Verwendung, aus ihnen werden aber auch andere Teile, wie Drehmaschinen-Körnerspitzen, Drahtziehsteine u. a., hergestellt. Sie ermöglichen hohe Geschwindigkeiten bei der Bearbeitung von Metallen.

Die sogenannte Kovar- oder Ferniko-Legierung (eine Eisen-Nickel-Kobalt-Legierung mit 29 % Ni, 18 % Co, Rest Fe) hat den gleichen linearen Ausdehnungskoeffizienten wie Glas und ist hochbeständig gegenüber Quecksilberdämpfen. Sie kann daher in Glas eingeschmolzen werden. Aus dieser Legierung werden die Durchführungen für den elektrischen Strom in Glühlampen und Röhren aller Art hergestellt.

In der Natur kommt Kobalt in Form von Verbindungen in einer ganzen Reihe von Mineralien vor. Sie lassen sich in drei Gruppen einteilen, in arsenhaltige, schwefelhaltige und sauerstoffhaltige. Zur ersten und meistverbreiteten Gruppe gehören Speiskobalt oder Smaltin (eine Kobalt-Arsen-Verbindung), zur zweiten Gruppe die Pyrite oder Schwefelkiese (Eisen-Schwefel-Verbindungen), die zuweilen geringe Beimengungen von Kobalt enthalten, zur dritten Gruppe die Asbolane oder Erdkobalte. In gediegenem Zustand ist Kobalt (in Mengen zwischen 0,5 und 2,5 %) im Meteoriteisen enthalten. Von der Gesamtatomzahl der Erdrinde entfallen auf Kobalt 0,004 %.

Kobalt ist in reinem Zustand ein dehn- und schmiedbares, äußerlich dem Eisen ähnliches, weißglänzendes Metall mit rötlichem Schimmer; gegenüber Wasser, Luft und Säuren ist es beständiger als Eisen.

In den biologischen Prozessen spielt Kobalt eine wichtige Rolle. Fehlt es in den Geweben der Pflanzen und Tiere, treten Störungen in der Lebenstätigkeit dieser Organismen auf. Die Pflanzen entnehmen das Element dem Boden, der es in kleinen Mengen enthält.

Kobalt ist ein Bestandteil (4 %) des Vitamins B₁₂. Es ist das einzige metallhaltige Vitamin. Mangelt es an ihm im Organismus, entwickelt sich eine bösartige Form der Blutarmut,

die sogenannte perniziöse Anämie. Bei Haustieren ist sie durch kobalthaltiges mineralisches Beifutter heilbar.

In jüngster Zeit verwendet man Vitamin B₁₂ auch zur Behandlung von Asthma, Neuralgie, Tabes (Rückenmarksschwindsucht) und anderen Erkrankungen. Ein Kobaltisotop (Kobalt 60) wird in der Medizin anstelle von Radium benutzt. Durch Neutronenbestrahlung metallischen Kobalts im Kernreaktor erhält man radioaktives Kobalt mit einer Aktivität, die der von Hunderten und Tausenden Gramm Radium entspricht. Auf der Erde wurden bisher nicht mehr als 1000 Gramm Radium gewonnen, während sich Kobalt 60 viel billiger und in beliebig großen Mengen herstellen läßt. Die Erfahrungen bei der Anwendung von Kobalt haben gezeigt, daß es für Heil-

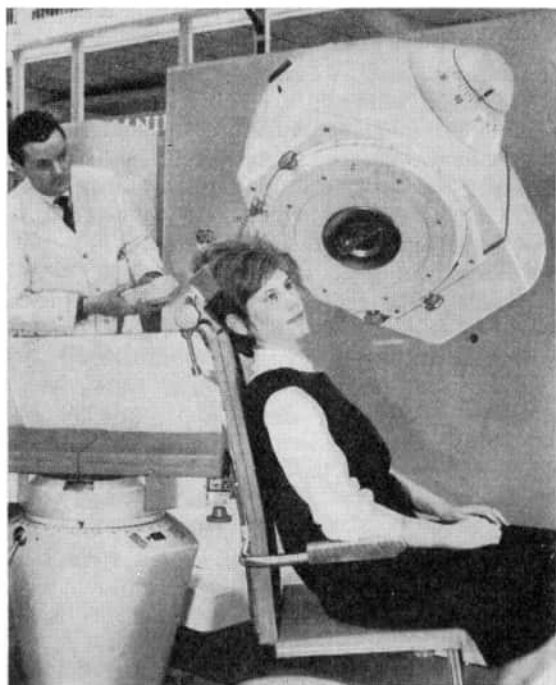


Bild 31. Die Gammastrahlung von Kobalt 60 wird in der Kobaltkanone zur medizinischen Therapie ausgenutzt

zwecke geeigneter ist als Radium. Es liefert eine hinsichtlich ihrer Energie gleichmäßigere Gammastrahlung, und seine Betastrahlen werden leichter absorbiert als die des Radiums. Radioaktives Kobalt zerfällt verhältnismäßig langsam; erst nach 5,26 Jahren verringert sich seine Aktivität auf die Hälfte.

Interessant ist der Einsatz von Kobalt 60 bei der Bekämpfung von Insekten, besonders von Fliegen, nach einem Verfahren, wie man es in letzter Zeit in den USA anwandte. Die Gesamtheit aller in einem begrenzten Gebiet lebenden Fliegen wurde mit sterilen männlichen Fliegen überschwemmt, deren Puppen unter entsprechenden Bedingungen bis zur Reife herangezogen worden waren. Zwei Tage vor dem Ausschlüpfen der erwachsenen Fliegen werden die Puppen 12 bis 14 Minuten mit Kobalt 60 bestrahlt. Die geschlüpften männlichen Fliegen sind dann steril. Auf diese Weise werden täglich 10 Millionen Fliegen gezüchtet, die dann zu 200 bis 800 Individuen je Quadratkilometer in den befallenen Gebieten von Flugzeugen abgeworfen werden. Die sterilen männlichen Fliegen paaren sich mit den in der Natur vorkommenden weiblichen, aber die abgelegten Eier entwickeln sich nicht, so daß die Fliegen in diesen Gebieten aussterben.

Der Name Kobalt entstammt der deutschen Bergmannssprache, in der man früher Mineralien, die trotz ihres metallischen Aussehens kein gutes Metall ergaben, als „Kobalte“ bezeichnete, da sie wie neckische Berggeister (Kobolde) die Bergleute foppten. Später schränkte man die Bezeichnung auf diejenigen schwer verhüttbaren Erze ein, die, weil sie Kobalt enthielten, Glas blau färben. Kobalt wurde zuerst 1735 von dem schwedischen Chemiker *Georg Brandt* dargestellt und als neuartiger Stoff erkannt.

28. Nickel (Ni)

1751 gelang es dem schwedischen Mineralogen und Chemiker *A. Cronstedt* ein Metall darzustellen, das er Nickel nannte. Der Name leitete sich vom Rotnickelkies, einem Nickelarsenid, her, das man für ein Kupfererz hielt. Nach vergeblichen Versuchen, aus diesem Erz Kupfer zu gewinnen, nannte man

es geringschätzig „KupfERNickel“, eine Verbindung mit dem bergmännischen Schimpfwort Nickel für „böser Geist“. Cronstedt bediente sich der zweiten Hälfte des alten Namens.

Die Anschauung, daß der „KupfERNickel“ ein Kupfererz sei, wurde auch nach der Entdeckung des Nickels eine Zeitlang noch von manchen Chemikern festgehalten, bis der schwedische Mineralog und Chemiker *T. Bergman* 1775 die Natur des Nickels genauer umriß und es rein darzustellen lehrte. Bergman erkannte auch bereits die weitgehende Ähnlichkeit des Nickels mit Eisen.

Im freien Zustand trifft man Nickel in Meteoriten an. Größtenteils ist es aber auch da mit Eisen legiert, wobei der Nickelgehalt zwischen 5 und 50 % schwankt.

Auf der Erde tritt Nickel meist zusammen mit Kobalt auf, und zwar in Form eines Gemisches von Nickelarsenid und Kobalt (Arsennickel, auch KupfERNickel oder Rotnickelkies genannt), oder es ist an Arsen und Schwefel (Gersdorffit oder Arsennickelglanz), oft auch an Eisen und Schwefel gebunden (Pentlandit, auch Eisennickelkies genannt). Ferner sind noch Millerit (Gelbnickelkies, Haarkies), ein Nickelsulfid, und Ullmannit (Antimonnickelglanz), eine Nickel-Antimon-Schwefelverbindung, zu nennen. Für die Nickelgewinnung von größter Bedeutung sind Garnierit, ein durch Verwitterung entstandenes Magnesiumnickelsilikat, sowie manche Arten des Magnetkieses, der durchschnittlich 3 % (oft relativ bedeutende Mengen) Nickel (in isomorpher Beimengung) enthält.

Die größten Nickelvorkommen befinden sich in Kanada (Magnetkies) und auf Neukaledonien (Garnierit). Die Sowjetunion hat Nickellagerstätten auf der Halbinsel Kola, im Ural und im Gebiet von Krasnojarsk (Sibirien).

Die DDR ist arm an Nickelvorkommen. Im Mansfelder Kupferschiefer ist Nickel enthalten, und bei Hohenstein-Ernstthal befindet sich eine Lagerstätte von Mangan-Nickel-Hydrosilikaten.

Die Darstellung von reinem Nickel aus Naturerzen, die stets noch andere Metalle enthalten, erfordert sehr viele Verfahrensstufen. Im reinen Zustande ist Nickel ein silberweißes, leicht braunschimmerndes Metall, das sich wie Kobalt leicht schmieden und polieren läßt.

Als Schutz gegen Oxydation von Metallen bringt man es als

dünnen Film von nur tausendstel Millimeter Dicke elektrolytisch auf die Oberfläche des zu schützenden Metalles auf. Wegen der hohen Herstellungskosten in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts galt Nickel als Metall für Schmucksachen. Später wurde es lange Zeit hauptsächlich als Legierungszuschlag für Stahlpanzerplatten benutzt. Jetzt verwendet man Nickel meist zur Gewinnung verschiedener Legierungen mit wertvollen Eigenschaften (Hitze- und Korrosionsbeständigkeit, hoher elektrischer Widerstand usw.). Eine im 19. Jahrhundert in Europa bekannt gewordene Nickellegierung erhielt die Bezeichnung Neusilber. Sie besteht aus 13,5...16,5 % Nickel, 61,5...68,5 % Kupfer und 18...22 % Zink und hat in mancher Beziehung tatsächlich silberähnliche Eigenschaften. Aus ihr werden z. B. medizinische Instrumente, Bestecke und Maschinenteile (Hähne, Ventile u. a.) hergestellt. Eine Nickellegierung mit einem Kupfergehalt bis zu 70 % trägt den Namen Nickelin. Sie hat hohen elektrischen Widerstand und wird zur Herstellung von Regulier- und Eichwiderständen sowie anderen elektrischen Geräten benutzt.

In einigen Staaten wird eine Legierung aus Nickel (25 %) und Kupfer (75 %) zur Prägung von Kleingeld verwendet.

Chromnickel besteht aus 60...80 % Nickel, 10...25 % Chrom sowie Eisen und Mangan. Es hat bei hoher Hitzebeständigkeit einen großen elektrischen Widerstand und eignet sich demzufolge als Material für Heizspiralen verschiedener elektrischer Wärmegeräte, wie Kochplatten, Bügeleisen und Tauchsieder usw.

Invarstahl, eine Nickel-Eisen-Legierung mit 36 % Nickel, hat einen sehr geringen linearen Ausdehnungskoeffizienten der nur ein Zehntel des Ausdehnungskoeffizienten von Eisen beträgt. Invarstahl ist daher besonders zur Herstellung von genauen Meßinstrumenten geeignet (Pendel, Längenmaße u. a.). Monelstahl mit einem Gehalt von etwa 68 % Nickel, 28 % Kupfer, 2,5 % Eisen und 1,5 % Mangan ist sehr beständig gegenüber chemischen Einflüssen und findet daher Verwendung im Schiffbau, in der Elektrotechnik sowie in der Farben- und chemischen Industrie für verschiedene Apparate und Teile.

Platinit, eine Legierung von Eisen mit Nickel (45...48 %), hat den gleichen kubischen Ausdehnungskoeffizienten wie Platin und Glas. Es eignet sich daher für die Herstellung von Tei-

len, die in Glas eingeschmolzen werden, z. B. Injektions-spritzen, Systeme in elektrischen Glühlampen, chemische Apparate usw.

Nickel in Verbindung mit Zuschlägen von anderen Metallen liefert Stähle mit verschiedenen wertvollen Eigenschaften, z. B. hoher Festigkeit, großer Zähigkeit oder großer chemischer Beständigkeit. Zusammen mit Chrom, Titan und Mangan verleiht Nickel dem Stahl besondere Korrosionsfestigkeit. Nichtrostender Stahl (auch Nirostastahl genannt) mit einem Gehalt von 8...11 % Nickel und 16...20 % Chrom wird Chrom-nickelstahl genannt. Er wird im Schiffbau verwendet, da er sich durch hohe Beständigkeit gegenüber Meereswasser auszeichnet. Stähle mit einem Nickelgehalt bis zu 25 % Nickel werden unmagnetisch. Sie eignen sich daher für die magnetische Abschirmung von Geräten, beispielsweise Kompaßgehäuse, sowie für unmagnetische Panzerplatten in Kriegsschiffen.

In feinverteiltem Zustand hat Nickel hohe katalytische Aktivität. Reines Nickel wird zur Herstellung von chemischen Laboratoriumsgeräten (Tiegel, Spatel u. a.) und in der Nahrungsmittelindustrie bei der Fetthärtung benutzt.

Nickeloxid wird bei der Herstellung von Nickel-Eisen-Akkumulatoren eingesetzt, die zwar gegenüber den Bleiakkumulatoren nur eine geringere Zellenspannung, dafür aber eine geringere Masse und längere Lebensdauer haben und einfach zu handhaben sind.

29. Kupfer – Cuprum (Cu)

Bereits in vorgeschichtlicher Zeit war Kupfer den Menschen bekannt. Zeugnis davon geben große Kupferklumpen, die mit Steinäxten bearbeitet wurden. Zum Beispiel fanden die Menschen des nördlichen Amerika an den Gestaden der Hudson-Bai und an den Ufern des Oberen Sees (Superior Lake) große Klumpen gediegenen Kupfers, das sie spanend formten. Dieses Verfahren wandten die Indianer noch zu Zeiten des Kolumbus an. Auf diese Weise wurde Kupfer eines der ersten Metalle, das der Vorzeitmensch bei seiner bewußten Tätigkeit anwandte.

Gediegenes Kupfer kommt nur selten in Form von Einzelkristallen oder kleinen und größeren Stücken vor. Der größte Fund wog 420 t. Bereits einige Jahrtausende v. u. Z. fand der Mensch daher Verfahren, dieses Metall aus Kupfererzen zu gewinnen. Beispielsweise gewannen die Ägypter Kupfer schon zu Zeiten der Pharaonen, also etwa 4000 Jahre v. u. Z. durch Verhüttung von Kupfererzen, vornehmlich von Malachit, die von der Halbinsel Sinai stammten. Seit uralten Zeiten sind auch die Kupfererze der Mittelmeerinsel Zypern bekannt. Man nimmt an, daß die lateinische Bezeichnung des Kupfers „cuprum“ auf den Namen der Insel Zypern (griech.: Kypros) zurückzuführen ist, wo sich Kupfererzbergwerke der Römer befanden. Sie nannten das Metall „aes cyprium“, woraus „cuprum“ wurde.

Alte Kupfergruben wurden auch in Mitteleuropa, in Österreich (Mitterberg bei Salzburg), entdeckt. Sie sind deswegen bemerkenswert, weil man dort Steinwerkzeuge gefunden hat, die beim Abbau benutzt wurden. Diese Tatsache veranlaßte einige Wissenschaftler zu der Annahme, daß das Kupferzeitalter keine selbständige Kulturepoche zwischen Stein- und Bronzezeit, sondern nur eine Art Fortsetzung der Steinzeit sei, während der Kupfer und Stein nebeneinander benutzt wurden. In der Sowjetunion befanden sich im Bereich des Donezbeckens (Donbass) und der jetzt überfluteten Stromschnellen des Dnepr Lagerstätten kupferarmer Erze. Die Vorfahren der Slawen, die im Donezbecken und im Dneprgebiet lebten, stellten aus ihnen Waffen, Zierat und Hausgerät her.

Die wichtigsten Kupfererze sind Kupferkies (Kupfer-Eisen-Schwefel-Verbindung), Kupferglanz (Kupfer-Schwefel-Verbindung), Fahlerz (Kupfer-Antimon-Schwefel-Verbindung), Buntkupfererz (Kupfer-Eisen-Schwefel-Verbindung), Malachit und Kupferlasur (Kupferkarbonate), Kupferindig (Kupfer und Schwefel) und Rotkupfererz (Kupfer und Sauerstoff). Größere Lagerstätten befinden sich in Spanien (Rio Tinto), Skandinavien, den USA, in Österreich, Ungarn, Italien, Jugoslawien, Bulgarien, Polen, in der Sowjetunion (Ural), in Chile, Argentinien und Westdeutschland. Für die Deutsche Demokratische Republik ist der Mansfelder Kupferschiefer von außerordentlicher Wichtigkeit.

Schon frühzeitig beobachteten die Menschen, wenn sie Kupfer bearbeiteten, seine geringe Härte und versuchten seine Eigenschaften zu verbessern. Bei ihren Bemühungen entdeckten sie zufällig eine Kupfer-Zinn-Legierung und bemerkten ihre Vorzüge. Sie ist härter als Kupfer, leichter schmelzbar, beständiger an der Luft, läßt sich polieren und gut in Formen gießen. Die Bezeichnung Bronze für die Kupfer-Legierung entstand bedeutend später und steht im Zusammenhang mit der kleinen italienischen Handelsstadt Brindisi, dem alten Brundisium, an der Küste des Adriatischen Meeres. Unter den Handelsgegenständen befanden sich auch bronzene mit der lateinischen Bezeichnung „ex Brundisi“, was soviel wie Kupfer aus Brindisi bedeutete.

Allmählich fand die Bronze Eingang in die praktische Tätigkeit des Menschen, die Bronzezeit begann. Gegenstände aus Bronze wurden bei den Assyriern, Ägyptern, Indern und anderen Völkern des Altertums angefertigt. Das Gießen ganzer Bronzestatuen lernten die Meister der Antike jedoch erst im 5. Jahrhundert v. u. Z. Einige dieser Kunstwerke erreichten gigantische Ausmaße. So war z. B. der 290 v. u. Z. von *Chares* aus Lindos zu Ehren des Sonnengottes Helios geschaffene und beim Erdbeben im Jahre 223 v. u. Z. zerstörte Koloß von Rhodos, eine Sehenswürdigkeit des alten Hafens Rhodos auf der Insel gleichen Namens im östlichen Teil des Ägäischen Meeres, 32 m hoch.

Zu hoher Meisterschaft in der Herstellung von Bronzezeug brachten es die Japaner. Für den Tempel Todaiji in Nara wurde 749 eine gigantische Buddha-Statue mit einer Masse von 400 t und einer Höhe von 16 m gegossen.

Kupfer fand die verschiedenartigsten Verwendungen. Einige Kupferlegierungen, beispielsweise Tombak, lassen sich ihrem Aussehen nach schwer von Gold unterscheiden. Flüssigkeiten haben in einem Gefäß aus einer solchen Legierung einen metallischen Beigeschmack. Schon *Aristoteles* schrieb 330 Jahre v. u. Z.: „In Indien gewinnt man Kupfer, das sich vom Gold nur durch seinen Geschmack unterscheidet.“

Dächer und Kuppeln mancher Kirchen und Baudenkmäler wurden und werden mit Kupfer gedeckt. Bekannt ist z. B. der Glockenturm der im Zentrum des Moskauer Kreml gelegenen Kathedrale „Iwan Weliki“, dessen zwiebelförmige Kuppel mit

vergoldetem Blech aus reinem Kupfer gedeckt ist. Nicht nur Kupfer und seine Legierungen waren den Alten bekannt. Chemische Analysen antiker Fresken, durchgeführt von dem englischen Chemiker *H. Davy*, ließen Kupferazetat, seit langer Zeit unter dem Namen Grünspan bekannt, erkennen, das in Form einer grellgrünen Farbe verwandt wurde. Solche Malereien entdeckte man in den Thermen des römischen Kaisers Titus und an Wandfresken in Pompeji. In dem Verzeichnis der aus dem alten Alexandrien ausgeführten Waren findet man „Kupfergrün“, eine Malachitpaste, die u. a. auch ein kosmetisches Mittel war. Mit dieser Farbe untermalten die vornehmen Frauen der Antike ihre Augen mit grünen Ringen, hielt man doch damals ein solches Make-up für schön.

In reinem Zustand ist Kupfer ein äußerst zähes und dehnbares Metall von eigentümlich roter Farbe, das in sehr dünnen Schichten grünlichblau durchscheinend ist. Es zeichnet sich durch große Dichte ($8,95 \text{ g cm}^3$) sowie ausgezeichnete Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme aus und wird in dieser Beziehung nur von Silber übertroffen; sein Schmelzpunkt liegt bei 1083°C .

Die Weltproduktion an Kupfer beläuft sich jährlich auf etwa 3 500 000 Tonnen. Diese große Zahl ist verständlich, denn ohne Kupfer wären die Elektrotechnik und ohne Kupferlegierungen der Maschinenbau nicht gut denkbar. Neben der Produktion von Primärkupfer spielt die Wiederverwendung von Kupfer aus Schrott eine immer größere Rolle und übersteigt die erstere um ein Vielfaches.

Nachdem in der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts *Christopher Planeti*, Verleger und Druckereibesitzer in Antwerpen und Leyden, für Bildreproduktionen den Kupferstich eingeführt hatte, wurde dem Kupfer ein neues Anwendungsgebiet erschlossen.

Kupfer ist das Metall vieler Legierungen. Zu ihnen gehören die Geschützbronze mit einem Gehalt von 90% Kupfer und 10% Zinn und die Glockenbronze mit $76 \dots 82\%$ Kupfer, $16 \dots 22\%$ Zinn und bis zu 2% Blei. Kunstbronze enthält $70 \dots 80\%$ Kupfer, $5 \dots 8\%$ Zinn, bis zu 10% Zink und bis zu 3% Blei. Die Zusammensetzung der Münzenbronze ist in den verschiedenen Ländern unterschiedlich.

Aus Kunstbronze wurde die 1868 an einer Felswand der In-



Bild 32. Kupferdrähte

sel Mas a Fuera im Stillen Ozean für den schottischen Seemann *Alexander Selkirk* errichtete Gedenktafel gegossen, die *Daniel Defoe* inspirierte, seinen unsterblichen „Robinson Crusoe“ zu schreiben. Leichter schmelzbare, billige und feste Kupfer-Zink-Legierungen sind die Messinge. Normales Messing, das 59...96 % Kupfer enthält, wird für die verschiedensten Erzeugnisse zu technischen und wirtschaftlichen Zwecken eingesetzt. Messing wird aus Walz- und Schmiedemessing als

Halbzeug in Form von Blechen, Bändern, Streifen, Stangen, Rohren oder Preßteilen oder als Formguß für Armaturen, Maschinenlager, Schiffsschrauben u. a. hergestellt. Die Legierungen Tombak, Manganin, Melchior, Deltametall, Blattgold, Neusilber, Konstantan u. a. enthalten Kupfer. Je nach dem Zusatzmetall spricht man zuweilen von Zinn-, Aluminium-, Blei- und Siliziumbronzen.

Ungeachtet der großen Fortschritte in der Abbautechnik und Verhüttung der Kupfererze und dem verhältnismäßig hohen Kupfergehalt der Erdrinde (0,003 ‰ der Gesamtatomzahl) macht sich seit Beginn des 20. Jahrhunderts Kupfermangel bemerkbar. Abbauwürdige Kupferlagerstätten bestehen hauptsächlich aus sulfidischen Erzen, also Kupfer-Schwefelverbindungen (Kupferglanz, Kupferkies u. a.). Ihr Kupfergehalt beträgt jedoch selten mehr als 2 ‰. Deshalb lohnt sich das Ausbringen des Kupfers erst dann, wenn man den Prozentgehalt der Kupfererze durch Flotation, d. h. Ausklauben des tauben Gesteins mit Hilfe von Wasser erhöht hat. Kupferreiche Erze werden nach dem trockenen Verfahren weiterverarbeitet. Dabei wird das Kupfersulfid abgeröstet und zum Metall reduziert. Man erhält Garkupfer mit einem Kupfergehalt von 99...99,6 ‰. Bei kupferarmen Erzen wendet man das nasse Verfahren an. Die zerkleinerten Kupfererze werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und ausgelaugt. Aus den Laugen kann man Kupfer als Kupfervitriol auskristallisieren lassen, oder man fällt es durch metallisches Eisen aus.

Der komplizierte Verhüttungsprozeß der Kupfererze endet mit der Elektrolyse. Der Reinheitsgrad des Elektrolytkupfers beträgt etwa 99,9 ‰. Als Nebenprodukte verbleiben im Anodenschlamm am Boden des Elektrolysebades die Begleitstoffe des Kupfers, wie Gold, Silber und manchmal auch Platin. Der Wert dieser „Abfälle“ deckt zuweilen vollständig die Elektrolysekosten.

Das neuste nasse Verfahren zur Kupfergewinnung ist das Auflösen der Kupfererze unter Tage. Unter Druck wird verdünnte Schwefelsäure in die Erzsichten gepumpt. Aus der Lösung wird über Tage dann das Kupfer durch Elektrolyse ausgeschieden.

Kupfer gehört zu den Bioelementen. Als Beschleuniger der sich in den Zellen abspielenden (interzellularen) chemischen

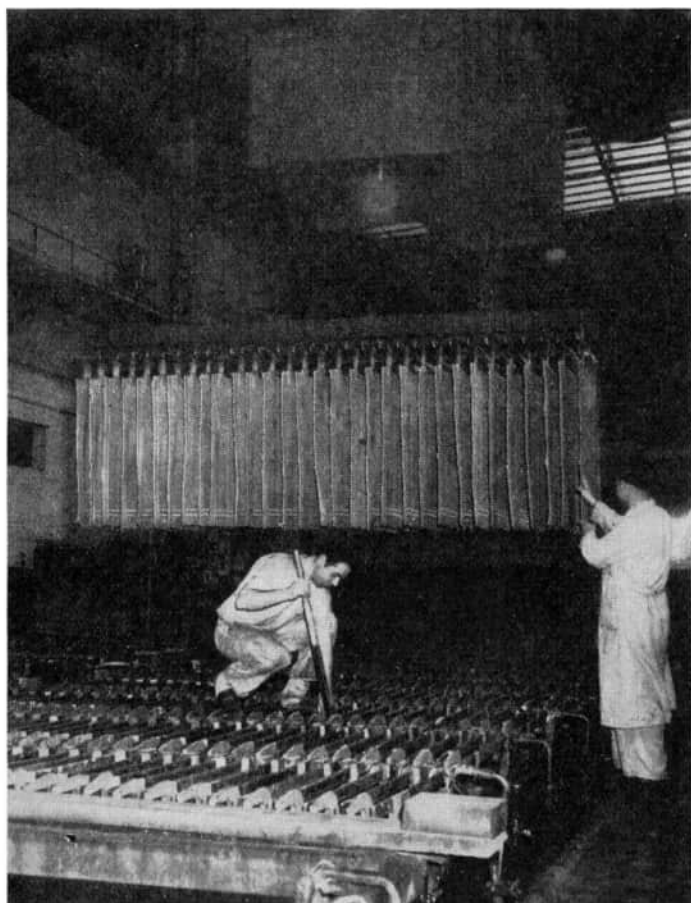


Bild 33. In der Kupferelektrolyse

Prozesse ist Kupfer in geringen Mengen für die Entwicklung der Pflanzen und Tiere erforderlich, z. B. fördert es die Hormonerzeugung. Innerhalb der Vertreter der Tierwelt enthalten die Wirbellosen (Tintenfische, Austern und einige andere Weichtiere) die größte Menge Kupfer. Im Organismus der Krustazeen (Krebstiere) und Zephalopoden (Kopffüßler) spielt

Kupfer die gleiche Rolle wie Eisen im Blut der Wirbeltiere. Es ist Bestandteil des Hämozyanins, des blauen Blutfarbstoffs, der seine Farbe durch Verbindung mit Luftsauerstoff erhält und sie nach Abgabe des Sauerstoffs an die Gewebe wieder verliert. Hämozyanin übernimmt hier die Funktion des Hämoglobins. Sein Kupfergehalt beträgt $0,33 \dots 0,38 \%$. Bei den höheren Tieren und beim Menschen enthält hauptsächlich die Leber Kupfer. Ungenügende Zufuhr dieses Elements (der Tagesbedarf des Menschen beträgt $0,002 \text{ g}$) führt zur Blutarmut (Anämie), Hämoglobinabnahme, Schwäche usw. Die löslichen Kupferverbindungen sind giftig. Deswegen werden aus Kupfer gefertigte Haushaltgegenstände innen verzinkt.

30. Zink (Zn)

Zink wird auf den verschiedensten Gebieten unseres täglichen Lebens verwendet. Die pharmazeutische Industrie braucht Zink zur Bereitung von Streupulvern, hygienischen Pasten, verschiedenen Salben, Pflastern u. a. Zinkoxid ist ein Bestandteil des Puders. Seine einzelnen Körnchen erinnern bei starker Vergrößerung an eine Spinne mit gespreizten Beinen. Infolge ihres Haftvermögens klammern sich die Zinkoxidteilchen an der rauhen Haut fest. Zinkoxid wird aus Zinkdämpfen gewonnen, die sich an der Luft entzünden und dabei einen Niederschlag in Form eines feinen weißen Pulvers liefern, der von Beimengungen gereinigt und gesammelt wird. Zinkoxid findet auch weitgehende Verwendung bei der Herstellung weißer Farben (Zinkweiß), wie sie im Malerhandwerk, in der Kunstmalerei usw. benutzt werden. Eine große Menge metallisches Zink verbraucht man für die Herstellung galvanischer Elemente.

Zink ist vollkommen in unser Alltagsleben eingedrungen. Aus ihm werden Badewannen, Dächer, Dachrinnen, Gießkannen, Draht für Schiffstau und noch vieles andere hergestellt.

Bis zu 40% der gesamten Weltproduktion an Zink wird für Schutzüberzüge gegen Korrosion von Gegenständen aus Eisen benutzt. Aus einer Kupfer-Zink-Legierung, dem Messing, bestehen alle großen Uhrwerksteile von bedeutenden Uhren der

Sowjetunion. Messing ist ein sehr verschleißfestes Material, denn erst nach hundert Jahren ununterbrochener Laufzeit wurde in der Turmuhr des Moskauer Kreml, die schon drei Jahrhunderte die Zeit anzeigt, ein einziges großes Messingteil, das Ankerrad von 50 cm Durchmesser, ausgewechselt.

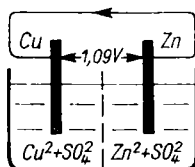


Bild 34
Daniell-Element

In biologischer Hinsicht ist Zink ein sehr interessantes Metall. Die Pflanzen brauchen für ihr normales Wachstum und ihre Entwicklung geringe Mengen Zink. Einige Pflanzen können dieses Element auch speichern, so der weitverbreitete Wegerich, der 0,02 ‰, das Veilchen, das 0,06 ‰ Zink enthält, und Pilze, beispielsweise der Butterpilz, der Brätling oder Birkenmilchling und der Birkenpilz. Bei einigen wirbellosen Tieren spielt Zink die gleiche Rolle wie Eisen im Blut der Wirbeltiere. Während der Entwicklung der Tierwelt spielte sich ein eigenartiger Prozeß bei der Wahl des besten Sauerstoffträgers für den Atmungsvorgang ab. Am geeignetsten hierfür erwies sich Eisen. Bei manchen Tieren hat diese Funktion jedoch Kupfer und bei anderen Zink übernommen. Die Asche einiger Krustazeen enthält 10 . . . 15 ‰ Zink. Im menschlichen Körper sind die Zähne (0,02 ‰), das Nervensystem und die Leber reich an diesem Metall.

Zink ist schon seit langem bekannt. Messing verwandte man bereits zu Zeiten Homers. Man gewann es, durch Schmelzen des Kupfers mit einer Erde, die die alten Griechen „kadmeia“ nannten (bei Plinius „cadmia“). Daraus ist wohl später der Name Galmei für das am frühesten bekannt gewordene Zinkerz, ein Zinkkarbonat, hervorgegangen.

1721 entdeckte der sächsische Metallurg und Lehrer *Lomonossows, Johann Friedrich Henckel*, ein Verfahren zur Darstellung von Zink aus Erz. Der Name Zink soll von dem persischen Wort „seng“ (Stein, Mineral) herkommen. Nach einer anderen Erklärung stammt die Bezeichnung von dem Wort Zincken, einem mittelalterlichen Namen für gezackte Erze.

In reinem Zustand ist Zink ein bläulichweißes Metall. In feuchter Luft überzieht es sich mit einer festhaftenden Deckschicht aus basischem Zinkkarbonat, das, da es in Wasser unlöslich ist, das Metall vor weiteren Angriffen schützt. Zinkdächer haben dadurch eine hohe Lebensdauer. Zwischen 100 und 150 °C ist Zink schmied- und dehnbar, so daß es sich gut pressen, walzen und zu Draht ausziehen läßt. Bei Temperaturen über 200 °C wird es jedoch wieder spröde, so daß es leicht zu Pulver zerrieben werden kann. Zink ist nicht beständig gegenüber Säuren und Laugen. Da gelöste Zinkverbindungen giftig sind, sollen Nahrungsmittel in verzinkten Gefäßen weder eingelegt noch gekocht werden.

Ausgenutzt wird die Löslichkeit des Zinks in Säuren bei der Herstellung von Druckstöcken für Illustrationen. Man überträgt die Bilder auf eine Zinkplatte, die dann mit Salpetersäure oder einem Gemisch aus Salpeter- und Salzsäure geätzt wird.

Zink wird meist aus sogenannten polymetallischen Erzen gewonnen, die noch Silber und Blei enthalten.

Die wichtigsten Zinkerze sind Zinkblende (Sphalerit), Rotzinkerz (Zinkit), Zinkspat (Galmei) und Zinkblüte (Verwitterungsprodukt des Galmei).

Deutsche Zinkerzfundstätten befinden sich im Schwarzwald, bei Grund im Harz und im Bergischen Land. An europäischen Vorkommen sind die Lagerstätten von Příbram (Tschechoslowakei) und in Gorný Šlask (Polen), in Spanien (Cartagena, Santander), Italien (Sardinien), Bulgarien (Rhodopengebirge), Griechenland und der Türkei von Bedeutung. Die Sowjetunion hat große Zinklagerstätten im Nordkaukasus, im Altai und im Karataugebirge (Kasachstan). Blei-Zink-Erze werden in den USA (Mississippi- und Missouribezirke, Colorado, Nevada, Utah, Arizona, Kansas, Arkansas), in Kanada, Bolivien und Australien gefördert.

31. Gallium (Ga)

Als *D. I. Mendelejew* sein Periodensystem aufstellte, verblieben in der dritten Gruppe Lücken. Er war der festen Überzeugung, daß dorthin einige damals noch unbekannte Elemente

gehörten. Das Element in der dritten Periode nannte er „Eka-Aluminium“. Vollkommen überzeugt von der Gesetzmäßigkeit des von ihm geschaffenen Periodensystems, sagte Mendelejew nicht nur das Vorhandensein der in diese Lücken gehörenden Elemente voraus, sondern beschrieb auch sehr genau deren Eigenschaften. Über das geheimnisvolle Eka-Aluminium schrieb er 1871 in der Zeitschrift der Russischen Gesellschaft, daß dieses Element eine Atommasse von etwa 68 und eine Dichte von etwa 6 g/cm^3 haben müsse; seine Schmelztemperatur sei sehr niedrig, so daß dieses Metall bereits in der Hand eines Menschen schmelzen müsse. Es würde wahrscheinlich auf spektroskopischem Wege entdeckt.

Am 20. September 1875 verlas man auf der Sitzung der Pariser Akademie der Wissenschaften einen Brief des französischen Chemikers *P. E. Lecoq de Boisbaudran*, worin er über die Entdeckung eines chemischen Elementes mit Hilfe der Spektralanalyse berichtete. Zu Ehren seines Vaterlandes Frankreich gab er dem neuentdeckten Element den Namen Gallium. Seine Eigenschaften ließen erkennen, daß es mit dem Eka-Aluminium identisch ist. Bemerkenswert ist, daß Lecoq de Boisbaudran die Dichte des Galliums anfänglich niedriger als Mendelejew mit nur $4,7 \text{ g/cm}^3$ ermittelte. Mendelejew schrieb ihm einen Brief, worin er auf den unterlaufenen Fehler hinwies. Lecoq de Boisbaudran wiederholte daraufhin sorgfältig seine Untersuchungen und überzeugte sich, daß der russische Chemiker, der Professor aus St. Petersburg, der niemals das Gallium in seinen Händen gehalten und nicht einmal dessen Spektrum gesehen hatte, im Recht war. In Wirklichkeit beträgt die Dichte des Galliums $5,94 \text{ g/cm}^3$. Gallium war das erste Element, das die Richtigkeit des Periodensystems bestätigte. Obwohl es in der Natur doppelt soviel Gallium wie Skandium gibt, sind galliumreiche Mineralien bisher kaum bekannt geworden. Dieses Element kommt sehr verstreut vor. Es findet sich als Begleiter des Zinks in vielen Blenden, aber stets nur in äußerst geringen Mengen ($0,002 \text{ ‰}$). Spurenweise tritt Gallium fast ständig als Begleiter des Aluminiums auf, da beide Elemente kristallchemisch verwandt sind. In der Natur ist Gallium deshalb meist nicht von Aluminium getrennt. Viel aluminiumhaltige Mineralien, darunter auch Bauxit, enthalten Gallium in einer Menge von etwa

0,002 ... 0,01 %. Dieser geringe Gehalt würde keine wirtschaftliche Gewinnung ermöglichen. Beim Bauxitaufschluß nach dem Bayer-Verfahren wird Gallium jedoch beträchtlich angereichert. Das bisher einzige galliumhaltige Mineral, Gallit, mit einem Galliumgehalt von 35 %, wurde unlängst in den Erzen der Lagerstätten von Tsumeb in Katanga (Südwestafrika) entdeckt.

Aus den Abfallösungen der Tonerdeproduktion wird Gallium von hoher Reinheit (99,9 %) elektrolytisch gewonnen.

Aus einer Million Tonnen verarbeiteter Bauxitmenge könnten etwa 60 t Gallium gewonnen werden. Daten über die Galliumproduktion werden nicht veröffentlicht, doch ist bekannt, daß in den USA 1948 insgesamt 48 kg gewonnen wurden. Der Preis für 1 Gramm reines Gallium ist demzufolge noch sehr hoch.

Anwendungen hat dieses seltene Element erst in jüngster Zeit gefunden. Wegen seines niedrigen Schmelzpunktes von 30 °C und seines hohen Siedepunktes bei 2300 °C verwendet man Gallium zur Füllung von Quarzthermometern für die Messung hoher Temperaturen. Auf Glas aufgetragen, liefert Gallium einen Spiegel, der Licht sehr stark reflektiert und eine Erwärmung von 500 ... 600 °C verträgt. Galliumarsenid ist ein ausgezeichnetes Halbleitermaterial. Es ist in der Lage, in sogenannten Sonnenbatterien sichtbares Licht direkt in elektrische Energie umzuwandeln. Solche Systeme sind für die Weltraumfahrt von großer Bedeutung.

32. Germanium (Ge)

Der Chemiker *Clemens Winkler*, Professor an der Bergakademie Freiberg, erhielt 1885 ein auf der „Himmelfürstgrube“ unweit Freiberg entdecktes, Argyrodit genanntes Mineral. Bei der ein Jahr später von Winkler vorgenommenen Analyse ergab sich folgende Zusammensetzung: 72,72 % Silber, 17,13 % Schwefel, 0,66 % Eisenmonoxid, 0,22 % Zinkoxid, 0,31 % Quecksilber, insgesamt 93,04 %. Was war der Rest? Winkler schied das Sulfid eines unbekannten Metalles aus, das er als zur Bor-Aluminium-Gruppe gehörig ansah. Fast gleichzeitig teilten *V. v. Richter* (25. Februar 1886), *D. I. Mendelejew* (26. Februar 1886) und *Lothar Meyer* (27. Februar 1886) Winkler mit, daß

das neuentdeckte Metall identisch mit Eka-Silizium sei, das von Mendelejew bereits 1871 vorausgesagt worden war. Erstaunlich ist, daß Mendelejew dieses Element, nachdem er es in der dritten Reihe zwischen Gallium und Arsen und in der vierten Gruppe zwischen Silizium und Zinn eingeordnet hatte, nicht nur Eka-Silizium nannte und seine Eigenschaften beschrieb, sondern auch die seiner Verbindungen. C. Winkler schrieb: „Wohl kaum gibt es einen glänzenderen Beweis für die Lehre von der Periodizität der Elemente...“

Germanium war lange Zeit wenig erforscht. Jetzt ist seine Chemie eingehender untersucht als die so altbekannter Metalle wie Eisen und Blei.

Germanium ist heute ein Metall der modernen Technik und wird vielfältig angewandt. Sein Einsatz begann mit dem Radar während des zweiten Weltkrieges. Auch optische Gläser mit einem Zusatz von Germaniumdioxid waren damals in der Fototechnik sehr geschätzt. So stellten die Engländer zur Bekämpfung der deutschen V-Waffen Visiereinrichtungen mit wämedurchlässiger Optik her, wozu man Germaniumglas verwandte, das infrarote Strahlen gut durchläßt. Juweliere und Zahntechniker benutzten eine Gold-Germanium-Legierung. Heute werden die viel Raum beanspruchenden Radioröhren durch Halbleitertrioden und -dioden ersetzt. Halbleiter oder Transistoren wiegen nur zehntel Gramm, Transistorempfänger haben die Größe einer Zigarettenschachtel. Der Germaniumkristall ersetzt ganze Gleichrichteranlagen. Ohne Germanium gäbe es keine Radargeräte, mit deren Hilfe man schon auf Hunderte von Kilometern ein anfliegenderes Flugzeug, einen die Schifffahrt gefährdenden Eisberg entdecken oder die Entfernung des Mondes von der Erde messen kann.

Eine Pille mit einem Germaniumtransistor, einem winzigen Radiosender und mikroskopisch kleinen Instrumenten, die die Temperatur, den Säuregrad des Magensaftes sowie den Wanddruck des Magens und der Därme bestimmen, wurde von *Manfred von Ardenne* zur Untersuchung der Magen- und Darmtätigkeit geschaffen.

Neuerdings werden Germanium-Gleichrichterdioden und Germanium-Verstärkertrioden zu Hunderten von Millionen hergestellt.

Germanium ist ein silberweißes Metall und erinnert in seinem

Aussehen an Zinn. Es ist verhältnismäßig leicht (Dichte $5,363 \text{ g/cm}^3$), aber schwerschmelzend (958°C). Ähnlich dem Wismut dehnt sich Germanium bei Abkühlung aus, wodurch ein lockeres Gefüge entsteht. Germanium hat einen hohen elektrischen Widerstand, der tausendmal größer ist als der des Kupfers. Er wächst mit zunehmendem Reinheitsgrad des Metalls. Dieses Metall unterscheidet sich grundlegend von anderen. Beim Erkalten dehnt sich Germanium aus, und je reiner es ist, um so schlechter leitet es den elektrischen Strom.

In der Natur ist, wenn auch verstreut, mehr Germanium als Blei vorhanden. Nur in Katanga (Kongo) werden Mineralien gefunden, die viel Germanium enthalten, so der Germanit von Tsumeb, aber auch Argyrodit und Renierit.

Bedeutend öfter als in anderen Mineralien ist Germanium in Braunkohlen, Steinkohlen, Anthrazit und Graphit anzutreffen. Es wurde berechnet, daß aus 10 Millionen Tonnen englischer Steinkohle 2000 t Germanium gewonnen werden könnten. Auffällig ist, daß dort, wo viel Steinkohle verbrannt wird, weniger Erkrankungen an Tuberkulose auftreten. Man nimmt an, daß Germaniumdioxid günstig auf die blutbildenden Organe wirkt.

Auch die Pflanzen enthalten Germanium, besonders Nadelhölzer (bis zu 100 g je Tonne Asche) und Seegras.

Die Darstellung des Germaniums aus verschiedenem Rohmaterial vollzieht sich nach einem komplizierten Verfahren, wobei stets Germaniumtetrachlorid als Zwischenprodukt auftritt. Tausende Tonnen Rohstoff müssen eine vielstufige komplizierte Behandlung durchlaufen, ehe aus ihnen eine merkliche Menge reines Metall ausgeschieden wird. Vom Standpunkt der Halbleitertechnik aus gesehen, ist dieses Produkt absolut unrein und noch vollkommen ungeeignet. Die Elektronik benötigt Germanium, in dem die Beimengungen zehnmillionstel Prozente nicht übersteigen dürfen. Mit anderen Worten: Auf eine Milliarde Germaniumatome darf nur ein Atom eines Begleitstoffes kommen, andernfalls verschlechtern sich die Halbleitereigenschaften des Germaniums.

Die Technologie der Germaniumproduktion stellt deshalb ausgefallen hohe Anforderungen. So müssen Fußböden und Wände der Werkräume sowie die Bekleidung des Bedienungspersonals

sonals in Farben gehalten sein, die keinerlei mineralische Pigmente enthalten; das Wasser muß höchste Reinheit haben; das Bedienungspersonal wird einer besonderen Bestrahlung unterworfen und noch vieles andere.

Die verstreuten Vorkommen und die Herstellungsschwierigkeiten des Germaniums erklären die geringe Ausbringung dieses so wertvollen Metalls. Beispielsweise wurden 1946 in den USA nur 800 kg erzeugt. Aber der Bedarf steigt ununterbrochen. In den kapitalistischen Ländern wurden 1955 bereits 23 t gewonnen, 1957 waren es schon 45 t und 1964 mehr als 100 t. 1940 kostete 1 kg Germanium neunmal soviel wie die gleiche Menge Gold, 1956 hatte es nur noch den halben Goldwert.

33. Arsen (As)

Die giftigen Verbindungen des Arsens waren bereits im alten Griechenland und Rom sowie in China und anderen Ländern bekannt. Man kannte die natürlichen Arsen-Schwefel-Verbindungen, das goldgelbe Auripigment und den dunkelroten Realgar, die beide als Farben und Arzneimittel verwendet wurden. Sie werden schon von *Aristoteles* und dessen Schüler *Theophrast* als „arsenikon“ und „sandarach“ erwähnt. Der auf die goldgelbe Farbe des Minerals hindeutende Name „auripigmentum“ findet sich zuerst bei *Plinius*. Auripigment, das aus Persien eingeführt wurde, benutzte man im alten Ägypten bereits 1500 v. u. Z. als Farbstoff. Man verwendete es in der Wandmalerei (Fresken) und zum Gelbfärben von Gebrauchsgegenständen. Eine geringe Menge dieses Minerals wurde in einem Leinwandsäckchen im Grabmal des Tutenchamon gefunden.

Später lernte man, Auripigment zu zerlegen, und gewann daraus einen giftigen Stoff, Arsenik (Arsentrioxid). Im 1. Jahrhundert u. Z. beschrieb der griechische Arzt *Dioskorides* die Darstellung des „weißen Arseniks“ durch Rösten des Auripigments. Freies metallisches Arsen beschrieb zuerst der deutsche Alchemist *Albertus Magnus* (1250). Wenn hieraus gefolgert wird, daß er es auch als erster hergestellt habe, ist dies lediglich eine Mutmaßung, denn bereits vor ihm benutzten die

Alchimisten die natürlichen Verbindungen des Arsens. Einige hielten es, ähnlich dem Schwefel, für einen Bestandteil der Metalle, weil man oft Arsen-Schwefel-Verbindungen in Gemeinschaft mit anderen Metallen fand, auch die Eigenschaft des Arsens, Kupfer weiß zu färben, also scheinbar in Silber umzuwandeln, hat zur Befestigung des für die alchimistische Epoche charakteristischen Glaubens an die Möglichkeit der Metallumwandlung (Transmutation) erheblich beigetragen. Offensichtlich war den Alchimisten auch schon gediegenes Arsen bekannt, das sich in der Natur gelegentlich als Scherbenkobalt (Fliegenstein) findet.

Arsen kommt gleich dem Phosphor in mehreren Modifikationen vor, von denen die gewöhnliche Form, das graue Arsen, am beständigsten ist. Ihres metallischen Glanzes und ihrer elektrischen Leitfähigkeit wegen bezeichnet man diese Modifikation auch als metallisches Arsen.

Im Gegensatz zu echten Metallen ist Arsen jedoch sehr spröde. Sein Schmelzpunkt liegt über dem Siedepunkt, so daß es sich bei Erwärmung, ohne zu schmelzen, verflüchtigt (sublimiert). Bei einer Temperatur von 180 °C beginnt Arsen merklich zu verdampfen.

Unter gewöhnlichen Bedingungen ist Arsen ein chemisch träges Element. Bei Erwärmung wird es chemisch aktiv und verbindet sich mit Schwefel, Chlor und anderen Halogenen. Mit Sauerstoff bildet Arsen das Arsentrioxid, auch Arsenik genannt, das zu den ältesten bekannten Giften gehört.

Bei Anwesenheit von Arsen entwickeln Säuren mit bestimmten Metallen (in chemischen und polygraphischen Betrieben) Arsen(III)-wasserstoff (Arsin), ein farbloses und in reiner Form geruchloses Gas, dessen Wirkung sich unter Umständen erst nach 5 bis 8 Stunden bemerkbar macht. Es kann schwere Vergiftungen, häufig sogar den Tod, verursachen.

Arsen spielt in Gerichtsprotokollen seit altersher eine bedeutende, aber unrühmliche Rolle.

Beispiel eines Arsenikgiftmordes, der erst nach 140 Jahren aufgedeckt wurde, ist die Vergiftung Napoleons I. Die Todesursache des französischen Kaisers, der nach der Insel St. Helena verbannt wurde, ist, wenn man den offiziellen Dokumenten Glauben schenkt, Magenkrebs gewesen. Jedoch soll sich in dem von Napoleon hinterlassenen Testament eine Stelle

befinden, die die Historiker unwillkürlich veranlaßte, dieser Diagnose kritisch gegenüberzustehen. In Aufzeichnungen, die Napoleon im April 1821, also einen Monat vor seinem Tode gemacht hatte, heißt es: „Ich sterbe keines natürlichen Todes. Mich ermordet die englische Oligarchie und ihre gedungenen Mörder.“ Außerdem sind Beschreibungen vom Krankheitsverlauf Napoleons bekannt, die von Augenzeugen hinterlassen wurden. Eine Gegenüberstellung dieser Daten mit dem für Magenkrebs charakteristischen Krankheitsbild veranlaßte viele Ärzte, die in den historischen Dokumenten angeführte Diagnose zu bezweifeln und als Todesursache Arsenikvergiftung anzunehmen.

Jetzt ermöglichte die Aktivierungsanalyse den Verdacht der Ärzte zu überprüfen. Die Fähigkeit des menschlichen Organismus, Arsen durch die Haut hindurch in Haare und Nägel zu überführen, benutzte der Wissenschaftler *H. Smith* von der Universität Glasgow (Schottland) dazu, die noch in einem Museum aufbewahrten Haare Napoleons zu untersuchen. Eine Haarsträhne wurde 24 Stunden lang mit einem Neutronenstrom aus einem Atomreaktor des Forschungszentrums in Harwell (England) bestrahlt. Anschließend wurden die Haare auf das Vorhandensein von radioaktiven Arsenisotopen untersucht, die bei der Reaktion von inaktivem Arsen mit Neutronen entstehen. Die Resultate zeigten, daß der Arsengehalt in den Haaren Napoleons dreizehnmal höher war, als er unter normalen Bedingungen sein darf. Damit bestätigte sich die Vermutung, daß Napoleon I. eines unnatürlichen Todes gestorben war.

Schließlich interessierte man sich noch dafür, den Arsengehalt der Haare Napoleons entsprechend ihrem Wachstum zu ermitteln. Ergab sich doch dadurch die Möglichkeit, Zeitdauer und Methoden der Vergiftung zu ermitteln. Zu diesem Zwecke untersuchte man einzelne Haarsträhnen stückweise, wobei man feststellte, daß sich das Arsen längs der Haare ungleichmäßig abgelagert hatte, was von einer allmählichen und systematischen Vergiftung Napoleons zeugte. Die hohe Empfindlichkeit der Aktivierungsanalyse gestattete, mit einer Genauigkeit von bis zu zwei Wochen das Eindringen der Arsenikgaben in den Organismus im Laufe der letzten Lebensjahre zu bestimmen. Arsenik war ein beliebtes Mittel für

Giftmörder. Als Mittel gegen Ratten und Mäuse konnte es jedermann kaufen. Außerdem war es früher vollkommen unmöglich, eine Arsenikvergiftung nachzuweisen, da keine Reaktionen bekannt waren. Die verschiedenen Arten von „Zauber- und Beseitigungswürzen“ enthielten oft Arsenik. Es sind auch Fälle von Massenvergiftungen bekannt geworden. Beispielsweise entwickelten bei einer Weihnachtsfeier mit kupferarsenithaltigem Schweinfurter Grün gefärbte Kerzen einen giftigen, arsenikhaltigen Rauch, der eingeatmet wurde und Vergiftungen hervorrief.

Nachdem der englische Chemiker *James Marsh* 1836 eine genaue Methode für den Nachweis von Arsen entwickelt und in der Praxis eingeführt hatte, wurden die Fälle vorsätzlicher Arsenikvergiftungen seltener. Marsh gelang es, noch 20 Jahre nach dem Tode eines mit Arsen vergifteten Menschen in dessen Grabstelle Arsen nachzuweisen.

Arsenik gehört zu den Giften, die bei allmählicher Einverleibung zu Immunität führen. Es sind Fälle bekannt, in denen gewohnheitsmäßige Arsenikesser Mengen zu sich nahmen, die die tödliche Dosis mehrfach überstiegen, und dabei gesund blieben. Tierversuche zeigten jedoch, daß an Arsenik gewöhnte Tiere schnell umkommen, wenn ihnen eine bedeutend geringere Dosis in die Blutbahn oder unter die Haut gespritzt wird.

Arsen findet sich in geringen Mengen im tierischen Organismus. Diese Entdeckung machte 1838 der französische Wissenschaftler *M. J. Orfila*. Es ist möglich, daß Arsen die Entwicklung anregt. Hierfür spricht die Tatsache, daß bei manchen Erkrankungen (Blutarmut, Appetitlosigkeit, Nerven- und Hautkrankheiten) geringe Arsenikgaben günstig wirken. Vollkommen konnte die Funktion des Arsens im Organismus jedoch noch nicht geklärt werden.

Arsen hatte in der Vergangenheit große medizinische Bedeutung. Dem deutschen Bakteriologen und Biochemiker *Paul Ehrlich* gelang es, in gemeinsamer Arbeit mit dem japanischen Chemiker *S. Hata* auf der Grundlage einer Arsenverbindung ein Präparat zu schaffen, mit dem sich erfolgreich eine schwere und bis dahin als unheilbar geltende Krankheit, die Syphilis, bekämpfen ließ. Jahrhundertlang war diese Krankheit eine wahre Geißel der Menschheit. Beim sechs-

hundertsechsten Versuch gelang es den beiden Wissenschaftlern, einen arsenhaltigen Stoff synthetisch darzustellen, der, für den menschlichen Organismus fast ungiftig, den Syphiliserreger vernichtete. Nach dem letzten, erfolgreichen Versuch nannte man den Stoff „606“ oder Salvarsan, was soviel bedeutet wie „sei begrüßt, Arsen“.

Arsenhaltige Präparate werden heute noch zur Heilung von Haut- und Blutkrankheiten angewandt. In der zahnärztlichen Praxis benutzt man Arsenverbindungen zur Abtötung der Zahnnerven. Während des ersten Weltkrieges wurde eine große Zahl Arsenkampfstoffe eingesetzt. Im Gegensatz zu den Meuchelmördern, die ihr Handwerk anonym betrieben, waren die Erfinder von Kampfstoffen so schamlos, ihren Namen mit der Erfindung zu verbinden. So trugen beispielsweise Adamsit und Lewisit die Namen zweier amerikanischer Chemiker.

Arsenverbindungen benötigen auch die Glas-, Porzellan- und Steingutindustrie, die Leder- und Rauchwarenzurichterei. In der Landwirtschaft benutzt man Arsenverbindungen zur Bekämpfung vieler Pflanzenschädlinge.

Arsenerzvorkommen gibt es in der Sowjetunion, in den USA, in Schweden, Mexiko, Japan, Bolivien und anderen Ländern.

34. Selen (Se)

Das griechische Wort „selene“ bedeutet Mond. Ein Element erhielt seinen Namen danach, weil es, ähnlich dem Mond, der die Erde im Weltraum begleitet, mit einem anderen Element, dem Tellur, vorkommt, das seinen Namen zu Ehren der Erde (lat.: tellus) erhielt. Selen wurde 1817 von dem schwedischen Chemiker *J. Berzelius* in Abfällen der Schwefelsäureproduktion entdeckt.

Bei einer Erdölbohrung bis zu einer Tiefe von 1200 m beobachtete man, wie aus dem Bohrloch eine Wasserfontäne empor schoß. Die ungestümen Wassermassen ergossen sich in einen Bach, an dessen Ufern saftiges Gras wuchs. Nach einiger Zeit merkte man, daß mit den dort weidenden Kühen etwas nicht in Ordnung war. Ihre Hörner waren verunstaltet, sie haarten sich und bekamen Schnupfen, ihre Klauen wurden

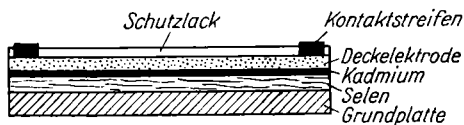
weich und verwandelten sich in formlose, kurze Stummel. Ein solch seltsames Krankheitsbild war den Tierärzten noch nicht vorgekommen. Die Chemiker untersuchten Gras und Boden und stellten geringe Mengen von Selen fest, die in Form von Verbindungen im Wasser des Bodens enthalten waren und die krankhaften Veränderungen hervorgerufen hatten.

Selen ist ein starkes Gift, das, ähnlich dem Arsenik, nachteilig auf den menschlichen und tierischen Körper wirkt. Bei Selenvergiftungen treten Kopfschmerzen, langwieriger Schnupfen, Ausschlag, Haarausfall, Weichwerden der Nägel und andere Symptome auf. Eine der Berufskrankheiten der Chemiker, die mit Selenverbindungen umgehen, erhielt die Bezeichnung „Selenschnupfen“. Bei chronischer Selenerkrankung scheidet der Körper Selenverbindungen aus, die einen widerlichen, unerträglichen Geruch haben.

In reinem Zustand ist Selen ein harter, grauer, metallisch glänzender Stoff. Er existiert in mehreren Modifikationen (d. h. in ihren Eigenschaften verschiedenen Erscheinungsformen des gleichen Stoffes) und zwar zwei metastabilen nicht-metallischen roten Formen und einer stabilen metallischen grauen Form. Selen ist unter normalen Bedingungen beständig und in seinen chemischen Eigenschaften dem Schwefel ähnlich. So reagiert es beispielsweise stürmisch mit Fluor und Chlor und verbindet sich bei Erwärmung mit Sauerstoff.

Im Gegensatz zu Schwefel leitet metallisches Selen, wenn auch nur schwach, den elektrischen Strom. Die Leitfähigkeit nimmt bei Belichtung stark zu, um im Dunkeln wieder auf den ursprünglichen Wert zurückzugehen. Diese die Halbleiter kenn-

Bild 35. Aufbau eines Fotoelements



zeichnende Eigenschaft nutzt man auf vielfältige Weise in der Elektrotechnik und Elektronik. Weite Verbreitung fanden z. B. die Selenfotозellen (genauer: Selensperrschichtfotозellen) und Selengleichrichter. Ferner findet Selen Verwendung bei der Vulkanisierung des Kautschuks sowie in der Glasindustrie

zur Entfärbung von Glas, das durch Eisensalze gefärbt ist. Auch in der Fotoindustrie, in der Physik und Astrophysik wird Selen zur Konstruktion von Präzisionsinstrumenten gebraucht.

In der Natur kommt Selen selten vor. Von der Atomzahl der Erdkrinde entfallen nicht mehr als ein hunderttausendstel Prozent auf Selen. Selenhaltige Mineralien in bedeutenden Mengen sind in der Natur kaum zu finden. Zu nennen wären Berzelianit, ein Selen-Kupfer-Erz, und Naumannit, ein Selen-Silber-Erz. Gewöhnlich finden sich Selenverbindungen in Form von geringen Beimengungen in den bei weitem mehr verbreiteten Schwefelmineralien.

Das Mineral Selenit, dessen Name an Selen anklängt, hat zu diesem keinerlei Beziehung. Es enthält kein Selen. Selenit ist Gips, oder genauer, eine Modifikation des Gipses, der bekanntlich aus Kalzium, Schwefel, Sauerstoff und Wasser besteht.

Die Hauptquelle zur Gewinnung von Selen sind Abfälle der Schwefelsäureproduktion (Bleikammerschlamm) und Niederschläge, die sich bei der elektrolytischen Reinigung des Kupfers bilden. Die gesamte Weltausbeute an Selen betrug viele Jahre lang nur einige hundert Tonnen jährlich. Weil damit der Selenbedarf nicht gedeckt werden konnte, hat sich die Produktion in letzter Zeit beträchtlich erhöht.

35. Brom (Br)

In reinem Zustand ist Brom eine sehr giftige, dunkelrote, fast braune schwere Flüssigkeit (Dichte $3,1 \text{ g/cm}^3$), die an der Luft schon bei normaler Temperatur allmählich verdampft. Bromdämpfe sind lebhaft rotbraun und haben einen spezifischen, beklemmend beißenden Geruch, der die Schleimhäute heftig reizt. Seines unangenehmen Geruches wegen erhielt das Element seinen Namen nach dem griechischen Wort „bromos“, was soviel wie Gestank, übler Geruch, übelriechend bedeutet. Schon bei geringsten Spuren von Bromdämpfen in der Luft zieht sich der Mensch eine schwere Vergiftung zu. In Form von Salzen, entweder Natriumbromid, seltener Kaliumbromid, wirkt Brom in geringen Gaben beruhigend.

Brom ist sowohl in pflanzlichen wie in tierischen Organismen zu finden, besonders im Blut, in der Rückenmarkflüssigkeit, in der Hirnanhangdrüse und in den Nebennieren. Nach Angaben verschiedener Wissenschaftler scheidet das letztgenannte Organ ein bromhaltiges Hormon aus, dessen physiologische Funktion in der Wiederherstellung und Verstärkung des Hemmungsprozesses im Zentralnervensystem besteht, was von großer Bedeutung für die Regulierung der Nerventätigkeit ist.

Brom ist ein chemisch sehr aktives Element, das sich mit vielen Elementen unmittelbar zu verbinden vermag. In der Natur kommt Brom nur gebunden vor, jedoch niemals in Schichten oder Salzlagern von großer Mächtigkeit.

Ohne Bromverbindungen wäre keine Fotoaufnahme möglich, denn sowohl Filme als auch fast alle Fotopapiere sind mit einer dünnen Emulsionsschicht aus Gelatine und Silberbromid überzogen. Diese Bromverbindung ist höchst lichtempfindlich. Setzt man sie in einer Fotokamera der Einwirkung des Lichtes aus, dann zersetzt sie sich mehr oder weniger stark, je nach der Beleuchtungsstärke des zu fotografierenden Gegenstandes. Bei der Entwicklung des Films erhält man ein Negativ, mit dessen Hilfe sich auf dem Fotopapier ein genauer positiver Abzug herstellen läßt. Ohne Silberbromid wären sowohl die Fotografie und das Filmen als auch die experimentellen Naturwissenschaften sehr schwer vorstellbar.

Brom wird außerdem zur Darstellung von anorganischen sowie vor allem von zahlreichen organischen Bromverbindungen und zu Desinfektionszwecken verwendet. Zu den Hauptverbrauchern von Brom gehört auch die Kraftstoffindustrie, die es zur Herstellung von Antiklopfmitteln für Flugzeug- und Kraftfahrzeugtreibstoffe benötigt.

Als Verbrechen gegen die Menschlichkeit und in Verletzung des Völkerrechts werden Bromverbindungen seit dem 1. Weltkrieg als Tränengaskampfstoff eingesetzt.

1826 wurde Brom von dem jungen, an einer höheren Lehranstalt in Montpellier (Südfrankreich) tätigen Chemiker *A. J. Balard* entdeckt, der dadurch weltbekannt wurde. Später berief man ihn nach Paris als Professor und Inspektor der höheren Lehranstalten. Aus diesem Anlaß soll der berühmte

deutsche Chemiker *Justus von Liebig* gesagt haben: „Nicht Balard entdeckte das Brom, sondern das Brom entdeckte Balard.“

Im Mineralreich findet sich Brom in Form von Silberbromid als Bromargyrit (Bromit) in Chile und Mexiko. Für die DDR hat besonders das Vorkommen in höheren Konzentrationen in den Staßfurter Kalisalzen Bedeutung (Bromkarnallit, bromhaltiger Sylvinit). In der Hauptsache werden Bromverbindungen jedoch aus dem Wasser von Salzseen oder Meeren gewonnen, indem man das Wasser in flachen Bassins verdunsten läßt und die entstandene Sole anschließend mit Chlor behandelt.

36. Krypton (Kr)

Nach der Entdeckung der Edelgase Argon und Helium in den Jahren 1894 bzw. 1895 brauchte man nur das Periodensystem Mendelejews zu betrachten, um zu der Überzeugung zu kommen, daß in der Natur noch andere Gase mit ähnlichen Eigenschaften existieren müssen. *W. Ramsay*, der an der Entdeckung des Argons beteiligt war, schrieb hierzu: „...sie müssen kontinuierlich in der Atmosphäre gefunden werden, wie gering auch ihre Menge sein mag...“ 1898 wurde aus der Luft Neon ausgeschieden, und bald darauf noch ein anderes Gas, das wegen der Schwierigkeiten, die seine Auffindung und Ausscheidung bereitet hatten, den Namen Krypton erhielt (kryptos, griech.: verborgen). Enthält doch 1 m³ Luft nur 1 mm³ Krypton. Als Rohstoff für die Gewinnung der ersten Portionen dieses Gases dienten 100 cm³ flüssige Luft. Die spektroskopische Untersuchung bestätigte die Existenz des neuen Elementes. Das „verborgene“ Gas zeigte Linien, die bei keinem der bis dahin bekannten Stoffe auftraten.

Die moderne Technik gestattet, Krypton aus der Luft in bedeutenden Mengen zu gewinnen, und es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß dieses Edelgas bald Argon in der Glühlampenindustrie ersetzen wird. Ein Krypton-Xenon-Gemisch wird bereits jetzt zur Füllung von Glühlampen und Leuchtreklameröhren benutzt. Kryptongefüllte Lampen sind wirtschaftlicher im Betrieb; bei gleichem Energieverbrauch liefern sie mehr

Licht, vertragen besser Überlastungen und haben eine bedeutend längere Lebensdauer, weil die bewegungsträgen Kryptonatome die Wärme des Glühfadens nur langsam an die Glaswand abgeben und die Verdampfung des Metallfadens verzögern.

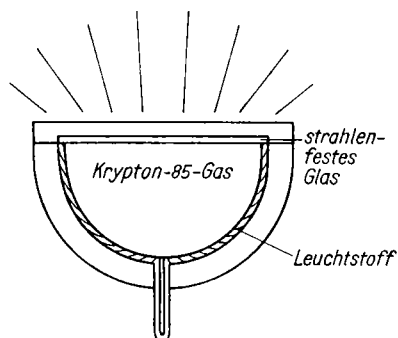


Bild 36
Schalenförmige Lichtquelle
mit dem radioaktiven Gas
Krypton 85

Es sind sechs stabile Isotope des Kryptons bekannt. Der größte Teil (57,02 %) der Atome im natürlichen Gemisch des Kryptons entfällt auf das Isotop der Massenzahl 84 (Krypton 84). Künstlich wurden etwa zwanzig Isotope des Kryptons dargestellt, von denen das radioaktive Krypton 85 die meiste Verwendung fand. Wegen seiner intensiven Betastrahlung wird es zur Füllung von Spezialelektronenröhren benutzt, in denen radioaktive Strahlung in sichtbares Licht umgewandelt wird. Derartige Röhren bestehen aus einem Glaskolben, dessen Innenwandung mit einer phosphoreszierenden Schicht belegt ist. Die auftreffenden Betastrahlen des Kryptons 85 bringen die Schicht zum Leuchten. Dieser Lichteffect ist bis zu einer Entfernung von 450 ... 500 m noch gut sichtbar. Im Umkreis von 3 m kann noch bequem Zeitung gelesen werden. Dabei haben diese Röhren bei einer Halbwertszeit des Kryptons von 10,3 Jahren hohe Lebensdauer, und sie arbeiten auch unter Freiluftbedingungen unabhängig von der Stromquelle.

Von großer Bedeutung für die medizinische Diagnose mehrerer Krankheiten ist die Ermittlung der Blutmenge, die sich je Zeiteinheit durch die Gefäße der verschiedenen Organe (Gehirn, Nieren usw.) bewegt. Auch dazu verwendet man Krypton 85. Es wird durch die Lunge in den Organismus einge-

führt, indem der Atemluft eine bestimmte Dosis beigemischt wird. Die Geschwindigkeit, mit der die Sättigung des im Blutstrom des betreffenden Organes gelösten Luft-Gas-Gemisches vor sich geht, wird mit Hilfe einer radiometrischen Apparatur bestimmt. Dieses Verfahren ist vollkommen ungefährlich, da Krypton aus dem Organismus schnell wieder ausgeschieden wird, ohne irgendwelche schädliche Wirkung zu hinterlassen.

Lange Zeit galten die Edelgase als chemisch träge. Seit 1962 sind jedoch die ersten Verbindungen bekannt. So entsteht z. B. unter Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf ein Gemisch von flüssigem Krypton und Fluor, aber auch bei einer elektrischen Entladung in einem solchen Gemisch Kryptondifluorid.

37. Rubidium (Rb)

Rubidium ist ein weiches, leichtschmelzendes Metall (Schmelzpunkt 38,5 °C) von silberweißer, metallisch glänzender Farbe. Seinen Namen (rubidus, lat.: dunkelrot) erhielt es wegen der charakteristischen roten Linien im Spektrum, auf Grund deren es 1861 von dem Chemiker *R. Bunsen* und dem Physiker *G. Kirchhoff* entdeckt worden war. Die Rubidiumverbindungen sind ständige Begleiter der Natrium- und Kaliumverbindungen. Den höchsten Gehalt an Rubidiumverbindungen haben die Wässer einiger Mineralquellen und Mineralien vulkanischen Ursprungs (Lepidolith oder Lithionglimmer). Von der Atomzahl der Erdrinde entfallen 0,004 % auf Rubidium.

Einzelne Pflanzenarten entnehmen dem Boden Rubidium, um es in den Blättern oder Nadeln zu speichern. Besonders viel Rubidium enthalten einige Rübensorten. Auch im Traubensaft ist Rubidium in Mengen von 0,5 bis 1 mg je Liter enthalten. Im tierischen Organismus konzentriert sich Rubidium in den roten Blutkörperchen (Erythrozyten) und in einigen Muskelgruppen, beim Menschen z. B. im Herzmuskel.

Rubidium ist reaktionsfähiger als Kalium und Natrium. Bei Berührung mit Luft entzündet es sich spontan und verbrennt mit heller rosavioletter Flamme. Mit Wasser reagiert es explosionsartig und in gleicher Weise stürmisch mit Fluor.

Chlor, Brom, Jod und Schwefel. Um es vor äußeren Einflüssen zu bewahren, hält man Rubidium in Gefäßen, die mit wasserfreiem Petroleum gefüllt sind. Rubidium (Dichte $1,5 \text{ g/cm}^3$) ist schwerer als Petroleum, mit dem es nicht reagiert.

Vom Rubidium existieren zwei Isotope, von denen das eine, Rubidium 87, radioaktiv ist. Es sendet Elektronen sehr hoher Geschwindigkeit aus (Betastrahlen) und verwandelt sich in Strontium 87. Seine Halbwertszeit beträgt etwa 60 Millionen Jahre. Die hervorstechendste Eigenschaft des Rubidiums ist seine eigenartige Lichtempfindlichkeit. Unter Einwirkung von Lichtstrahlen wird es zur elektrischen Stromquelle. Eine derartige Erscheinung bezeichnet man als Fotoeffekt und nutzt sie zur Herstellung von Fotozellen aus, in denen die Lichtenergie unmittelbar in Elektroenergie umgewandelt wird. Fotoelemente finden ausgedehnte Anwendung bei Tonfilm und Fernsehen, bei der Automatisierung komplizierter Produktionsprozesse, der Fernsteuerung von Aggregaten und Maschinen, besonders in der Atomtechnik. In Form von Rubidiumchlorid, -bromid und -jodid wird dieses Element in der Medizin als schmerzstillendes Medikament und als Beruhigungsmittel eingesetzt. Man wendet es auch bei der Behandlung von Epilepsie an.

38. Strontium (Sr)

Im Jahre 1787 wurde in der Nähe des in Westschottland gelegenen Dörfchens Strontian ein bis dahin noch unbekanntes Mineral entdeckt, das man nach seinem Fundort Strontianit nannte.

Für dieses Mineral interessierte sich der englische Forscher *A. Crawford*. Er studierte die chemischen Eigenschaften des Strontianits und sprach die Vermutung aus, daß in ihm eine bis dahin noch unbekannte „Erde“ enthalten sei.

Unabhängig hiervon untersuchte der in Rußland wirkende Chemiker *Tobias Lowitz* das Mineral Baryt (Schwerspat) und fand 1792, daß es neben Bariumoxid als Beimischung auch „Strontianerde“ enthielt. Da Lowitz in seinen Schlußfolgerungen sehr vorsichtig war, entschloß er sich, seine Entdeckung nicht vor Abschluß einer sorgfältigen Überprüfung der

Versuche zu veröffentlichen, für die er eine große Menge „Strontianerde“ benötigte, die ihm anfänglich nicht zur Verfügung stand. Als seine Untersuchungen abgeschlossen waren und deren Ergebnisse in der Abhandlung „Über Strontianerde im Schwerspat“ zur Veröffentlichung vorlagen, erhielt er aus dem Auslande chemische Fachzeitschriften, in denen Versuche des deutschen Chemikers *Klaproth* behandelt wurden, die sich mit den von Lowitz erhaltenen Resultaten deckten.

Unabhängig von Klaproth und dem englischen Chemiker *Th. C. Hope*, der 1792 im Strontianit ein neues Metall entdeckte, wies im gleichen Jahre auch Lowitz die Existenz dieses Metalles in einem neuen, Zölestin genannten Mineral nach.

In freiem Zustande wurde das neue Metall 1808 von *H. Davy* dargestellt und nach dem Orte Strontian, wo zuerst seine „Erde“, eine Verbindung des Metalles mit Sauerstoff und Kohlenstoff, entdeckt worden war, Strontium genannt.

Strontium ist ein silbrig glänzendes, leichtes und ziemlich weiches Erdalkalimetall (Dichte $2,6 \text{ g/cm}^3$). Sein Schmelzpunkt liegt bei 757°C und sein Siedepunkt bei 1366°C . Die Eigenschaft der flüchtigen Strontiumverbindungen, beim Verbrennen eine Flamme lebhaft karmesinrot zu färben, bestimmte die praktische Verwendung der Strontiumsalze in der zivilen und militärischen Pyrotechnik. Für Feuerwerke, Leuchtkugeln, Signalaraketen und Warnfeuer waren Strontiumverbindungen seit langem unerlässlich.

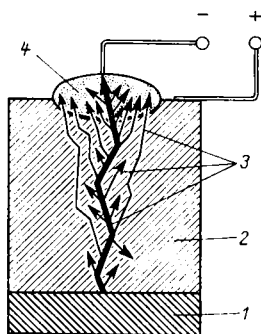


Bild 37

Aufbau einer Atombatterie

- (1) Platte aus radioaktivem Strontium, die Elektronen aussendet
- (2) Halbleiterschicht (Silizium)
- (3) zusätzlich in Bewegung gesetzte Elektronen
- (4) Halbleitergleichrichter

Erst mit der Beherrschung der Atomenergie eröffneten sich weitere Perspektiven für die praktische Anwendung einiger radioaktiver Isotope des Strontiums, von denen bis jetzt 15 mit den Massezahlen 81 bis 97 bekannt sind. Ihre Lebensdauer ist, mit Ausnahme der des Strontiums 90, gering, wobei ihre Halbwertszeit zwischen zehntel Minuten und 65 Tagen schwankt. So liegt dem Betrieb von Atombatterien die Fähigkeit des Strontiums zugrunde, Elektronen von großer Energie auszustrahlen. Radioaktives Strontium, das in Batterien von der Größe einer Streichholzschachtel vereinigt ist, kann ununterbrochen 15 bis 25 Jahre lang Strom liefern. Vielleicht werden sie in einigen Jahren schon in Telefonen und Rundfunkgeräten angewandt. Die Schweizer Uhrmacher z. B. benutzen Strontiumbatterien, um den störungsfreien Gang elektrischer Uhren zu garantieren.

In Kanada wird das radioaktive Isotop Strontium 90 als Stromquelle einer automatischen Wetterwarte auf der Insel Axel-Heinberg-Land benutzt. Das radioaktive Material ist von einer dreischichtigen Legierung umgeben, die von einem Bleimantel abgeschirmt wird. Die sich beim radioaktiven Zerfall des Strontiums bildende Wärme wird von Thermoelementen in Elektroenergie umgewandelt und in Akkumulatoren gespeichert, die die verschiedenen Geräte zur Messung der Temperatur, des Luftdruckes sowie der Windgeschwindigkeit und -richtung mit Strom versorgen. Alle ermittelten Daten werden registriert und drahtlos mit Hilfe zweier Transistorsender auf eine Entfernung von über 1500 km übermittelt. Ein Stahlzylinder von 0,65 m Durchmesser und 2,5 m Höhe umschließt die ganze Apparatur. Die gesamte Anlage ist 1000 kg schwer. Diese Atomwetterwarte ist für einen wartungsfreien Betrieb von zwei bis drei Jahren berechnet.

Außer in Kernreaktoren, in denen sich radioaktives Strontium 90 zusammen mit anderen nuklearen Zerfallsprodukten bildet, entsteht es auch bei der Explosion von Atombomben, die Thorium und Uran enthalten. In diesem Falle birgt Strontium 90 eine reale Gefahr für die Gesundheit und das Leben der Menschheit in sich.

Es ist bekannt, daß die USA ungeachtet der zahlreichen Vorschläge der Sowjetunion für ein sofortiges vollständiges Verbot der nuklearen Versuchsexplosionen von Jahr zu Jahr

systematisch Explosionen mit verschiedenen atomaren Sprengkörpern durchgeführt haben.

Der Unterschied zwischen der Explosion einer Atombombe und der eines Sprengkörpers herkömmlicher Art besteht nicht nur in der Quantität der freiwerdenden Energie, sondern auch in deren Qualität. Im Gegensatz zu allen früher benutzten Sprengkörpern ruft die Atombombe eine Explosion hervor, die außer den üblichen zerstörend wirkenden Faktoren, wie Stoßwelle, umherfliegende Splitter, Wärme- und Lichtstrahlung, noch die Entstehung einer mächtigen Quelle radioaktiver Strahlung und verschiedener radioaktiver Stoffe mit sich bringt. Insgesamt bilden sich etwa hundert radioaktive Isotope der chemischen Elemente, die die Mitte der Tabelle des Periodensystems einnehmen, also die Elemente der Ordnungszahlen 30 bis 63. Die Halbwertszeiten dieser radioaktiven Isotope sind sehr verschieden und schwanken zwischen einigen Sekunden und Dutzenden, Tausenden und sogar Millionen von Jahren. Gefährlich sind außer Strontium 90 (Halbwertszeit 28 Jahre) Zäsium 137 (Ordnungszahl 55) mit einer Halbwertszeit von 33 Jahren und Rubidium 87 (Ordnungszahl 37) mit einer Halbwertszeit von $6,2 \cdot 10^{10}$ Jahren.

Der bei einer nuklearen Kettenreaktion ausgelöste Nukleonstrom wirkt außerdem noch auf die Atomkerne der umgebenden Stoffe ein und verwandelt sie aus normalen in radioaktive. Diese Erscheinung wird induzierte Radioaktivität genannt. Aus Silizium, das in vielen Gesteinen und Mineralien enthalten ist und einen unerläßlichen Bestandteil von Ton und Sand bildet, entsteht das radioaktive Isotop Silizium 31 mit einer Halbwertszeit von 2 Stunden 36 Minuten. Kalzium das von der lebenden Natur zum Aufbau ihrer Stützorgane — Knochen, Panzer, Muschelschalen usw. — benutzt wird und Bestandteil von Kreide, Marmor und Kalk ist, verwandelt sich in das radioaktive Isotop Kalzium 45 mit einer Halbwertszeit von einem halben Jahr, der Stickstoff der Luft geht unter Neutroneneinwirkung in radioaktiven Kohlenstoff 14 über usw.

Bei einer Grunddetonation werden je nach Stärke 10 bis 100 Millionen Tonnen Erdreich aus der Erdoberfläche herausgerissen und 15 und mehr Kilometer hoch in die Atmosphäre geschleudert. Einige Stoffe verdampfen in der sich bei der Ex-

plosion entwickelnden Hitze von einigen Hunderttausenden bis zu Millionen Grad. Allmählich kühlen sie sich ab, verdichten sich und beginnen, sich auf der Erdoberfläche und den Ozeanen abzusetzen. In dieser Verseuchung der Erde mit radioaktiven Produkten besteht die hauptsächlichste Gefahr der nuklearen Versuchsexplosionen für die Lebewesen. Sie äußert sich durch erhöhte Intensität der inneren Strahlung des menschlichen Organismus. Die radioaktiven Isotope, die sich in chemischer Beziehung in nichts von den gewöhnlichen Elementen unterscheiden, schalten sich in den gesamten Stoffkreislauf der Natur ein, und einige von ihnen, darunter auch Strontium, gelangen schnell in die lebenden Organismen. Der Mensch nimmt die radioaktiven Isotope mit der tierischen und pflanzlichen Nahrung in sich auf.

Auf diese Weise reichert sich radioaktives Strontium im menschlichen Körper an. Wenn die atomaren Versuche nicht eingestellt werden, wird sich die Intensität der inneren Strahlung im Organismus unablässig erhöhen, bis die Anpassungsfähigkeit an die Wirkung der radioaktiven Strahlung überschritten ist. Krankheiten drohen, deren Charakter und Ausmaße sich jetzt noch gar nicht voraussagen lassen. Tierversuche ergaben z. B., daß bei Dauerwirkung selbst geringer Strahlendosen verkürzte Lebensdauer und vorzeitiges Altern zu erwarten sind. Weiterhin können bösartige Knochenbildungen und Leukämie, Infektionskrankheiten sowie verschiedene Störungen der Nerventätigkeit eintreten. Schrecklichste Folge ist die Störung des Vererbungsmechanismus. Die radioaktive Strahlung schädigt die Moleküle der Desoxyribonukleinsäure, die Träger der Vererbungsmerkmale sind, und führt zu sprunghaften Abweichungen (Mutationen), die sich in krankhafter Veränderung der Tätigkeit des Organismus (psychische Minderwertigkeit, Bluterkrankheit, Albinismus, Schizophrenie u. a.) oder durch anatomische Abnormitäten (verschiedene Mißbildungen) äußern.

Die Statistik hat nachgewiesen, daß die Häufigkeit in der Entstehung von Mutationen der Gesamtstrahlungsdosis direkt proportional ist. Wenn die Testversuche mit atomaren Sprengkörpern in der gleichen Anzahl erfolgen sollten wie von 1954 bis 1957, würden zu Beginn des kommenden Jahrhunderts mindestens 95 000 Kinder mit schweren Erbschäden (Mißbil-

dungen, geistige Minderwertigkeit) geboren werden. Auf vielen wissenschaftlichen Konferenzen wurden die Gefahren eingehend erörtert. Schon im Juli 1957 haben die Teilnehmer der ersten Pugwashkonferenz hervorgehoben, daß die von den USA systematisch durchgeführten Atomwaffenversuche in den nächsten Jahrzehnten mindestens 100 000 Fälle von Erkrankungen an Knochenkrebs und Leukämie sowie schwere körperliche Erbschäden zur Folge haben werden.

Immer wieder hat sich die Sowjetunion für Einstellung der Kernexplosionsversuche eingesetzt. Diese Bemühungen führten 1963 zur Unterzeichnung des Moskauer Abkommens über das Verbot von Kernwaffenversuchen in der Atmosphäre, unter Wasser und im Weltraum. Leider haben bis jetzt noch nicht alle Staaten ihre Unterschrift unter dieses Abkommen gesetzt.

39. Yttrium (Y)

Im Juli 1787 beschloß der Leutnant der schwedischen Armee *Karl Arrhenius*, ein Chemiker und leidenschaftlicher Mineraliensammler, in dem kleinen Dorfe Ytterby unweit Stockholms seinen Urlaub zu verbringen. Ein stillgelegter Steinbruch wurde zum Ort seines mineralogischen Sammeleifers. Arrhenius fand dort ein bis dahin noch unbekanntes Mineral, einen schweren schwarzen Stein, der seinem Aussehen nach an Asphalt oder Steinkohle erinnerte und in der Sonne matt schimmerte. Er ahnte nicht, daß das Mineral, das er in seinen Händen hielt, die erste Entdeckung der in der Geschichte der Chemie interessanten Seltenen Erden bedeutete.

Zu Ehren des kleinen Dorfes wurde das Mineral Ytterbit genannt. Sieben Jahre danach gelangte eine Probe in die Hände des finnischen Chemikers *Gadolin*. Nach sorgfältiger Untersuchung entdeckte er in diesem Mineral das Oxid eines unbekannten Elements. Seine Eigenschaften erinnerten teils an Kalziumoxid, teils an Aluminiumoxid. Drei Jahre später bestätigte *A. Ekeberg*, Chemieprofessor an der bekannten schwedischen Universität Upsala, die Wahrnehmungen Gadolins. Das Oxid des unbekannten Elementes wurde auf Vorschlag Ekebergs Yttererde genannt, während das Mineral Ytterbit

zu Ehren Gadolins, der es als erster sorgfältig analysiert hatte, den Namen Gadolinit erhielt.

1828 gelang es *Friedrich Wöhler*, nachdem er die Yttererde in ein Chlorid überführt hatte, aus ihr mit Hilfe von metallischem Natrium ein neues Element, Yttrium, in zunächst noch sehr unreiner Form auszuscheiden.

Als Bestandteil komplizierter und in der Erdrinde verstreut vorkommender Mineralien, auch in Anbetracht der außerordentlichen Schwierigkeit seiner Darstellung, wurde Yttrium nur in sehr geringen Mengen gewonnen. Die fehlende Nachfrage von seiten der Technik wirkte früher ebenfalls hemmend auf die Yttriumproduktion. Daher kommt es auch, daß Yttrium erst in jüngster Zeit genauer erforscht wird.

Das gilt auch für seine zahlreichen radioaktiven Isotope. Einige von ihnen erregen wachsendes Interesse im Zusammenhang mit der radioaktiven Verseuchung des Wassers der Ozeane durch die atomaren Explosionsversuche der USA im Stillen Ozean und die auf den Grund des Ozeans versenkten radioaktiven Abfälle. Etwas mehr als ein Jahr nach der Explosion eines amerikanischen Atomsprengkörpers im Gebiet des Bikini-Atolls haben sich die entstandenen radioaktiven Stoffe über eine Wasserfläche von mehr als 3,5 Millionen km² verbreitet. Seit 1954 beobachtete man, daß die Fische im Stillen Ozean radioaktiv verseucht sind. Die japanischen Wissenschaftler sahen sich gezwungen, besondere radiometrische Untersuchungsmethoden für Fische zu entwickeln. In den Häfen Tokio, Misaki, Simidsu, Schama und Yandsu sind spezielle Kontrollstellen damit beschäftigt, den radioaktiven Verseuchungsgrad der zum Verkauf gelangenden Fische zu ermitteln. Ein bedeutender Prozentsatz des Fangergebnisses muß ausgesondert werden.

Besonders groß ist die Verseuchungsgefahr bei der Wiederaufzucht des Fischbestandes. Versuche, die mit dem Laich verschiedener Nutzfische durchgeführt wurden, haben gezeigt, daß darin die Konzentration des radioaktiven Yttriums 90, das sich beim Betazerfall des Strontiums bildet, um ein Vielfaches größer ist als in den Geweben eines ausgewachsenen Fisches. Radioaktives Yttrium, das eine Strahlungsquelle darstellt, häuft sich im Fischrogen an und schädigt ihn. Die Folge davon ist, daß ein bedeutender Prozentsatz des Rogens

vernichtet wird, verschiedene Mißbildungen der Embryonen entstehen und die Laichfähigkeit der Jungfische gering ist.

Da Yttrium 90 besonders von belebten Wasserflächen absorbiert wird, ist es für alle Lebewesen des Meeres eine Gefahr, von der besonders das Plankton betroffen wird, das gewaltige Flächen bedeckt.

Metallisches Yttrium eignet sich als Legierungsbestandteil für zahlreiche Metalle. Auch Zusätze zu Glas- und Spezialkeramiken enthalten dieses Element. Den größten Aufschwung verdankt die Yttriumindustrie seit kurzem dem Farbfernsehen, weil entdeckt wurde, daß Yttriumvanadat mit kleinen Mengen Europium hervorragende rote Lumineszenz ergibt.

40. Zirkonium (Zr)

Noch vor kurzer Zeit hielt man die technische Nutzung des Zirkoniums für ein Zukunftsprojekt. Schon heute wird Zirkonium jedoch in den verschiedensten Zweigen der Technik angewandt, seine Produktion und die seiner Verbindungen wächst mit jedem Tage. So ist Zirkonium z. B. Bestandteil der Kettenisolatoren von Überlandleitungen und der Triebwerkteile von Düsenflugzeugen. Seine besonderen Eigenschaften lassen es zu einem begehrten Werkstoff werden.

Zirkoniumdioxid ist ein sehr hochschmelzender Stoff (2700 bis 2900 °C) und in geschmolzenem Zustand außerordentlich beständig gegenüber den verschiedensten chemischen Einwirkungen. Deshalb verwendet man Zirkoniumdioxid bei der Herstellung von hochfeuerfesten Stoffen, von Schmelztiegeln für Quarz, Ziegeln zur Auskleidung der Wände metallurgischer Öfen, zur Herstellung von feuerfesten Emailen und schwerschmelzendem Glas. Eine bemerkenswerte Besonderheit des Zirkoniumdioxids ist seine geringe Volumenänderung bei Temperaturwechsel, wenn Magnesiumfluorid zugegen ist. Wandauskleidungen von Schmelzöfen, die aus so stabilisiertem Zirkoniumdioxid bestehen, platzen deshalb bei Erwärmung und Abkühlung nicht, was ihre Lebensdauer merklich verlängert.

In der Sowjetunion hat man einen hochwertigen Feuerfeststoff entwickelt, der nach seinen Bestandteilen, dem Zir-

koniummineral Baddeleyit und Korund, mit Bakor 33 bezeichnet wird. Baddeleyit ist ein natürliches Zirkoniumdioxid mit geringen Mengen des höher schmelzenden Hafniumdioxids.

Bakor 33 steht dem weltbekannten feuerfesten Stoff „Corhart ZAK“ der französischen Firma „Electro-Refractor“ in keiner Weise nach. Die Verwendung von „Bakor“ beim Bau von Glasschmelzwannen erhöht deren Lebensdauer auf mehr als das Doppelte und läßt eine Erhöhung der Schmelztemperatur des Glases auf 1500 ... 1600 °C zu. Aus Zirkonium-Feuerfeststoff bestehen auch die Hülzen und Röhrchen der Hochtemperatur-Meßeinrichtungen in den Siemens-Martin-Öfen.

Geringe Zuschläge von Zirkonium (0,01 %) zu Stahl erhöhen dessen Härte, Zähigkeit und Festigkeit gegenüber kurzzeitigen, aber starken Schlägen. Deshalb wird zirkoniumlegierter Stahl für Panzerplatten und -schuttschilde verwendet. Ein Zirkoniumzuschlag zu Kupfer erhöht dessen Festigkeit, ohne die elektrische Leitfähigkeit merklich zu verringern. Legierungen des Zirkoniums mit Aluminium und Magnesium haben hohe Festigkeit. Gemische aus metallischem Zirkonimpulver und brennbaren Verbindungen werden bei der Herstellung von Leuchtraketen verwendet, die besonders lichtstark sind.

Von den zirkoniumhaltigen Mineralien, die in den verschiedensten Farben vorkommen, war schon im Altertum der Hyazinth bekannt. Sucht man nach der Herkunft des Wortes „Zirkonium“, dann muß man sich, allerdings ohne besonderen Erfolg, an die orientalischen Sprachen wenden. Im Arabischen bedeutet „zarkum“ so viel wie „goldene Farbe“, womit man einige Modifikationen des zirkoniumhaltigen Minerals Zirkon bezeichnete. Andere Quellen nehmen an, daß die Bezeichnung aus dem mit der Zeit entstellten persischen Wörtern „zar“ (Gold) und „gun“ (Farbe) hervorgegangen ist.

Das im Mineral Zirkon 1789 von *M. Klaproth* entdeckte neue Element wurde Zirkonium genannt. 35 Jahre später gelang es dem schwedischen Chemiker *J. Berzelius* freies Zirkonium in Form eines amorphen grauen Pulvers darzustellen. Es vergingen aber fast noch einhundert Jahre, ehe man verhältnismäßig reines Zirkonium gewann. Aber zu dieser Zeit wußte man noch nichts Genaues über seine chemischen und physikalischen Eigenschaften. Nach Ansicht einiger Forscher war

Zirkonium ein hartes, aber sprödes Metall mit einer Dichte von $6,4 \text{ g/cm}^3$ und einem Schmelzpunkt von 2350°C , andere wiederum behaupteten, daß es schon bei 1860°C schmelze und seine Dichte nicht über $6,1 \text{ g/cm}^3$ liege. Diese Beobachtung erklärt sich durch die große Ähnlichkeit des Zirkoniums mit Hafnium, das sein ständiger Begleiter ist, und durch die Schwierigkeit, mit der es sich von diesem Element der Ordnungszahl 72 trennen läßt.

Erst in den vierziger Jahren unseres Jahrhunderts, d. h. 150 Jahre nach seiner Entdeckung, gelang es, Zirkonium mit einer Reinheit von $99,99\%$ darzustellen. Das wurde, ebenso wie bei mehreren anderen seltenen Metallen, erst möglich nach der Entwicklung des sogenannten Jodidverfahrens. Man verbindet

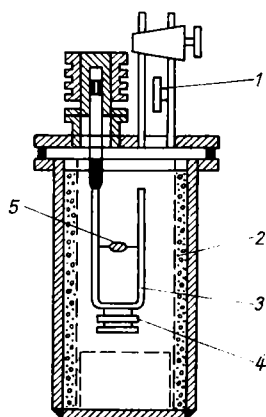


Bild 38

Apparatur für die Reinigung von Titan und Zirkonium mit Hilfe des Jodidverfahrens

(1) Ampulle mit Jod (2) Titan- (Zirkon-)schwamm (3) Leuchtdraht (4) (5) Quarzisolatoren

nicht ganz reines Metall mit Jod. Darauf bringt man das Zirkoniumjodid in ein zylindrisches Gefäß, in dem sich ein Wolframglühfaden befindet, der bei Stromdurchgang auf 1400°C erhitzt wird. Die dabei entstehenden Zirkoniumjodiddämpfe zerfallen bei Berührung mit dem glühenden Wolframfaden in reinstes Metall und Jodiddämpfe, wobei sich das Metall auf dem Glühfaden niederschlägt. Leider ist auf diese Weise gewonnenes Zirkonium immer noch sehr teuer.

Erhitztes Zirkonium absorbiert gierig die in seiner Umgebung befindlichen Gase. Auf dieser Eigenschaft beruht seine Verwendung beim Sintern von Metallen und in der Elektro-

vakuumtechnik (Getterwirkung in Röntgenröhren, Fernseh-
röhren u. dgl.). Bei Zimmertemperatur reagiert Zirkonium
nicht mit Gasen, aber bei 300 °C absorbiert es gering Wasser-
stoff, bei einer Temperatur über 400 °C reagiert es mit Sauer-
stoff und Stickstoff. Pulverförmiges Zirkonium oxydiert sich
bedeutend leichter und entzündet sich schon bei Erwärmung
auf 180 ... 250 °C.

Es gibt noch ein Gebiet, auf dem Zirkonium schon jetzt und
in der Zukunft noch ausgedehnter verwendet wird, nämlich
in Atomkraftwerken. Sein hoher Schmelzpunkt, seine Festig-
keit und, was die Hauptsache ist, seine geringe Neutronen-
absorption, machen Zirkonium und seine Legierungen zum
idealen Werkstoff für Teile von Atomkraftwerken. Aus Zir-
konium werden die Brennstoffbehälter hergestellt, in denen
der Kernbrennstoff der Atomreaktoren untergebracht ist
(Uran, Urandioxid u. a.). Aus einer in einer Zirkoniumman-
telung eingeschlossenen Legierung aus Zirkonium und Uran,
das mit U-235-Isotopen angereichert ist, besteht der Brenn-
stoff des „Nautilus“, des ersten Atom-Unterseebootes der USA.
Auch die Wärmeaustauschrohre der Atomreaktoren, die
Wärmeschutzabschirmung, Wärmeschutzschotten und andere
Teile von Reaktoranlagen fertigt man aus Zirkonium und
seinen Legierungen.

41. Niob (Nb)

Niobe, die Tochter des Tantalos, erstarrte und verwandelte
sich in ihrem Seelenschmerz in einen weinenden Stein, nach-
dem sie ihre vierzehn Kinder verloren hatte. So berichtet die
griechische Sage. Nach dem Namen dieser untröstlichen Mut-
ter oder dem Stein, aus dem Wasser strömte, wurde das che-
mische Element Niob benannt, das 1801 von dem englischen
Chemiker *Ch. Hatchett* entdeckt und als Columbium bezeich-
net wurde. Die Darstellung in metallischer Form gelang 1929.
Bis 1950 beruhte man in der englischen und amerikanischen
Literatur für Niob die von Hatchett bei seiner Entdeckung ge-
prägte Bezeichnung Columbium. Dieser Name ging aus dem
ebenfalls von Hatchett gewählten Namen des Minerals Colum-
bit hervor, in dem er Niob entdeckt hatte und von dem seiner-

zeit eine Probe von Nordamerika nach England gelangte, die noch heute im Britischen Museum aufbewahrt wird. Die Bezeichnung des Minerals hängt mit Columbia, einem der Staaten der USA zusammen, der seinen Namen ebenso wie einige Städte in den USA, ein Fluß im Westen Nordamerikas, ein südamerikanischer Staat u. a. zu Ehren von Christoph Kolumbus, dem Entdecker Amerikas, erhielt. Offensichtlich ist die Ansicht einiger Autoren nicht unbegründet, wenn sie den Namen des Elements mit dem des berühmten Seefahrers in Verbindung bringen.

Im Jahre 1950 kamen die Chemiker überein, das Metall in allen Ländern einheitlich nach der sagenhaften Niobe mit Niob zu bezeichnen. Diesen Namen hatte schon 1844 der deutsche Chemiker *Heinrich Rose* in der Wissenschaft eingeführt.

Niobhaltige Mineralien, wie Columbit und Tantalit, kommen selten vor. Darin liegt einer der Hauptgründe für die verhältnismäßig beschränkte Verwendung des Niobs und seiner Verbindungen, obgleich sich das Metall durch außergewöhnliche technische Vorzüge auszeichnet, wie Korrosionsbeständigkeit, Beständigkeit gegenüber chemischen Reagenzien, Schwerschmelzbarkeit (Schmelzpunkt 2415°C) und große Festigkeit. Ein Zuschlag von Niob zu den in der Schweißtechnik verwendeten Sonderstählen erhöht die Sicherheit der damit hergestellten Schweißnähte. Stähle mit einem Niobgehalt von $1 \dots 5\%$ zeichnen sich durch außergewöhnliche Hitzebeständigkeit aus und werden daher im Hochdruckkesselbau und im Strahltriebwerksbau verwendet.

Schließlich ist noch eine interessante, bisher kaum beachtete Eigenschaft des reinen Niobs zu erwähnen. Bei normaler Temperatur absorbiert es Wasserstoff. Ein Gramm Niob saugt mehr als 100 cm^3 dieses Gases wie ein Schwamm auf. Nur durch starke Erwärmung läßt sich dieser Prozeß wieder rückgängig machen. Selbst bei 900°C verbleiben in jedem Gramm Niob immer noch 4 cm^3 Wasserstoff. Besonders bemerkenswert sind die Eigenschaften einiger Niobverbindungen. So hat Niobkarbid einen hohen Schmelzpunkt und ungewöhnlich hohe Härte. Diese Eigenschaft nutzt man bei der Herstellung von Hartmetallen im Sinterverfahren aus, die z. B. als Schneidwerkstoffe für Drehmeißel, Hobelmeißel, Bohrer, Schrotmeißelschneiden eingesetzt werden.

42. Molybdän (Mo)

Molybdän (Molybdänit) war bereits im Altertum bekannt. Sein Name stammt von dem griechischen Wort „molybdos“, das Blei bedeutet. Die Bezeichnung spielt auf die geringe Härte dieses Minerals an, die fast der des Talks entspricht, und auf seine bleigraue Farbe. Mit Molybdänglanz kann man wie mit einem Bleistift schreiben, dessen Mine aus Graphit besteht, nur daß dieser auf dem Papier eine schwarzgraue Spur hinterläßt, während die Farbspur des Minerals blaugrün schillert. Vom Molybdänglanz erhielt auch das Molybdän seinen Namen, das der schwedische Chemiker *P. Hjelm* 1782 in diesem Mineral entdeckte.

In reinem Zustand ist Molybdän ein weißgraues, schweres Metall (Dichte 10,3 g/cm³). Es ist schwer schmelzbar (Schmelzpunkt 2620 °C) und läßt sich mechanisch gut bearbeiten. Bemerkenswert ist, daß die Eigenschaften des metallischen Molybdäns noch zu Beginn des 20. Jahrhunderts anders beschrieben wurden als jetzt, weil Härte, Schmelzpunkt und chemische Aktivität sehr vom Reinheitsgrad des Metalles abhängen. Selbst geringe Beimischungen anderer Elemente ändern die Eigenschaften des metallischen Molybdäns sprunghaft. Es ist daher nicht verwunderlich, daß in Büchern, die in den zwanziger Jahren erschienen, Molybdän als sehr spröde bezeichnet wird, während reines Molybdän, das vor nicht allzulanger Zeit erst dargestellt werden konnte, sich leicht auswalzen und schmieden läßt. Das Interesse für Molybdän als Metall trat erstmalig in Erscheinung, als das Geheimnis der großen Schärfe der Samuraischwerter gelüftet worden war. Lange Zeit gelang es den Metallurgen nicht, einen Stahl herzustellen, der so hart war, daß die Schneiden der daraus gefertigten blanken Waffen scharf blieben, so wie es bei den alten Samuraiklingen der Fall ist. Das Geheimnis der japanischen Meister wurde schließlich doch von dem russischen Metallurgen *P. P. Anossow* gelüftet. Es erwies sich, daß Molybdänzuschläge die Qualität des Stahles hinsichtlich Zähigkeit und Härte verbessern, während sonst jede Zunahme der Härte erhöhte Sprödigkeit zur Folge hatte.

Als auf den Schlachtfeldern des ersten Weltkrieges die ersten englischen und französischen Tanks auftauchten, wurden de-

ren 75 mm dicke, aus hartem aber sprödem Manganstahl bestehenden Panzer von den 75-mm-Geschossen der deutschen Artillerie glatt durchschlagen. Es bedurfte nur eines Zuschlages von 1,5 ... 2 % Molybdän zum Panzerstahl, und schon konnten die gleichen Granaten den nunmehr nur noch 25 mm dicken Panzerblechen nichts mehr anhaben. Durch Legieren der Stähle, besonders in Verbindung mit Chrom und Wolfram, erhöht sich die Härte der Legierung und deren chemische Beständigkeit außerordentlich. Molybdän-Wolfram-Legierungen haben so gute Wärmeausdehnungseigenschaften, daß sie sich anstelle von Platin verwenden lassen.

Die Tauchkugel, mit der Prof. *Piccard* 1960 den tiefsten Punkt der Weltmeere (11 521 m unter dem Meeresspiegel) erreichte, bestand aus Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl.

Das Kernstück der Glühlampen, der hell leuchtende Glühfaden aus Wolfram ist an Häkchen aus Molybdän aufgehängt.

Die dünnen, Katode und Anode tragenden Fäden der Elektronenröhre bestehen ebenfalls aus Molybdän, das außergewöhnlich hitzebeständig ist. Aus einer Molybdän-Zirkonium-Legierung werden die Anoden der Elektronenröhren hergestellt und die Antikatoden der Röntgenröhren. Auch die Spiralen großer elektrischer Wärmeöfen bestehen aus metallischem Molybdän.

Die Molybdängewinnung ist auch jetzt noch mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Die Darstellung dieses Elementes aus Molybdänerzen umfaßt sehr viel Arbeitsgänge, in deren Verlauf Molybdäntrioxid gewonnen wird, das noch reduziert werden muß, ehe man reines Molybdän erhält. Reduktion mit Kohlenstoff ließe Molybdänkarbid entstehen, einen sehr harten, spröden Stoff, der sich nur für die Gewinnung von Hartmetallen eignet. Deshalb muß Molybdäntrioxid mit Wasserstoff oder im aluminothermischen Verfahren reduziert werden. Infolge seines hohen Schmelzpunktes erhält man Molybdän in Pulverform. Um ein kompaktes Metall zu gewinnen, müssen noch mehrere Operationen der sogenannten Pulvermetallurgie durchgeführt werden, in deren Verlauf das Pulver gepreßt, gesintert und zu Draht ausgezogen wird.

Ausgedehnte Verwendung findet Molybdän in Form verschiedener Verbindungen. Einige von ihnen werden als Katalysatoren bei der Erdölaufbereitung benutzt, andere sind ausge-

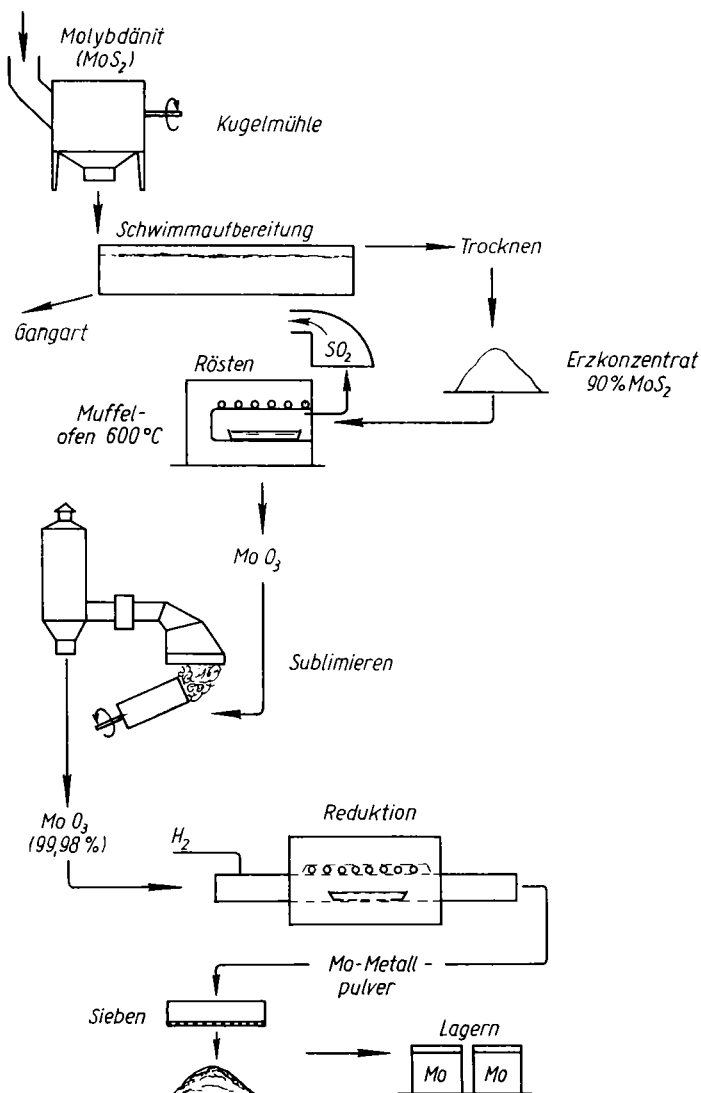


Bild 39. Gewinnung von Molybdänmetallpulver aus Molybdänit

zeichnete Farbstoffe für Gewebe, Plaste und Leder. Molybdändisulfid hat selbst bei hohen Belastungen hervorragende Gleiteigenschaften. Deshalb wird es als ausgezeichnetes Schmiermittel in Kraftfahrzeugen angewandt.

Ein großer Teil der Molybdänerze wird zu Ferromolybdän verarbeitet, einer stark molybdänhaltigen Eisenlegierung, die hauptsächlich in der Stahlmetallurgie gebraucht wird.

Die Nachfrage nach Molybdän ist außerordentlich schnell gewachsen. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurden insgesamt nur einige Tonnen gewonnen, während die Weltproduktion 1950 Zehntausende von Tonnen erreichte.

In der Natur kommt Molybdän verhältnismäßig häufig vor. Von der Gesamtzahl der Atome der Erdrinde entfallen auf Molybdän 0,0003 %. Molybdänerze finden sich in den USA, in Chile, Mexiko, Norwegen, Afrika und in der Sowjetunion.

Die größten Molybdänlagerstätten sind in Climax, Staat Colorado (USA), vorhanden, aber die amerikanischen Monopolisten wollen die Molybdängewinnung nicht steigern.

Molybdän ist ein Beispiel dafür, wie der Kapitalismus den Fortschritt aufzuhalten versucht. Der einzige Industriezweig, für den unter den Bedingungen des Kapitalismus dem Molybdän die Türen der Metallhüttenbetriebe weit geöffnet werden, ist die Rüstungsindustrie.

In der DDR findet man das Mineral Molybdänit (Molybdändisulfid) auf Zinnlagerstätten in Altenberg, Zinnwald und Ehrenfriedersdorf. 1900 entdeckte *E. Demarçay* das ständige Vorhandensein von Molybdän in pflanzlichen, 1928 *W. Menkin* in tierischen Organismen. Jetzt hat man festgestellt, daß sowohl Pflanzen als auch Tiere Molybdän für ihre Lebenstätigkeit und normale Entwicklung brauchen. In den Pflanzen ist Molybdän an den Prozessen der fermentativen Reduktion von Nitraten beteiligt: Es vermittelt die Synthese von Aminosäuren und Eiweißstoffen aus diesen Stickstoffverbindungen. Außerdem fördert Molybdän die Aufnahme des Kalziums durch die Pflanzen und die Umwandlung von mineralischem Phosphor in phosphorhaltige Verbindungen. Fehlt Molybdän, verlieren die Pflanzen diese Fähigkeit, sie werden krank und gehen ein. Pflanzenkrankheiten dieser Art werden in Kalifornien, Neuseeland und Tasmanien beobachtet, also in Gebieten, wo der Boden arm an Molybdän ist.

In tierischen Organismen bildet Molybdän den Bestandteil eines besonderen Ferments, der Xanthinoxydase, die am Austausch von Stoffen beteiligt ist, aus denen die Zellkerne aufgebaut werden (Purinstoffwechsel).

Wenn übermäßige Mengen Molybdän in den Organismus der Tiere gelangen, dann entsteht eine Erkrankung, die als Molybdänose bezeichnet wird. Sie äußert sich in Durchfällen, Verringerung des Milchertrages, Verfärbung des Felles, Verhärtung der Haut und anderen Symptomen. Massenerkrankungen von Haustieren traten in einigen Grafschaften Englands auf, deren Weideböden hundertmal mehr Molybdän enthalten, als für Pflanzen und Tiere zuträglich ist.

Mittels der Indikatormethode, nach der man einer Substanz — bestehend aus Atomen und Molekülen — eine geringe Menge radioaktiv markierte Atome oder Moleküle der gleichen Substanz hinzufügt, so daß sich das Verbleiben und das Verhalten der Substanz mit Strahlenmeßgeräten leicht kontrollieren läßt, wurde festgestellt, daß Molybdän bei übermäßiger Aufnahme durch den tierischen Organismus dazu übergeht, sich in den Knochen an die Stelle des Phosphors zu setzen, was die Skelettentwicklung stört und dabei besonders Jungtiere gefährdet.

Übermäßige Molybdänzufuhr in den menschlichen Organismus behindert den Purinstoffwechsel und fördert damit die Harnsäurebildung. Harnsäure löst sich schlecht in Wasser (1 Raumteil Harnsäure : 39 000 Raumteilen Wasser bei 18 °C), lagert sich deshalb in den Geweben ab und ruft so die unter dem Namen Molybdän- oder endemische Gicht bekannte Erkrankung hervor. Sie tritt z. B. in einigen Gebieten Nordamerikas auf, die reich an Molybdän sind. Der toxischen Wirkung übermäßiger Molybdänaufnahme begegnet man durch Einführung geringer Mengen Kupfervitriol in den Organismus (0,002 g täglich).

43. Technetium (Tc)

Bei der Aufstellung des Periodensystems im Jahre 1870 ergab sich an der Stelle der Ordnungszahl 43 eine Lücke. Das hierfür in Frage kommende Element, damals noch unbe-

kannt, nannte *Mendelejew* zunächst Eka-Mangan, wobei er annahm, daß die Eigenschaften dieses Elementes in gewissem Maße denen des Mangans ähnlich sein werden. Trotzdem konnte sich *Mendelejew* nicht dazu entschließen, das damals fälschlich für ein Element gehaltene „Ilmium“ (ein Gemisch von Niob und Tantal mit manganähnlichen Eigenschaften), auf dessen Entdeckung schon 1846 der Chemiker *Hermann* Anspruch erhob, unter der Ordnungszahl 43 im Periodensystem unterzubringen. Verdächtig hoch war die relative Atommasse des Ilmiums, nach der es die Stellen der damals bereits bekannten Elemente Ruthen oder Rhodium hätte einnehmen müssen. Untersuchungen anderer Wissenschaftler deckten den Irrtum *Hermanns* auf: Ilmium erwies sich als Pseudoelement.

1886, also 16 Jahre nach Aufstellung des Periodensystems, gab der Chemiker *Kern* die Entdeckung eines neuen chemischen Elements bekannt, das seinen Eigenschaften nach an Mangan erinnerte. Zu Ehren des berühmten englischen Chemikers *Davy* erhielt das Element den Namen „Davium“, und der deutsche Chemiker *Rang* wies es der Ordnungszahl 43 zu. Eine anschließende Überprüfung widerlegte diese Annahme jedoch ebenso, wie beim 10 Jahre später von *Barrière* entdeckten Element „Lucium“.

Ein Jahr nach *Mendelejews* Tode schien es, als ob der japanische Chemiker *Ogawa* die Reihe der Mißerfolge zum Abschluß gebracht habe. Es gelang ihm, aus dem verhältnismäßig seltenen Mineral Molybdänit ein dem Mangan ähnliches „Element“ auszuscheiden, dem man zu Ehren Japans den Namen „Nipponium“ gab. Aber schon bald stellte sich heraus, daß auch dieses Forschungsergebnis ein Irrtum war.

Licht in die verworrene Angelegenheit brachten die Experimente des jungen englischen Physikers *Henry Moseley*, der 1913 nachwies, daß jedes Element im Periodensystem sein Röntgenspektrum (Eigenspektrum) hat, wobei die Wellenlängen der Linien um so kleiner sind, je schwerer das Element ist. Kennt man die Wellenlänge, dann läßt sich die Ordnungszahl des Elementes berechnen, die gleich der Kernladung seines Atoms ist. Nach dem von *Moseley* aufgestellten Gesetz wurde die Kernladungszahl und nicht die relative Atommasse zum ordnenden Prinzip beim Aufbau des Periodensystems. Damit

war experimentell bewiesen, daß Elemente bestimmter Ordnungszahl noch nicht bekannt waren. Zu ihnen gehörte auch das Element 43. Man nahm an, daß diese Elemente in der Natur vorhanden sind und nur gesucht werden müssen.

Aber wo, in welchen Objekten und mit welchen Methoden zu suchen sei, bewegte viele Forscher, unter ihnen auch die deutschen Chemiker *Walther Noddack* und *Ida Tacke*, seine spätere Frau.

Ausgehend von der geochemischen Klassifikation der Elemente nach *V. M. Goldschmidt*, nach der der zukünftige Anwärter auf die Ordnungszahl 43 zur Gruppe der sogenannten siderophilen Elemente (d. h. eisenbevorzugenden, zum Eisen tendierenden Elemente) gehörte, beschlossen die beiden deutschen Chemiker, dieses Element unter den Stoffen zu suchen, bei denen es am wahrscheinlichsten zu finden sein mußte, also unter den Erzen und Mineralien, die stetige Begleiter der Platinmetalle, des Molybdäns und des Niobs sind. Sie wandten die besten analytischen Untersuchungsmethoden ihrer Zeit an und glaubten 1925, einen neuen Stoff entdeckt zu haben, den sie Masurium nannten und dem sie die Ordnungszahl 43 zuwiesen. Trotz sorgfältiger Untersuchungen gelang es nicht, das neue Element zu isolieren. So erwies sich auch diese Annahme als Irrtum.

Die Mißerfolge wurden langsam zur Gesetzmäßigkeit, und man begann zu glauben, daß in der Natur überhaupt kein Element mit der Ordnungszahl 43 existiert.

Erst die Atomphysik konnte diese Meinung entkräften. Aus einer wichtigen Regel der Kernphysik, die von dem sowjetischen Wissenschaftler *Stschukarjow* 1924 vorgeschlagen und von dem deutschen Chemiker *Mattauch* 1934 präzisiert wurde (Mattauchsche Isobarenregel), geht hervor, daß die Isobaren der Elemente, deren Kernladungen sich um die Zahl Eins unterscheiden, nicht stabil sein können. Isobare sind in der Kernphysik Kerne mit gleicher Massen- aber unterschiedlicher Ordnungszahl, die dadurch zu verschiedenen Elementen gehören. Demnach hatte das Element 43 keine stabilen Isotope.

Da die Nachbarn des Elements Technetium, Molybdän und Ruthenium, stabile Isotope mit den Massenzahlen 94 bis 102 bilden, können seine Isotope nur radioaktiv sein. Weil sie

im Verhältnis zum Alter der Erde kleine Halbwertszeiten haben, erhielten sie sich nicht bis zu unserer Zeit. Das Element mit der Ordnungszahl 43 erwies sich als in der Natur unserer Erde nicht existent, mit anderen Worten, es war ausgestorben.

Eine künstliche Wiedergeburt gelang erst zu Beginn des 20. Jahrhunderts. Bekanntlich wird jedes Element durch seine Atomkernladung charakterisiert. Man braucht sie nur zu ändern, und schon entsteht der Atomkern eines anderen Elements. Daraus ergibt sich, daß eine Methode gefunden werden mußte, um in die Tiefe des Atoms einzudringen und die gewaltige Abstoßungskraft des Kernfeldes zu überwinden. Das Glück, diese Aufgabe zu lösen, hatte der bekannte „Alchimist“ des 20. Jahrhunderts, *Ernest Rutherford*, dem es 1919 als erstem gelang, Stickstoff in Sauerstoff umzuwandeln. Er beschloß den Atomkern des Stickstoffs mit Alphateilchen, die die Protonenzahl im Stickstoffkern und damit auch dessen Ladung änderten. 1937 machte sich der amerikanische Physiker *E. O. Lawrence* daran, im Zyklotron (Gerät zur Erzeugung schneller geladener Elementarteilchen für Atomumwandlungen) der kalifornischen Universität in Berkeley, das „ausgestorbene“ Element künstlich wieder aufleben zu lassen. Als Geschöß benutzte er Deuteronen (Kerne des schweren Wasserstoffes), mit denen er ein Plättchen aus Molybdän bombardierte. Der Beschuß währte einige Monate. Dann wurde das Target (Zielscheibe in einem Teilchenbeschleuniger) nach Palermo (Italien) gesandt, wo es Spezialisten auf Spuren des neuen Elements untersuchen sollten.

Für Zweifler sei gesagt, daß die italienischen Spezialisten, die Physiker *Perrier* und *Segrè* 0,000 000 001 g fanden. Das „ausgestorbene“ Element war so künstlich dargestellt worden. Es erhielt zu Ehren des technischen Fortschritts des 20. Jahrhunderts in Anlehnung an das griechische Wort „*techne*“ (Kunst) den Namen Technetium und trat im Periodensystem an die Stelle des Masuriums. Bald darauf gelang es in Deutschland den Physikern *Maurer* und *Ramm*, Technetium durch Neutronenbeschuß von Molybdän darzustellen. Etwas später wurde beobachtet, daß bei Beschuß des Isotops Uran 235 mit langsamen Neutronen Kernspaltung eintritt. Bei Untersuchung der Spaltprodukte entdeckten die Physiker *Otto Hahn* und

Fritz Straßmann drei radioaktive Isotope des Molybdäns, die sich in das entsprechende Isotop des Technetiums umwandeln. 1940 fanden auch *Segrè* und *Woo* in den Spaltprodukten des Urans ein Technetiumisotop mit der Massenzahl 99.

Das auf der Erde „ausgestorbene“ Technetium, das auch auf der Sonne nicht erhalten geblieben ist, wurde im Spektrum einiger Sterne entdeckt, wo es sich infolge von Kernreaktionen bildet. Dank unermüdlichen Forscherfleißes ist der Mensch heute in der Lage, Technetium in Kernreaktoren aus Kernspaltungsprodukten des Urans in beliebiger Menge zu gewinnen, die nicht nur für das Studium seiner Eigenschaften, sondern auch für deren technische Ausnutzung ausreicht.

Technetium ist ein silbriggraues Metall, das nach seinen Eigenschaften in vielem an Rhenium erinnert. Seine Dichte beträgt $11,5 \text{ g/cm}^3$. Es löst sich gut in Schwefel- und Salpetersäure. In Verbindungen tritt es vier- und siebenwertig auf. Es schmilzt bei 2300°C . Zur Zeit sind 15 Technetiumisotope bekannt, die alle radioaktiv sind. Ihre Halbwertszeit schwankt zwischen einigen Minuten und Hunderttausenden von Jahren.

Es schützt Eisen und Stahl vor dem Verrosten. Viele Millionen Tonnen der verschiedensten Erzeugnisse aus Gußeisen, Eisen und Stahl werden alljährlich durch Korrosion zerstört. Nur mit ungeheurem Kostenaufwand läßt sich dieser Erscheinung begegnen. Man versucht z. B., Metallkonstruktionen vor dem Verrosten zu bewahren, indem man sie mit dünnen Metallschichten überzieht, die beständiger gegenüber Wasser und feuchter Luft sind. Es hat sich jedoch erwiesen, daß sich Korrosion auch durch chemische Verfahren bekämpfen läßt, die die Metalloberfläche so verändern, daß sie chemisch inaktiv wird. Dazu verwendete Stoffe heißen Inhibitoren (inhibere, lat.: hemmen, aufhalten). In dieser Gruppe hat Technetium die größte Wirkung. Bereits winzige Mengen einiger Technetiumverbindungen (Pertechnetate) genügen, um Eisen und niedriggekohlte Stähle vor Rost zu schützen. Bemerkenswert ist, daß die inhibierende Wirkung des Technetiums bei Temperaturen bis zu 250°C erhalten bleibt.

Die Anwendung des Technetiums in der Produktion wird in der Zukunft zweifellos noch wachsen und sich ausdehnen.

44. Ruthenium (Ru)

In den zwanziger Jahren des 19. Jahrhunderts fand man im Ural Platin. Die Kunde dieser Entdeckung kreiste schnell um den Erdball und erregte großes Aufsehen auf dem internationalen Markt. Unter den ausländischen Spekulanten waren Gerüchte im Umlauf über Edelsteine von ungeheurer Größe und über Platinsand, den die Platinsucher geradezu schaufeln sollten. Die Vorkommen erwiesen sich wirklich als sehr reichhaltig, und Graf *Kankrin*, der damalige russische Finanzminister, ließ Münzen zu 3, 6 und 12 Rubel aus Platin prägen. In Umlauf gelangten 1 400 000 Münzen, für die mehr als 20 Tonnen gediegenes Platin aufgewendet wurden. Im Jahre des Kankrinschen Prägungserlasses stellte Professor *Osann* von der Universität Jurjew (dem damaligen Dorpat) bei der Untersuchung von Platinproben aus dem Ural fest, daß Platin von drei neuen, noch unbekannten Metallen begleitet würde. Eines dieser Elemente nannte Osann Poluranium (Halburan), das andere Polinium und das dritte Ruthenium zu Ehren Rußlands nach dessen lateinischer Bezeichnung *Ruthenia*. Dieser Entdeckung begegneten die Chemiker mit Mißtrauen. Besonders der schwedische Chemiker *Berzelius*, der zu dieser Zeit bereits als Weltautorität galt, erhob Einwände. In den zwischen Osann und Berzelius entbrannten Disput griff Professor *C. Klaus* von der Universität Kasan ein. Nachdem er eine geringe Menge von Rückständen, die bei der Prägung der Platinmünzen übriggeblieben waren, untersucht hatte, fand er im Platin ein neues Metall, für das er den von Osann vorgeschlagenen Namen Ruthenium beibehielt, obwohl sich der 1828 „entdeckte“ Stoff als ein Gemisch der Oxide von Silizium, Zirkonium, Titan und Eisen mit einer geringen Menge des neuen Elements erwies.

Am 13. September 1845 berichtete Klaus in der Akademie der Wissenschaften über das neue Metall und dessen Eigenschaften. Sein Bericht erschien 1845 als besonderes Buch mit dem Titel „Chemische Untersuchung der Rückstände von Platinerzen aus dem Ural und des Metalles Ruthenium“. „Die geringe Menge des untersuchten Materials von nicht mehr als sechs Gramm reinen Metalls gestattete mir nicht, meine Untersuchungen fortzusetzen“, schrieb Klaus in seinem Buche.

Die ermittelten Eigenschaften genügten jedoch, Klaus als den Entdecker eines neuen Elementes zu feiern. Das Studium der chemischen Eigenschaften des Rutheniums deckte eine Reihe von interessanten Besonderheiten seiner Verbindungen auf. Da es aber keine bedeutenden Vorkommen dieses Metalles in der Erdkrinde gibt (Ruthenium findet sich im Laurit, einem Mineral auf der Insel Borneo) und bei seiner Gewinnung und Trennung von anderen Begleitern des Platins Schwierigkeiten auftreten, findet Ruthenium kaum praktische Verwendung.

Reines Ruthenium wird bei der Herstellung von Thermoelementen benutzt und findet auch als Katalysator bei der Ammoniaksynthese Verwendung, in der Goldschmiedekunst werden seine Legierungen, in der Labortechnik einige seiner Salze bei der Herstellung von mikroskopischen Präparaten verwendet.

Rein äußerlich ist Ruthenium ein dem Eisen ähnliches, hartes, schwerschmelzbares Metall von silbergrauer Farbe mit starken katalytischen Eigenschaften.

45. Rhodium (Rh)

Zu Beginn des 19. Jahrhunderts befaßte sich der englische Physiker *W. H. Wollaston* mit der sorgfältigen Analyse der Platinerze. Seine Arbeit wurde doppelt belohnt: Er entdeckte zwei unbekannte Metalle. Das eine wurde wegen der rosenroten Farbe vieler seiner Verbindungen Rhodium genannt (rhodeos, griech.: rosenrot). Rhodium ist ein ständiger Begleiter des Platins und findet sich in gediegenem Zustande zuweilen auch in Goldseifen, es kommt in der Natur noch seltener vor als Platin. Wenn man berücksichtigt, daß sich Rhodium von Platin und anderen seiner Begleiter nur mit bedeutenden technologischen Schwierigkeiten trennen läßt, dann wird sein hoher Preis verständlich.

Rhodium ist außerordentlich beständig gegenüber der Einwirkung von anderen Stoffen. Es löst sich nicht in gewöhnlichen Säuren und nur schwach in Königswasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 2000 °C. In schmelzflüssigem Zustand löst es bis zu 7 % Kohlenstoff, den es beim Erstarren in Form von Graphit ausscheidet. Wenn die Gewinnung des Rhodiums nicht so kost-

spiegelig wäre, könnte es zur Darstellung von reinstem Graphit verwendet werden, einem Stoff, der in so vielen Zweigen der modernen Technik benötigt wird. Rhodium macht Wasser keimfrei, d. h., es befreit das Wasser von krankheiterregenden Mikroben. Möglicherweise wird Rhodium in nicht allzuferner Zukunft auch für Heilzwecke angewandt. Alle Platinbegleiter sind als gute Katalysatoren bekannt, besonders in feinverteilter Form, Mohr oder Schwärze (Platinmohr, Rhodiummohr usw.) genannt. Die meisten Metalle haben in kompaktem Zustand einen spezifischen, sogenannten metallischen Glanz und sind von weißer, heller Färbung. Ausnahmen bilden Kupfer, Gold und einige Buntmetalle, die die für sie charakteristische Farbe auch in feinverteilter Form beibehalten. Feine Pulver anderer Metalle sind von grauer Farbe, aber feinstes Pulver ist schwarz oder fast schwarz. Hiervon rührt auch die chemische und technische Bezeichnung „Schwärze“ oder „Mohr“ her.

Rhodiummohr ist gegenüber festem Rhodium in Säuren löslich. Die katalytische Aktivität des Rhodiums ist so groß, daß in seiner Gegenwart Weingeist schnell in Essigsäure übergeht. Außerdem ist der Rhodiumkatalysator beständig gegen-

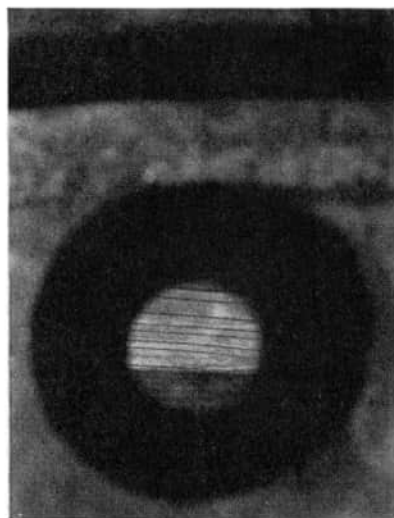


Bild 40
Mikroaufnahme des
Platin-Rhodium-Netzes
eines
Ammoniaksyntheseofens

über Katalysatorgiften. In reinstem Zustande wird Rhodium zur Herstellung genauester Pyrometer benutzt, ferner für Teile astronomischer Meßinstrumente sowie für Spiegel und Reflektoren von Beleuchtungsanlagen. Es erreicht zwar nicht das Reflexionsvermögen von Silber, läuft aber im Gegensatz zu diesem in normaler Atmosphäre nicht an.

46. Palladium (Pd)

1803 fand *W. Wollaston* zusammen mit Rhodium noch einen Vertreter der Platinmetalle und nannte ihn Palladium nach dem kurz zuvor durch den deutschen Astronomen *Olbers* entdeckten zweiten Planetoiden Pallas.

Unbedeutende Beimischungen von Palladium finden sich in Platinerzen und Goldseifen, das sind zerstörte, sandartige, goldführende Gesteine. Bedeutend seltener tritt Palladium in Form von natürlichen Legierungen mit Platin auf.

Auf der Sonne wurde Palladium zusammen mit Helium entdeckt. In vielen Beziehungen ähnelt Palladium den Metallen der Platingruppe, hat aber auch einige wesentliche unterschiedliche Eigenschaften. Vor allem ist Palladium das leichteste und am leichtesten schmelzbare dieser Metalle. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 1554°C , und seine Dichte beträgt 12 g/cm^3 .

Wenn man in einem Glaskolben zwei Teile Wasserstoff und einen Teil Sauerstoff mischt, kann sich dieses Gemisch bei Zimmertemperatur sehr lange halten. Bei Erwärmung des Gemisches bis zu 400°C verbinden sich Wasserstoff und Sauerstoff vollständig zu Wasser. Bringt man in ein solches Gemisch Palladium, bildet sich bereits bei Zimmertemperatur schnell Wasser. Palladium ist somit ein energischer Katalysator für das Zustandekommen chemischer Reaktionen. In Form von Palladiummohr zeigt es wie alle anderen Katalysatormetalle seine katalytischen Eigenschaften besonders augenfällig. Sie stehen im Zusammenhang mit seiner außerordentlichen Absorptionsfähigkeit, mit seiner Eigenschaft, Gase, besonders Wasserstoff, zu okkludieren, d. h. in sich einzuschließen. Ein Kubikzentimeter feinverteiltes Palladium absorbiert bei Zimmertemperatur etwa 800 cm^3 Wasserstoff. Dabei nimmt das

festes Metall an Volumen zu, quillt auf und zeigt sogar Risse. Etwas Ähnliches kann man beim Quellen von Gummi in Benzin oder in Ölen beobachten. Wenn man eine mit Benzin gefüllte Flasche mit einem Gummistöpsel verschließt, läßt sich dieser bald nicht mehr herausziehen, da er durch absorbiertes Benzin aufgequollen ist. Mit der Okklusionsfähigkeit ist noch eine andere Eigenschaft des Palladiums verbunden. Eine auf 300 °C erhitzte Scheidewand aus Palladium ist für Wasserstoff durchlässig. Nicht alle Metalle sind also zuverlässige Absperrmittel für Gase. Die chemische Beständigkeit des Palladiums ist geringer als die der übrigen Platinmetalle. Da es aber in der Natur ziemlich verbreitet vorkommt, eröffnen sich diesem Metall ausgedehnte Anwendungsmöglichkeiten in der Technik. Mit Silber legiert, zuweilen auch in reinem Zustand, wird Palladium in der zahnärztlichen Praxis verwendet, mit Gold legiert, in der Uhrenfabrikation. Wegen seiner hohen Beständigkeit und seines schönen Aussehens findet Palladium bei der Herstellung von Schmucksachen, als Überzug für andere Metalle und zur Ausstattung von Luxusgegenständen, besonders in Form von Fassungen für Edelsteine, Verwendung. In Rechenmaschinen mit besonders vielen Operationen werden betriebswichtige Kontakte mit Palladium überzogen.

Das äußerst giftige Kohlenmonoxid, das weder Geruch, Farbe noch Geschmack hat und in den Auspuffgasen von Verbrennungsmotoren sowie im Stadtgas vorkommt, beim vorzeitigen Verschließen der Öfen entsteht und schon in geringen Konzentrationen in der Luft (5...7 mg/l) tödlich wirkt, läßt sich mit Hilfe von Palladiumverbindungen ohne Schwierigkeiten feststellen. Ein mit einer Palladiumchloridlösung getränktes Filterpapier wird schnell schwarz und zeigt die drohende Gefahr an.

In einigen Ländern Westeuropas verwendet man in Fabriken, in denen Kohlenmonoxid in Werkhallen und Betriebsräume eindringen könnte, als Indikatoren kleine runde Scheiben aus Silikagel (Kieselgel) mit eingestäubtem Palladiumchlorid. Enthält die Luft bis zu 0,12 mg Kohlenmonoxid je Liter, dunkelt der Indikator nach 10 Minuten, bei 0,24 mg je Liter nach 5 Minuten, und bei mehr als 0,5 mg wird der Indikator sofort schwarz.

47. Silber – Argentum (Ag)

Im 4. Jahrhundert v. u. Z. durchzog das Heer Alexanders des Großen unter blutigen Kämpfen die Länder Asiens. Nachdem es den Boden Indiens betreten hatte, wurden die Soldaten von schweren Magen- und Darmerkrankungen befallen. Die ermatteten und entkräfteten Krieger weigerten sich, den Vormarsch zu den Ufern des Ganges anzutreten, wohin der Eroberungsdurst Alexanders sie trieb. Im Herbst 326 v. u. Z. erzwang das Heer den Rückzug.

Die uns überlieferten Beschreibungen der Feldzüge Alexanders des Großen berichten, daß die gewöhnlichen Krieger öfter erkrankten als die Heerführer, obgleich alle während des Marsches unter den gleichen Bedingungen lebten. Die Ursache dieser Erscheinung wurde erst nach 2240 Jahren aufgedeckt: Die gewöhnlichen Soldaten tranken aus Zinnbechern, die Heerführer aus Silberbechern.

Bekanntlich gibt es in der Natur keine absolut unlöslichen Stoffe. Auch Silber weist eine geringe Löslichkeit auf. Unbedeutende, buchstäblich unwägbare Mengen gelösten Silbers können im Wasser lebende Bakterien töten. Es genügen einige milliardstel Gramm, um einen Liter Wasser keimfrei zu machen. Eine kurze Berührung mit Silber verleiht Wasser bakterientötende Eigenschaften. Deshalb blieben die Heerführer Alexanders des Großen von Magen- und Darmkrankheiten verschont.

Man vermutet, daß schon die alten Ägypter die besonderen Eigenschaften des Silbers, das 2500 Jahre v. u. Z. bei ihnen höher im Preise stand als Gold, erkannt hatten und zu einer originellen Heilmethode kamen, indem sie auf Wunden silberne Plättchen legten.

Heute werden die keimtötenden Eigenschaften des Silbers und seiner Salze in der Sanitärtechnik und Medizin genutzt, um Wasser zu sterilisieren und Präparate gegen Hautkrankheiten, schwer heilende Wunden, Geschwüre usw. herzustellen.

Die Menge des gelösten Silbers hängt von seiner Berührungsfläche mit dem Wasser ab. Um die Oberfläche der für sanitäre Zwecke zu benutzenden Gegenstände nicht vergrößern zu müssen, hat man Silber in Form eines sehr dünnen Films

auf gewöhnliche Sandkörner aufgebracht. Will man nun Wasser von Mikroben freihalten, filtert man es durch versilberten Sand. Der Kostenaufwand ist minimal im Vergleich zum damit erreichbaren Resultat.

Im Wasser des Manshurok-Sees im Bergaltai wurde Silber entdeckt. Die unter Aufsicht von Ärzten durchgeführten Untersuchungen zeigten, daß das „silberne“ Wasser sehr große Heilwirkung bei Kranken aufwies, die an Magengeschwüren litten.

Der Spiegel ist ein uralter Gebrauchsgegenstand des Menschen. Lange Zeit bestand er aus polierten Metallplatten, meist aus Gold oder Silber. Solche Spiegel waren sehr teuer, nur Reiche besaßen sie. Nach der Erfindung der ersten Legierung, der Bronze, kamen auch Spiegel aus Bronze in Gebrauch. Viele derartige Spiegel wurden bei den Ausgrabungen von Pompeji gefunden. Obgleich Glas seit langem bekannt war, kamen gläserne Spiegel erst verhältnismäßig spät auf. Sie sind im Grund genommen auch Metallspiegel, die auf besondere Weise hergestellt sind. Die reflektierende Schicht ist ein Metall, das auf der Rückseite der glatten Glasfläche aufgebracht wird. Das Glas ist somit nur eine durchsichtige Grundlage für einen dünnen Metallspiegel. Zur Herstellung eines Glasspiegels benötigt man farbloses, reines, durchsichtiges und glattes Glas und besondere Fertigkeit, diesen Werkstoff mit einer dünnen Metallschicht zu belegen. Erst seit 600 Jahren beherrschte man diese Techniken.

Die reflektierenden Flächen der damaligen Spiegel wurden aus einer Blei-Antimon-Legierung hergestellt. Sie wurde jedoch an der Luft sehr schnell matt und verlor alle für einen Spiegel erforderlichen Eigenschaften. Seit dem 18. Jh. verwendete man eine Quecksilber-Zinn-Legierung (Zinnamalgam), die ein gutes Reflexionsvermögen hatte. Trotz der Schädlichkeit der Quecksilberdämpfe, die bei der Herstellung der Legierung auftraten und mitunter Vergiftungserscheinungen bei den Arbeitern hervorriefen, blieb Zinnamalgam fast bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts in der Spiegelfabrikation unersetzlich.

1846 wurde ein neues Verfahren gefunden. Man belegte Spiegelglas mit einer dünnen Silberschicht. Aber erst nachdem 1855 der französische Chemiker *Petitjean* und der deutsche

Chemiker *Liebig* einfache Rezepte für das Aufbringen von Silber auf Glas gefunden hatten, fand der silberbelegte Spiegel weite Verbreitung. Er wird noch heute so hergestellt. Spiegel werden auch auf den verschiedensten Gebieten der Wissenschaft und Technik gebraucht. Sie sind z. B. wichtiges Instrument in der Hand des Arztes, erforderliches Teil vieler physikalischer Meß- und Registrierinstrumente. Auch für die verschiedensten Gebiete der Fotografie ist Silber erforderlich, und zwar in Form von Silbersalzen, besonders von Silberbromid. Fotoplatten und Filme sowie Fotokopierpapier bestehen in der Hauptsache aus einem entsprechenden Träger (Glas, Zelluloid, Papier, Karton), auf den eine lichtempfindliche Schicht aufgebracht wird, die aus kleinsten und in Gelatine feinst verteilten Silberbromidteilchen besteht. Die Dicke der Schicht beträgt höchstens 0,02 mm. Bei Belichtung der Platte oder des Films zersetzt sich das in der lichtempfindlichen Schicht eingebettete Silberbromid. Brom verbindet sich chemisch mit Gelatine, und Silber wird in Form feinsten, selbst in einem normalen Mikroskop nicht sichtbarer Kristalle ausgeschieden. Da der Zersetzungsgrad von der Helligkeit des zu fotografierenden Objektes abhängt, vollzieht sich in der lichtempfindlichen Schicht eine Veränderung, die ein verborgenes Bild des Gegenstandes hervorruft. Um es sichtbar zu machen, wird die lichtempfindliche Schicht entwickelt, d. h., sie wird mit chemischen Stoffen (Entwicklern) behandelt, die an den belichteten Stellen metallisches Silber ausscheiden. Anschließend wird das unbelichtete Silberbromid mit Fixiersalzlösung ausgewaschen. Auf diese Weise erhält man ein Negativ, auf dem die ursprünglich hellen Gegenstände dunkel abgebildet sind und umgekehrt. Wird dieses Negativ fotografiert, erhält man ein Positiv. Silbernitrat (Höllenstein) wird in der medizinischen Praxis angewandt. Fein verteiltes Silber in Form wäßriger Suspensionen benutzt man mit Erfolg zur Behandlung einer Reihe schwerer Erkrankungen.

Silber wird für Ausrüstungen in einigen chemischen Betrieben gebraucht. Silbertiegel sind z. B. unersetzlich für das Schmelzen von Alkalien, die bei hohen Temperaturen fast alle übrigen Metalle zerfressen.

Seit der Antike werden aus Silber Schmuck- und Luxusgegenstände, später auch wertvolle Dinge des täglichen Bedarfs

hergestellt, wie Tee- und Speiseservice, Bestecke, Becher, Pokale usw. Die Museen vieler Länder beherbergen weltliche und kirchliche Kunstgegenstände aus Silber. Im Dresdner Grünen Gewölbe sind Tafelaufsätze, Geschirr und Figuren zu besichtigen. Berühmt wurden die Werke des Hofgoldschmieds Augusts des Starken, *J. M. Dinglinger*. Gegenstände aus Silber standen besonders bei der russischen und französischen Aristokratie in hohem Ansehen. Die Menge des Familiensilbers wies auf Abstammung und Reichtum des Besitzers hin. Die Größe des „Silberstolzes“ kann man an dem Speiseservice des Grafen Orlow ermessen, das ihm Katharina II. geschenkt hatte. Es besteht aus 3275 Gegenständen, für deren Herstellung ungefähr 2 Tonnen reines Silber aufgewendet wurden. Seit altersher sind auch Bucheinbände aus Silber bekannt. In einem heiligen buddhistischen Buch, das in der Mongolischen Volksrepublik aufbewahrt wird, sind sogar Textseiten dünne silberne Plättchen. Jeder Buchstabe wurde von den geschickten Händen unbekannter mongolischer Ziseleure eingraviert und vergoldet. Das Buch ist 52,56 kg schwer.

In der größten Büchersammlung der Welt, der Staatlichen Lenin-Bibliothek in Moskau (22 Millionen Bände), befindet sich ein winziges Buch mit den Fabeln I. A. Krylows. Drei Bände dieses Büchleins lassen sich bequem in einer Zündholzschatel unterbringen. Die Druckschrift war aus Silber gegossen; jede Letter ist nicht größer als ein viertel Millimeter.

Große Mengen Silber wurden und werden z. T. noch heute für die Prägung von Münzen verbraucht. Zu diesem Zweck wurde, um die Festigkeit des Silbers zu erhöhen, aus einer Silber-Kupfer-Legierung im Verhältnis 1 : 1 geprägt. In einzelnen Fällen verwendete man jedoch auch reines Silber. Prägungen dieser Art gab es in Rußland zu Zeiten des Magnaten Akinfi Demidow, der auf diese Weise versuchte, die von ihm im Ural entdeckten Silberlagerstätten ohne Wissen des Zaren für sich auszunutzen.

Da sich Silber auch gediegen findet, lenkt es seit jeher die Aufmerksamkeit des Menschen auf sich. Der größte bisher gefundene Silberklumpen wog 13,5 t. Silber findet sich meist nicht in eigentlichen Silbererzen, sondern in zinksulfid-, bleisulfid- und kupfersulfidhaltigen Erzen.



Bild 41. In der Silberschmelze des VEB Kupfer- und Silberhütte Hettstedt

In reinem Zustand ist Silber ein weißes, weiches, dehnbares Metall. Aus einem Gramm läßt sich ein Draht von 1800 m Länge ziehen und eine Folie von 0,002 mm Dicke auswalzen. Es hat eine Dichte von $10,5 \text{ g/cm}^3$, einen Schmelzpunkt von $960,5^\circ\text{C}$ und einen Siedepunkt von 2170°C .

Silber hat die größte Wärme- und elektrische Leitfähigkeit. Im Sanskrit bedeutet „argenta“ hell. Von diesem Begriff leitet sich das lateinische Wort „argentum“ her, das als wissenschaftliche Bezeichnung für Silber in der Chemie allgemein Eingang gefunden hat. Mit Silber ist die Entstehung einiger Begriffe und Namen verbunden. In der alten Rus galt dieses

Metall in Form von Stangen als Wertmesser. Wenn ein Handelsobjekt weniger als eine ganze Silberstange wert war, hackte man von der Stange ein Stück ab, das dem Wert des betreffenden Gegenstandes entsprach. Die abgehackten Stücke nannte man „rubli“ (nach рубить, russ.: hacken). Nach ihnen wurde die heute noch in der Sowjetunion übliche Geldeinheit, der Rubel, benannt.

Vom Silber hat auch eines der südamerikanischen Länder, Argentinien, seinen Namen. Eine Legende, in der historische Tatsachen eng mit Erdachtem verflochten sind, berichtet, daß 1515 der königlich-spanische Lotse de Solis in Südamerika die Mündung eines großen Flusses entdeckte, der seinen Namen erhielt. 1527 staunte der Italiener Sebastian Caboto, als er den de Solis-Fluß stromaufwärts fuhr, über die Menge Silber, die seine Matrosen den Eingeborenen geraubt hatten. Das Ereignis veranlaßte ihn, das Flußmündungsgebiet „La Plata“ zu nennen (plata, span.: Silber). Der Name wurde allmählich auf das Land ausgedehnt. Nach der Befreiung vom spanischen Militär (1811 bis 1826) latinisierte man den Namen des Landes, um alles, was an die Spanier erinnerte, zu beseitigen. La Plata hieß nun Argentinien. Dieser Name ist bis auf den heutigen Tag erhalten geblieben.

Riesige Silbermengen erbeuteten die Spanier bei ihren Eroberungszügen in Bolivien am Berge Potosi. Nach Europa ergoß sich ein Silberstrom ohnegleichen. In der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts wurden nach Spanien 7 175 223 kg dieses Edelmetalls ausgeführt.

Die Stadt Potosi am Fuße des Berges wurde das Wirtschaftszentrum der von Spanien versklavten Völker Südamerikas. Unter unglaublich schweren Bedingungen arbeiteten sie im Innern des Berges. Sie wurden unter Tage auf die Dauer von fünf Jahren und länger wie in einem Gefängnis eingesperrt, kamen zu Tausenden um und verwandelten durch ihre Arbeit die ihnen fremden Länder Spanien, Portugal und Frankreich in die mächtigsten Staaten des damaligen Europa.

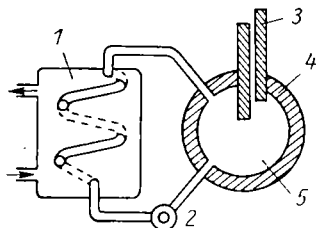
Silber findet sich in der Natur vorwiegend als Sulfid, häufig zusammen mit anderen Sulfiden (Bleisulfid, Kupfersulfid, Antimonsulfid, Arsensulfid). Ein wichtiges Silbererz, das besonders in Mexiko und Südamerika vorkommt, ist der Silberglanz (Argentit, Glaserz). Im Bleiglanz ist Silbersulfid in

Mengen bis zu 1 $\frac{0}{0}$ als Beimengung enthalten. Mittel- und Südamerika sind reich an Hornsilber. Auch gediegenes Silber findet man in der Natur öfter. Deutschland hat Silbererze vor allem bei Freiberg, Mansfeld und im Oberharz. Vor der Entdeckung Amerikas förderte es 3,4 des Gesamtsilbers der Welt. Die wichtigsten Silberländer sind gegenwärtig Mexiko, die USA und Kanada. Jedes dieser Länder fördert mehr Silber als alle Länder Europas zusammen genommen.

48. Kadmium (Cd)

Jeder der etwas über den Betrieb von Kernreaktoren gelesen hat, wird sich erinnern, daß stets ein wichtiges Teil hervor gehoben wird: Für die Regelung des Betriebes sowie den Stör- und Sicherheitsschutz der Kernreaktoren werden Kadmiumstäbe eingesetzt. Zur Steuerung der Kernreaktion muß der Neutronenstrom reguliert werden. Da metallisches Kadmium fähig ist, Neutronen zu absorbieren, ist es für diesen Zweck sehr geeignet. Zur Regulierung der Kernreaktion wird es in Form von Stäben in die aktive Zone des Reaktors einge-

Bild 42
Prinzip eines homogenen Kernreaktors
(1) Wärmeaustauscher
(2) Umwälzpumpe
(3) Regelstäbe
(4) Reaktorkessel und Reflektor
(5) Brennstofflösung



führt. Je mehr die Stäbe in den Spaltraum eintauchen, um so geringer wird der Neutronenstrom, um so kleiner auch die Anheizrate des Kernbrennstoffes. Kadmium erfüllt im Kernreaktor sozusagen die Obliegenheit eines „negativen Heizers“. Um den Reaktor in Betrieb zu setzen, müssen die Kadmiumstäbe aus der aktiven Zone so weit herausgezogen werden, bis an verschiedenen Stellen des Reaktors angebrachte Kontrollinstrumente, die den Neutronenstrom messen, den Beginn der Reaktion anzeigen. Verläuft die Reaktion zu intensiv, werden

die Stäbe so weit in die Spaltzone eingetaucht, bis die Reaktion auf das notwendige Maß abgebremst ist. Falls die Instrumente anzeigen, daß die normalen Kadmiumstäbe ihrer Funktion nicht mehr ganz gewachsen sind, tritt ein massiver Sicherheitsstab aus Kadmium in Tätigkeit. Er braucht nur in die aktive Zone eingetaucht zu werden, und schon beginnt der Spaltprozeß des Kernbrennstoffes abzuklingen.

Im Staate Kalifornien (USA) konnte infolge eines Konstruktionsfehlers der Sicherheitsstab einmal nicht rechtzeitig genug in die Spaltzone eingetaucht werden. Der Versuchsreaktor brannte lange Zeit wie ein Vulkan. Im Umkreis von einigen Kilometern mußte die Bevölkerung evakuiert werden.

Aus der Geschichte des Kadmiums spricht der Name des Metalles. Er wurde von dem griechischen „kadmeia“ abgeleitet, was Zinkerz bedeutet, weil Kadmium ein ständiger Begleiter des Zinkerzes ist, besonders des Galmeis und der Zinkblende. Diese Mineralien sind fast durchweg mehr oder weniger kadmiumhaltig. Reine Kadmiumverbindungen finden sich in der Natur selten. Vereinzelt kommt das Sulfid (Greenockit) vor, noch seltener das Oxid (Monteponit). Ein basisches Karbonat des Kadmiums, den Otavit, hat man in Otavi (Südwestafrika) gefunden. Aus diesen Erzen gewinnt man das Metall als Abfall der Zinkproduktion.

1817 wurde der Göttinger Professor *Friedrich Stromeyer* durch eine Apothekenvisitation in Hildesheim veranlaßt, das dort verkaufte Zinkkarbonat näher zu untersuchen. Es hinterließ beim Glühen stets eine gelbe Substanz, ohne jedoch eisenhaltig zu sein. Stromeyer gelang es, die Gelbfärbung auf ein bisher unbekanntes Metalloxid zurückzuführen. Gleichzeitig war bei einer Revision in Magdeburger Apotheken Zinkoxid als angeblich arsenhaltig konfisziert worden, weil es mit Schwefelwasserstoff einen gelben statt einen weißen Niederschlag ergab. Es wurde daraufhin von *K. S. L. Hermann*, dem Pächter des Lieferbetriebs, untersucht. Er fand ebenfalls das neue Element, Kadmium.

Seinen Eigenschaften nach ist Kadmium Zink sehr ähnlich und kann dasselbe in gewissen Fällen vorteilhaft ersetzen. Stahlgegenstände, die gegen Korrosion durch Meerwasser geschützt werden müssen, erhalten einen Kadmiumüberzug, man verkadmet sie. Kadmium wird ebenfalls als Schutzüberzug bei

Automobil- und Maschinenteilen, Flugzeugen, elektrischen und fotografischen Apparaten, Klavierdrähten, Schrauben und Präzisionsinstrumenten verwendet. Für Gegenstände, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen, darf es nicht benutzt werden, da es von Säuren leicht angegriffen wird und lösliche Kadmiumverbindungen stark giftig sind.

Tausende Tonnen Kupfer verkommen durch den zur Erde fallenden Abrieb, den die Stromabnehmer an den Oberleitungen von Straßenbahnen, Obussen und Elektrolokomotiven verursachen. Ein Kadmiumzuschlag zum Kupfer dieser Leitungen verringert den Verschleiß zusehends. Straßenbahnleitungen sind, ohne ausgewechselt und repariert zu werden, auf Hauptlinien mit lebhaftem Verkehr dann viele Jahre in Betrieb. Große Mengen Kadmium werden in Verbindung mit Schwefel für die Herstellung bester gelber Farbe verbraucht. Einige Akkumulatoren, besonders die für Beleuchtungszwecke, sind Nickel-Kadmium-Akkumulatoren.

In der zahnärztlichen Praxis wird Kadmium-Amalgam, eine Kadmium-Quecksilber-Legierung, zur Herstellung von Zahnplomben benutzt. Obwohl das seltene Germanium in der Natur fünfundzwanzigmal mehr vorkommt als Kadmium, wird Kadmium öfter und vielseitiger verwendet und ist auch bedeutend billiger als Germanium, weil es als wertvolle Beimengung des Zinks bei dessen Verhüttung gewonnen wird. Mit metallischem Kadmium werden leicht schmelzbare Legierungen, wie Woodsches Metall und Lipowitzsches Metall, sowie Schnellot (50 % Zinn, 25 % Bei, 25 % Kadmium) dargestellt.

49. Indium (In)

Sowohl Zinn- als auch Silberspiegel, mit Quecksilber-Wismut-Amalgam belegte und auch aus polierten nichtrostenden Stahlplatten hergestellte Spiegel reflektieren die farbigen Lichtstrahlen unvollständig. Nur Indium gibt alle Farben des Spektrums gleich gut wieder. Es ist ein unersetzliches Material für Spiegel hoher Qualität, wie sie für astronomische Präzisionsinstrumente und Reflektoren erforderlich sind.

Während der Angriffe der deutschen Luftwaffe auf London

im zweiten Weltkrieg waren die mit Indium belegten, lichtstarken Scheinwerfer der englischen Luftabwehr ein gutes Mittel im Kampf mit den faschistischen Fliegern. Sie konnten den dichten Londoner Nebel durchdringen. Leider hat Indium mit 156°C einen sehr niedrigen Schmelzpunkt, so daß der Spiegel während des Betriebes ständig gekühlt werden muß.

Indium läßt sich mit dem Messer schneiden, ist bedeutend weicher als Blei und hinterläßt auf Papier eine gut sichtbare Spur. An der Luft ist es vollkommen beständig und bewahrt im Schnitt lange seine silberweiße Farbe. Kupfer, Arsen, Blei und viele andere Metalle finden sich in der Natur in Mineralien. Indium hat solche Mineralien nicht. Es ist Begleiter der Zinkerze und sulfidischer Metallverbindungen.

Von Jahr zu Jahr nimmt die Verwendung von Indium in Form verschiedener Legierungen zu. Eine dieser Legierungen mit Blei, Wismut und einigen anderen Zuschlägen hat einen Schmelzpunkt von $46,5^{\circ}\text{C}$. Ein daraus angefertigter Löffel würde beim Eintauchen in heißen Tee zerfließen.

Indiumhaltige Legierungen für Zahnplomben sind sehr fest. Geringe Indiumzuschläge zu Kupferlegierungen erhöhen deren Korrosionsbeständigkeit gegenüber Meerwasser.

Die Fähigkeit einiger chemischer Stoffe, ihren Widerstand bei Einwirkung infraroter Strahlen zu ändern, findet Anwendung in der Wärme- oder Infrarotpeilung (Ortsbestimmung von Gegenständen nach der Wärmestrahlung). Zu diesen Stoffen gehört Indiumantimonid, dessen Einsatz auch den wachsenden Bedarf an Indium bestimmt.

Indium ist ein verstreut vorkommendes, seltenes Metall. Die Weltausbeute beträgt nur einige Tonnen jährlich.

26 künstliche radioaktive Isotope des Indiums sind bekannt, von denen Indium 114 mit einer Halbwertszeit von 53 Tagen das wichtigste ist. Natürliches Indium besteht aus zwei Isotopen mit den Massenzahlen 113 und 115. Indium 115 (95,67 % des Isotopengemisches) ist schwacher Betastrahler und hat die unvorstellbare Halbwertszeit von $6 \cdot 10^{14}$ Jahren.

Indium wurde 1863 mit Hilfe der Spektralanalyse auf Grund der ihm eigentümlichen indigoblauen Linie von den deutschen Chemikern *F. Reich* und *Th. Richter* in Rückständen von Freiburger Zinkblende entdeckt. Seinen Namen erhielt es nach dem Farbstoff Indigo.

50. Zinn – Stannum (Sn)

Die Hälfte der Weltproduktion an Zinn wird zur Herstellung von Weißblech verbraucht, woraus hauptsächlich Konservendosen hergestellt werden. Die andere Hälfte, etwa um 1950 betrug sie 150 000 t, findet so viele Abnehmer, daß deren Aufzählung einige Seiten beanspruchen würde. Deshalb mögen einige Hinweise genügen. Die Buchstaben vieler Bücher sind mit Lettern gedruckt, die aus Schriftmetall gegossen werden, das 5 bis 30 % Zinn enthält. Die Gleitlager der Kraftfahrzeuge, Flugzeuge, Lokomotiven und vieler anderer Maschinen werden aus einem Lagermetall gefertigt, das aus einer Zinn-Blei-Legierung mit Zuschlägen von Kupfer und Antimon besteht. Bronzen enthalten stets Zinn.

Der Name Bronzezeit zeugt von der uralten Bekanntschaft des Menschen mit Zinn und Kupfer. Es ist nicht schwer zu verstehen, warum gerade diese beiden Metalle die Aufmerksamkeit der Menschen auf sich lenkten. Kupfer läßt sich aus Erz verhältnismäßig leicht erschmelzen, noch einfacher aber Zinn, dessen Schmelzpunkt bei nur 232 °C liegt. Will man metallisch reines Zinn erhalten, braucht man nur eines der Zinnerze (meist Kassiterit oder Zinnstein) mit Kohle zu erhitzen und das brennende Gemisch mit einem gewöhnlichen Schmiedeblasebalg anzufachen. Die Ägypter verstanden es bereits 3000 Jahre v. u. Z., Zinnerze auf diese Weise zu verhütten. Im Orient kannte man Zinn wahrscheinlich schon 4000 Jahre v. u. Z. Die Phönizier fertigten aus Zinn Wasserleitungsrohre. Auch in einer karthagischen Siedlung auf der Insel Sizilien fand man Zinnrohre.

Es ist anzunehmen, daß die Darstellung der Bronze in der ersten Zeit rein zufällig erfolgte, denn es gibt Erze, die gleichzeitig zinn- und kupferhaltig sind. Später wurde Bronze nach einer bestimmten Rezeptur hergestellt, wovon die Analyseergebnisse alter Bronzegegenstände zeugen.

Beim Biegen eines Zinnstäbchens vernimmt man ein charakteristisches knirschendes Geräusch, das die Bezeichnung „Zinn-geschrei“ erhielt. Es ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß sich die Kristalle beim Biegen aneinanderreiben und zerreißen. Infolge seiner geringen Härte und großen Dehnbarkeit läßt sich Zinn leicht zu sehr dünnen Folien, Stanniol

genannt, auswalzen, die als Packmaterial in der Süßwarenindustrie und als Lametta Verwendung finden. Heute ist Stanniol meist durch Aluminiumfolie verdrängt.

Vor mehr als dreihundert Jahren beobachtete man, daß sich Zinn sehr gut auf der Oberfläche von blankem Eisen hält und es vor Rost schützt.

Aus der jahrhundertelangen Erfahrung mit Zinngeschirr war bekannt, daß das Metall kaum matt wird und die Speisen in Zinngeschirr keinen unangenehmen Geschmack annehmen. Deshalb machte man Zinn zum Metall der Konservendose.

Um Zinn aus Schrott zurückzuführen, bedient man sich der Elektrolyse, wobei man die Weißblechabfälle in Eisenkörbe als Anoden in Ätznatronlösungen bringt. Ein anderes Rückgewinnungsverfahren ist die Chlorentzinnung, die darin besteht, daß man trockenes Chlor auf die Abfälle einwirken läßt. Hierbei verbindet sich Chlor mit Zinn, das in Zinntetrachlorid übergeführt wird, woraus man entweder das Metall zurückgewinnen oder Salze der Zinnsäure herstellen kann, die seit langem zum Färben von Geweben benutzt werden.

Im Jahre 1912 rüstete der bekannte Polarforscher *Scott* seine Expedition zum Südpol aus. Die Gefäße und Blechbehälter mit flüssigem Brennstoff waren mit Zinn verlötet. Die Kälte zerstörte die Lötstellen und der Brennstoff lief aus. Die Teilnehmer der Expedition kamen um.

Bei Temperaturen unter 13°C wandelt sich die gewöhnliche kristalline tetragonale Modifikation (Dichte $7,28\text{ g/cm}^3$) in die graue pulverförmige (Dichte $5,85\text{ g/cm}^3$). Dies vollzieht sich um so schneller, je tiefer die Temperatur sinkt. Da andererseits mit sinkender Temperatur auch die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt, existiert eine Temperatur, bei der die Umwandlungsgeschwindigkeit ein Maximum erreicht, sie liegt bei -48°C . Diese Erscheinung erhielt die Bezeichnung Zinnpest, da sie an eine sich ausbreitende Infektionskrankheit erinnert. Gesundes Zinn kann auch bei Berührung mit pulverförmigem von diesem „infiziert“ werden.

Oberhalb 162°C wandelt sich Zinn leicht in eine dritte, rhombische Modifikation um mit einer Dichte von $6,6\text{ g/cm}^3$. In dieser Form ist Zinn sehr spröde und läßt sich leicht zu Pulver zerreiben.

Der Bedarf an Zinn ist groß, aber die Vorräte auf der Erde

sind begrenzt. Hauptlieferanten auf dem Weltmarkt sind Malaysia, Indonesien, Bolivien, Kongo (Léopoldville) und Nigeria. Die Hauptfundstätte in Bolivien ist der drei Jahrhunderte lang wegen seines Silberreichtums bekannte Berg Potosi. Als sich das Edelmetall erschöpfte, wurde Ende des 19. Jahrhunderts im Berg Zinn gefunden. Für das stürmische Wachstum von Technik und Industrie war dieses Metall nicht minder wertvoll als Silber. Wieder fuhren die Indianer, die Ureinwohner des Landes, in die Tiefe der Schächte, aber den Gewinn steckten die Besitzer der Gruben, die Ausländer, ein. An die Stelle der Spanier waren die Amerikaner, an die der Portugiesen die Engländer getreten, aber die Arbeitsbedingungen und Ausbeutermethoden blieben dieselben. Die Zinngruben werden von ausländischem Kapital beherrscht. Im Gebiet der Sowjetunion finden sich abbauwürdige Zinnerze in Ostsibirien und in der Jakutischen SSR. Auch Australien, Mexiko, Thailand und China haben bedeutende Lagerstätten. In der DDR werden kleinere Vorkommen im östlichen Erzgebirge und im Vogtland abgebaut. Bis in das 12. Jahrhundert hinein war England (Zinnlagerstätten von Cornwall) das einzige europäische Produktionsgebiet für Zinn. Dann erlangten die Gruben des Erzgebirges (Sachsen und später auch Böhmen) bis in die Zeit des Dreißigjährigen Krieges große Bedeutung für die Zinngewinnung.

51. Antimon – Stibium (Sb)

Den Grauspießglanz, ein in der Natur vorkommendes Antimonsulfid kannte man schon im Altertum. Die Ägypter benutzten Antimonverbindungen für kosmetische Zwecke, und die Araber betrieben vor undenklichen Zeiten in den Ländern des Orients einen schwunghaften Handel mit einer Farbe zum Untermalen der Augenbrauen, die Antimon enthielt. Auch metallisches Antimon war schon in den alten Ländern des Orients bekannt. 3000 v. u. Z. stellte man aus ihm in Babylon Gefäße her. Dioskorides erwähnt den Grauspießglanz unter den Namen „stippe, stibi, stimmi“; *Plinius* nannte ihn „stibium alabastrum“. Später kam dafür, namentlich in den lateinischen Übersetzungen der Schriften des arabischen Alchimisten

Geber (Dschabir) der Name „antimonium“ auf, der schließlich auf das aus Erz erhaltene Metall Antimon übertragen wurde. Die chemisch-wissenschaftliche Bezeichnung Stibium dagegen wurde dem Lateinischen entlehnt.

In dem um 1600 erschienenen Buch „*Currus triumphalis Antimonii*“ (Der Triumphwagen des Antimons) werden ausführlich die Darstellung des metallischen Antimons, die damals schon übliche Verwendung seiner Legierungen, z. B. der Hartbleilegierung zum Gießen von Buchdrucklettern, sowie eine beträchtliche Anzahl von Antimonpräparaten beschrieben. Das natürliche Schwefelantimon wird Spießglas genannt, woraus dann der Name Spießglanz entstanden ist. Der Autor behandelt auch die Einführung der Antimonpräparate in der Medizin. Man glaubte, damit den kranken Körper von schädlichen „Beimischungen“ des Blutes reinigen zu können, da auch unreines Gold durch Schmelzen mit Spießglanz geläutert wird.

Als Autor des Buches wird der Benediktinermönch *Basilus Valentinus* angegeben, der in der 2. Hälfte des 15. Jahrhunderts gelebt haben soll. Manche Chemiehistoriker vermuten den Schreiber im Herausgeber des Werkes, dem Frankenhausener Salz Händler Thölde. Im 17. und 18. Jahrhundert gehörten Antimonpräparate zu den beliebtesten Mitteln des Arzneischatzes, darunter auch die „ewigen“ Pillen aus metallischem Antimon. Es war üblich, Wein in Bechern aus Antimon einige Tage stehen zu lassen und dann als Brechmittel zu verabreichen (Brechweinstein). Heute finden Antimonpräparate nur noch in ganz beschränktem Maße medizinische Verwendung. Jedoch haben neuerdings gewisse synthetische antimonhaltige organische Verbindungen erhebliche Bedeutung erlangt als spezifische Heilmittel für bestimmte Tropenkrankheiten (Schlafkrankheit, Kala-Azar usw.).

Antimon schmilzt bei 630 °C und verringert dabei sein Volumen, um sich beim Erstarren wieder auszudehnen. Dadurch erhält man gute Abgüsse, die alle Einzelheiten der Gießform genau wiedergeben. Schriftmetalllegierung mit einem Zuschlag von Hartblei enthält bis zu 30 % Antimon. Ein weiteres Verwendungsgebiet sind Lagermetall- und Kunstgußlegierungen, Legierungen mit Blei zur Herstellung von Schrot und Schrapnellkugeln sowie von Schriftmatrizen. In der

Zündholzfabrikation wird Antimon für die Reibflächen der Zündholzschachteln gebraucht, die neben rotem Phosphor auch Antimonsulfid enthalten, das der Reibfläche die dunkelbraune Farbe verleiht.

Die Elektronik eröffnet Antimon und seinen Legierungen ein neues Anwendungsgebiet. Hier spielt es bei der Herstellung elektronischer Kleinstgeräte eine Rolle, die weniger Strom benötigen als die mit Halbleitern (Transistoren) ausgestatteten.

In reinem Zustand ist Antimon ein silberweißes, stark glänzendes Metall. Seine Dichte beträgt $6,69 \text{ g/cm}^3$. Antimon ist ein schlechter Wärmeleiter und so spröde, daß es sich in einem Porzellanmörser leicht zu feinem Pulver zerreiben läßt.

In festem Zustand tritt Antimon in mehreren Modifikationen auf und zwar als gewöhnliches graues, als gelbes und schwarzes Antimon. Eine vierte, eigenartige Form ist das explosive Antimon. Man erhält es durch Elektrolyse einer Lösung von Antimontrichlorid in konzentrierter Salzsäure bei hoher Stromdichte. Diese Modifikation hat das Aussehen polierten Graphits. Man braucht das so erhaltene Antimon nur zu erwärmen oder mit einem Glasstäbchen zu reiben, schon wandelt es sich unter Aufglühen und Versprühen, wobei dichter weißer Rauch entsteht, in gewöhnliches graues Antimon um.

Die Chemiker des Mittelalters fanden, daß sich in geschmolzenem Antimon fast alle Metalle lösen, daß Antimon gleichsam die anderen Metalle verschlingt. Wahrscheinlich geht darauf die symbolhafte Darstellung des Antimons als eines Wolfes mit aufgesperrtem Rachen zurück.

Die Sowjetunion verfügt über einige große Antimonvorkommen, besonders in Kirgisien, in Westsibirien und in Kasachstan. Lagerstätten finden sich außerdem in China, Algerien, Bolivien, Mexiko, den USA, in Japan und in der Tschechoslowakei.

In der Natur findet sich Antimon hauptsächlich in Form des Sulfids als Grauspießglanzerz. Dessen Zerlegungsprodukt ist das Weißspießglanzerz (Antimonblüte). Antimon tritt auch ähnlich wie Arsen häufig in Blei-, Kupfer- und Silbererzen auf.

52. Tellur (Te)

Reines Tellur ist seinem Äußeren und einigen seiner Eigenschaften nach ohne Zweifel ein Metall, obwohl seine sonstigen Besonderheiten nichtmetallischen Charakter haben. Es nimmt wie das Selen eine Übergangstellung zwischen Nichtmetallen und Metallen ein.

„Aurum paradoxum“, paradoxes Gold, nannte man das Tellur, nachdem es 1782 von *F. Müller v. Reichenstein* im Mineral Sylvanit in Verbindung mit Gold und Silber entdeckt worden war. Unversehens stand man vor der Tatsache, daß Gold in Verbindung mit einem anderen Metall auftrat, obwohl es gewöhnlich nur gediegen vorkam. Dies war der Grund, weshalb man das neuentdeckte Element paradoxes Gold nannte. Als später (1798) *M. Klaproth* das neue Element genauer untersucht hatte, nannte er es zu Ehren der Erde Tellurium (tellus, lat.: Erde). Dieser Name kam allmählich bei den Chemikern aller Länder in Gebrauch.

In reinem Zustand ist Tellur ein harter kristalliner Stoff von hellgrauer Farbe und metallischem Glanz. Sein hoher Schmelzpunkt (452 °C und hoher Siedepunkt (990 °C) lassen metallische Eigenschaften erkennen. Die elektrische Leitfähigkeit ist gering im Vergleich zu Silber und wächst etwas bei zunehmender Belichtung, aber längst nicht in dem Maße wie bei Selen.

Tellur wird hauptsächlich in der Bleikabelproduktion benutzt. Ein Zuschlag von 0,1 ... 0,5 % Tellur macht Blei härter und dehnbarer, verbessert die Korrosionsbeständigkeit und die mechanischen Eigenschaften. In der Gummiindustrie benutzt man Tellur zur Vulkanisierung von Kautschuk. Zur Braun- und Rosafärbung von Glas und Porzellan dient es in der Glas- und keramischen Industrie, zum Tönen von Abzügen in der Fotografie, zur Färbung von Mikroorganismen in Präparaten in der Biologie.

Tellurverbindungen sind giftig. Der Organismus scheidet bei Tellurvergiftungen das Element unter Bildung flüchtiger Verbindungen von äußerst unangenehmem Geruch aus. In der Literatur wird erwähnt, daß Chemiker, die nachlässig mit Tellurverbindungen umgegangen waren, so üblen Geruch ausströmten, daß sie ihren Wohnort für einige Wochen verlassen

mußten. Sie selbst bemerkten diesen Geruch überhaupt nicht, da die Nervenenden der Nasenschleimhaut allmählich unter Einfluß der Tellurverbindungen ihre Empfindlichkeit verlieren. Ebenso wirken auch die flüchtigen Verbindungen des verwandten Selens, des Schwefels und einiger anderer Stoffe. Der widerliche Geruch tritt auf, wenn auch nur winzigste Mengen, millionstel und zehnmillionstel Gramm von solchen Verbindungen aufgenommen werden. Die Rolle des Tellurs im Organismus ist vorläufig noch ungeklärt.

Bei Forschungen auf dem Gebiete neuartiger Werkstoffe wurde festgestellt, daß einige Tellurverbindungen Halbleitereigenschaften aufweisen.

Aussichtsreich ist die Verwendung von Wismuttellurid für den Bau von Apparaten, die Sonnenwärme in elektrische Energie umwandeln (Thermoelektrogeneratoren). Einer der ersten Versuchsgeneratoren dieser Art wurde in Südfrankreich in der Umgebung von Toulon aufgestellt. Sein aus Wismuttellurid bestehendes Thermoelement wird von der Sonnenwärme gespeist, die von einem Lamellenkollektor mit einer Gesamtfläche von 17 m² aufgenommen wird. Die maximale Heiztemperatur der Kollektoramellen erreicht 140 °C. Im Laufe des Tages liefert jeder Quadratmeter 50 Wattstunden Elektroenergie. Die Nutzspannung beträgt 24 Volt. Zur Zeit ist der Wirkungsgrad noch ungenügend, er wird sich aber in absehbarer Zeit erhöhen.

53. Jod (J)

Reines Jod bildet dunkelgraue, fast blauschwarze metallisch glänzende Kristalle von scharfem Geruch und eigenartigem Verhalten: Sie verwandeln sich bei Erwärmung in violetten Dampf, ohne erst zu schmelzen, sie sublimieren.

Jod ist innerhalb der Halogene am wenigsten aktiv. Dennoch ist seine Reaktionsfähigkeit so groß, daß es in der Natur in freiem Zustand nicht anzutreffen ist. Es findet sich aber, überall verstreut, in Form seiner Verbindungen, vornehmlich mit Natrium, Kalium, Kalzium und Magnesium. Als Begleiter von Chlor und Brom kommt es nur in geringen Konzentrationen vor, am reichlichsten im Wasser der Ozeane und Meere

(2 ... 3 mg l), in geringen Mengen in Salzquellen und Mineralwässern. Höhere Konzentrationen sind auf die biologische Tätigkeit von Meerespflanzen und -tieren zurückzuführen. So vermögen Seetang und Schwämme Jodverbindungen in Mengen von bis zu 8,5 % ihrer Masse zu speichern. Sie bilden damit eine Fundstätte von reinem Jod. Aus der Asche des Seetangs, in dem es als Jodid vorhanden ist, wird es durch Elektrolyse oder durch Erhitzung mit Braunstein und Schwefelsäure gewonnen. Das technisch wichtigste Jodvorkommen ist der Natriumjodat enthaltende Chilesalpeter.

In der Sowjetunion und in einigen Ländern wird Jod auch aus dem Wasser der Erdölbohrlöcher gewonnen. Da der Gehalt gering ist (0,005 %), wird das Wasser zunächst an der Sonne eingedampft. Das Konzentrat behandelt man mit Chlor. Dabei sich abscheidendes Jod wird von geeigneten Mitteln (Aktivkohle, Harze usw.) absorbiert. Dieses Verfahren wurde 1930 von dem sowjetischen Ingenieur *B. P. Dewisowitsch* entwickelt.

Freies Jod stellte 1811 als erster der Pariser Chemiker *B. Courtois* bei der Behandlung von Seetang mit Schwefelsäure dar. *J. Gay-Lussac*, der 1813 das neuentdeckte Element genauer untersuchte, benannte es nach der violetten Farbe seines Dampfes Jod (iodes, griech.: veilchenblau).

In der Lebenstätigkeit des Menschen und der Pflanzen spielt Jod eine außerordentlich große Rolle. Es ist Bestandteil eines

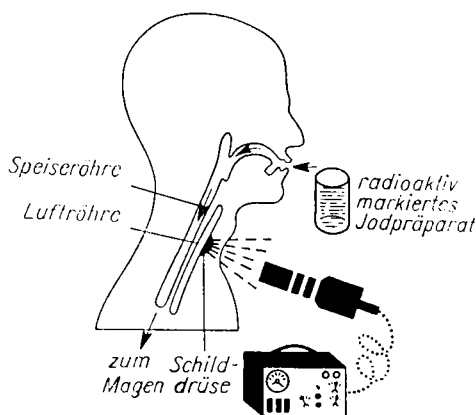


Bild 43

Mit Hilfe von Jodisotopen kann man die Schilddrüsenfunktion bestimmen

a) Schema
b) Die von den Jodisotopen ausgestrahlten, vom Zählrohr registrierten Impulse lassen Rückschlüsse auf die in der Schilddrüse gespeicherte Jodmenge zu

Bild 43a

der wichtigsten Hormone, des Thyroxins (Schilddrüsenhormons). Hormone sind Regulatoren vieler Lebensvorgänge, sie beeinflussen das Wachstum und die Ernährung des Organismus sowie dessen psychische Tätigkeit, die Herzarbeit, den Zustand der Gefäße usw. Mangel an Thyroxin verursacht Kropfbildung. Wenn die Thyroxinbildung im frühen Alter aussetzt, erfährt der Organismus Veränderungen, die unter dem Namen Kretinismus bekannt sind. Hierunter versteht man körperliche und geistige Mißbildungen bis zur Idiotie (zwergenhafter Wuchs, greisenhaftes, faltiges Gesicht, Störungen des Intellektes und der Sinnesorgane).

Durch tägliche geringe Jodsalzzufuhr läßt sich eine Kropfbildung heilen. In China behandelt man den Kropf seit ur-

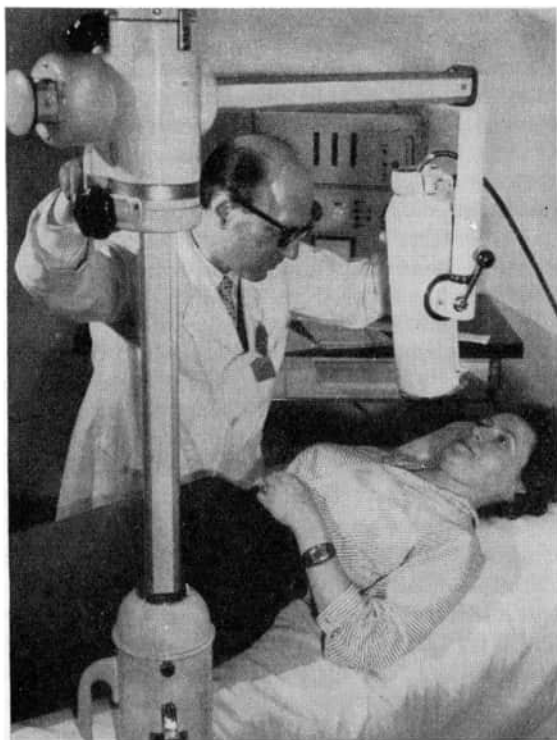


Bild 43b

alten Zeiten mit der Asche von Meeresschwämmen. Auch sonst findet Jod wegen seiner antiseptischen und zugleich blutstillenden Wirkung in der Medizin ausgedehnte Verwendung. Innerlich wirken größere Mengen giftig.

Fügt man dem Futter der Haustiere jodhaltige Wasserpflanzen bei, so erhöht sich bei Kühen der Milchertrag, und bei Schafen wächst die Wolle schneller. Die günstige Wirkung von Jodgaben wurde auch beim Eiertrag und bei der Schweinemast beobachtet.

Die Hauptbedarfsträger für Jod sind die chemische und pharmazeutische Industrie. Jod ist ein empfindliches Nachweismittel für Stärke, die es blau färbt. Auch die Fotoindustrie benötigt Jod in Form des Silberjodids für die Herstellung lichtempfindlicher Salze.

Von den radioaktiven Isotopen hat Jod 131 (Halbwertszeit 8 Tage) die größte praktische Bedeutung. Es ist Beta- und Gammastrahler und findet ausgedehnte Verwendung in der Medizin zur Bestimmung der Schilddrüsenfunktion und zur Behandlung mehrerer Krankheiten (Hyperthyreose, das ist Überfunktion der Schilddrüse, bösartige Neubildungen u. a.). Seit kurzem benutzt man auch die radioaktiven Isotope mit den Massenzahlen 132 und 133 (Halbwertszeiten 2,26 bzw. 20,8 Stunden). Jod 131 wurde 1938 aus Tellur ausgeschieden, das mit Neutronen und Deuteronen bestrahlt worden war. Später fand man es in den Spaltprodukten von Uran, schließlich auch in den Spaltprodukten von Thorium 232.

Die Eigenschaft einiger jodhaltiger Stoffe, sich in den Geweben von Geschwülsten zu speichern, benutzt man zur genauen Feststellung der Lage von Gehirntumoren.

54. Xenon (Xe)

Ungeheure Geduld mußten die Forscher aufbringen, um nach Argon, Helium und Krypton ein weiteres in der Luft ständig enthaltenes Edelgas auszuschcheiden. Nach Verarbeitung von fast 100 t Luft (77,4 Millionen Liter!) erhielten 1898 die englischen Chemiker *W. Ramsay* und *M. Travers* 300 cm³ eines neuen Gases. Die Spektralanalyse des Elementes, die dessen Individualität bestätigte, war schon früher durchgeführt wor-

den. Hierzu waren nur $0,2\text{ cm}^3$ des Gases notwendig gewesen. Seinen Namen erhielt das Element von dem griechischen Wort „xenos“ (fremder Gast, Fremdling).

Einer ausgedehnten Verwendung dieses Elementes steht die schwierige Herstellung entgegen. Für die Gewinnung eines Liters Xenon müssen Millionen Liter Luft verarbeitet werden, denn in einem Kubikmeter Luft sind nur $0,08$ Milliliter Xenon enthalten. Das Verfahren verbilligt sich aber dadurch, daß man Xenon als Nebenprodukt bei der fraktionierten Destillation des Argons gewinnt.

Seiner technischen Eigenschaften wegen hat das Gas eine große Perspektive. Laboratoriumsversuche ergaben bedeutende Vorzüge des Xenons gegenüber anderen Edelgasen beim Einsatz als Füllstoff für Glühlampen. Es gibt bereits Xenon-Gasentladungsröhren, die allerdings zunächst nur für eine Leistungsaufnahme von höchstens einem Kilowatt bestimmt sind.

Ein Kollektiv der Moskauer Glühlampenfabrik schuf mit der Xenonleuchte „Sirius“ die leistungsstärkste Leuchte ihrer Art in der Welt. Sie wird mit einer ununterbrochenen elektrischen Entladung betrieben, die in einem doppelwandigen Gefäß aus Glas vor sich geht; zwischen den Wandungen zirkuliert Kühlwasser. Die Leistungsaufnahme der Lampe beträgt 3000 kW . Sie vermag eine Fläche von 100 ha zu beleuchten. Ein Versuchsmuster dieser Xenonleuchtröhre wurde unter der Glaskuppel der Halle für Maschinenbau auf der Allunionsausstellung der UdSSR installiert. Natürliches Xenon stellt ein Gemisch von 9 stabilen Isotopen dar. Außerdem sind 20 künstliche radioaktive Isotope bekannt, von denen die meisten eine kurze Lebensdauer haben. Ihre Halbwertszeit zählt nach Sekunden, einigen Minuten, Stunden und Tagen. Das langlebigste ist Xenon 127 mit einer Halbwertszeit von 36,4 Tagen. Radioaktives Xenon wird in der Medizin zur Bestimmung des Gasaustausches in den Lungen, der Gefäßdurchblutungsgeschwindigkeit und für andere Untersuchungen benutzt, die sehr wertvoll für Diagnose und Behandlung von Erkrankungen sind.

Eine bemerkenswerte Besonderheit des Xenons ist seine Fähigkeit, Röntgenstrahlen ohne schädliche Nebenwirkungen zu absorbieren. Leider läßt sich diese Eigenschaft gegenwärtig

noch nicht praktisch nutzen — z. B. könnte man bei Röntgenuntersuchungen innerer Organe Xenon in den Organismus einführen —, da es keine bedeutenden Xenonvorräte gibt. Die Revolution in der Chemie der Edelgase, die man absoluter chemischer Trägheit bezichtigt hatte, nahm ihren Anfang, als 1962 *N. Bartlett* aus einem Gemisch von Xenon und Platinhexafluorid eine echte Xenonverbindung in Form roter Kristalle erhalten hatte, die ähnlich den Salzen eine Ionengitterstruktur aufweisen. Kaum anderthalb Jahre später waren mehr als zwanzig Edelgasverbindungen bekannt. Allem Anschein nach werden wir noch Zeugen einer neuen Wissenschaft, der Chemie der nullten Elementgruppe sein.

55. Zäsium (Cs)

Das Himmelblaue nennt sich dieses Metall (caesius, lat.: himmelblau), das sich durch die Wärme der hohlen Hand schmelzen läßt. Es hat mit 28 °C den nach Quecksilber niedrigsten Schmelzpunkt. Seinen Namen erhielt es von den beiden hellblauen Linien, die sich in seinem Spektrum scharf abzeichnen. 1860 entdeckten *R. Bunsen* und *G. Kirchhoff* dieses Metall zusammen mit Rubidium mit Hilfe der Spektralanalyse im Dürkheimer Mineralwasser.

Bereits vorher hatte man Zäsium in dem damals noch seltenen Mineral Pollux (Polluzit) entdeckt, das vereinzelt im Granitgestein der Insel Elba gefunden wurde. Neuerdings sind sehr große Lagerstätten des Minerals in der Sowjetunion, in Südwesafrika (Karibib), in Schweden und in den USA (Maine, South Dakota) entdeckt worden. Bei der ersten Untersuchung des Polluzits hielt man auf Grund einer Analyse das damals noch unbekannte Zäsium für Kalium, dem es sehr ähnlich ist, da beide zur Gruppe der Alkalimetalle gehören. Da Kalium leichter als Zäsium ist, wies die Berechnung des Untersuchungsergebnisses einen Fehlbetrag von 7 % auf. Bei der Analyse des Polluzits war die Menge des Kaliums nicht unmittelbar, sondern aus der Masse einer Platinverbindung ermittelt worden, mit deren Hilfe Kalium gewöhnlich in einen unlöslichen Zustand überführt wurde und mit der, ähnlich dem Kalium, auch Zäsium reagiert. Das Minus im Ergeb-

nis der Polluzitanalyse versetzte einige Jahre lang die Chemiker in Aufregung. Des Rätsels Lösung brachte dann die Spektralanalyse.

Zäsium ist ein silberweißes, weiches Metall der Dichte $1,9 \text{ g/cm}^3$. In der Natur gibt es nicht viel Zäsium; von der gesamten Atomzahl der Erdkrinde entfallen auf dieses Element nur $0,000\ 09\ \%$.

Zäsium ist noch empfindlicher als Rubidium. Bei Berührung mit Luft, Schwefel, Phosphor und Chlor reagiert es explosionsartig, und selbst bei Berührung mit Eis verläuft die Reaktion stürmisch. Deshalb muß es unter Petroleum aufbewahrt werden. Die große chemische Aktivität gegenüber der Luft (Sauerstoff, Stickstoff) nutzt man aus, wenn ein absolutes Vakuum, z. B. bei der Herstellung von Radioröhren, erzeugt werden soll. Es genügt, im Glaskolben der Röhre ein winziges Stückchen Zäsium unterzubringen, das die Luftreste, die mit einer Pumpe nicht zu entfernen waren, sofort absorbiert. Zäsium ist außerdem notwendiger Bestandteil von Fotozellen, deren Funktion auf der Fähigkeit bestimmter Metalle beruht, bei Belichtung Elektronen zu emittieren (Fotoeffekt). Die Übertragung farbiger Fernsehbilder erfordert eine Antimon-Zäsium-Katode. Zu den großen Erfindungen der letzten Jahre zählt das Intraskop, ein Gerät, das Einblick in das Innere undurchsichtiger Körper gestattet. Es wurde im Institut für Metallurgie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR von Dr. Ing. P. K. Ostschepkow entwickelt. Die Wirkungsweise des Gerätes beruht darauf, daß unsichtbare Strahlen, beispielsweise Infrarotstrahlen, bei Durchgang durch inhomogene undurchsichtige Körper, z. B. Erdöl mit einem darin befindlichen Nagel, verschieden von den Komponenten dieses Systems absorbiert werden. Nach Passieren des inhomogenen Körpers fällt das Lichtbündel auf einen Zäsiumkristall und löst an verschiedenen Stellen desselben eine Fotoemission (Aussendung eines Elektronenstromes bei Belichtung blanker Metallflächen) verschiedener Intensität aus. Der sich vom Kristall ablösende Elektronenstrom hat ungleiche Dichte und liefert auf dem Schirm einer Elektronenstrahlröhre ein sichtbares Bild des undurchsichtigen Systems. Somit wird der komplizierte und im Betrieb nicht ungefährliche Röntgenapparat durch das „alles sehende Auge“ abgelöst, das durch eine

Metall- oder Holzschicht hindurch sehen und auch in das Innere unseres Körpers hineinschauen kann, ohne irgendwelche Komplikationen zu verursachen.

Die fotoelektrischen Eigenschaften des Zäsiums übertreffen die des Rubidiums. Sie eröffnen eine verlockende Perspektive für die unmittelbare Umwandlung der Lichtenergie in Elektroenergie. Die Wissenschaftler erwarten vom Zäsium leistungsstarke fotoelektrische Anlagen, die das Sonnenlicht in einen unerschöpflichen Strom von Elektroenergie verwandeln.

Mitarbeiter eines Forschungsinstitutes in Los Alamos (USA) haben bei der Behandlung des Problems einer unmittelbaren Umwandlung der Kernzerfallsenergie in Elektroenergie mit Hilfe von Thermoelementen ihr besonderes Augenmerk auf Zäsium gerichtet, das sich im Zustand eines ionisierten Gases, des Zäsiumplasmas, befindet. Das auf der Grundlage von Zäsiumplasma entwickelte Thermoelement, ein kleiner Stab aus Urankarbid, befindet sich in der Atmosphäre eines Zäsiumplasmas, das in einem Spezialbehälter eingeschlossen ist. Bei Einführung des Behälters in die Spaltzone eines Kernreaktors löst ein Neutronenstrom den Zerfall des Urans unter Wärmeentwicklung aus. Eine an der Außenwandung des Behälters zirkulierende Kühlflüssigkeit verhindert die Erwärmung des Zäsiumplasmas. Im Stromkreis des Uran-Zäsiumplasma-Thermoelements entsteht ein elektrischer Strom. Der Einsatz derartiger Elemente würde zahlreiche Hilfseinrichtungen der Atomkraftwerke (Kessel, Turbogeneratoren, Pumpen usw.), die Kernzerfallsenergie in Elektroenergie umwandeln, überflüssig machen.

Zäsiumsalze werden in der Medizin zur Behandlung von Geschwüren verwendet.

Natürliches Zäsium besteht aus einem stabilen Isotop mit der Massenzahl 133. Daneben sind 13 künstliche radioaktive Isotope bekannt, von denen Zäsium 137 (Halbwertszeit 27 Jahre) medizinische Verwendung in der Gamma-Strahlentherapie findet. Es steht Kobalt 60 in der Heilwirkung kaum nach und erfordert nicht so aufwendige und nicht so dicke Abschirmvorrichtungen wie dieses. Deshalb ist die Zäsiumbestrahlungseinrichtung leichter, beweglicher und handlicher im Betrieb. Ein anderer Vorzug des radioaktiven Zäsiums ist der mit zunehmender Tiefe schnelle Aktivitätsabfall der Be-

strahlungsdosis, der es gestattet, Zäsium 137 für Nahbestrahlung in 4 . . . 10 cm Abstand zu benutzen.

In der Industrie wird radioaktives Zäsium in Zäsiumstrahlern zur zerstörungsfreien Werkstoffprüfung eingesetzt.

56. Barium (Ba)

Die Schutzwände der Röntgenanlagen für medizinische und wissenschaftliche Zwecke bestehen aus Blöcken, die Bariumverbindungen enthalten (Barytbetonblöcke), da diese vorzüglich Röntgenstrahlen absorbieren. Barium wird ausschließlich in Form seiner Verbindungen benutzt, weil es chemisch außerordentlich aktiv ist. Das 1808 von *Davy* dargestellte freie Barium stellt ein silbernes, glänzendes und weiches Metall dar, das leicht mit Wasser reagiert und durch Stoß an der Luft Feuer fängt. Es ist härter als Blei aber weicher als Zink. Seine Dichte beträgt $3,74 \text{ g/cm}^3$, sein Schmelzpunkt liegt bei 726°C .

Bei Magen- und Darmerkrankungen muß der Patient zuweilen den Röntgenarzt aufsuchen. Zur genauen Diagnose wird dem Kranken Bariumbrei, bestehend aus Bariumsulfat, in einer Menge von 50 bis 100 g, zuweilen im Gemisch mit Griesbrei, eingeflößt. Da Bariumsulfat unlöslich ist, wird es vom Organismus nicht assimiliert und schadet ihm daher nicht (alle löslichen Bariumverbindungen sind sehr giftig!). Bariumsulfat ist für Röntgenstrahlen bedeutend undurchlässiger als das weiche Gewebe des Organismus und deshalb ein vorzügliches Kontrastmittel. Der Röntgenologe kann so anatomische Veränderungen des Magen-Darm-Kanals leicht feststellen.

Unter einem Magnet verstehen wir gewöhnlich einen Eisenstab oder ein zu einem Hufeisen zusammengebogenes Flach-eisen, dessen Enden rot und blau gefärbt und mit S (Süd) und N (Nord) gekennzeichnet sind. Betrachtet man die in Optikerwerkstätten benutzten dunkelgrauen Plättchen, die fast wie Schleifscheiben aussehen, dann möchte man nicht glauben, daß auch dies Magnete sind, die aber nicht aus Eisen, sondern aus Keramik bestehen. Nimmt man dann in jede Hand eine solche Scheibe und versucht, sie einander zu nähern, kann es passieren, daß sie sich diesem Versuch widersetzen und mit

großer Kraft einander abstoßen. Man braucht aber nur eines dieser Plättchen zu wenden, und schon reicht die Kraft der Hände nicht mehr aus, zwischen ihnen Abstand zu halten. Sie nähern sich einander unaufhaltsam, um schließlich mit vernehmbarem Klicken zusammenzustößen. Heute werden keramische Magnete bereits in Massenfertigung produziert. Sie bestehen aus einem Gemisch von Barium- und Eisenoxidpulver, das in einem starken Magnetfeld unter einer Presse zusammengesintert wird. Dabei bildet sich Bariumferrat, das magnetische Eigenschaften zeigt.

Bariumsulfat wird in der Papierherstellung als Füll- und Beschwerstoff benutzt. Größere Mengen sind in Spezialsorten enthalten, die zum Druck von Papiergeld, Wertpapieren und Dokumenten benutzt werden.

Der unschädliche weiße Mineralfarbstoff Lithopon ist ein Gemisch von Bariumsulfid und Zinksulfat. Aus ihm werden weiße Anstrichfarben hergestellt, die Bariumsulfat und Zinksulfid enthalten. Auch für Permanentweiß, ebenfalls eine Anstrichfarbe, verwendet man Bariumsulfat. Bariumchromat und Bariummanganat geben gelbe (Barytgelb) und grüne Anstrichfarben. Bariumnitrat und Bariumchlorat werden als Grünfeuer in Feuerwerkskörpern verwendet.

Mit Bariumsulfid entzuckert man in der Zuckerfabrikation anfallende Melasse und enthaart Felle in der Lederindustrie. Das Doppelsalz Bariumtetrazyanoplatinat dient zum Nachweis von Katoden-, Röntgen- und radioaktiven Strahlen, da es unter deren Einwirkung ein gelbgrünes Fluoreszenzlicht aussendet.

Zur Bekämpfung von Garten- und Feldschädlingen, besonders auf Zuckerrübenkulturen, benutzt man Bariumchlorid.

Metallisches Barium und Bariumlegierungen binden infolge ihrer chemischen Aktivität in Glühlampen und Elektronenröhren enthaltene Restgase und werden deshalb als Gettermetall verwendet.

Die Natur ist reich an Barium. Von der Atomgesamtzahl der Erdkrinde entfallen auf Barium 0,005 %. Als Rohstoff für die Gewinnung dient Schwerspat (Baryt), ein Bariumsulfat, und Witherit, ein Bariumkarbonat.

Schwerspat hat eine große Dichte ($4,48 \text{ g/cm}^3$). Seiner Schwere verdankt er auch Namen und mineralogische Bezeichnung

(barys, baros, griech.: schwer bzw. Schwere). Von ihr leitet sich auch die Bezeichnung des Metalls Barium und sein chemisches Symbol her.

57. Lanthan (La)

Unter den chemischen Elementen des Periodensystems gibt es sehr ähnliche, die man mit Recht eine Familie von Elementen nennen kann, da sie eine geschlossene Untergruppe bilden. Ihre enge Beziehung zueinander, ihre Vielzahl, ihr gemeinsames Auftreten in ein und denselben Mineralien erschwerten Auffindung und Trennung dieser Elemente und verlangten von den Forschern einen gewaltigen Aufwand an Kraft, Zeit und Mühe. In den achtziger Jahren des 18. Jahrhunderts begann die Arbeit in einem stillgelegten Steinbruch in der Nähe des schwedischen Dörfchens Ytterby. Heute ist die Elementenfamilie unter dem Namen Lanthanidengruppe bekannt. Noch vor kurzem nannte man sie Metalle der Seltenen Erden oder Seltenerden. Schon diese Bezeichnung läßt erkennen, daß die Erforschung der Gruppe schon vor langem ihren Anfang nahm. „Erden“ nannten bekanntlich schon die mittelalterlichen Alchimisten Stoffe, die sich zwar in einigen Eigenschaften voneinander unterschieden, vor allem aber viel Gemeinsames hatten. Die wichtigsten gemeinsamen Eigenschaften bestanden darin, daß die Erden bei Erwärmung weder schmolzen noch ihr Aussehen änderten, bei Reaktion mit Säuren nicht aufschäumten und in Wasser fast unlöslich waren.

Die Oxide der ersten Elemente der neuen Familie, die an der Wende des 18. zum 19. Jahrhundert entdeckt worden waren und dem mittelalterlichen Begriff „Erden“ entsprachen, unterschieden sich jedoch von allen zu dieser Zeit bekannten dadurch, daß die Mineralien, in denen sie zuerst gefunden wurden, sehr selten waren. Deshalb erhielten sie, um sie von den Erden im weiteren Sinne zu unterscheiden, den Namen „Seltene Erden“.

Trennungsschwierigkeiten komplizierten die Darstellung der in ihnen enthaltenen Elemente in reinem Zustande erheblich. Mehr als 120 Jahre währte die Geschichte ihrer Erforschung, die reich an unzähligen Pseudoentdeckungen war.

Heute ist die Familie der Lanthanide vollständig bekannt, ihre Mitglieder sind nach steigender Ordnungszahl: Zerk, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutetium.

Lange Zeit galten die Lanthanide als Elemente ohne Perspektive. Die Erfolge der modernen Wissenschaft, in erster Linie die der Kernphysik, verwandelten das vergessene Gebiet in einen der interessantesten und vielversprechendsten Wissenszweige, dem nicht nur die Theoretiker, die Wissenschaftler, sondern auch die Praktiker, die Ingenieure, ihre Aufmerksamkeit zuwandten. Ein tiefergehendes Studium der Lanthanide zeigte, daß sie Eigenschaften aufweisen, die sich auf den verschiedensten Gebieten der Technik und Wissenschaft nutzen lassen.

Inzwischen hat sich auch herausgestellt, daß viele Elemente der Seltenerden in der Erdrinde bei weitem häufiger vorkommen als andere seit langem bekannte Elemente. Die Zahl der zur Zeit bekannten Seltenerden-Mineralien beträgt etwa sechzig. Zählt man diejenigen hinzu, die geringe Beimengungen der Seltenerden enthalten, beträgt die Gesamtzahl 250. Überraschend war die Entdeckung von Seltenerdelementen in Mineralien, wo sie bisher niemand gesucht hatte. Beispielsweise fand man im Apatit bis zu 3 % Seltene Erden. Das Vorkommen von Elementen der Seltenerden in der Erdrinde ist 10mal höher als das von Blei, 300mal höher als Antimon, 1500mal höher als Silber und 30 000mal höher als Gold. Das

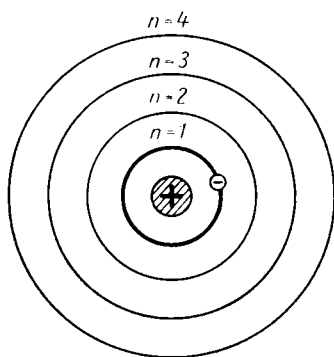


Bild 44
Bohrsches
Atommodell

Interesse an den Seltenerden stieg, nachdem die ersten Kernreaktoren in Betrieb genommen worden waren, bei denen sich als Nebenprodukte radioaktive Isotope der Seltenerdmetalle bilden.

Die Ursache für die große Ähnlichkeit der Elemente der Seltenerden findet sich in ihrem Atomaufbau (s. Beilage).

Bekanntlich werden die chemischen Eigenschaften eines Elements durch den Aufbau seiner äußeren Elektronenschalen bestimmt. Man unterscheidet Hauptgruppenelemente, bei denen die Elektronenhülle in der äußeren Schale aufgefüllt wird, und Nebengruppenelemente, die sich durch verschiedene Besetzung innerer Schalen unterscheiden. In jeder Elektronenschale haben $2n^2$ Elektronen Platz, d. h. in der ersten Schale ($n = 1$) 2, in der zweiten 8, der dritten 18, der vierten 32, der fünften 50 usw. Die Elektronen in einem Atom unterscheiden sich nicht nur durch die Schalennummer, sondern können auch innerhalb einer Schale verschiedene Energieniveaus einnehmen, nämlich s-Niveau (2 Elektronen), p-Niveau (6 Elektronen), d-Niveau (10 Elektronen) und f-Niveau (14 Elektronen). Da sich auf der äußeren Schale stets höchstens acht Elektronen befinden können (Edelgaskonfiguration), muß beim Kalium das neu hinzutretende Elektron in der vierten Schale untergebracht werden (4s-Niveau). Wenn das 4s-Niveau besetzt ist (das ist beim Kalzium der Fall), kann die Auffüllung der dritten Schale im 3d-Niveau erfolgen. Beim Zink ist dieser Vorgang abgeschlossen, die nächsten sechs Elektronen werden im 4p-Niveau als Außenelektronen untergebracht, die Elemente Gallium bis Krypton sind folglich Hauptgruppenelemente. Ganz allgemein gilt somit, daß von der vierten Schale an vor der Auffüllung des p-Niveaus das d-Niveau der nächst niederen Schale besetzt wird. Bei den Lanthaniden kommt aber eine Besonderheit hinzu. Im Bariumatom befinden sich die beiden äußeren (Valenz-)Elektronen im 6s-Niveau. Demnach muß beim nachfolgenden Lanthan (Ordnungszahl 57) die Auffüllung des 5d-Niveaus beginnen. Sie wird jedoch erst durch das Element 72 (Hafnium) fortgesetzt. Die dazwischenliegenden 14 Elemente unterscheiden sich im Auffüllungsgrad des 4f-Niveaus. Die vierte Schale war nämlich durch Kalium bis Kalzium (4s-Niveau), Gallium bis Krypton (4p-Niveau) und Yttrium bis Kadmium (4d-Ni-

veau) erst mit 18 Elektronen besetzt, obwohl 32 Platz finden. Beim Lutetium (Ordnungszahl 71) ist die Auffüllung der vierten Schale vollendet, und damit schließt dieses Element die Lanthanidenreihe ab. Das 4f-Niveau hat auf die chemischen Eigenschaften wenig Einfluß. Diese werden vielmehr von den Außenelektronen bestimmt. Die Außenschalen der verschiedenen Lanthanide und auch die tieferliegenden Zwischenschalen (5d-Niveau) sind einander weitgehend gleich. Dadurch ist die erstaunliche Ähnlichkeit aller Seltenerdelemente vom Lanthan bis zum Lutetium bedingt.

Mit der Auffüllung der vierten Elektronenschale hängt noch eine andere Erscheinung zusammen, die in der Wissenschaft unter dem Namen „Lanthanidenkontraktion“ bekannt ist.

Offensichtlich ändert sich mit der Zahl der Elektronenschalen — beim Übergang einer Periode zur anderen — auch die Größe des Atomradius, d. h. des Abstands zwischen Kernmittelpunkt und letzter äußerer Elektronenschale. Je höher die relative Atommasse eines Elements innerhalb einer Gruppe ist, um so größer ist die Zahl der Elektronenschalen und folglich auch sein Atomradius. Auch die Elemente, die in ein und derselben Reihe des Periodensystems stehen, haben keinen gleichgroßen Atomradius, weil jedes folgende Element bei konstanter Schalenzahl eine immer größere Kernladung aufweist. Infolgedessen ist die Anziehungskraft zwischen Kern und Außenelektronen größer. Auf diese Weise verringert sich bei zunehmender Kernladung der Atomradius. Die Größe des Atomradius ändert sich vom Zäsium zum Barium, von diesem zum Lanthan in der Reihenfolge $2,68 \cdot 10^{-7}$ mm, $2,21 \cdot 10^{-7}$ mm, $1,87 \cdot 10^{-7}$ mm. In der Lanthanidenreihe verringern sich die Atom- und Ionenradien ebenfalls, da vom Lanthan bis zum Lutetium bei gleicher Schalenzahl die Kernladung um 14 Einheiten wächst. Das hat zur Folge, daß das zur gleichen Gruppe des Periodensystems gehörende Yttrium einen Radius hat, der einem schweren Seltenerdelement entspricht, und selbst der des Skandiums, das zwei Elektronenschalen weniger aufweist als die Lanthaniden, nur wenig kleiner ist als Lutetium. Die Atomradien von Lanthan und Lutetium unterscheiden sich um etwa 10 %, die Ionenradien um etwa 20 %, die Radien benachbarter Lanthanide demnach nur um 1 ... 2 %.

Hierin besteht auch der Grund für die ausgesprochene Ver-

gesellschaftung der Seltenerdelemente und die Schwierigkeit, sie zu trennen.

Der Stammvater der Familie, Lanthan, hielt sich vor den forschenden Chemikern lange Zeit verborgen, wonach es auch seinen Namen erhielt (lanthanein griech.: verborgen sein). Entdeckt wurde es 1839 von dem schwedischen Chemiker *C. G. Mosander*. Die Geschichte seiner Entdeckung ist charakteristisch für die Elemente der Seltenerden, insofern als man Neues und Altes fand, und zwar in den Verbindungen, die man jahrzehntelang für reine Einzelstoffe hielt.

J. J. Berzelius, *W. Hisinger* und fast gleichzeitig, aber unabhängig von ihnen der deutsche Chemiker *M. Klaproth* schieden 1803 aus ein und demselben Mineral eine neue Erde aus, die den Namen Zeriterde erhielt.

Mosander, ein junger und begabter Schüler von Berzelius, bezweifelte 1826 auf Grund analytischer Widersprüche, die ihm beim Arbeiten auffielen, den einheitlichen Charakter der Zeriterde. 1838 nahm er seine Forschungsarbeit am Zeroxid wieder auf.

Um die gleiche Zeit gelang es dem völlig unbekannten Studenten *Axel Erdmann*, aus einem in Norwegen gefundenen Mineral Zeriterde auszuscheiden und dabei ein noch unerforschtes Oxid zu finden. Zu Ehren von Mosander, der an der Untersuchung der Zeriterde arbeitete, gab Erdmann dem neuen Mineral den Namen Mosandrit und berichtete Berzelius vom Ergebnis seiner Analysen.

Mosander erfuhr davon, untersuchte ein Stückchen Mosandrit und teilte Berzelius seinerseits mit, daß die Zeriterde, die man 36 Jahre lang für einen Einzelstoff gehalten hatte, in Wirklichkeit aus einem Gemisch zweier Seltenerden besteht, der bekannten alten Zeriterde und einer anderen, bis dahin nur Erdmann bekannten neuen Erde.

Berzelius schlug daraufhin vor, das Element des neuen Oxids Lanthan zu nennen.

Länger als einhundert Jahre war Lanthan nicht nur für die Industrie, sondern auch für das chemische Laboratorium ein schwerzugängliches Element.

In reinem Zustand wurden Lanthan und seine Verbindungen erst dargestellt, als die sogenannte chromatografische Adsorptionsanalyse in der Praxis des Laboratoriums und der

Industriebetriebe Eingang gefunden hatte. Sie war 1903 von dem russischen Wissenschaftler *M. S. Zwet* entwickelt worden. Zur Zeit sind einige Varianten der chromatografischen Adsorptionsanalyse bekannt. Zur Trennung der Elemente der Seltenen-erden ist die Ionenaustauschchromatografie besonders wirkungsvoll. Die bei dieser Methode verwendeten Kunstharzaustauscher sind komplizierte polymere Stoffe mit Elektrolytcharakter. Sie bestehen aus Kationen und Anionen. Beim Kationenaustauschharz trägt das polymere Harzgerüst das Anion, die Elektroneutralität wird durch die daran gebundenen Kationen gewährleistet. Diese Kationen sind leicht gegen andere austauschbar, sei es, weil diese in größerer Konzentration vorliegen und so die ursprünglich adsorbierten verdrängen, sei es, weil ihre Adsorbierbarkeit größer ist. Die Ionen der Seltenen Erden werden von einem Kationenaustauscher besonders fest gehalten. Zur Trennung der Seltenerd-elemente läßt man eine Lösung von Salzen dieser Stoffe durch ein Spezialrohr (chromatografische Säule) laufen, das mit feinkörnigem Pulver des entsprechenden Harzes gefüllt ist. Beim Austausch gegen ihre eigenen Kationen halten die Harzkörnchen die Kationen der Seltenerd-elemente im oberen Teil der chromatografischen Säule zurück. Dabei tritt bereits eine geringe Trennung ein, da die leichten Seltenen Erden vom Harz fester gehalten werden als die schweren, sich also am oberen Rand der Beladungszone ansiedeln. Durch Behandlung des Harzes mit Zitronen- oder Milchsäure bringt man die Kationen der Seltenen-erden, die mit diesen Säuren Komplexverbindungen bilden, wieder in Lösung. Das Austauschharz und der Komplexbildner konkurrieren um die Seltenerdionen. Die schweren Seltenen Erden, die vom Austauscher weniger fest gehalten werden, bilden außerdem die stabileren Komplexe. Sie werden sich also bevorzugt in der Lösungsphase befinden, die leichten dagegen in der Harzphase. Auf diese Weise ordnen sich die Kationen der einzelnen Lanthanidenelemente im Verlaufe der Auswaschung an verschiedenen Stellen der Säule an und werden dadurch voneinander getrennt.

Nachdem die reinen Lanthansalze ausgeschieden sind, bereitet die Darstellung des Lanthans selbst keine besonderen Schwierigkeiten mehr. So erhält man beispielsweise durch Elektrolyse des Lanthanchlorids metallisches Lanthan, das

in seinem chemischen Verhalten an das Metall Kalzium erinnert. Bei einer Dichte von $6,15 \text{ g/cm}^3$ ist Lanthan in bezug auf seine Härte dem Zinn ähnlich, und gleich anderen chemisch aktiven Metallen zersetzt es Wasser, reagiert gut mit Säuren, bei Erwärmung besonders gut mit Chlor, Schwefel und anderen Nichtmetallen, zeigt also die Eigenschaften eines typischen Metalls. Es schützt sich selbst vor äußeren Einflüssen, indem es sich an trockener Luft mit einem dünnen Oxidfilm überzieht, der es vor weiterer Oxydation schützt. Bei Feuchtigkeitzutritt verbindet sich das Wasser jedoch mit diesem Film und bildet eine starke Base. Eine Legierung des Lanthans mit den im Periodensystem folgenden Elementen der Lanthanidengruppe, Zr, Praseodym, Neodym, sowie kleinen Mengen Eisen stellt ein Mischmetall dar, das pyrophore Eigenschaften hat: Reibt man die Legierung mit geriffeltem Stahl, sprüht sie Funken. Dieser künstliche Feuerstein wird in Taschenfeuerzeugen, Gasanzündern u. dgl. verwendet. Natürlich hat dieser Feuerstein nichts gemein mit dem natürlichen Feuerstein, der eine Siliziumverbindung darstellt.

Lanthan-Zr-Legierungen wurden auch für Artilleriegeschosse eingesetzt. Versieht man eine Granate mit einem Kopfstück aus diesem Mischmetall, kann man ihre Flugbahn beobachten, da das Mischmetall beim Fluge in der Luft Funken sprüht. Die Luft ersetzt das Reibrädchen des Feuerzeugs. Granaten dieser Art nennt man Leuchtpurgeschosse.

Lanthanverbindungen werden bei der Herstellung hochwertiger Gläser, z. B. für Fotoobjektive und besondere Schutzbrillen, sowie für Glasuren und als Beschwerungsappretur von Geweben benutzt. Eine Magnesium-Lanthan-Legierung findet bei der Herstellung von Flugzeugmotorenteilen Verwendung.

Wegen seiner ziemlich großen chemischen Aktivität ist Lanthan ein gutes Desoxydations- und Entschwefelungsmittel, das den Alkalimetallen kaum nachsteht.

Die Verwendung von Lanthan und Lanthaniden als Legierungszuschläge in der Stahlschmelzerei erbrachte hohen Nutzen und gilt mit Recht als hervorragende technische Errungenschaft der letzten 50 Jahre. Die Einbringung geringer Mengen eines Zr-Lanthan-Gemisches in die Schmelze schwerwetzbarer Chrom-Nickel-Stähle erhöht die Verformbarkeit

der Stähle zusehends, Walzen und spätere Bearbeitung werden bedeutend leichter, Metallverluste verschwinden vollkommen.

Ein Zuschlag von Lanthan oder Lanthaniden zu Aluminium- und Magnesiumlegierungen erhöht deren mechanische Eigenschaften und verbessert ihre chemischen Eigenheiten.

Große Bedeutung haben Lanthan und seine Gemische mit Lanthaniden in der Metallothermie zur Gewinnung von hochprozentig reinen schwerschmelzbaren Metallen. Auf diesem Gebiete ist Lanthan sowie ein Lanthan-Zer-Gemisch wirkungsvoller als Aluminium, ja sogar als Magnesium.

Auch auf dem Gebiet der Kerntechnik fand Lanthan Verwendung. Es extrahiert in geschmolzenem Zustande Plutonium aus flüssigem (geschmolzenem) Uran.

In der Natur kommt Lanthan häufiger vor als Blei. Lagerstätten reiner Lanthanmineralien größerer Mächtigkeit finden sich jedoch nicht. Man gewinnt Lanthan bei der Produktion von Superphosphat aus Apatiten, von denen die Sowjetunion, die USA, Algerien, Tunesien und Marokko bedeutende Vorkommen haben.

58. Zer (Ce)

In der ersten Nacht des 19. Jahrhunderts entdeckte der italienische Astronom *Piazzi*, Direktor der Sternwarte in Palermo, einen Planeten, der als Stern siebenter Größe zu sehen war. Er nannte ihn unter Wahrung der Tradition, den Planeten die Namen von römischen Göttern zu geben, nach der Beschützerin der Insel Sizilien in der Epoche des antiken Rom Ceres, und er ehrte damit zugleich auch die Insel, auf der er lebte und arbeitete. Die Ceres war der größte unter den Planeten im Raum zwischen Mars und Jupiter.

Auf Grund dieses astronomischen Erfolgs nannte man das 1803 in Form eines Metalloxids entdeckte Element Zer (Cerium). 1751 fand der schwedische Chemiker *A. F. Cronstedt*, der im gleichen Jahr Nickel entdeckte, in den Gruben von Bastnäs in Schweden ein neues Mineral. Mit Rücksicht auf sein bedeutendes Gewicht nannte Cronstedt dieses Mineral Tungsten (tung, schwed.: schwer; sten, schwed.: Stein).

Um zu erfahren, ob Tungsten Yttererde enthielt, untersuchte der schwedische Chemiker *J. Berzelius* zusammen mit seinem Schüler *W. Hisinger* dieses Mineral. Aber statt Yttererde, deren Lösung in Säure am süßlichen Geschmack zu erkennen ist, fanden sie eine der Yttererde sehr ähnliche Erde. Das in ihr enthaltene Metall erhielt den Namen Zer, und das Mineral Tungsten wurde in Zerit umbenannt.

Fast gleichzeitig und unabhängig von Berzelius und Hisinger kam der deutsche Chemiker *M. Klaproth* zum gleichen Ergebnis. Die Richtigkeit der Entdeckung bestätigte der französische Chemiker *L. N. Vauquelin*.

Was die Forscher für reine Zeriterde hielten, erwies sich jedoch als ein Gemisch von Zeroxid und Lanthanoxid. Die Darstellung von reinem Zeroxid gelang erst 36 Jahre später, während metallisches Zer erst 1875 von *Norton* und *Hildebrand* durch Elektrolyse des Zerchlorids dargestellt wurde.

Den ersten Anstoß zur praktischen Verwendung des Zers gab eine Entdeckung *Auer von Welsbachs*. Sie bestand darin, Zerverbindungen zur Herstellung von Gasglühlichtstrümpfen zu benutzen. Auer von Welsbach stellte fest, daß ein mit Thoriumoxid unter Zugabe von Zerdioxid getränktes Gewebe in einer Gasflamme hell zu leuchten beginnt, während es mit reinem Thoriumoxid getränkt, nur schwach leuchtet. Die haubenförmigen Glühkörper, die auf den Brenner der Gasflamme gesetzt werden, wurden bald unter dem Namen Auerlicht-Glühstrümpfe bekannt und überfluteten lange Zeit mit ihrem hellstrahlenden Licht Bahnsteige, Ausstellungshallen und Theatervestibüle. Diese Entdeckung verhalf der Leuchtgasproduktion zu einer letzten Blüte vor ihrer allmählichen Ablösung durch die überlegene Konkurrenz der elektrischen Beleuchtung.

Im Juli 1884 ließ Auer von Welsbach die von ihm erfundenen Glühstrümpfe patentieren und bahnte damit den Seltenerd-elementen den Weg in das weite Gebiet der Praxis. Die Suche nach abbauwürdigen Lagerstätten der Rohstoffe für Thorium, Zer und andere Seltenerden begann. Der Erfolg blieb nicht aus, 1886 wurden reiche Lagerstätten von Monazitsand in Brasilien und später auch in Indien entdeckt.

Monazitsande sind Mineralien, die aus feinerztrümmertem Quarz, Feldspat und Körnern von Monazit bestehen, der

Seltenerdphosphate, besonders von Zerkon und Lanthan, enthält.

Zirkon fand in Form seiner Verbindungen und Legierungen mit Eisen, Lanthan und anderen Lanthaniden bald Verwendung in der Metallurgie, in der Kerntechnik und Keramik.

Die chemische Aktivität des Zirkons bei hohen Temperaturen und seine Fähigkeit, mit Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel beständige Verbindungen einzugehen, ermöglichten seinen Einsatz und den seiner Verbindungen in der Metallurgie als Desoxydations-, Entschwefelungs- und Entgasungsmittel gleichberechtigt neben Aluminium und den aktivsten Alkalimetallen. Bekanntlich hängt die Qualität des Gußeisens und der verschiedenen Stahlsorten in hohem Maße von ihrem Gehalt an Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor ab. Diese Elemente beeinflussen das Metall, denn sie erhöhen dessen Sprödigkeit und Bruchanfälligkeit und verringern außerdem Hitzebeständigkeit und Verschleißfestigkeit.

Ein Zuschlag von etwa 0,2 % Zirkon zu Aluminium erhöht dessen elektrische Leitfähigkeit und verbessert die mechanischen Eigenschaften. Aluminium-Zirkon-Legierungen werden für Zylinderköpfe und -blöcke von Verbrennungsmotoren sowie für einige Flugzeugteile benutzt. Legierungen von Magnesium mit Zirkon und den Lanthaniden finden beim Bau von Überschallflugzeugen und Raketen sowie bei der Herstellung von Schutzhüllen für künstliche Erdsatelliten Verwendung. Zuschläge von Zirkon zu Wolfram erleichtern das Ziehen von Wolframdraht, Zuschläge zu Gußeisen erhöhen dessen Festigkeit bedeutend, so daß man mit Recht von Zirkonguß Eisen als einem neuen Werkstoff sprechen kann. Aus ihm werden Kurbelwellen, Maschinenstände, Gehäuse und Abdeckungen für Walzwerke sowie Teile für Dampf- und Gasturbinen gefertigt. Die Verwendung von Zirkonguß Eisen bringt große ökonomische Vorteile. Wird z. B. eine Kurbelwelle aus Zirkonguß Eisen gegossen, dann beträgt der Materialabgang bei der Nachbearbeitung nur die Hälfte des Metallverbrauchs, der für eine Stahlwelle notwendig ist.

Mit Hilfe von Zirkon war es möglich, Sonderstähle von hoher Qualität zu erzeugen. Stahl, aus dem chirurgische Instrumente hergestellt werden, enthält z. B. 6%ige Zuschläge von Seltenerdmetallen, besonders von Lanthan und Zirkon.

Legierungen von Eisen mit Mangan und Zr zeichnen sich durch einen außerordentlich geringen Ausdehnungskoeffizienten aus und finden daher für Teile von Kolbenmotoren Verwendung.

In der Kerntechnik wird vor allem das radioaktive Isotop Zr 144 mit einer Halbwertszeit von 284 Tagen eingesetzt. Es eignet sich besonders für die Herstellung von Taschenatombatterien, bei denen das radioaktive Material mit einem lumineszenzfähigen Stoff und einem Fotoelement kombiniert ist.

Niedriger Preis, Ungefährlichkeit, hoher Wirkungsgrad und Lebensdauer von einem Jahr und länger verleihen diesem Isotop alle Vorzüge gegenüber dem Polonium 210, das sonst als Energiequelle in derartigen Batterien benutzt wird.

In Zr läßt sich Plutonium in geschmolzenem Zustand gut lösen. Aus diesem Grunde wird Zr in gleicher Weise wie Lanthan bei der Extraktion von Plutonium aus flüssigem (geschmolzenem) Uran benutzt.

Zr wird auch bei der Herstellung von Gläsern verwendet, um zu garantieren, daß sie bei Einwirkung radioaktiver Strahlen nicht trübe werden. Zr-dioxid ist unübertroffen bei der Glasentfärbung. Diese Eigenschaft hängt mit seiner großen Oxydationsfähigkeit zusammen, die es ermöglicht, Eisen-(II)-oxid, das fast immer im Glas enthalten ist und es häßlich schmutziggrün färbt, leicht in Eisen-(III)-oxid zu überführen. Andererseits werden die Zr-oxide aber auch zur Glasfärbung benutzt. Zr-verbindungen ließen z. B. zitronengelbes Kristallglas entstehen.

Ähnlich dem Aluminium überzieht sich Zr an der Luft mit einem dünnen Oxidfilm, der das Metall in einem gewissen Grade vor weiterer Oxydation schützt. Um diesen Film zu lösen, bedarf es nur einer schwachen Säure. Andererseits ist geglühtes Zr-dioxid in Säuren vollkommen unlöslich, sehr hart und deshalb ein ausgezeichnetes Schleifmittel für optisches Glas. Durch die Verwendung von Zr-dioxid erhöhte sich die Produktivität der Glasschleifmaschinen wesentlich.

Ferner finden Zr-verbindungen Verwendung als Katalysatoren bei der Erdölverarbeitung, in der Plast- und Kunstfaserproduktion, zum Beizen von Geweben, Gerben von Leder usw.

Über besonders gute Katalysatorwirkung verfügt Zr-dioxid

bei Reaktionen zwischen Kohlenmonoxid und Wasserstoff, die industriell wichtige Verbindungen liefern. Weitgehend angewandt wird es bei der Alkoholdehydrierungskatalyse. Zeroxid erwies sich auch als ausgezeichnete Katalysator bei der Oxydationsreaktion zur Überführung von Schwefeldioxid in Trioxid.

Die Lichtausbeute der Bogenlampen und Scheinwerfer wird durch Zusatz von Zerfluorid zu den Kohleelektroden beträchtlich verbessert. Ein Zuschlag von Zer sowie von seinen Legierungen mit Lanthan und anderen Seltenerdmetallen zu Nichrom (einer Chrom-Nickel-Legierung), aus dem Drähte für verschiedene Elektroheizgeräte gefertigt werden, verlängert die Lebensdauer dieser Geräte um ein vielfaches.

In der Medizin werden Zerverbindungen gegen Brechreiz eingesetzt.

Zer ist ein Metall von hellgrauer Farbe mit einer Dichte von $6,8 \text{ g/cm}^3$. Seine Härte ist zwar etwas größer als die von Blei, das Metall läßt sich aber noch leicht mit dem Messer schneiden. Es ist gut schmiedbar. Metallisches Zer existiert in mehreren Modifikationen. Seine radioaktiven Isotope haben die Massenzahlen 131 bis 146. Die Halbwertszeiten der meisten von ihnen liegen zwischen einigen Minuten und einigen Monaten. Das natürliche radioaktive Zer 142, das im natürlichen Isotopengemisch des Elements mit 11 % vertreten ist, hat eine Halbwertszeit von $5 \cdot 10^{15}$ Jahren.

Auf jede Tonne der Erdkrinde entfallen nach Angaben der Geochemiker 10 bis 100 g Zer, d. h., auf der Erde gibt es mehr Zer als Zinn, Wolfram, Kadmium, Quecksilber und Uran. In Anbetracht seiner weiten Verbreitung und der großen Perspektiven für seine Verwendung kann man Zer ein Metall der Zukunft nennen.

59. Praseodym (Pr)

Dem schwedischen Chemiker *Mosander* fiel bei Untersuchungen 1839 auf, daß die erhaltenen Lanthanverbindungen je nach der Darstellungsmethode verschiedene Eigenschaften hatten. Im Laufe der nächsten zwei Jahre stellte er fest, daß die Lanthanerde ein Gemisch zweier Erden ist. Die neue Erde

nannte er wegen ihrer außerordentlichen Ähnlichkeit mit Lanthan Didym. Diesen Namen leitete er von dem griechischen Worte „didymos“ (Zwilling) ab. Das in der neuen Erde enthaltene Element erhielt ebenfalls die Bezeichnung Didym. Zwölf Jahre später, im Jahre 1851, fand der Schweizer Chemiker *J.-C. de Marignac*, daß auch Didymoxid kein einheitlicher Stoff ist.

1861 veröffentlichten der Chemiker *R. Bunsen* und der Physiker *G. Kirchhoff* die Schrift „Chemische Analyse durch Spektralbeobachtung“. Sie gab den Anstoß zur Weiterentwicklung der Spektralanalyse, mit deren Hilfe zahlreiche neue chemische Elemente entdeckt wurden. Die außerordentliche Empfindlichkeit dieser Methode, mit der man geringste Spuren eines Stoffes (bis zu 10^{-10} g) feststellen kann, spielt eine sehr wichtige Rolle in der analytischen Chemie, der Materialprüfung und Astronomie. Mit Hilfe der Spektralanalyse bewies 1882 der tschechische Chemiker *B. Brauner* als erster auf experimenteller Grundlage, daß die Vermutung Marignacs über die Uneinheitlichkeit des Didyms richtig war. Ein Jahr später bestätigte der schwedische Chemiker *P. T. Cleve* dieses Untersuchungsergebnis.

Da die Einführung jeder chemischen Untersuchungsmethode einer gewissen Zeit bedarf, ehe sie allgemein beherrscht wird, wurden neben der Spektralanalyse auch andere, rein chemische Methoden weiterentwickelt.

1885 gelang es schließlich dem österreichischen Chemiker *Auer von Welsbach*, mit Hilfe der fraktionierten Kristallisation von Ammoniumdoppelnitraten, einer langwierigen Methode, Didym in seine beiden Bestandteile aufzuspalten, nachdem bereits früher zwei weitere Elemente, Samarium und Gadolinium, daraus abgetrennt worden waren. Damit war nach 45 Jahren Didym aus der Tabelle der chemischen Elemente gestrichen. Die beiden neuen Elemente erhielten Namen, in die eine Silbe des Wortes Didym übernommen wurde. Das eine, das jetzt in der Lanthanidenreihe an zweiter Stelle steht und im Periodensystem die Ordnungszahl 59 innehat, wurde Praseodym, das andere mit der Ordnungszahl 60 Neodym genannt.

Im Gegensatz zu den Verbindungen der anderen damals bekannten Seltenerdelemente hatten die Salze des Praseodyms

eine hellgrüne Färbung, auf die der Name des Elementes zurückzuführen ist (prasinós, griech.: lauchgrün).

Das durch Elektrolyse des Trichlorids erhaltene Praseodym ist ein Metall von grauer Farbe mit der gleichen Dichte wie Zer. Schmelzpunkt und Siedepunkt betragen 935 bzw. 3450 °C. Zur Zeit sind 11 künstliche radioaktive Isotope des Praseodyms bekannt, die alle kurzlebig sind. Das natürliche Element selbst besteht nur aus einem stabilen Isotop mit der Massenzahl 141.

Während es für Praseodym noch vor einigen Jahren kaum nennenswerte Anwendungsgebiete gab, wird es heute auf verschiedenen Gebieten eingesetzt. So hat sich Praseodymoxid als ausgezeichneter Katalysator bei der Oxydation von Ammoniak bei niedrigen Temperaturen erwiesen. In größerem Ausmaße findet dieses Element, besonders in Verbindung mit Neodym, Verwendung in der Glasfabrikation. Zuschläge von Praseodym zur Glasschmelze verleihen dem Glas sattgrüne Farbe.

60. Neodym (Nd)

Neodym kommt in der Natur bedeutend häufiger vor als Praseodym. In jeder Tonne Mineralien der Erdkruste sind durchschnittlich 5,5 g Praseodym, aber 24 g Neodym enthalten. Hierin bestätigt sich die von *Harkins* aufgestellte Regel, nach der die Elemente mit gerader Ordnungszahl häufiger sind als ihre Nachbarn. Das durch Elektrolyse des Chlorids erhaltene Neodym ist ein silberweißes Metall. Es hat eine Dichte von 7 g/cm³; sein Schmelzpunkt (1024 °C) und sein Siedepunkt (3300 °C) ähneln denen von Praseodym.

Neodymverbindungen sind im Gemisch mit Praseodymverbindungen wichtig für die Glas- und Keramikfabrikation. Ein Zuschlag bestimmter Mengen eines Neodym-Praseodym-Gemisches zur Glasschmelze verleiht dem Glas die Eigenschaften des Alexandrits, einem Edelstein mit wunderbarem Farbenspiel, der je nach der Beleuchtung, bald dunkelgrau, bald himbeerrot oder auch bläulichgrau schimmert.

Auch als Glasklärungs- und Entfärbungsmittel findet Neodym Verwendung. Die Optiken der modernsten Fotoapparate so-

wie verschiedener optischer Instrumente für Forschungslaboratorien werden unter Zusatz von Neodym und anderen Seltenerelementen hergestellt.

Gläser, die Neodym- und Praseodymoxide enthalten, zeichnen sich durch hohe Absorptionsfähigkeit gegenüber ultravioletten Strahlen aus. Sie werden deshalb zur Herstellung von Schutzbrillen, z. B. für Schweiß- und Glasbläserarbeiten, gebraucht. Auch Schutzbrillen für Arbeiten in Kernforschungslaboratorien werden aus Neodymglas hergestellt, da dieses Material Neutronen absorbiert. Bei der Herstellung von Kernbrennstoffen findet Neodym ebenfalls Verwendung. In den mit Uran betriebenen Kernreaktoren bildet sich beim Abbrand des Urans Plutonium, ebenfalls ein ausgezeichnete Kernbrennstoff. Die Trennung des Urans von Plutonium ist sehr kompliziert, da sich beide Elemente sehr ähnlich sind. Geschmolzenes Neodym löst Plutonium jedoch bedeutend leichter als Uran. Deshalb ist Neodym zur Extraktion von Plutonium aus flüssigem Uran besonders geeignet.

Ein weiteres Einsatzgebiet für Neodym ist die Metallurgie. Ein Zuschlag zu den äußerst leichten Magnesiumlegierungen steigert ihre Wärmebeständigkeit bedeutend und macht sie beständig gegen Meerwasser.

In der Medizin dient das Neodymsalz der 3-Sulfoisonikotinsäure als Mittel gegen die Blutgerinnung bei der Prophylaxe und Therapie von Thrombosen.

61. Promethium (Pm)

Es gibt wohl kaum noch ein Element, an dessen Entdeckung so viele Forscher beteiligt gewesen sind, wie beim Promethium. Auch wurden bei keinem anderen Element so viele Experimente angestellt und erbitterte Kämpfe geführt, wurden so viele Irrtümer begangen, die man für Entdeckungen ansah, und so viele wirkliche Entdeckungen für Irrtümer gehalten.

Die Geschichte des Promethiums begann im Jahre 1902, als der tschechische Chemiker *B. Brauner* in einem an der Böhmischen Akademie gehaltenen Vortrag erstmalig die Überzeugung aussprach, daß der zwischen Neodym und dem damals nächstfolgenden Element Samarium bestehende Unterschied

der relativen Atommasse ziemlich groß sei und dies auf die Existenz eines neuen, noch unbekannten Elementes hinweise.

Jedoch erst nach Untersuchungen des englischen Physikers *Moseley*, der 1913 zeigte, daß sich mit Hilfe der Röntgenspektren noch nicht entdeckte Elemente nachweisen und ihre Plätze im Periodensystem bestimmen lassen, ergab sich die reale Möglichkeit, ein noch unentdecktes Element aufzufinden.

Zwölf Jahre suchten der amerikanische Chemiker *James*, der österreichische Physiker *Eder*, der englische Chemiker *Brinton*, der englische Physiker *Hadding*, der Amerikaner *Kiess* u. a. erfolglos nach dem Element 61. Im Jahre 1926 erhoben die amerikanischen Forscher *Harris*, *Yntema* und *Hopkins* auf Grund des Studiums der Röntgenspektren von Neodym und Samarium, zwischen denen die Ordnungszahl 61 liegt, den Prioritätsanspruch auf die Entdeckung eines neuen Elements, das sie zu Ehren der Universität des Staates Illinois in Chicago, ihrer Wirkungsstätte, Illinium nannten und dem sie das Symbol *Il* gaben.

Unmittelbar nach den Amerikanern kamen die italienischen Forscher *Rolla* und *Fernandes* zum gleichen Ergebnis und forderten das Erstrecht für die Entdeckung des Elementes 61. Zu Ehren der Stadt Florenz nannten sie es Florentium.

Erbitterte Kämpfe und zahlreiche Prüffexperimente waren die Folge. Die negativen Resultate häuften sich. Dem ganzen Streit bereitete das Ehepaar *Ida* und *Walther Noddack* ein Ende. Mit erstaunlicher Geduld untersuchten sie acht Jahre lang 15 verschiedene Präparate, in denen sie das Element vermuteten. Sie fraktionierten mehr als 100 kg Seltener Erden, die Neodym und Samarium enthielten. Sie verbesserten die Methodik ihrer Analyse derartig, daß sie ein Element hätten entdecken können, wenn es auch zehnmillionenmal seltener als das im untersuchten Material enthaltene Neodym und Samarium vorgekommen wäre. Aber alles war ohne Erfolg. Als *Ida Noddack* die Resultate der Arbeit zusammenfaßte, kam sie zu der Schlußfolgerung: „Wir stehen vor einer rätselhaften Erscheinung. Es fehlt uns ein Element unter den dreiwertigen Erden, deren Verbreitung im allgemeinen gesetzmäßig ist und deren Elektronenaufbau gut erforscht ist.“

Zahlreiche Hypothesen schlossen sich dieser Erklärung an. Die einen meinten, daß man Illinium-Florentium nicht an der richtigen Stelle suche. Das Element stelle eine geochemische Anomalie dar, und befinde sich, obwohl es den Lanthaniden ähnlich sei, nicht in den für diese Elemente charakteristischen Verbindungen.

Die Verfechter einer anderen Hypothese nahmen an, daß das gesuchte Element nicht nur das wenigstverbreitete der Lanthaniden sei, sondern überhaupt zu den seltensten Elementen des Periodensystems gehöre, weshalb es unmöglich mit Hilfe der damals bekannten Methoden entdeckt werden könne.

Nach einer dritten Hypothese, die von Ida Noddack aufgestellt wurde, vermutete man, daß das Element 61 radioaktiv und von sehr kurzer Lebensdauer sei. Deshalb sei die in der Erdrinde enthaltene Menge des Elements im Augenblick seiner Bildung, also schon seit langem, zerfallen. Die Glaubwürdigkeit dieser These gewann an Bedeutung, nachdem der ungarische Radiochemiker *Hevesy* 1932 bei dem im Periodensystem nächstfolgenden Element 62, dem Samarium, radioaktive Eigenschaften festgestellt hatte. Samarium ist ein schwacher Alphastrahler.

Die radioaktiven Eigenschaften der Elemente in der Mitte des Periodensystems waren für die Chemiker eine Überraschung, da diese Erscheinung gewöhnlich nur den schweren, am Ende des Periodensystems stehenden Elementen eigen ist. Die Radioaktivität gewisser leichter Metalle (Kalium u. a.) galt als Ausnahme. Deshalb regte die Entdeckung Hevesys die Wissenschaftler an, sich für die Radioaktivität der Seltenerden zu interessieren. 1934 entdeckte der amerikanische Wissenschaftler *Willard F. Libby* eine schwache Radioaktivität des Neodyms. Es sandte Betastrahlen aus. Beide Nachbarn des Elementes 61 waren also radioaktiv. Wenn Neodym Betastrahlen aussendet, dann vergrößert sein Atom nach den Gesetzen der radioaktiven Umwandlungen mit dem Verluste eines Elektrons seine Kernladung um eine Einheit und verwandelt sich in das Element 61. Daß man dieses Element bisher noch nicht entdeckt hatte, mußte offensichtlich mit seiner Halbwertszeit zusammenhängen, die so gering war, daß es gleich nach der Entstehung wieder zerfiel. Aus diesem Grunde beschloßen die Physiker, das Element 61 künstlich herzustellen, ob-

wohl es sich in der Natur bildet. Den ersten Versuch unternahmen die jungen amerikanischen Physiker *M. Pool* und *L. Quill* von der Universität des Staates Ohio. Als Ausgangsmaterial für die Synthese des Elementes 61 diente Neodym, zum Beschuß wählte man Deuteronenkerne (Kerne des schweren Wasserstoffes). Es entstand eine Reihe von Lanthanidenisotopen, unter denen sich nach Meinung von Pool und Quill auch das Element 61 befinden müsse. Für den vollständigen Beweis war jedoch die chemische Identifizierung erforderlich, die bei der noch verhältnismäßig unvollkommenen Experimentaltechnik Ende der dreißiger Jahre nicht erbracht werden konnte.

In den Synthesen von *Law, Pool, Quill* und *Kurbatow* (1941), von *Woo* und *Segrè* (1942) sowie von *Bothe* (1946) wurde eine Reihe neuer Erscheinungen entdeckt. Sie deuteten auf Kernreaktionen hin, die anscheinend zur Bildung des Elementes 61 führten. Man gab ihm den Namen Cyklonium und das Symbol Cy, weil es im Zyklotron erzeugt worden war.

Aber die Chemiker wollten nicht nur die Spur des radioaktiven Elements auf dem Fotofilm sehen. Ohne chemische Identifizierung, d. h., ohne Vergleich der chemischen Eigenschaften des neuen Elements mit denen anderer Lanthaniden erkannten sie das Ergebnis nicht an.

1945 fanden die amerikanischen Chemiker *D. Marinsky*, *L. Glendenin* und *Ch. Coryell* unter den ihnen zur Verfügung stehenden großen Mengen von Spaltprodukten des Urans 235 viele Isotope von Seltenerdelementen. Mit Hilfe des Ionenaustausches (s. S. 234) isolierten sie aus 50 Lanthanidenisotopen auch Isotope des Elementes 61 mit den Massenzahlen 147 und 149.

Das erste Isotop war mit 2,6 % in der Gesamtsumme der Seltenerdspaltprodukte enthalten, das zweite mit 1,4 %.

Die Entdecker des Elementes 61 gaben ihm zu Ehren des Prometheus, dem die Menschheit nach der altgriechischen Sage das Feuer verdankt, den Namen Promethium und das Symbol Pm.

1948 zeigte man auf einem Symposium der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft die Verbindungen des neuen Elements, rosafarbenes Promethiumchlorid und gelbes Promethiumnitrat, jedes nur in Mengen von drei Milligramm.

Im Periodensystem belegte Promethium von nun an die Ordnungszahl 61. Heute kann man aus „Abfällen“ der Kernreaktoren einige 100 g Promethium während eines Monats gewinnen.

Bemerkenswert ist, daß vom so lange gesuchten Promethium inzwischen 15 Isotope künstlich dargestellt werden konnten. Sie sind meist kurzlebig. Nur Promethium 147 existiert mit einer Halbwertszeit von 2,6 Jahren verhältnismäßig lange. Es entsteht bei der Explosion von Atombomben. Da es keine Gammastrahlen, sondern nur Betastrahlen sehr geringer Energie aussendet, gestattet es, ohne komplizierte Schutzvorrichtungen zu arbeiten. Diese Eigenschaft wird besonders bei der Herstellung selbstleuchtender Substanzen genutzt. Sie werden aus einem Gemisch von phosphoreszierenden Stoffen und radioaktiven Elementen hergestellt. Befinden sich darunter Alphastrahler, dann verringert sich die Qualität des Kristallphosphors, der nicht nach dem Element Phosphor, sondern nach der Erscheinung der Phosphoreszenz benannt wurde, schnell, und das Leuchten verliert zusehends an Helligkeit. Promethium hingegen beeinträchtigt die Qualität des als Leuchtstoff verwendeten Kadmiumsulfids nicht.

Aussichtsreich ist der Einsatz des Promethiums in Atom Batterien. Dabei wird die Energie des Betazerfalls des Radioisotops zunächst in Licht-, dann in Elektroenergie umgewandelt. Als Lichtquelle dient ein feingepulvertes Gemisch aus Kadmiumsulfid und dem Oxid von Promethium 147, das 7 mg nicht übersteigt. Die Energie der vom Leuchtstoff absorbierten Betateilchen verwandelt sich in infrarote Strahlungsenergie. Diese wird von einer Siliziumfotозelle aufgefangen und liefert dann elektrischen Strom. Promethiumbatterien haben Leistungen von bis zu $20\text{ }\mu\text{W}$ bei einer Spannung von etwa 1 V. Sie sehen wie Scheiben aus und sind nicht größer als der Kopf einer Reißzwecke. Ihre geringen Ausmaße, ihr störungsfreies Arbeiten über mehrere (bis zu 5) Jahre, ihre Unabhängigkeit von äußeren Einflüssen (Temperatur, Druck usw.) setzen der praktischen Verwendung keine Grenzen.

Natürliches Promethium wurde lange nicht gefunden. Man vermutete es in den Uranerzen, da bei spontanen Kernspaltungen des Urans winzige Mengen Promethium 147 entstanden. Nach Berechnungen der Radiochemiker haben sich wäh-

rend der Existenz unseres Planeten ($5 \cdot 10^9$ Jahre) in je 100 g Uran $6 \cdot 10^{-16}$ g Promethium gebildet. Nimmt man an, daß der gesamte natürliche Uranvorrat aus Uran 238 besteht, dann enthielte die Erdrinde nicht mehr als 800 g Promethium 147.

Promethium könnte in der Natur auch als radioaktives Zerfallsprodukt des Samariums und der Isotope des Neodyms auftreten, seiner beiden nächsten Nachbarn im Periodensystem.

Promethium 150 ist so kurzlebig (Halbwertszeit 2,7 Stunden), daß es in der für eine Isolierung erforderlichen Zeit schon fast vollständig wieder zerfällt. Außerdem ist die Menge des auf diese Weise gewonnenen Promethiums sehr gering, sie beträgt nicht mehr als $8,6 \cdot 10^{-9}$ g je 100 g des in der Natur vorkommenden Neodyms 150. So geringe Stoffmengen lassen sich kaum isolieren. Der französische Wissenschaftler *Takvorian* arbeitete 15 Jahre erfolglos an diesem Problem.

Im Jahre 1964 endlich konnte Professor *Erämetsä*, Inhaber des Lehrstuhls für Chemie an der Technischen Universität Helsinki, berichten, daß er Promethium in natürlichen Mineralien gefunden habe. Aus 6 000 000 kg Apatitkonzentrat wurden in der Düngemittelfabrik der Firma Typpi Oy 20 000 kg Lanthanidenoxide gewonnen. Bei der Ionenaustauschtrennung wurden zwischen Samarium und Neodym radioaktive Fraktionen gefunden. Die nachgewiesene Promethiummenge betrug $9 \cdot 10^{-12}$ g.

62. Samarium (Sm)

In der Mitte des vorigen Jahrhunderts war Ingenieur *W.J.Samarski* Bergrevierinspektor im Altai und im Ural. Besondere Talente besaß er nicht. Als ihm eines Tages ein unbekanntes Mineral von schöner schwarz-samtener Farbe gebracht wurde, schlug ein untergeordneter Beamter vor, das Mineral zu Ehren des Ingenieurs Samarskit zu nennen.

1878 entdeckte man im Staate North Carolina (USA) ein neues Mineral, bei dessen erster Analyse bedeutende Mengen Seltenerden festgestellt wurden. Nähere Untersuchungen ergaben, daß die Bestandteile die gleichen waren wie die des früher gefundenen Samarskits.

Dieses Mineral wurde zum Forschungsobjekt mehrerer bekann-

ter Wissenschaftler. Der französische Chemiker *Delafontaine* untersuchte den Samarskit und schied aus ihm eine Verbindung aus, die man 35 Jahre lang für Didymoxid gehalten hatte. Da Didym aus Samarskit spektralanalytisch nicht mit Didympräparaten anderer Herkunft übereinstimmte, war Delafontaine überzeugt, daß das von ihm erhaltene Oxid kein einheitlicher Stoff, sondern anscheinend ein Oxidgemisch unbekannter chemischer Elemente war. Für die Arbeiten Delafontaines interessierte sich ein bekannter Forscher auf dem Gebiete der Lanthanide, der französische Chemiker *Lecoq de Boisbaudran*. Mit Hilfe der Spektralanalyse entdeckte er im Oxidgemisch ein neues, noch unbekanntes Element. Am 16. Juli 1879 wurden die Wissenschaftler der Welt darüber in Kenntnis gesetzt. In Anlehnung an den Namen des Minerals, in dem das neue Element gefunden worden war, nannte es Lecoq de Boisbaudran Samarium.

In verhältnismäßig reinem Zustand wurde freies Samarium 1903 von *W. Muthmann* durch Elektrolyse dargestellt. Es ist ein hellgraues, glänzendes und schwer schmelzendes Metall (Schmelzpunkt 1050 °C). Seine Dichte beträgt 7,5 g/cm³.

Als Element mit gerader Ordnungszahl in der Lanthaniden-Gruppe hat Samarium sieben natürliche Isotope, von denen Samarium 152 am verbreitetsten ist (26,6 % des natürlichen Isotopengemischs). Samarium 147 (15,1 % des Gemischs) ist radioaktiv (Alphastrahler) und sehr langlebig (Halbwertszeit $1,25 \cdot 10^{11}$ Jahre). Es ist der dritte Vertreter natürlicher Alpharadioaktivität in der Lanthanidenfamilie. Diese Eigenschaft schrieb man früher nur den Elementen des Periodensystems ab der Ordnungszahl 83 zu. Als der wissenschaftliche Fortschritt die Unhaltbarkeit dieser These nachwies, nahm man an, daß alle Elemente des Periodensystems radioaktiv seien. Da ihre Isotope jedoch meist eine sehr große Halbwertszeit hätten, also nur langsam und unmerklich zerfallen, könne man mit der heutigen Meßtechnik diese Radioaktivität nicht feststellen. Bekanntlich wird die Kernstabilität durch die Beziehung n/p der Neutronenzahl (n) und der Protonenzahl (p) bestimmt. Offensichtlich erreicht diese Beziehung in der Lanthanidenfamilie einen gewissen kritischen Wert.

Unter den 8 künstlichen Radioisotopen des Samariums ist Samarium 146, das 1953 von dem amerikanischen Physiker

G. T. Seaborg dargestellt wurde, besonders interessant: Es hat eine Halbwertszeit von 50 Millionen Jahren.

Samarium und seine Verbindungen finden in der Kerntechnik Verwendung. Glas, das Samariumoxid enthält, absorbiert Neutronen und wird zur Herstellung durchsichtiger Blocks für die Abschirmung von Kernreaktoren, Bedienungspulten und anderen Einrichtungen gebraucht. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich Samarium auch für die Herstellung von Kernreaktorregelstäben verwenden läßt. Bisher verwendet man Stäbe aus Kadmium oder borlegiertem Stahl, die im Reaktor Neutronen absorbieren und dabei die Zahl der gespaltenen Uranatome verringern. Durch mehr oder weniger tiefes Eintauchen der Stäbe in die aktive Zone läßt sich der Betrieb des Reaktors regulieren. Die Größe der Neutronenabsorption irgendeines Materials wird durch den sogenannten Einfangsquerschnitt (Wirkungsquerschnitt eines Kerns für den Einfang von Neutronen) bestimmt. Hierunter versteht man den Querschnitt einer um den Kern gelegten Kugelschale, in dem ein eintretendes Neutron eingefangen werden kann. Die Maßeinheit der Wirkungsquerschnitte von Atomkernen nennt man „barn“ ($1 \text{ b} = 10^{-24} \text{ cm}^2$). Je größer der Wirkungsquerschnitt ist, um so höher ist die Wahrscheinlichkeit, Neutronen einzufangen und damit eine Kernreaktion eintreten zu lassen. Beim Samarium beträgt der Wirkungsquerschnitt 5600 b und ist höher als der von Kadmium (2500 b) und Bor 10 (4000 b).

Weite Verbreitung haben in den letzten Jahren die Leuchtstofflampen gefunden. Eine wichtige Rolle bei der Synthese der Leuchtstoffe spielen die Lanthanide, besonders Samarium. Seine Salze sind ebenso wie die des Lanthans und Zers Bestandteile der Leuchtstoffe, die nicht nur für Leuchtstofflampen, sondern auch in den Elektronenstrahlröhren der Fernsehempfänger und der Funkmeßgeräte (Radargeräte) sowie den elektronenoptischen Bildwandlern der Fernsehtechnik eingesetzt werden. Auch für die Untersuchung radioaktiver Strahlen werden Leuchtstoffe benutzt.

63. Europium (Eu)

Die meisten Chemiker haben Europiumverbindungen selbst in Laboratorien noch nie zu Gesicht bekommen, obwohl dieses Element in der Erdrinde zweimal häufiger als Silber und zweihundertfünzigmal häufiger als Gold vorkommt.

Ursache der begrenzten Bekanntschaft mit den Verbindungen dieses Elementes sind die außerordentlich verstreuten Vorkommen. Außerdem fehlen Mineralien mit größerem Europiumgehalt.

Europium ist das leichteste Element unter den Lanthaniden. Seine Dichte beträgt $5,2 \text{ g/cm}^3$, d. h. etwa zwei Drittel der Dichte des Eisens.

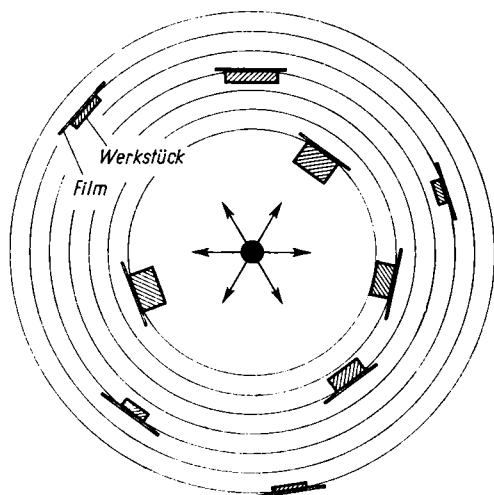


Bild 45. Prinzip der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung

Von den künstlichen radioaktiven Isotopen ist Europium 155 das interessanteste (Halbwertszeit 1 Jahr und 250 Tage). Da es Gammastrahler ist, eignet es sich für die medizinische Diagnostik und die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung (Gamma-Defektoskopie). Die Europium-Gamma-Defektoskopie ist im Vergleich zur Zäsium- oder Kobalt-Gamma-Defektoskopie dreimal empfindlicher. Diese Methode beruht darauf, daß die Gamma-Strahlung beim Durchgang durch be-

stimmte Materialien mehr oder weniger abgeschwächt wird und eine auf der dem Strahler gegenüberliegenden Seite angebrachte Fotoplatte (oder einen Film) schwärzt. Im Material eingeschlossene Luftblasen oder sonstige Fehler lassen sich so ohne Beschädigung des Untersuchungsobjektes erkennen.

Bei den Verbindungen des Europiums, das zwei- und dreiwertig auftritt, ist die bei ultravioletter Bestrahlung auftretende Fluoreszenz besonders bemerkenswert. Sie ist wichtig für die Analyse europiumhaltiger Mineralien, denn selbst der Monazitsand, das Mineral mit verhältnismäßig viel Europium, enthält nur 0,002 % dieses Elements.

Neben Lanthan, Zer und Neodym gehört Europium zu den besonders eingehend untersuchten Lanthaniden. Grund dafür ist z. B. das gute Neutroneneinfangvermögen des Europiumkerns (Wirkungsquerschnitt 4500 b). Diese Eigenschaft hat für Atomenergieanlagen und fluoreszierende Leuchtstoffe Bedeutung, die als Aktivator 1/10 000 % Europium enthalten und wertvoll für astronomische Untersuchungen im infraroten Bereich des Spektrums sind.

Für das Studium des Europiums war auch die Tätigkeit des Chefchemikers McCoy der Chicagoer Firma Lindsay Light and Chemical Co. förderlich. In beharrlicher langjähriger Arbeit sammelte er einige 100 g gereinigte Europiumsalze, die er Wissenschaftlern für Forschungszwecke zur Verfügung stellte.

Aus populärwissenschaftlichen Schriften weiß man, daß der Strahlenschutzüberzug von Kernreaktoren auf amerikanischen Unterseebooten aus einem Gemisch von Gadolinium-, Samarium- und Europiumoxiden besteht. Diese drei Elemente absorbieren thermische Neutronen.

Der Name des Elements bedarf keiner besonderen Erklärung. Es wurde 1901 von dem französischen Chemiker E. Demarçay entdeckt.

64. Gadolinium (Gd)

Der schwarze oder grünlichschwarze Gadolinit, äußerlich Asphalt oder Steinkohle ähnlich, hieß zuerst Ytterbit nach seinem Fundort, einem stillgelegten Steinbruch in der Nähe

des schwedischen Dorfes Ytterby. Die größten Gadolinitlagerstätten befinden sich noch heute in Schweden und Norwegen. Dieses seltene Mineral enthält verschiedene Elemente, vor allem Beryllium, Eisen, Silizium, Sauerstoff und bis zu 50 % Seltenerdelemente (Zer, Yttrium u. a.).

1880 entdeckte der Schweizer Chemiker *C. de Marignac* im Gadolinit ein neues Element aus der Familie der Lanthanide, dem 1886 zu Ehren des finnischen Chemikers *J. Gadolin* der Name Gadolinium verliehen wurde.

In der Natur gibt es fast ebensoviel Gadolinium wie Blei, es kommt aber nur sehr verstreut vor.

Erst in den letzten Jahren wurden Verwendungsgebiete für Gadolinium erschlossen. Es eignet sich besonders für Legierungen, aus denen Kernreaktorregelstäbe hergestellt werden, da es mit 45000 b den höchsten Wirkungsquerschnitt aller Elemente für thermische Neutronen hat. Er ist 18mal größer als der des heute noch meist verwendeten Kadmiums.

Zur Zeit werden die Neutronenstrahlen der Kernreaktoren durch meterdicke Betonmauern abgeschirmt. Die Masse der Schutzvorrichtung beschränkt den Einsatz von Kernreaktoren auf bestimmte Gebiete. Ein Flugzeug mit einem 1000 t schweren Atomenergetriebwerk ist vorläufig nicht gut vorstellbar. Einige Zentimeter dickes Gadoliniumblech böte jedoch einen ausreichenden Strahlenschutz, und Kraftfahrzeuge mit Kernenergieantrieb könnten Wirklichkeit werden.

Von den 7 stabilen Isotopen des Gadoliniums absorbieren die mit den Massenzahlen 155 und 157 Neutronen am intensivsten. Dabei verwandeln sie sich jedoch in Isotope mit kleinem Wirkungsquerschnitt. In dieser Beziehung sind die natürlichen Isotope 151 und 153 des Europiums bedeutend günstiger, weil sie bei Neutronenabsorption in Isotope mit größerem Wirkungsquerschnitt übergehen. Hohes Absorptionsvermögen für thermische Neutronen hat auch Gadoliniumoxid. Auf dem Gebiet der Kältetechnik verspricht Gadolinium infolge seiner magnetischen Eigenschaften eine regelrechte Umwälzung hervorzurufen.

Zur Erzeugung von Temperaturen, die 0,1 bis 0,2 °C über dem absoluten Nullpunkt liegen, bedient man sich eines von *Debye* und *Giauque* entwickelten Verfahrens, nach dem man bei möglichst tiefer Temperatur, die durch flüssiges Helium un-

ter vermindertem Druck erzeugt wird, eine Gadoliniumverbindung oder eine andere paramagnetische¹ Substanz in ein starkes Magnetfeld bringt. Dabei entsteht Magnetisierungswärme, die durch einen Heliumgasmantel an das umgebende Kühlbad aus flüssigem Helium abgegeben wird. Anschließend pumpt man den Gasmantel ab und isoliert damit das Salz thermisch. Schaltet man nun das Magnetfeld ab, wird das Salz entmagnetisiert, und die im Magnetfeld geordneten Elementarmagnete des Gadoliniums orientieren sich völlig regellos. Bei diesem Vorgang wird Wärme verbraucht, die wegen der Isolierung nur dem Salz selbst entnommen werden kann, das Salz kühlt sich ab. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Vorgangs lassen sich sehr niedrige Temperaturen erzielen.

65. Terbium (Tb)

Auch die Geschichte dieses Elements beginnt damit, daß der schwedische Chemiker und Mineralog *Karl Arrhenius* 1787 in einem stillgelegten Steinbruch in der Nähe des Dorfes Ytterby ein neues Mineral fand, das er Ytterbit nannte.

Wie bereits im Abschnitt Yttrium (S. 182) behandelt, wurde aus diesem Mineral eine neue „Erde“ gewonnen, die Yttererde, und ein zu ihren Bestandteilen gehörendes Element erhielt den Namen Yttrium.

Der schwedische Chemiker *Scheerer*, ein Schüler von *Berzelius*, der 1818 Yttererde in einem geschlossenen Gefäß erwärmte, stellte dabei fest, daß das sich bei der Erwärmung bildende Produkt gelb wurde, die Gelbfärbung jedoch nach wiederholter Erwärmung unter reduzierenden Bedingungen wieder verschwand. Diese Beobachtung veranlaßte ihn zu der Annahme, daß Yttererde kein einheitlicher Stoff sei, sondern noch Beimischungen enthält.

Nachdem *Mosander*, ebenfalls Schüler von *Berzelius*, aus der lange Zeit für einen einheitlichen Stoff gehaltenen Zeriterde Lanthan isoliert hatte, schenkte man der Vermutung Scheerers Glauben. Mosander wiederholte die Versuche und erkannte, daß Yttererde Zer und noch irgendein anderes Element aus

¹ Paramagnetisch sind Stoffe, die in ein inhomogenes Magnetfeld hineingezogen werden, diamagnetisch solche, die abgestoßen werden

der Lanthanidengruppe enthält. Wenn diese Erde jedoch aus einem Gemisch bestand, dann müßten sich die einzelnen Erden offensichtlich durch ihre Basizität voneinander unterscheiden, d. h., beim Ausfällen müßte eine von ihnen leichter einen Niederschlag geben als die andere.

Mosander begann mit der Trennung der Yttererde. Dabei fand er nicht zwei, sondern drei Komponenten: eine gelbe Erde mit der geringsten Basizität, eine rosafarbene Erde mit mittlerer und eine farblose Erde mit größter Basizität. Die letzte nannte er weiterhin Yttererde, die gelbe und rosafarbene waren Oxide zweier noch unbekannter Erden, um die die Lanthanidenfamilie 1843 reicher wurde. Nach dem Dorf Ytterby nannte man sie Erbium und Terbium.

Terbium unterscheidet sich von Lanthan und Zerk nicht nur durch sein verhältnismäßig geringes Vorkommen in der Natur, sondern auch durch seine größere Dichte ($8,25 \text{ g/cm}^3$ gegenüber $6,16 \text{ g/cm}^3$ bzw. $6,76 \text{ g/cm}^3$). Schmelzpunkt (1450°C) und Siedepunkt (2800°C) sind ebenfalls verhältnismäßig hoch. Ähnlich Zerk und Praseodym bildet es ein sauerstoffreicheres Oxid, es ist als ein Oxidgemisch des drei- und vierwertigen Terbioms aufzufassen.

Es hat keine stabilen natürlichen Isotope und besteht aus einem radioaktiven Isotop mit der Massenzahl 159, das Alphastrahler ist. Seine Halbwertszeit beträgt $5 \cdot 10^{16}$ Jahre. Diese Zahl bekräftigt die Vermutung, daß alle Elemente radioaktiv sind und die meisten von ihnen astronomisch große Halbwertszeiten aufweisen. Von den 11 bekannten künstlichen radioaktiven Isotopen wird Terbium 160 (Halbwertszeit 73,5 Tage) in der analytischen Chemie als radioaktiver Indikator benutzt.

66. Dysprosium (Dy)

Der Name dieses Elements (dysprositos, griech.: schwer zugänglich) wurde in Anbetracht des ungeheuren Aufwandes an Zeit, Kraft und Beharrlichkeit, die für seine Entdeckung notwendig waren, gewählt. Seine Geschichte ist wie die vieler anderer Elemente reich an Irrtümern.

Erst der französische Chemiker *Lecoq de Boisbaudran* fand

1886, daß aus der bis dahin für einheitlich gehaltenen, von *Cleve* aus der Mosanderschen Erbinerde abgetrennten Holminerde nach Hunderten von Fällungen ein neues Element abzutrennen und spektralanalytisch nachweisbar war.

Er gab auch die erste Charakteristik des Dysprosiums ab. Sie ist kurz und lautet: ist selten, kommt auf der Erde nur verstreut vor, läßt sich schwer von anderen Seltenerden trennen.

Heute wissen wir, daß Dysprosium in der Natur häufiger ist als Silber, Wismut und selbst Antimon. Dysprosium ist ein Metall mit einer Dichte von $8,5 \text{ g/cm}^3$, einem Schmelzpunkt von 1500°C und einem Siedepunkt von 2800°C . Seine magnetischen Eigenschaften und die seiner Verbindungen, die sogar die des Eisens übertreffen, begründen seine Anwendung in der Radiotechnik und Elektronik.

Natürliches Dysprosium ist ein Gemisch von 7 stabilen Isotopen. Daneben existieren 12 künstliche radioaktive Isotope, von denen im Gegensatz zu denen der anderen Lanthanide fünf Alphastrahler sind, deren Halbwertszeit zwischen 7 Minuten und 13 Stunden liegt.

Vor einiger Zeit beschrieb der sowjetische Geologe *A. Stepanow* ein neu entdecktes Mineral, das ein Fluorid der Seltenerden und der Elemente Natrium und Kalzium darstellt und sehr hohen Gehalt an Dysprosium hat. Zu Ehren des ersten Kosmonauten *Juri Alexejewitsch Gagarin* gab man dem Dysprosiummineral den Namen Gagarinit.

67. Holmium (Ho)

Das Wort „holm“ dient in allen germanischen Sprachen zur Bezeichnung von kleinen Inseln. Als Nachsilbe ist es Bestandteil vieler Namen von Hafen- und Küstenstädten.

Zu Ehren der schwedischen Hauptstadt Stockholm, deren lateinischer Name *Holmia* lautet, gab der schwedische Chemiker *P. Cleve* einem von ihm 1879 neu entdeckten Element, das zur Familie der Lanthanide gehört, den Namen Holmium. Unabhängig von Cleve wurde Holmium 1878 von dem Schweizer Chemiker *J. L. Soret* entdeckt.

Holmium ist eines der seltensten Lanthanide; es findet sich

im Monazitsand und einigen anderen Mineralien und ist stets mit anderen Elementen der Lanthanidengruppe vergesellschaftet, von denen es sich nur unter größter Mühe nach buchstäblich tausendfachen Umkristallisationen trennen ließ. Von den außerordentlichen Schwierigkeiten, die bei der Isolierung des Holmiums zu überwinden waren, zeugt das vierjährige Bemühen des deutschen Chemikers *W. Feit* um ein Körnchen Holmium. Durch Anwendung der Ionenaustauschtrennung hat sich die Holmiumdarstellung heute bedeutend vereinfacht. Trotzdem kann von einer Verwendung dieses Elements in reinem Zustand zur Zeit noch keine Rede sein. Das seltene Vorkommen, die schwierige Darstellung und die damit verbundenen hohen Kosten schließen seine praktische Nutzung aus. Nur das radioaktive Isotop Holmium 166 wird als Indikator in der analytischen Chemie benutzt.

68. Erbium (Er)

Das 1843 von *Mosander* entdeckte Erbium ist in Wirklichkeit Terbium. Um dieses Mißverständnis klarzustellen, sei folgende Begebenheit erzählt.

Von Mosander erhielt das Element der jetzigen Ordnungszahl 65 den Namen Erbium, Terbium nannte er dagegen das Element mit der Ordnungszahl 68. Da es noch kein feststehendes System in der Klassifikation der damals bekannten Elemente gab (das Periodensystem existierte noch nicht), passierte es, daß der technische Redakteur der Zeitschrift, in der Mosander die Entdeckung des neuen Elementes veröffentlichen ließ, des bequemerem Satzes wegen die Elemente nach der Zahl der Buchstaben anordnete. Auf diese Weise wurden die Bezeichnungen Mosanders vertauscht und hielten sich so bis heute.

Erbium hat 6 stabile Isotope und zeichnet sich durch ziemlich hohe Dichte aus ($9,06 \text{ g/cm}^3$). Weitere 9 künstliche Radioisotope sind kurzlebig. Das stabilste von ihnen, Erbium 169, hat eine Halbwertszeit von 9,4 Tagen.

Einige Erbiumsalze erhöhen die Hämoglobinmenge und die Zahl der roten Blutkörperchen von Warmblütern. Es ist nicht ausgeschlossen, daß diese Verbindungen auch in der Medizin benutzt werden können.

69. Thulium (Tm)

Thule ist der Name einer sagenhaften Insel, die die Geographen des Altertums für den nördlichsten Teil der Erde hielten. Nach Annahme der meisten Forscher entspricht Mittelnorwegen dem legendären Thule, dessen Name dem schwedischen Chemiker *P. Cleve* als Grundlage für die Bezeichnung des von ihm 1879 mit Hilfe der Spektralanalyse entdeckten neuen Elementes diente. Thulium ist das vierte Element in der Lanthanidengruppe, das sich von den meisten seiner Verwandten durch sein sehr seltenes Vorkommen in der Natur unterscheidet.

Es ist eines der schwersten Seltenerdmetalle; seine Dichte beträgt $9,3 \text{ g/cm}^3$.

Das radioaktive Isotop Thulium 170 (Halbwertszeit 127 Tage), das weiche Gammastrahlen aussendet, findet jetzt immer ausgedehntere Verwendung in der Diagnostik und Gammadefektoskopie von Werkstoffen. Es wird durch Neutronenbestrahlung von Thuliumoxid in einer Aluminiumampulle gewonnen. Gammastrahlen-Durchleuchtungsapparate mit radioaktivem Thulium als Strahlungsquelle sind äußerst einfach. Sie bestehen in der Hauptsache aus einer Stahlröhre, in der sich eine geringe Menge radioaktives Thulium ($0,1 \dots 0,2 \text{ g}$) befindet, das in einem besonderen Strahlenschutzbehälter aus Blei eingeschlossen wird. Das Radioisotop ist mit einem dünnen Drahtseil verbunden, durch dessen Betätigung das Präparat bei Durchleuchtung oder Bestrahlung an ein Plexiglasfensterchen im Vorderteil des Apparates herangeführt wird.

Sowjetische Wissenschaftler, die eine spezielle fotoelektrische Vorrichtung zur Verstärkung der Gammastrahlung des Thuliums entwickelt haben, erhalten dadurch sehr kontrastreiche Bilder und erweitern damit das Anwendungsgebiet des radioaktiven Thuliums. Die geringe Masse des tragbaren Apparats von etwa 2 kg sowie seine Unabhängigkeit von einer elektrischen Stromquelle, und, was die Hauptsache ist, seine einfache Handhabung, die kein besonderes Bedienungspersonal und keine Spezialausrüstung erfordert, machen Durchleuchtungsapparate mit einer Thuliumstrahlungsquelle zu unentbehrlichen Hilfsmitteln der medizinischen Praxis, besonders bei der Behandlung nichttransportfähiger Patienten. Verbraachte ra-

dioaktive Thuliumeinsätze werden durch nochmalige Neutronenbestrahlung regeneriert. Thulium 170 ist für die Durchleuchtung von Teilen des menschlichen Körpers und von Gegenständen geeignet, die sich wegen ihrer Abmessungen, Form usw. nicht mit Hilfe normaler Röntgenapparate und Methoden untersuchen lassen. In einem Museum befand sich z. B. der Helm eines assyrischen Kriegers (9. Jahrhundert v. u. Z.). Auf einer Einlage aus Bronze im Innern des Helmes wurden, wie die Untersuchung mit Thulium 170 zeigte, für das Auge nicht erkennbare symbolische Inschriften gefunden. Wegen der Halbkugelform des Helmes konnte man einen gewöhnlichen Röntgenapparat nicht benutzen.

Zur Zeit verwendet man Thulium 170 für die Gammadefektoskopie von Leichtmetallen und deren Legierungen sowie für dünnwandige Gegenstände aus Stahl (Dicke 1...2 mm). Die sonst meist benutzten Isotope Kobalt 60, Zäsium 137 und Iridium 192 sind hierfür ungeeignet. Mit Thulium lassen sich Aluminiumgegenstände bis zu einer Wanddicke von 70 mm durchleuchten.

70. Ytterbium (Yb)

Auf der ordentlichen Konferenz der Pariser Akademie der Wissenschaften am 22. Oktober 1878 berichtete der Schweizer Chemiker *C. de Marignac* über die Aufspaltung der Erbinerde, die aus Yttererde isoliert worden war. Unter Anwendung der fraktionierten Kristallisation von Erbiumnitrat, das aus Erbiumoxid erhalten worden war, fand Marignac schließlich ein neues Element, dessen Oxid im Gegensatz zu dem des Erbiums farblos war. Es wurde Ytterbium genannt. Damit hat das Dorf Ytterby, in dem *Arrhenius* das Mineral Ytterbit fand, für vier Elemente, Yttrium, Terbium, Erbium und Ytterbium, den Namen gegeben.

Ytterbit, der später in Gadolinit umbenannt wurde, leitete eine lange Reihe von Forschungsarbeiten ein. Der finnische Mineralog *Flint* sagte, daß dieses Mineral in der Geschichte der anorganischen Chemie eine größere Rolle gespielt habe als irgendein anderes. Aber auch Ytterbium, das man fast drei Jahrzehnte lang für ein chemisches Element hielt, war

in Wirklichkeit ein Gemisch zweier Lanthanide. Erst 1907 gelang es dem französischen Chemiker *G. Urbain* und unabhängig von ihm auch dem österreichischen Chemiker *C. Auer von Welsbach*, dieses Gemisch aufzuspalten. Eines der beiden neuerhaltenen Elemente behielt den Namen Ytterbium, das zweite wurde Lutetium genannt.

Im Gegensatz zu anderen Lanthaniden hat Ytterbium einen niedrigen Siedepunkt (1800 °C). Es steht in dieser Beziehung nur Europium nach (1700 °C).

Ytterbium hat sieben stabile Isotope. Aus der großen Zahl der künstlichen radioaktiven Isotope sei Ytterbium 170 genannt, dessen Kerne in verschiedenen Energiezuständen auftreten (isomere Kerne). In der sehr kurzen Zeit von $1,6 \cdot 10^{-10}$ Sekunden wandeln sich die energiereichen in energieärmere um.

71. Lutetium (Lu)

Bei Untersuchungen von Ytterbiumnitraten mit Hilfe der fraktionierten Kristallisation entdeckte der französische Chemiker *G. Urbain*, daß die relativen Atommassen der abgeschiedenen Fraktionen nicht gleich waren und zwischen Größen von 170 und 174 schwankten. Als er ihre Bogenspektren überprüfte, stellte er fest, daß die der Fraktionen mit der größten relativen Atommasse Linien aufwiesen, die in den Spektren der übrigen Fraktionen sehr schwach waren oder ganz fehlten. Auf diese Weise wurde das für ein selbständiges Element gehaltene Ytterbium in zwei Elemente aufgespalten. Das mit der kleineren relativen Atommasse wurde auf Vorschlag Urbains Neoytterbium, das andere zu Ehren der Hauptstadt Frankreichs nach deren lateinischem Namen *Lutetia* Lutetium genannt.

Wie bereits erwähnt, spaltete auch der österreichische Chemiker *Auer von Welsbach* das alte Ytterbium in seine beiden Komponenten, die er nach einem Stern erster Größe im Sternbild des Stiers, dem Alpha-Stier oder Aldebaran, Aldebaranium und in Anlehnung an einen der hellsten Sterne im Sternbild der Kassiopeia am nördlichen Sternhimmel Cassiopeium nannte.

Während in vielen Ländern für das letztgenannte Element der

Name Lutetium eingeführt wurde, nannte man es in deutschen wissenschaftlichen Werken bis vor kurzem noch Cassiopeium.

Lutetium hat den kleinsten Atomradius ($1,75 \cdot 10^{-7}$ mm), die größte Dichte ($9,8 \text{ g/cm}^3$), die größte relative Atommasse (174,99) und den höchsten Schmelzpunkt (1700°C) aller Lanthanide.

Lutetium hat zwei natürliche Isotope. Das eine, Lutetium 176, das mit 2,6% im natürlichen Gemisch enthalten ist, sendet Betastrahlen aus und ist außerordentlich langlebig (Halbwertszeit $2,4 \cdot 10^{10}$ Jahre). Außerdem sind noch 10 künstliche radioaktive Isotope bekannt. Ihre Halbwertszeiten liegen zwischen einigen Stunden und wenigen Tagen. Nur bei drei Isotopen (174, 173, 171) betragen sie 165, 500 bzw. 600 Tage.

72. Hafnium (Hf)

Weder Hafnium noch seine Verbindungen sind den meisten Menschen bekannt, obwohl seine Atome in der Natur 15mal häufiger als die des Silbers und 1000mal häufiger als die des Goldes, jedoch immer sehr verstreut, vorkommen. Abbauwürdige Lagerstätten hafniumhaltiger Mineralien gibt es nur an einigen Orten der Erde. Nach langjährigen Arbeiten mit Seltenerden isolierte *G. Urbain* 1922 ein neues Element. Es erhielt zu Ehren der Kelten, eines Volksstammes, der früher das Gebiet des heutigen Frankreichs bewohnte, den Namen Celtium. Bald stellte sich jedoch heraus, daß die chemischen Eigenschaften dieses Elements nicht denen entsprachen, die es gemäß der ihm zukommenden Ordnungszahl 72 im Periodensystem haben mußte, und es erwies sich später als ein Gemisch bereits bekannter Elemente aus der Gruppe der Seltenerden. Die Existenz des Hafniums hatte 1872 *D. I. Mendelejew*, seine Eigenschaften 1922 der dänische Physiker *N. Bohr* vorausgesagt. Nach der Stellung im Periodensystem mußte das neue Element 72 ein Verwandter des Titans und Zirkoniums sein, folglich in titan- und zirkoniumhaltigen Mineralien gefunden werden. Hiervon ausgehend entdeckten der ungarische Chemiker *G. von Hevesy* und der holländische Physiker *D. Coster*, die beide in Bohrs Institut in Kopenhagen arbeiteten, im nor-

wegischen Zirkonit, dem ersten untersuchten Zirkoniummineral, mit Hilfe der röntgenspektrographischen Analyse das neue Element. Zu Ehren der Hauptstadt Dänemarks, deren lateinischer Name Hafniae ist, wurde das Element Hafnium genannt. Bald stellte man fest, daß sich Hafnium von Zirkonium, seinem ständigen Begleiter in der Natur, sehr schwer abtrennen läßt. Das ist auch die Ursache seiner begrenzten Verwendung in der Praxis.

Die Ähnlichkeit der chemischen Eigenschaften von Hafnium und Zirkonium und die damit zusammenhängenden Schwierigkeiten, beide voneinander zu trennen, sind darauf zurückzuführen, daß ihr Ionenradius fast gleich groß ist.

Hafnium ist doppelt so schwer wie Zirkonium. Sein Schmelzpunkt liegt mit 2230 °C höher als der des Zirkoniums (1855 °C). Interessant sind die Schmelzpunkte seiner Verbindungen: Hafniumoxid 2800 °C, Hafniumborid 3250 °C, Hafniumnitrid 3310 °C, Hafniumkarbid 3890 °C. Wegen ihrer hohen Schmelzpunkte sind die Nitride schwerschmelzender Metalle, unter ihnen Hafniumnitrid, Grundlage für hitzebeständige Legierungen, Hochtemperatur-Feuerfeststoffe, Hartlegierungen, Legierungen für radio- und elektrotechnische Zwecke in Bolometern zur Messung der Wärmestrahlung in Glühlampen und Glühkatoden.

Obgleich Hafnium dem Zirkonium chemisch verwandt ist, unterscheidet es sich von diesem in seinem Verhalten gegenüber Neutronen, die Zirkonium ungehindert durchläßt, während Hafnium für sie ein unüberwindliches Hindernis bildet. Trotzdem werden beide Elemente in der Kerntechnik, wenn auch für verschiedene Zwecke, verwendet. Im Kernreaktor treten sie nebeneinander auf, Zirkonium als Hülle für Regelstäbe aus Uran oder einem anderen Kernbrennstoff, Hafnium als Bremssubstanz für schnelle Neutronen und als Neutronenabsorber. So hat der Reaktor des ersten Atomkraftwerks Shippingport in den USA einen Regelstab von kreuzförmigem Querschnitt aus reinem Hafnium.

73. Tantal (Ta)

Tantalos ist in der griechischen Mythologie ein Lieblingssohn des Zeus, dabei ein tückischer und hinterlistiger Feind der Götter. Er durfte oft am Mahle der Götter teilnehmen, stahl bei solchen Gelegenheiten Nektar und Ambrosia und plauderte die Geheimnisse der Götter auf der Erde aus. Um die Allwissenheit der Götter auf die Probe zu stellen, setzte er ihnen ein Gericht aus dem Fleische seines eigenen Sohnes Pelops vor. Für dieses Verbrechen wurde Tantalos von den Göttern gestraft. Er mußte für immer durstend im Wasser stehen, das ihm bis zur Kehle reichte, aber jedesmal zurückwich, wenn er trinken wollte. Über seinem Kopfe hingen die Zweige eines Baumes mit den herrlichsten Früchten. Wenn er, vom Hunger geplagt, nach ihnen griff, schnellten die Zweige zurück. So berichtet die Sage. In der Mineraliensammlung des Britischen Museums in London befand sich seit 150 Jahren ein kaum beachtetes dunkles, fast schwarzes Mineral. Von einem Stück Steinkohle unterschied es sich nur durch goldig schimmernde Glimmeräderchen und große Schwere, die die Aufmerksamkeit des englischen Chemikers *Hatchett* auf sich zog, der 1801 die noch nicht beschriebenen Mineralien der Sammlung untersuchte. Nach der Analyse enthielt das in Amerika gefundene und deshalb Kolumbit genannte Mineral Eisen, Sauerstoff und ein noch unbekanntes Element, das nach seinem Ausgangsstoff den Namen Columbium erhielt.

1802 fand der Chemiker *Ekeberg* in den Mineralien der skandinavischen Halbinsel ein neues Element. Er nannte es Tantal, weil sein Oxid im Gegensatz zu anderen Oxiden überschüssige Säure nicht unter Salzbildung an sich reißen konnte und deshalb an Tantalos erinnerte, den trotz überschüssigen Wassers durstete.

Der deutsche Chemiker *H. Rose* erbrachte 1844 den Nachweis, daß der Kolumbit zwei schwer voneinander zu trennende Elemente enthält, das bereits bekannte Tantal und Niob, das sich später als identisch mit Columbium erwies. Sie finden sich auch gemeinsam im Tantalit, Mangantantalit, Ferrotantalit und in einigen Mineralien der Seltenerden. Ferner wurde festgestellt, daß Niob und Tantal fast immer in Gemeinschaft vorkommen und schwer voneinander zu trennen sind.

In reinem Zustande ist Tantal ein stahlgraues, schweres, schwerschmelzendes Metall. Seine Dichte beträgt $16,6 \text{ g/cm}^3$, sein Schmelzpunkt liegt bei 3000°C . Da es hart und gleichzeitig dehnbar ist, vereinigt es in sich die chemische Beständigkeit des Platins und die Verformbarkeit des Goldes. Tantal ist unlöslich in Säuren und Säuremischungen und löst sich auch in Königswasser nicht, das sonst alle Metalle zersetzt. Nur ein Gemisch von Flußsäure und Salpetersäure vermag Tantal anzugreifen.

Tantal wurde Konkurrent des Platins und unersetzbar bei der Herstellung chemischer Aggregate. In Betrieben, die gasförmigen Chlorwasserstoff benutzen, wurden Apparateile aus nichtrostendem Stahl im Laufe von zwei Monaten vollständig zerstört. Ersetzte man diesen Werkstoff durch Tantal, verlängerte sich die Lebensdauer selbst der dünnsten Teile von

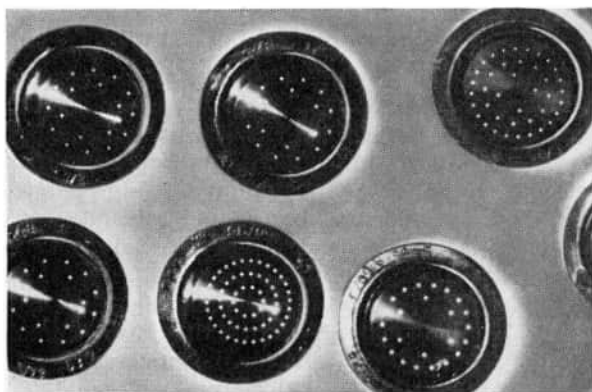


Bild 46. Spindndüsen für Kunstseidenfäden

nur 0,3 bis 0,5 mm Dicke bis zu 20 Jahren. Vor einiger Zeit wurde Tantal noch für Fäden in elektrischen Glühlampen benutzt, die man deshalb Tantallampen nannte. Heute verwendet man dafür billigere Metalle. Auch als Material von Spindndüsen wurde Tantal jetzt größtenteils durch besonders bearbeitete Plaste ersetzt.

Auf dem Gebiet der Chirurgie erwachsen ihm dafür neue Einsatzgebiete. Bisher verwendete man meist Wundnahtfäden

aus Dederonseide und Katgut-Fäden aus Katzen-, Schaf- und Ziegendünndärmen, die aber einige Nachteile mit sich brachten. So sammelten sich um die Dederonfäden häufig fremdartige Flüssigkeiten und Gewebselemente, sogenannte Infiltrate, an. Die Sterilisation von Katgut ist sehr kompliziert, außerdem ist auch dieses Material nicht frei von den den Organismus schädigenden Nebenwirkungen.

Untersuchungen mit chemisch reinen Metallen, wie Kupfer, Zinn, Eisen, Blei, Zink, Nickel, Kadmium, Aluminium, Silber, Gold und Platin, ergaben, daß nur Gold und Aluminium sich fast indifferent gegenüber lebender Substanz verhalten. Die meisten Metalle aber beeinflussen wegen ihrer chemischen Eigenschaften und elektrolytischen Reaktionen die Gewebe des gesamten Organismus negativ. Bei weiteren Nachforschungen unter bisher nur wenig verwendeten Metallen (Titan, Seltenerdmetalle) stellte man fest, daß sich Tantal und einige Niroststahlsorten chemisch und elektrolytisch inaktiv verhalten.

Tantal, das schon 1922 in der Chirurgie benutzt wurde, fand erst seit den vierziger Jahren ausgedehntere Verwendung auf diesem Gebiet, nachdem man gelernt hatte, die Tantal begleitende und seine Eigenschaften verschlechternde Beimischung von Niob zu isolieren.

Reines Tantal hat im Gegensatz zu anderen Metallen ausgezeichnete physiologische Eigenschaften. In lebendem Gewebe (Muskeln, Knochen) eingenäht, reizt es dieses überhaupt nicht. Deshalb verwendet man Tantal in Form von dünnen Plättchen, Draht, Schrauben und Nägeln in der Knochen- und plastischen Chirurgie.

Nachdem 1948 eine Gruppe sowjetischer Ärzte und Ingenieure einen Apparat zum Vernähen von Blutgefäßen mit Tantalklammern entwickelt hatte, dem später ähnliche Geräte zur Anlegung von Nähten an Bronchien, Därmen, am Magen und anderen Organen folgten, wurde Tantal in der Chirurgie immer häufiger eingesetzt.

Als wichtiger Rohstoff für die Darstellung von Tantal und Niob dienen kolumbithaltige Granite, von denen sich besonders große Lagerstätten in Nordnigeria befinden. Die USA importieren von dort aufbereitetes Erz und sammeln Konzentrate an, da sie Tantal für das wichtigste strategische Metall halten.

74. Wolfram (W)

Die Temperatur des Fadens einer Glühlampe übersteigt 2500°C . Die meisten Metalle schmelzen bei dieser Temperatur, einige siedend sogar und verdampfen schnell. Wolfram (Schmelzpunkt 3410°C), das am schwersten schmelzbare Metall, ist deshalb für die Glühlampenfabrikation am geeignetsten. Jährlich stellt man in der Welt einige Milliarden Glühlampen mit Wolframfäden her. Sie alle werden jedoch nach einer bestimmten Brenndauer unbrauchbar. Ursachen dieser Erscheinung sind sowohl die im Lampenfüllstoff, dem gereinigten Stickstoff oder Argon, verbliebenen Reste als auch Feuchtigkeits- und Sauerstoffspuren, die trotz Auspumpen der Kolben nicht entfernt werden konnten. Wasserdampfmoleküle werden bei Berührung mit dem vom Strom erhitzten Glühfaden in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Sauerstoff bildet bei Verbindung mit Wolfram flüchtige Oxide, die an den im Vergleich zum Glühfaden kühleren Innenwandungen der Lampe niederschlagen. Wasserstoff reagiert mit den Oxiden, wobei an der Glaswand Wolfram und wieder Wasserdämpfe entstehen. Der ganze Vorgang beginnt aufs neue. So wird der Wolframfaden, wenn auch langsam, Atom für Atom abgetragen. Das Metall verleiht dem Glaskolben allmählich eine dunkle Farbe. Die Leuchtkraft läßt nach, der Glühfaden wird immer dünner, bis er schließlich zerreißt.

Dieser Prozeß ließ die Firma General Electric eine Glühlampe mit doppelter Lebensdauer entwickeln. Sie hat die Form einer Röhre, die Dicke eines Bleistifts, ist 25 cm lang, sie hat einen Glühfaden und ist mit Joddämpfen und zerstäubtem Wolfram gefüllt. Wird der Strom eingeschaltet, dann reagiert Jod mit Wolfram, es bildet sich Wolframjodid. Bei Berührung mit dem glühenden Faden zerfällt diese Verbindung wieder in die Ausgangsstoffe. Diese sich stetig wiederholende Reaktion wird von hellem Leuchten begleitet. Der Wolframglühfaden besteht im Gegensatz zum polykristallinen Gefüge anderer Metalle nur aus einem Kristall von einigen hundertstel Millimeter Dicke. Es hat viel Mühe gekostet, bis man aus Wolframpulver unter industriellen Bedingungen einen solchen Einkristall in Form eines gezogenen Fadens großer Länge erhalten konnte. 1910 gelang dies dem Wissenschaftler *Coolidge*.

mit Hartmetallen bestückt, die man vor etwa 40 Jahren in fast allen metallverarbeitenden Industrieländern entwickelte. In Deutschland wurde eines der ersten Hartmetalle unter der Bezeichnung Widia („wie Diamant“) bekannt, in der Sowjetunion der Pobjedit. Die DDR hat ein großes Hartmetallwerk in Immelborn bei Eisenach.

Unbedingter Bestandteil der verschiedenen Hartmetalle, die eigentlich gesinterte Gemische von Metallkarbiden sind, ist Wolframkarbid. Hartmetalle bestehen meist aus 78...88 % Wolfram, 6...15 % Kobalt und 5...6 % Kohlenstoff. Das Herstellungsverfahren wird Pulvermetallurgie genannt.

In seiner Härte kommt Hartmetall dem Diamanten gleich, unterscheidet sich aber von diesem vorteilhaft durch seine geringere Sprödigkeit und den niedrigeren Preis. Es ersetzt den Diamanten z. B. in der Tiefbohrtechnik und als Material für Ziehdüsen bei der Drahtproduktion.

Wolfram wird auch für die Gewinnung einer hochprozentigen Wolfram-Eisen-Legierung, des Ferrowolframs, gebraucht, das 50...80 % dieses Elements enthält. Es wird in der Metallurgie für Spezialstähle, unter Zusatz von Chrom besonders für Schnellarbeitsstahl zur Herstellung von Drehmeißeln und anderen Schneidwerkzeugen benutzt.

Mit Wolfram wurden bis zum Ende des 18. Jahrhunderts die Wolframerze bezeichnet. Der Name leitet sich von dem Scheltamen 'Wolf' und dem mittelhochdeutschen Wort „rām“ (Schmutz, Dreck) ab, da man das Mineral für minderwertiger als Zinn ansah, dessen häufiger Begleiter es war, und auf den Abraum warf.

Wolframhaltige Mineralien sind sehr schwer. Deshalb nannte der schwedische Chemiker *Scheele* eines von ihnen Tungstein (schwed.: tungsten): schwerer Stein. Im Deutschen, Russischen und anderen Sprachen trägt dieses Mineral heute die Bezeichnung Scheelit. Frankreich und England nennen Wolfram „tungstène“ bzw. „tungsten“. Die bedeutendsten Wolframerz-lagerstätten befinden sich in China (50 % der Weltproduktion), Vietnam, Laos, Thailand, in Burma, Korea und Japan, in den USA, in Bolivien, Argentinien und Australien. Die wichtigsten europäischen Vorkommen liegen in Portugal. In der DDR gibt es nur unbedeutende Lagerstätten im westlichen Erzgebirge und im Vogtland.

75. Rhenium (Re)

Eine englische Firma wandte sich 1929 an den Direktor eines sibirischen Hüttenwerkes und bat darum, ihr taubes Gestein, Produktionsabfälle, zu verkaufen, aus denen schon alles Brauchbare extrahiert worden sei. Die Firma stieß sich nicht am langen Transportweg. Das große Interesse war verdächtig. Die besten Chemiker des Werkes erhielten den Auftrag das taube Gestein nach seltenen Metallen zu durchsuchen. Sie fanden tatsächlich ein seltenes Metall, das vier Jahre zuvor von den deutschen Chemikern *Ida* und *Walter Noddack* entdeckt und zu Ehren des Rheines (lat.: Rhenus) Rhenium genannt worden war.

Über die Priorität der Entdeckung des Rheniums hat es heftige Auseinandersetzungen gegeben. Unabhängig von den Noddacks, die Rhenium im Molybdänit entdeckt und als erste in der Hand hatten, glaubten die Engländer *J. G. F. Druce* und *F. H. Loring* dieses Element aus dem Pyrolusit (Braunstein) isoliert zu haben. Auch die tschechischen Wissenschaftler *J. Heyrovsky* und *V. Dolejšek* waren an der Suche beteiligt. Mit Hilfe des von Heyrovsky entwickelten Polarographen und durch Röntgenspektroskopie hatten die beiden tschechischen Wissenschaftler ebenfalls Manganpräparate untersucht. Lange vor den Noddacks fanden die russischen Forscher *German* (1846) und *S. Kern* (1887) ein neues Element mit Eigenschaften, wie sie dann beim Rhenium beschrieben wurden. German nannte das Element Ilmium, S. Kern gab ihm zu Ehren des englischen Chemikers *Davy* den Namen Davium. Wenngleich die Entdeckung der russischen Wissenschaftler unverdientermaßen in Vergessenheit geriet, so ist die von Kern entdeckte Reaktion auf Rhenium (über den Thiozyanatokomplex) in der analytischen Chemie bis heute in Gebrauch. Die Existenz des Rheniums war 1871 von *D. I. Mendelejew* vorausgesagt worden; er nannte das Element 75 Dwimangan (dwi, a. d. Sanskrit: zwei). Das andere, in der gleichen Gruppe des Periodensystems wie Mangan und Rhenium stehende Element mit der Ordnungszahl 43, von Mendelejew Eka-Mangan genannt, war Technetium.

Das harte, weißglänzende Rhenium ist mit einer Dichte von 21 g/cm^3 eines der schwersten Metalle und erinnert äußerlich

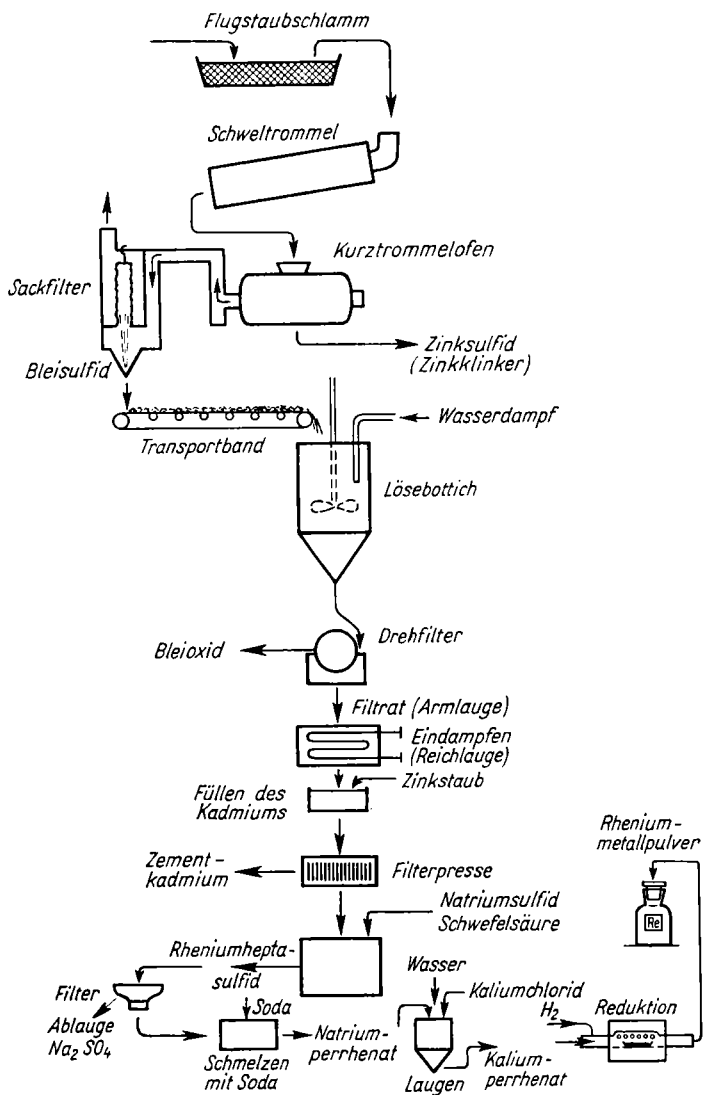


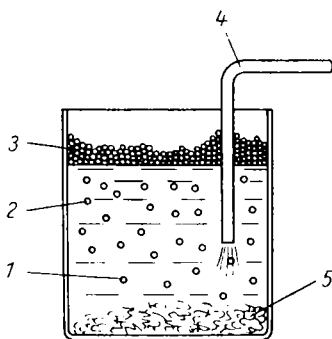
Bild 48. Rheniumgewinnung aus dem Flugstaub der Mansfelder Kupferhütten

an Platin. Es schmilzt schwer (Schmelzpunkt 3200°C), ist schmied- und hämmerbar.

Seine Eigenschaften machen es besonders wertvoll für die Elektroindustrie. Rhenium ist in Salpetersäure löslich, auch in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich langsam. Dagegen greifen Salz- und Flußsäure reines Rhenium auch beim Kochen nicht an. Die Verwendbarkeit metallischen Rheniums für Glühlampenfäden, die von größerer Lebensdauer als Wolframfäden sind, war die Ursache des englischen Interesses an den sibirischen Gesteinshalden. Einziges Hindernis für eine ausgedehntere Verwendung des Rheniums sind die Schwierigkeiten bei seiner Darstellung. Rheniumhaltige Mineralien wie die Molybdänite enthalten nicht mehr als einige Gramm Rhenium je Tonne Erz. Aufbereiteter Molybdänit ist fast immer noch mit $80 \dots 90\%$ taubem Gestein durchsetzt. Die durchschnittliche Konzentration des Rheniums in der Erdkruste beträgt etwa 1 mg/t .

1930 belief sich die Weltproduktion auf 3 g Rhenium. Besonders stark entwickelte sich die Rheniumproduktion nach 1930 in Deutschland, wo man aus einer Tonne Hüttenrückstände des Mansfelder Kupferschiefers durchschnittlich 50 g Rhenium gewann. Nach 10 Jahren wurden in Deutschland 200 kg gewonnen, 1955 betrug die Produktion der kapitalistischen Welt eine Tonne, 1960 bereits 10 Tonnen. Vergleichsweise sei angeführt, daß sich die jährliche Goldgewinnung auf einige hundert Tonnen beläuft. Die Gewinnung verstreut vorkommender Metalle ist selbst bei dem jetzigen Stand der Wissenschaft

Bild 49
Prinzip der Schwimmaufbereitung
(1) Erztrübe
(2) Luftbläschen mit Erzteilchen
(3) Schaum mit Erzteilchen
(4) Preßluftleitung
(5) taubes Gestein



äußerst kompliziert. In der Regel werden die Erze durch Flotation (Schwimmmaufbereitung) vorbehandelt. Sie beruht auf folgenden Vorgängen. Manche Öle benetzen in Gegenwart von Wasser wohl die metalloxidhaltigen Gemengeteile eines zerkleinerten Minerals, aber nicht das taube Gestein. Durch Rührwerke oder Druckluft werden innerhalb der sogenannten Trübe (Wasser, Metalloxide, taubes Gestein) Luftblasen erzeugt, die sich an den geölten Erzteilchen ansetzen und mit ihnen an die Oberfläche steigen. Durch dieses Verfahren können noch Teilchen bis zu 10^{-4} mm Durchmesser gewonnen werden. Die an der Oberfläche schwimmende Schaumschicht nennt man Flotations- oder Schwimmkonzentrat.

Rhenium ist ausgezeichnet geeignet zur Herstellung von Thermoelementen, z. B. für Temperaturmeßinstrumente, von Elektroden, Füllfederhalterspitzen, Kompaßnadeln und anderen Teilen, bei denen größte Beständigkeit mit großer Härte und geringem Verschleiß gepaart sein muß. Wegen seines hohen Preises und des geringen Rohstoffanfalls wird das Metall jedoch nur in sehr beschränktem Maße benutzt. In letzter Zeit wuchs die Nachfrage durch die Raketentechnik, und ungeachtet aller Darstellungsschwierigkeiten steigt die Rheniumproduktion von Jahr zu Jahr.

76. Osmium (Os)

Man versuche einmal, den Weg zu berechnen, den eine Füllfederhalterspitze zurücklegt, wenn sie sich über das Papier eines nur zwölfseitigen Heftes bewegt. Im Durchschnitt beträgt er 150 bis 200 m. Dabei ist die Federspitze dauernder Reibung am Papier ausgesetzt. Sie muß deshalb außerordentlich hart sein. Besonders geeignet ist für diesen Zweck eine Osmium-Iridium-Legierung, die man auch für Kompaßspinnen benutzt, auf denen sich die Magnetnadel dreht.

Mit einer Dichte von $22,6 \text{ g/cm}^3$ ist Osmium das schwerste Metall auf der Erde. Es ist doppelt so schwer wie Blei und fast dreimal schwerer als Eisen.

Reines Osmium ist ein blaugraues Metall mit hohem Schmelzpunkt (2700°C). Es ist hart und so spröde, daß man es in einem Eisenmörser zu blauschwarzem Pulver zerstoßen kann. Neben

seiner Farbe — die meisten anderen Metalle sind in Pulverform hellgrau — hat Osmiumpulver die ungewöhnliche Eigenschaft, an der Luft, wenn auch nur langsam, so doch schon bei normaler Temperatur vier Atome Sauerstoff zu binden und Osmiumtetroxid zu bilden. In dieser Verbindung ist Osmium achtwertig. Nur Ruthenium tritt noch in dieser höchsten Wertigkeit aller Elemente auf. Das Oxid des achtwertigen Osmiums schmilzt bei 40,6 °C und siedet bei 134 °C unter Bildung von Dampf, der die Schleimhäute stark angreift. Besonders gefährlich ist er für die Augen, er kann zur Erblindung führen. Nach dem spezifischen Geruch, den einige Forscher mit faulem Rettich vergleichen, wurde das Element benannt (osme, griech.: Geruch). Als bemerkenswerte Besonderheit des Osmiumtetroxids ist noch seine Löslichkeit zu erwähnen, die in organischen Flüssigkeiten bedeutend größer ist als in Wasser. So lösen sich in 200 g Wasser bei Zimmertemperatur nur 14 g des Tetroxids, während in der gleichen Menge Tetrachlorkohlenstoff mehr als 700 g in Lösung gehen.

Osmium wurde 1804 von dem englischen Chemiker *S. Tennant* entdeckt. Vor ihm hatten bereits die Franzosen *Fourcroy* und *Vauquelin* bemerkt, daß bei der Analyse von Platinmineralien Augen und Schleimhäute reizende Dämpfe auftreten. Aus diesem Osmiumtetroxid isolierte Tennant das Metall.

Osmium kommt in Platinerzen in Legierung mit Iridium vor. Dieses Osmiridium — Lagerstätten haben die Sowjetunion, die USA, Kanada und Südafrika — enthält wechselnde Mengen Osmium (20...80 %) und macht innerhalb der Platinerze etwa 2 % aus. Man hat aber auch Platinerze gefunden, die fast ausschließlich aus Osmiridium bestanden.

Diese natürlich vorkommende Legierung wurde ursprünglich für die bereits erwähnten Füllfederhalterspitzen verwendet. Man benutzt Osmium außerdem zur Herstellung von Glühlampenfäden, als Katalysator für Hydrierungsprozesse, in der Medizin bei der Vorbehandlung von mikroskopischen Präparaten, für Untersuchungen von Fetteinlagerungen in Geweben. In einer wäßrigen Lösung von Osmiumtetroxid nehmen die Fetteinlagerungen eine gut sichtbare Farbe an.

77. Iridium (Ir)

Das grauweiße, dem Platin ähnliche Iridium ist fast so schwer wie Osmium. Seine Dichte beträgt $22,4 \text{ g/cm}^3$, sein Schmelzpunkt liegt bei 2450°C . Einige seiner Eigenschaften gleichen nahezu denen von Ruthenium, Palladium, Osmium und besonders Rhodium. Iridium hat aber noch einige Besonderheiten, eine davon war ausschlaggebend für die Namenswahl dieses Elements. Wegen der mannigfaltigen Farben seiner Verbindungen nannte man das 1804 von dem englischen Chemiker *Tennant* entdeckte Element in Anlehnung an das griechische Wort „iridios“ (regenbogenfarbig) Iridium.

In der modernen Technik, in Forschungs- und Industrielaboratorien müssen häufig hohe Temperaturen gemessen werden. Verschiedene Meßgeräte wurden dafür entwickelt. Von einem dieser Instrumente, das mit der Verwendung von Iridium zusammenhängt, soll im folgenden die Rede sein.

Wenn man zwei Drähte aus verschiedenen Metallen über einer Wasserstoffflamme zusammenlötet, so herrscht zwischen den Drahtenden elektrische Spannung (Berührungsspannung). Ursache hierfür ist die unterschiedliche Anzahl und Beweglichkeit der Leitungselektronen beider Metalle. Beim Verbinden der freien Drahtenden heben sich die Berührungsspannungen auf, da sie einander entgegengerichtet sind. Erwärmt man jedoch eine Lötstelle, so ändert sich dort die Berührungsspannung, und es fließt ein Thermostrom. Ein derartiges System aus zusammengelöteten Drähten verschiedenartiger Metalle nennt man Thermoelement. Die elektromotorische Kraft ist um so größer, je höher die Temperaturdifferenz zwischen den Lötstellen ist. Aus der Temperatur der kalten Lötstelle und der mit einem Galvanometer gemessenen Stromstärke oder besser aus der durch Kompensationsschaltung ermittelten Thermospannung kann man die Temperatur der erwärmten Lötstelle bestimmen. Mit einem Thermoelement aus Kupfer und Eisen kann man keine Temperaturen messen, die höher liegen als die des am leichtesten schmelzenden Metalles, hier des Kupfers. Will man höhere Temperaturen messen, nimmt man meist eine Platin-Rhodium-Legierung, oder auch eine Iridium-Ruthen-, manchmal auch eine Iridium-Rhodium-Legierung. Platin und Iridium sind allein nicht zu

verwenden. Platin ist ein verhältnismäßig weiches und dehnbares Metall, Iridium dagegen äußerst hart und spröde. Eine Iridium-Platin-Legierung hat mittlere Eigenschaften, sie ist genügend hart, aber nicht spröde, ein dünner Draht aus dieser Legierung bricht nicht. Ein solches Thermoelement eignet sich zum Messen von Temperaturen, bei denen andere Instrumente weniger zuverlässig sind.

Mit Hilfe von Iridium wird die Übereinstimmung der internationalen Längenmaße festgelegt, Grundlage ist ein Normalmaß, ein sogenannter Etalon oder Standard, der unter der Bezeichnung Urmeter, auch Meterprototyp, in Paris aufbewahrt

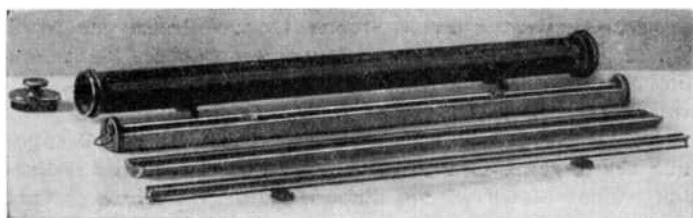


Bild 50. Prototyp des Meters

wird. Die Länge des Urmeters, die den vierzigmillionsten Teil des über Nord- und Südpol gemessenen Erdumfangs darstellt, ist die Grundeinheit der Länge. Das Meter wurde 1795 durch die französische Nationalversammlung eingeführt. 1799 fertigte man ein Urmeter aus Platin. In der Folge zeigte sich jedoch, daß das Pariser Urmeter durch Meßirrtümer und ungenaue Vorstellungen von der Form der Erde nicht fehlerlos war. Deshalb beschloß eine für 1870 einberufene Sonderkonferenz von Fachwissenschaftlern, von den natürlichen Maßen abzugehen und als Urmaß das Pariser Meter, oder wie man es nannte, das „mètre des archives“ anzunehmen. Es wurden etwa 40 neue Meterprototypen angefertigt, von denen einer (Nr. 6) zum internationalen Urmeter erklärt wurde. Sie waren aus einer Platin-Iridium-Legierung gefertigt, die zu dieser Zeit der beständigste Werkstoff war und infolge ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften die größte Gewähr für Unveränderlichkeit bot. Die neuen Standards wurden unter den der Meterkonvention angeschlossenen Staaten, die sie bestellt hatten, verlost. In Deutschland bekannte sich

das Königreich Sachsen 1858 durch Übernahme des Meters teilweise zum metrischen System. Preußen folgte mit dem Norddeutschen Bund 1868. Als vorläufiger Standard diente eine Platinkopie des „mètre des archives“, die schon 1817 von *Alexander von Humboldt* in Paris bestellt und 1863 dort verglichen worden war. Mit der Einführung des metrischen Maßsystems mußten rund 3000 altdeutsche Landesmaße auf die neuen Einheiten umgestellt werden. Die Maß- und Gewichtsordnung des Norddeutschen Bundes wurde am 1. Januar 1872 vom Deutschen Reich übernommen. Am 20. Mai 1875 wurde zwischen 18 Staaten die Internationale Meterkonvention abgeschlossen. Sie gilt mit geringen Änderungen auch heute noch. 1964 gehörten ihr 36 Staaten an. Die Prototypen Nr. 7 und 18 befinden sich heute im Deutschen Amt für Meßwesen und Warenprüfung in Berlin.

Im derzeit gültigen „Système International des Unités“ (SI) entspricht das Meter 1 650 763,73 Wellenlängen der Orangelinie des Krypton-Isotopes 86 im Vakuum. Mit dieser Definition ist das Meter wieder auf ein Naturmaß zurückgeführt worden.

Iridium hat nur in reinem Zustande oder mit anderen Metallen legiert praktischen Wert. Aus einer Iridium-Platin-Legierung werden Pinnen für Magnetenadeln in Kompassen, Injektionsnadeln, Füllfederhalterspitzen und elektrische Kontakte hergestellt, auch Teile von Präzisionsinstrumenten, an deren Zuverlässigkeit hohe Ansprüche gestellt werden. Iridium-Osmium-Legierungen, die sich durch große Härte und hohe Verschleißfestigkeit gegenüber Reibung auszeichnen, benutzt man z. B. für feinste Uhrwerkswellen.

Mineralien mit hohem Iridiumgehalt wurden im Ural, in Sibirien, Kalifornien, in Transvaal (Südafrika) und auf der Insel Tasmanien (Australien) gefunden. Es tritt immer gediegen, zum Teil mit Platin und Osmium legiert auf.

78. Platin (Pt)

Bisher war man gewohnt, Platin wegen seiner Seltenheit und seiner Preisbeziehung zu Silber und Gold als besondere Kostbarkeit zu betrachten. Diese Stellung wurde früher in der

Schmuckwarenindustrie und der Zahntechnik besonders betont. Auch heute noch wird die Hälfte des gewonnenen Platins für Luxusgegenstände verbraucht.

Die Platinmetalle (Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium) sind sehr selten. Selbst für Platin als dem häufigsten beträgt die durchschnittliche Konzentration in der Erdkruste nur 10 mg/t. Bei einer jährlichen Weltproduktion von nur etwa 20 t wäre bevorzugte Anwendung für praktische Zwecke besonders erforderlich.

Der hohe Aufwand der Platiningewinnung ist bedingt durch die geringe Ergiebigkeit der Platinerze und das Fehlen großer Lagerstätten.

Das grauweiß glänzende Platin ist nicht sehr hart und gut verformbar, dem Golde ähnlich, hat eine große Dichte ($21,5 \text{ g/cm}^3$), einen hohen Schmelzpunkt (1773°C) und ist chemisch außerordentlich beständig. Da gediegenes Platin oft zusammen mit gediegenem Gold vorkommt, wurde es schon vor undenklichen Zeiten gefunden und bearbeitet. Im alten Ägypten war Platin schon in der 18. Dynastie, also 1500 Jahre v. u. Z. bekannt. Die Indianer waren in der vorkolumbischen Zeit mit diesem Element vertraut. Spanische Eroberer, Nachkommen der Soldaten, die unter Cortez das Reich der Azteken zerstörten, fanden es an den Ufern des Flusses Platino del Pino in Kolumbien und nannten es „platina“ (Verkleinerungsform des Wortes plata, span.: Silber).

Reines Platin wurde 1803 von *Wollaston* dargestellt. In gediegenem Zustand findet man Platin auch in Brasilien, Kanada und der Südafrikanischen Union. Primäre Lagerstätten wurden 1892 im Ural (Nishne-Tagiler Massiv) entdeckt. In diesen Lagerstätten tritt Platin in Form von kleinsten Körnchen bis zu Stücken von 30...50 mm Durchmesser auf, größere Funde sind selten. Der schwerste bisher entdeckte Platinklumpen war 9,6 kg schwer.

Gediegenes Platin findet sich fast nie in reinem Zustand, sondern in Form einer Legierung mit den übrigen Platinmetallen und mit Eisen (zuweilen auch Kupfer, Gold, Zinn, Nickel.) Den Hauptbestandteil bildet Platin.

Platinmetalle, vor allem Platin selbst, sind in Metallmeteoriten enthalten. In einigen Eisenmeteoriten wurden bis zu 100 g Platin je Tonne gefunden.

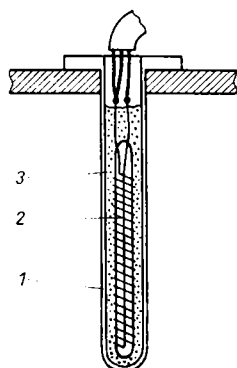
Lange Zeit galt Platin als wertlos. Die Eroberer Südamerikas brachten es in großen Mengen nach Spanien, wo es billiger war als Silber. Die spanischen Goldschmiede prägten aus ihm falsche Goldmünzen, nachdem sie entdeckt hatten, daß eine Platin-Gold-Legierung sehr schwer ist. Als die spanische Regierung den Betrug durchschaut hatte, ließ sie alle Platinvorräte vernichten, eine große Menge wurde im Meer versenkt. Das industrielle Gewinnungsverfahren für Platin in Barren wurde 1859 von dem französischen Wissenschaftler *H. Sainte-Claire Deville* entwickelt. Wegen seiner großen chemischen Beständigkeit ist Platin als Werkstoff für Laborgeräte (Tiegel, Schalen, Pinzettenspitzen, Brennerdüsen, Elektroden für Elektrolyse) und Apparate der chemischen Industrie besonders geeignet. Platingefäße sind gute Wärmeleiter, Säuren, mit Ausnahme von Königswasser, greifen sie nicht an.

Platinspiegel, auf deren Glasfläche man eine dünne Platinschicht aufgebracht hat, sind sehr beständig, werden nicht matt, geben ein klares Bild, und sind, was besonders bemerkenswert ist, einseitig durchsichtig. Sie reflektieren von der Seite des Lichteinfalls her die Gegenstände vor ihnen, während sie von der Dunkelseite her durchsichtig sind. Besonders in den USA setzte man derartige Spiegel in den unteren Etagen von Bürogebäuden, Maschinenschreibbüros und anderen Institutionen, auch in Wohnhäusern anstelle von Glas scheiben ein.

Platin hat noch eine wertvolle Eigenschaft: Es läßt sich gut in Glas einschmelzen und dient dann als Elektrode in chemischen und physikalischen Glasapparaten. Wichtig ist Platin auch für die Herstellung von Temperaturmeßinstrumenten. Die Wirkungsweise von Widerstandsthermometern beruht auf der Eigenschaft fester Metalle, ihren elektrischen Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur in bestimmter Weise zu ändern, d. h., mit steigender Temperatur wächst der Widerstand. Wenn der stromdurchflossene Draht an ein Instrument angeschlossen wird, das die Widerstandsänderungen registriert, werden diese auf einer in Wärmegraden geeichten Skala angezeigt. Für thermometrische Zwecke ist Platin am besten geeignet, da es sich an der Luft nicht verändert und einen sehr hohen Schmelzpunkt hat. Außerdem hat es einen hohen spezifischen Widerstand, so daß man mit Drähten von 0,1 mm

Stärke und 50 cm Länge Widerstände von etwa 5 Ohm bei 0 °C erhält. Große Bedeutung hatte Platin als Legierungsbestandteil der für die Fadenbildung in der Kunstfaserherstellung notwendigen Spinddüsen. Das sind Scheiben oder Kappen mit feinen Löchern, durch die die Spinnlösung oder Spinnsschmelze hindurchgedrückt wird. Die Spinddüsen müssen schwer-schmelzend und korrosionsbeständig sein. Erst seit kurzem verwendet man an Stelle der wertvollen Edelmetalle einen billigeren Sonderstahl, der sich bei der Produktion von Vis-kosefasern ausgezeichnet bewährt hat.

Bild 51
Widerstandsthermometer
(1) Schutzrohr
(2) Platindrahtwendel
(3) Magnesiumoxid



In der Goldschmiedekunst benutzt man Platin zur Veredlung von Goldschmuck. Das Reliefporträt Lenins auf dem goldenen Leninorden, der höchsten Auszeichnung der Sowjetunion, besteht aus Platin. Aufgelockertes, feinstverteiltes Platin, der sogenannte Platinschwamm, der beim Glühen des Platins entsteht, kann große Gasmengen absorbieren. Deshalb kann aus einem Platingefäß selbst bei hermetischem Verschuß ein darin eingeschlossenes Gas bei Erwärmung des Gefäßes ausströmen.

Platin gehört zu den aktivsten Katalysatoren verschiedener chemischer Prozesse. Bei der Gewinnung von Salpetersäure durch Ammoniakoxydation ist ein feinmaschiges Sieb (bis zu 5000 Maschen je Quadratzentimeter) aus Platindrähten Hauptteil der Oxydationsapparatur. Ein Ammoniak-Luft-Gemisch wird mit großer Geschwindigkeit durch das Netz hindurchgeblasen, wobei Stickstoffmonoxid und Wasserdampf entstehen.

Bei Lösung des Stickstoffmonoxids in Wasser unter Luftzutritt bildet sich Salpetersäure. Dieses Verfahren wurde von *Wilhelm Ostwald* entwickelt und seit 1915 in der chemischen Großindustrie vieler Länder in bedeutendem Umfange angewandt.

Entgegen bisherigen Meinungen haben neuere Untersuchungen gezeigt, daß Platin auch mit Sauerstoff reagiert. Bei Zimmertemperatur bildet sich ein sehr dünner Oxidfilm von etwa $3 \cdot 10^{-6}$ mm, der sich bei geringer Erwärmung wieder zersetzt.

Am Beispiel von Platinverbindungen haben die russischen Wissenschaftler *L. A. Tschugajew* und *I. I. Tschernjajew* Beiträge zur theoretischen Chemie geleistet.

79. Gold – Aurum (Au)

Fünzigtausend Tonnen Gold wurden im Laufe der Menschheitsgeschichte gewonnen. Das sind im Durchschnitt 10 Tonnen für jedes Jahr seit Beginn der Geschichtsschreibung.

Jedes Mittel war den Menschen recht, um Gold zu erbeuten. Selbst vor Verbrechen schreckte man nicht zurück. Mehr als die Hälfte des auf der Erde gewonnenen Goldes liegt hinter tonnenschweren Stahltüren, die durch einwandfrei funktionierende Signaleinrichtungen gesichert sind.

Gold ist das am längsten bekannte Metall. Da es noch vor Kupfer, dem Element der Bronzezeit auftrat, gehört es folglich ans Ende der jüngeren Steinzeit.

Die erste schriftliche Kunde von Gold bringen uns ägyptische Inschriften, deren älteste aus der Zeit des Pharaos Thutmosis III. (1501 bis 1448 v. u. Z.) stammt. Sie zeugen davon, daß den Ägyptern das Gold schon zweitausend Jahre früher bekannt war. Archäologische Ausgrabungen in Westeuropa, auf der Krim und im Kaukasus lassen erkennen, in welch bedeutendem Maße Gold schon den verschiedenen Völkern des Altertums bekannt gewesen ist und zeigen den hohen Stand der Technik, mit der die Völker des Altertums Gold zu bearbeiten verstanden.

Seit undenklichen Zeiten kannten auch die Chinesen sowie die Völker Indiens und anderer asiatischer Länder das Gold. In

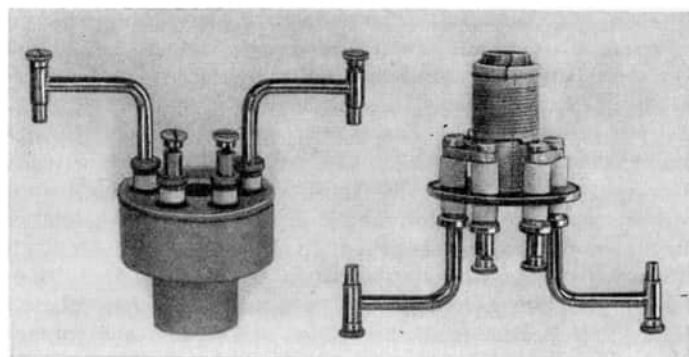


Bild 52. Normalwiderstand aus Goldchromwiderstandsdraht in Argonatmosphäre

den prunkvollen Palästen der chinesischen Kaiser, in den indischen Pagoden mit dem wundervollen Flechtwerk aus dünnen Metallfäden und in den monumentalen buddhistischen Tempeln dominiert der Goldschmuck.

Bei einigen Stämmen der Azteken, den Bewohnern des alten Mexiko, galten Scheiben aus Gold als Symbol der Sonne, die sie als Gottheit verehrten. Nach der Unterwerfung Mexikos durch die spanischen Eroberer zu Anfang des 16. Jahrhunderts sandte ein Aztekenführer an Cortez, den Anführer der Spanier, ein solches Sonnensymbol aus Gold in der Größe eines Wagenrades, um den Eroberer milder zu stimmen.

Im Mittelalter versuchte man, unedle Metalle in Gold zu verwandeln. Den dazu notwendigen „Stein der Weisen“ zu finden oder herzustellen, war Hauptanliegen der mittelalterlichen Chemie. Sie ist durch eine der arabischen Sprache entlehnte Vorsilbe „al“ von der auf wissenschaftlichen Erkenntnissen fußenden Chemie unterschieden und als Alchimie in die Geschichte eingegangen. So sind bis in unsere Zeit Legenden und Wunschvorstellungen mit der Erforschung des Goldes verbunden worden.

Noch nach dem 1. Weltkrieg sollte in Deutschland ein Verfahren zur Gewinnung von Gold aus Meerwasser entwickelt werden. Nach acht Jahren angestrengter Arbeit wurde schließlich festgestellt, daß von einer Ausnutzung des Meeres zur industriellen Goldgewinnung nicht die Rede sein kann.

Trotzdem verblüfft die Tatsache, daß der Goldgehalt des Wassers aller Ozeane etwa 60 Millionen Tonnen beträgt und die Gesamtmenge des bisher von der Menschheit gewonnenen Goldes um mehr als das Tausendfache übersteigt.

Noch größere Mengen Gold finden sich in der Erdrinde. Berechnungen der Geologen ergaben bei einer durchschnittlichen Konzentration von 5 mg/t 1000 Milliarden Tonnen. Gold kommt jedoch nur verstreut vor, und selbst bei guten Lagerstätten liegt der mittlere Goldgehalt nicht über 0,0008... 0,001 ‰. In modernen Goldgewinnungsbetrieben werden mit komplizier-testen Maschinen, mächtigen Brechern und Schreitbaggern Berge von Rohmaterial verarbeitet und Flüsse ausgepumpt.



Bild 53. Goldgewinnung im Laboratorium

Die größte Förderung wurde 1940 mit einer Ausbeute von 1281,8 t erreicht.

In reinem Zustand ist Gold ein hellgelbes glänzendes Metall, weich und ungewöhnlich dehnbar. Aus einem Gramm läßt sich ein 3 km langer Draht ausziehen oder eine Folie von 0,0001 mm Dicke, dem fünfhundertsten Teil der Dicke eines Menschenhaares, auswalzen. Gold ist so weich, daß man es mit dem Fingernagel ritzen kann. Darum wird es stets mit Kupfer oder anderen Metallen legiert.

Die Zusammensetzung der Legierungen wird durch die Goldprobe festgestellt. Das zu untersuchende Material wird über die Fläche eines Probiersteins, schwarzer Kieselschiefer, gerieben. Die Farbe der dabei entstehenden Striche entspricht dem Goldgehalt der Probe. Man vergleicht sie mit denen einer Probiernadel, deren Goldgehalt genau bestimmt ist. Der Feingehalt der Legierungen wird in Tausendsteln eingestempelt, z. B. entspricht der Feingehalt 585 58,5 ‰ Gold. Andere gebräuchliche Feingehalte sind 333, 750 und 900. Gold tritt in der Natur gediegen auf, entweder im Gestein (Quarzadern) eingesprengt oder in Seifen, die sich durch Zerstörung goldhaltigen Gesteins gebildet haben. In der Regel trifft man Seifen in ziemlicher Entfernung von einer primären Lagerstätte an. Die ausgewaschenen Trümmerstücke werden vom Wasser mit den Goldkörnern fortgeschwemmt. Zuweilen kommt Gold in gediegenem kristallinem Zustand vor.

Goldlagerstätten gibt es in allen Teilen der Erde. Von den europäischen verdienen nur die goldführenden Quarzadern auf der konkaven Seite des Karpatenbogens (Rumänien) und in Schweden Erwähnung, in der DDR wird Gold als Nebenprodukt bei der Aufbereitung des Mansfelder Kupferschiefers gewonnen. Früher fand man Gold in den Seifen des Rheins, der Isar, des Inns und anderer Flüsse Mitteleuropas sowie in den Ostalpen.

Bedeutende Goldlagerstätten befinden sich am Ostabhang des Ural und in Ost- und Nordostsibirien. Die reichsten Lagerstätten sind die Seifen am oberen und unteren Jenissei. Außerhalb der Sowjetunion findet sich Gold in den Quarzadern des Tibet, in Vorderindien, an den Flüssen der nördlichen Provinzen Chinas und auf den Inseln Indonesiens, besonders auf Borneo.

In Afrika sind seit langer Zeit die Goldlagerstätten West- und Nordafrikas und die reichen Vorkommen in Südafrika (Transvaal) bekannt, wo Gold hauptsächlich in Sandsteinen, Quarziten und vulkanischem Eruptivgestein gefunden wird. Amerika hat reiche Goldlagerstätten in Kalifornien, Kolorado und Nevada, Alaska und Kanada (Klondyke, Yukon-Becken). In der Hoffnung auf eine Existenzgrundlage zogen im 19. Jahrhundert Menschen aller Länder an diese Fundstätten und arbeiteten oft unter schwersten Bedingungen, ohne daß ihre Erwartungen erfüllt wurden. Reiche Goldvorkommen hat auch Australien in den Quarzadern und Seifen von Queensland sowie in den Provinzen Victoria und Neusüdwaales.

Da Gold verhältnismäßig selten ist, leicht geteilt werden kann und gleichmäßig zusammengesetzt ist, wurde es in einem langen geschichtlichen Entwicklungsprozeß zum Wertmesser aller Waren. Um 650 v. u. Z. prägte man im Orient die ersten Goldmünzen. Im Laufe der Jahrhunderte wurden sie mehr und mehr durch andere Zahlungsmittel ersetzt.

Vom reinen Schmuckmetall vergangener Zeiten ist Gold wegen seiner guten elektrischen Leitfähigkeit, seines hohen Schmelzpunktes (1063°C), seiner chemischen Inaktivität und Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Reagenzien und anderer hervorragender Eigenschaften zu einem wichtigen Metall in Naturwissenschaft und Technik geworden. Es besteht z. B. die Absicht, Gold als Katalysator in Ionosphärentriebwerken zu benutzen.

Zur Zeit sind etwa zwanzig künstliche radioaktive Isotope des Goldes bekannt. Nur vier Isotope haben eine Halbwertszeit, die über einige Stunden hinausgeht, Gold 198 2,7 Tage, Gold 199 3,1 Tage, Gold 196 5,6 Tage und Gold 195 185 Tage. Interessant ist, daß das nur aus einem Isotop bestehende natürliche Gold mit der Massenzahl 197 ebenfalls radioaktiv ist und Alphastrahlen aussendet. Seine Halbwertszeit ist unglaublich groß, sie beträgt $3 \cdot 10^{16}$ Jahre. Die größte praktische Verwendung fanden die Isotope der Massenzahlen 198 und 199. Beide senden Beta- und Gammastrahlen aus und helfen in Form von Nadeln, Fäden und in feinstverteilter Zustand bösartige Geschwülste, Blutkrankheiten, Bronchialasthma und andere Erkrankungen zu heilen. Da die von den Goldisotopen ausgestrahlten Betateilchen nicht allzutief in das Gewebe ein-

dringen (0,38 mm), kann man ihre Wirkung genau lokalisieren und das die Geschwulst umgebende gesunde Gewebe schonen.

Bis zur Entdeckung wirkungsvoller Antibiotika (Streptomycin, Penizillin u. a.) benutzte man auf Empfehlung von *Robert Koch* goldhaltige Präparate zur Behandlung der Tuberkulose.

Der Ursprung des Namens Gold ist bis heute nicht geklärt. Die lateinische Bezeichnung „aurum“ geht auf eine orientalische Wurzel zurück.

80. Quecksilber – Hydrargyrum (Hg)

Quecksilber ist ein Metall, das im Gegensatz zu anderen schon bei Zimmertemperatur flüssig ist. Bei Erwärmung dehnt es sich wie alle anderen Stoffe aus, bei Abkühlung zieht es sich zusammen. Dieses Verhalten tritt im Thermometer besonders augenfällig in Erscheinung. Mit Quecksilber lassen sich Temperaturen bis zu $-38,87^{\circ}\text{C}$ messen. Bei Unterschreitung dieser Grenze, dem Schmelzpunkt des Quecksilbers, erstarrt das Element und geht in festen Zustand über. Sollen tiefere Temperaturen gemessen werden, sind die Thermometer mit Stoffen zu füllen, deren Erstarrungspunkt niedriger liegt, z. B. mit Äthylalkohol oder Pentan. Liegen die Temperaturen über $356,9^{\circ}\text{C}$, dem Siedepunkt des Quecksilbers, müssen die Thermometerröhren oberhalb der Flüssigkeit noch unter hohem Druck mit Stickstoff oder Kohlendioxid gefüllt werden. Auf diese Weise läßt sich der Siedepunkt des Quecksilbers bis auf 750°C heraufsetzen.

Quecksilber wurde erstmalig im Dezember 1759 von *I. A. Braun* in der Petersburger Akademie in einem Gemisch von Schnee und konzentrierter Salpetersäure in festen Zustand überführt.

In festem Zustand ist Quecksilber ein silbrig-blauschimmern-des, ziemlich weiches, dem Blei ähnliches Metall.

Es ist dem Menschen seit uralten Zeiten bekannt. Als ältester Beleg gelten Spuren von Quecksilber in einem von *H. Schliemann* gefundenen Gefäß. Derartige Behälter befanden sich in ägyptischen Grabstätten aus dem 15. bis 16. Jahrhundert v. u. Z.

Die alten Chinesen kannten bereits den Zinnober, den sie wegen seiner Farbe und seiner kristallinen Einsprengungen in hellgrauem basischem Gestein roter Sand nannten. Aus ihm stellten sie Quecksilber her. Quecksilberpräparate wurden in China bereits drei Jahrtausende v. u. Z. für Heilzwecke, besonders bei der Behandlung von Lepra, benutzt.

Als älteste schriftliche Quelle, die eindeutig Quecksilber erwähnt, gilt *Aristoteles* (350 v. u. Z.). Die lateinische Bezeichnung *hydrargyrum*, zuerst von *Plinius* (128 bis 79 v. u. Z.) verwendet, fußt auf dem griechischen Wort „*hydrargyros*“ (*hydor*: Wasser, *argyros*: Silber). Dieser Name stammt von *Dioskuri-des* (1. Jahrhundert u. Z.). Daneben existierte auch die Bezeichnung *argentum vivum* (lebendiges Silber, „Quecksilber“), von der sich der deutsche Name herleitet (*quec*, *mh.*: munter, lebendig).

Zu Beginn unserer Zeitrechnung nutzte man die Amalgambildung von Quecksilber aus, um Gold aus alten golddurchwebten Gewändern zurückzugewinnen, seit dem 6. Jahrhundert zur Extraktion von Gold aus Erzen. Für die Alchimisten war Quecksilber wichtiges Mittel bei der Umwandlung unedler Metalle in Gold. Sie nannten es *Merkurius* nach der Beobachtung, daß Quecksilbertröpfchen auf glatter Fläche in schnelle Bewegung geraten, dahineilen, gleich dem Merkur, dem römischen Schutzgott des Handwerks und des Handels, dem Götterboten mit den geflügelten Sandalen.

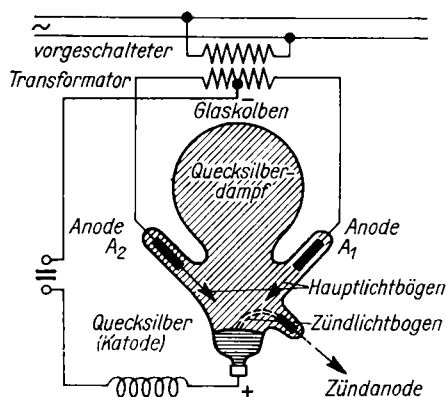


Bild 54. Quecksilberdampfgleichrichter

Quecksilber ist eine schwere Flüssigkeit, ein Liter hat eine Masse von 13 kg. Es gibt bereits bei Zimmertemperatur Dämpfe ab, die zu Vergiftungen führen. Beim Arbeiten mit Quecksilber und Quecksilberverbindungen ist deshalb besondere Sorgfalt erforderlich. Die Arbeitsschutzanordnung 723 (Arbeiten mit Quecksilber und seinen Verbindungen) legt Maßnahmen für den Gesundheitsschutz fest.

Quecksilber hat die Eigenschaft, viele Metalle zu benetzen und zu lösen. Die dabei entstehenden Legierungen nennt man Amalgame. Sie werden technisch vielfältig angewandt.

Größtes Einsatzgebiet für Quecksilber sind technische und wissenschaftliche Apparate und Instrumente, wie Barometer, Manometer, Thermometer, Vakuumpumpen, Quecksilberdampflampen, z. B. bei Höhensonnen, Quecksilberdampfgleichrichter zur Steuerung und Gleichrichtung niederfrequenter Wechselströme.

In der Kerntechnik kann Quecksilberdampf mit einem Überdruck von 10 at und einer Temperatur von 500...550 °C anstelle einer Natrium-Kalium-Legierung als Kühlmittel zum Wärmeaustausch von Kernkraftwerken verwendet werden. Er erhöht nicht nur den Wirkungsgrad der Kernkraftanlage, sondern vereinfacht auch deren Aufbau. Allerdings steht der Verwendung von Quecksilber als Kühlmittel in thermischen Reaktoren sein großer Neutroneneinfangquerschnitt entgegen, der jedoch bei den einzelnen Isotopen verschieden ist. Wenn es gelingen würde, die mit 23,13 % bzw. 13,22 % im natürlichen Gemisch enthaltenen Isotope mit den Massenzahlen 200 und 201 abzutrennen und als Kühlmittel zu verwenden, würde sich der Einfangquerschnitt auf ein Sechstel vermindern.

In der Medizin werden Quecksilberverbindungen in Form von Salben zur Behandlung von Hautkrankheiten, in Salzform als Desinfektionsmittel verwendet. Die Zahntechnik verwendet ein Silberamalgam für Zahnplomben. Quecksilber(I)-chlorid (Kalomel) ist ein sehr stark wirkendes Abführmittel, Quecksilber(II)-chlorid (Sublimat) wirkt stark desinfizierend.

Quecksilber findet sich gediegen in Form kleinster Tröpfchen. Meist wird es jedoch aus Zinnober gewonnen, einer Quecksilber-Schwefel-Verbindung, dem Quecksilbersulfid. Wenn die-

ses Erz an der Luft erwärmt wird, dann verbrennt der Schwefel, und die Quecksilberdämpfe verflüchtigen sich. Röstet man den Zinnober in geschlossenen Gefäßen, können die Quecksilberdämpfe aufgefangen und verdichtet werden.

In der Natur gibt es nicht allzuviel Quecksilber, aber an einigen Stellen kommt es in verhältnismäßig großen Mengen vor. Bis in die Neuzeit blieben die spanischen Vorkommen die wichtigsten Quecksilberquellen. Gewaltigen Aufschwung erlebte der 1525 bis 1645 von den Fuggern gepachtete Bergbaubetrieb im seit dem Altertum als Fundort bekannten Almadén, als *Bartholomäus de Medina* das Amalgamationsverfahren zur Gewinnung von Silber in Mexiko eingeführt hatte. Ein sehr altes Quecksilberlager befindet sich auch im Donezbecken in der Nähe von Artemowsk.

Auch Monte Amiata in Italien, Idrija in Jugoslawien und New-Almadén an der kalifornisch-mexikanischen Grenze sind wegen ihrer Quecksilbervorkommen bekannt.

81. Thallium (Tl)

Der englische Privatgelehrte W. Crookes untersuchte mit Hilfe des Spektroskops viele verschiedene Stoffe, um neue Elemente aufzufinden.

1861 wählte er die Abfälle der Schwefelsäureproduktion als Untersuchungsobjekt. Er hoffte, im Bleikammerschlamm Tellur zu finden, entdeckte aber statt dessen ein neues Element, das im Spektrum eine helle, grüne Linie aufwies. Nach ihr wurde das neue Element Thallium genannt (thallos, griech.: grüner Zweig). Bald gelang es, das Element zu isolieren. Es erwies sich in freiem Zustand als Metall, dessen Verbindungen in ihren Eigenschaften den Natrium- und Kalium-, aber auch den Silberverbindungen ähneln.

Thallium ist ein blaugraues, an der Luft ziemlich beständiges Metall, äußerlich dem Blei ähnlich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 302,5 °C. Es gehört zu den verstreut vorkommenden Elementen, obwohl einige Mineralien, wie Crookesit, Lorandit, Karnallit, einen bedeutenden Prozentsatz Thallium enthalten. Seine Darstellung bereitet keine sonderlichen Schwierigkeiten. Es wird aus beim Rösten thalliumhaltiger Blenden oder Kiese

anfallendem Flugstaub nach mehrfacher Behandlung elektrolytisch ausgeschieden.

Die Legierungen des Thalliums mit Blei und Zinn zeichnen sich durch hohe Säurebeständigkeit aus. Die Lichtempfindlichkeit einiger Thalliumsalze nutzt die Fototechnik. In hochempfindlichen Fotozellen wird Thalliumsulfid verwendet. Thalliumsulfat ist ein starkes Gift, das zur Ratten- und Mäusevertilgung benutzt wird. Thalliumamalgame sind Füllstoffe in Tieftemperaturthermometern. Zur Herstellung von optischen Gläsern mit großer Brechungszahl (Thalliumflintglas) dienen Thalliumverbindungen. Um verschiedene Mineralien zu trennen, bringt man das Gemisch in eine Flüssigkeit von großer Dichte, in der die schweren Mineralien zu Boden sinken, während die leichteren an der Oberfläche schwimmen. Eine dieser Flüssigkeiten ist eine Mischung gesättigter Lösungen von Thalliumformiat und Thalliummalonat (Clericis Lösung), die eine Dichte von $4,2 \text{ g/cm}^3$ hat.

In der Medizin sind Thalliumverbindungen wegen ihrer starken Giftigkeit nur begrenzt verwendbar. Zur Zeit stellt man aus ihnen Enthaarungssalben und -pflaster her, die bei manchen Hautkrankheiten benutzt werden.

Die Thalliumproduktion hat in den letzten 20 Jahren im Weltmaßstab stark zugenommen.

82. Blei – Plumbum (Pb)

Blei gehört zu den Metallen, die ähnlich Kupfer, Antimon und Zinn seit langem bekannt sind. Bereits in vorgeschichtlicher Zeit wurde dieses Material benutzt. Da es sehr weich ist und sich leicht auswalzen läßt, fand es zuerst ausgedehnte Verwendung bei der Herstellung von Wasserleitungsrohren in Rom und Ägypten, aber auch im nahen und mittleren Orient. Die Baumeister des Altertums benutzten Blei auch zur Befestigung von Steinplatten und beim Bau von Festungsmauern. Das römische Wasserleitungsnetz war weit ausgedehnt. Die Rohre hielten Drücke von 16...19 at aus. Einige tragen Inschriften, aus denen hervorgeht, zu wessen Regierungszeit sie verlegt worden sind und wer die Grundstücksbesitzer waren. Die Beständigkeit des Bleis gegenüber Wasser wird stark durch

dessen Gehalt an Kohlendioxid beeinflusst. Ist er gering, entsteht Bleikarbonat, eine in Wasser unlösliche Verbindung, die die Beständigkeit des Metalls erhöht. Enthält aber das Wasser wie in Rom verhältnismäßig viel Kohlendioxid, dann bildet sich gut lösliches Bleihydrogenkarbonat. Wird solches Wasser getrunken, bleibt Blei im Organismus zurück, wird allmählich gegen Kalzium und Phosphor der Knochen ausgetauscht und führt zur chronischen Vergiftung. Auch die Arbeit mit Blei und seinen Verbindungen ist gesundheitsgefährdend. Gelangt Blei in den Organismus, kommt es zu Blutarmut (Bleianämie), Erkrankung des vegetativen Nervensystems, zuweilen auch zu Nervenlähmungen, Gehirnschädigungen und schweren Sehstörungen. Betriebe, in denen Blei und seine Verbindungen benutzt werden, stehen deshalb unter ständiger ärztlicher und hygienischer Aufsicht. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration für Bleidampf darf $0,15 \text{ mg/m}^3$ Luft nicht übersteigen. Es gelten strenge gesetzliche Arbeitsschutzvorschriften, über die das Blei-Merkblatt und die Arbeitsschutzanordnung 158 informieren.

In reinem Zustand ist Blei ein blaugraues, schweres Metall mit einer Dichte von $11,34 \text{ g/cm}^3$. Es ist weich und kann unter Druck (200 kp/cm^2) durch kleine Löcher hindurch zum Fließen gebracht werden. Seit jeher schätzte man Blei wegen seiner leichten Schmelzbarkeit, großen Dichte und guten Bearbeitbarkeit. Im Mittelalter wurden in Europa große Mengen Blei für Schloß-, Palast- und Kirchendächer verwendet. Das Gefängnis von Venedig, das durch die Seufzerbrücke mit dem Dogenpalast verbunden war, hatte z. B. ein Bleidach, unter dem im Winter die Gefangenen, zu denen zeitweise auch der Abenteurer Casanova gehörte, vor Kälte erstarrten und im Sommer vor Hitze vergingen.

Nach der Erfindung der Feuerwaffen verbrauchte man große Mengen Blei für Kartätschen, Flinten- und Pistolenkugeln. Die heutigen Verwendungsgebiete sind sehr vielfältig. Aus Blei bestehen z. B. elektrische Kabel und säurefeste Rohre, besonders in chemischen Laboratorien. Die Innenflächen von chemischen Apparaten, hauptsächlich in der Schwefelsäureproduktion, sind mit Blei verkleidet. Schmuck- und technische Gläser erhalten Bleizusätze. Blei ist auch einer der Bestandteile des Letternmaterials für den Buchdruck.

Metallisches Blei bietet sehr guten Schutz gegenüber Röntgen- und radioaktiven Strahlen. Deshalb haben Gummischürzen und -handschuhe für Röntgenärzte Bleieinlagen.

Auch bleioxidhaltiges Glas hat die gleiche Wirkung. Aus diesem Werkstoff bestehen die Fenster von Isotopenkammern. Sie gestatten, die von mechanischen Händen, sogenannten Manipulatoren, in der Kammer ausgeführten Arbeiten zu beobachten.

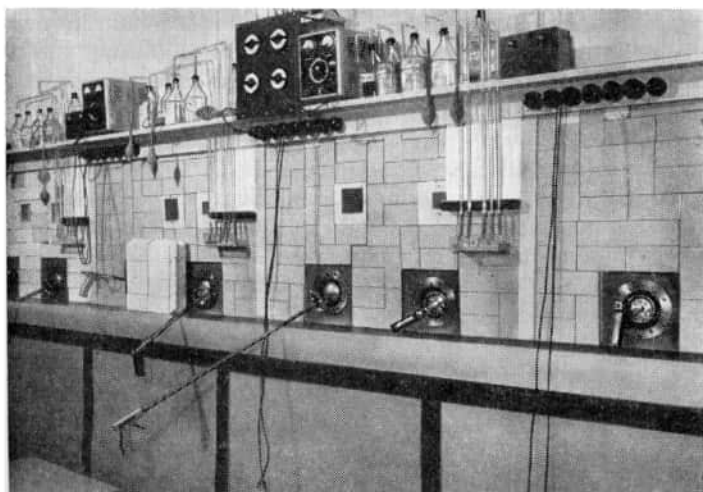


Bild 55. Bleiwand mit Manipulatoren

Blei ist verhältnismäßig edel, so daß es von unedlen Metallen aus Lösungen seiner Salze verdrängt werden kann. Durch einen wirkungsvollen Versuch läßt sich diese Eigenschaft beweisen. Man schneidet die Figur einer Katze aus einem dünnen Zinkplättchen aus und taucht sie in eine Bleisalzlösung. Das Plättchen wird sich sehr bald mit feinen grauen Nadeln überziehen, der Katze wächst sozusagen ein Fell. Zink geht in Lösung, während Blei auf der Oberfläche des Plättchens in feinen Kristallen ausgeschieden wird.

Natürliches Blei ist ein Gemisch von 4 stabilen Isotopen mit den Massenzahlen 204, 206, 207, 208, die mit 1,48 % bzw. 23,6 %, 22,6 %, 52,3 % beteiligt sind. Die Isotope 206, 207, 208

sind Endprodukte des radioaktiven Zerfalls von Uran, Aktinium und Thorium.

In der Natur findet sich verhältnismäßig wenig Blei. Auf die Gesamtzahl der Atome der Erdrinde entfallen nur 0,0001 % dieses Elements. In manchen bleihaltigen Mineralien, wie Galenit (Bleiglanz, Bleisulfid), Zerussit (Weißbleierz, Bleikarbonat), Anglesit (Bleivitriol) u. a., kommt Blei stets im Gemisch mit anderen Metallen (Komplexerzen) vor.

Das meistverbreitete und wichtigste Bleierz, der Bleiglanz (Galenit), tritt in Deutschland im Harz und Erzgebirge, im Rheinland, Siegerland und in Westfalen auf. Bekannt sind auch Vorkommen in Österreich, Polen, Nordamerika und Mexiko. Die Sowjetunion hat Bleierzlagerstätten im Ural, im Kaukasus und in Sibirien.

Wegen seines niedrigen Schmelzpunkts ($327,4^{\circ}\text{C}$) bereitet die Gewinnung von Blei aus seinen Erzen kaum Schwierigkeiten. Bei der Aufbereitung von Galenit muß Blei von Schwefel getrennt werden. Zu diesem Zweck röstet man das Erz im Gemisch mit Kohle unter Luftzutritt. Es entsteht reines Blei.

Verschiedene Bleiverbindungen haben große praktische Bedeutung, z. B. manche Bleioxide und Bleisalze. Am bekanntesten sind Bleiglätte und Mennige, die bei der Farbenherstellung Verwendung finden. Lösliche Bleiverbindungen benutzt man in der Medizin als blutstillende, schmerzlindernde und entzündungshemmende Mittel. Bleiwasser heißt eine stark giftige zweiprozentige Lösung von Bleiazetat, die man wegen ihres süßlichen Geschmacks auch Bleizucker nennt.

Das in Kraftfahrzeugen verwendete verbleite Benzin enthält Bleitetraäthyl, das die Klopfestigkeit der Kraftstoffe erhöht, aber in Form von flüchtigen Verbindungen durch den Auspuff in die Luft gelangt und sie vergiftet. In Forschungsinstituten wird nach einem weniger gefährlichen Ersatz für Bleitetraäthyl gesucht, der die gleichen guten Eigenschaften hat.

Alte, mit Bleifarben angefertigte Gemälde dunkeln mit der Zeit. Reibt man sie mit einer schwachen Wasserstoffperoxidlösung ab, dann geht das schwarze, unter Einwirkung von Schwefelwasserstoff entstandene Bleisulfid in weißes Bleisulfat über. Das Bild wird dadurch aufgehellt und erlangt seine ursprünglichen Farben zurück.

83. Wismut – Bismutum (Bi)

Der Schmelzpunkt des rötlichweißen Wismuts liegt bei 271 °C, aber Legierungen von Wismut (14 ‰), Blei, Zinn und Quecksilber schmelzen bereits bei 45 °C. Man verwendet sie deshalb als Schmelzsicherungen in Feueralarm- und Warnsignaleinrichtungen. Sobald sich die Temperatur in elektrischen Leitungen, Räumen, Maschinenanlagen oder in Lagerhallen für temperaturempfindliche Erzeugnisse auf 45 °C erwärmt, schmilzt der dünne Draht, eine von ihm gespannte Feder schließt einen Kontakt, und schon ertönen schrille Signale, die vor der Brandgefahr warnen.

Ändert man das prozentuale Verhältnis der Bestandteile wismuthaltiger Legierungen, kann man auch höhere Schmelzpunkte erhalten.

In letzter Zeit sind auch andere Signaleinrichtungen entwickelt worden, die auf der Basis von Halbleitergeräten arbeiten oder Stoffe verwenden, die bei Temperaturänderungen ihre Farbe wechseln.

Wismutlegierungen lassen sich auf Glas aufkleben. Dadurch eignen sie sich für die Herstellung von Spiegeln und das Anschmelzen von Metallen an Glas. Bekanntlich vergrößert sich beim Schmelzen das Volumen eines Metalls, beim Erstarren verringert es sich. Wismut bildet eine Ausnahme. Sein Volumen verringert sich beim Schmelzen merklich und der Schmelzpunkt sinkt bei Erhöhung des Außendrucks.

Wismutverbindungen sind dem Menschen seit langem bekannt und wurden bereits von dem legendären Alchimisten *Basilius Valentinus* beschrieben. Schon im 16. Jahrhundert fand Wismutoxid als Farbe, basisches Wismutnitrat als Schminke Verwendung. Verbindungen mit Alkalimetallen zeichnen sich durch hohe Leitfähigkeit aus.

In metallischem Zustand wurde Wismut 1739 von *J. Pott* dargestellt. Der Name Wismut ist deutschen Ursprungs. Er läßt sich bis 1472 zurückverfolgen und soll für die Zechen im Schneeberger Revier „Wiesen“ gedient haben, die dort „gemutet“ (abgebaut) wurden.

Wismut kommt in der Natur sehr wenig vor. Durchschnittlich enthält jede Tonne der Erdkruste 200 mg Wismut. Die Hauptlagerstätten befinden sich in Amerika (Bolivien, Mexi-

ko), Australien und der Sowjetunion (Sibirien, Zentralasien). Deutschland hat Vorkommen im westlichen Erzgebirge und im Schwarzwald.

Die jährliche Weltausbeute beträgt deshalb nur einige hundert Tonnen, wovon ein großer Teil für die Herstellung von niedrigschmelzenden Legierungen verbraucht wird. Die unlöslichen oder schwerlöslichen Wismutverbindungen werden in der Medizin als zusammenziehende und entzündungshemmende Mittel (Adstringentien und Antiphlogistika) benutzt.

Organische Wismutverbindungen, wie Dermatot, das basische Wismutsalz der Gallussäure, werden als Wundstreupulver benutzt.

Die Kernenergetik eröffnet auch Wismut neue Perspektiven. Dieses Element hat einen kleinen Einfangquerschnitt für thermische Neutronen. Aus diesem Grunde kann es in reinem Zustand und als Legierung mit Blei als Flüssigmetall-Kühlmittel in Kernreaktoren verwendet werden. Kühlmittel dieser Art sind explosions- und feuersicher. Besonders geeignet ist eine eutektische¹ Wismut(56,5 0/0)-Blei(43,5 0/0)-Legierung, deren

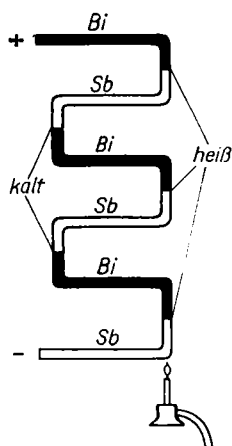


Bild 56
Prinzip einer aus Thermoelementen
zusammengesetzten Thermosäule

¹ Eutektikum: flüssiges Gemisch bestimmter Zusammensetzung, das wie ein einheitlicher Stoff erstarrt; eutektische Legierung: erstarrtes Gemisch bestimmter Zusammensetzung, in dem die Komponenten in Form feinsten Kristalle vorliegen, während Legierungen anderer Zusammensetzung aus Mischkristallen des Eutektikums und der reinen Metalle bestehen

Schmelzpunkt bei 125 °C liegt und deren Volumen sich bei Erwärmung nur geringfügig vergrößert. Allerdings fordern diese Kühlmittel hohen Energieaufwand, um in Fluß zu bleiben, und erodieren das Kreislaufsystem erheblich. Möglich ist auch die Verwendung einer Uran-Wismut-Legierung als Kernbrennstoff. Das erste von *Oersted* und *Fourier* geschaffene Thermoelement bestand aus zwei miteinander verlöteten Drähten aus Antimon und Wismut.

84. Polonium (Po)

Bei Untersuchungen der natürlichen Radioaktivität des Urans, die 1896 von *Henri Becquerel* entdeckt wurde, bemerkte das Ehepaar *Marie* und *Pierre Curie*, daß die verschiedenen Uranverbindungen unterschiedlich starke Radioaktivität aufweisen. Die Aktivität einiger Verbindungen war höher als die des reinen Urans. Man nahm an, daß in derartigen Verbindungen noch ein das Uran an Radioaktivität übertreffender Stoff enthalten ist. Im Juli 1898 gelang es dem Ehepaar Curie nach anderthalbjähriger ununterbrochener Arbeit, einen dem Nickel ähnlichen Stoff darzustellen, dessen Radioaktivität 300mal stärker war als die des Urans. Nach verschiedenen Untersuchungen gewannen beide Forscher die Überzeugung, daß sie ein neues, noch unbekanntes Element entdeckt hatten. Zu Ehren Polens, ihres Vaterlandes, gab Marie Curie dem Element den Namen Polonium.

Der prozentuale Gehalt der Erdkrinde an Polonium ist minimal ($2,1 \cdot 10^{-14} \%$). In freiem Zustand läßt sich Polonium durch Elektrolyse eines löslichen Salzes gewinnen. Das Element hat eine Dichte von 9,4 g/cm³. Sein Schmelzpunkt liegt bei 254 °C.

In seinen physikalischen Eigenschaften erinnert Polonium an die im Periodensystem links von ihm stehenden Metalle Thallium, Blei und Wismut, während es in seinen chemischen Eigenschaften eine auffallende Ähnlichkeit mit Tellur erkennen läßt. *Mendelejew* hatte seine Existenz 28 Jahre vor der Entdeckung vorausgesagt. Bekannt sind 23 Isotope des Poloniums mit den Massenzahlen 196 bis 218, die alle radioaktiv sind. Am zugänglichsten ist Polonium 210 mit einer Halb-

wertszeit von 138 Tagen, das deshalb auch mehr als alle anderen untersucht werden konnte.

Heute gewinnt man Polonium in Kernreaktoren durch Neutronenbestrahlung von Wismut. Besonders interessant ist Polonium wegen seiner Alphastrahlung. Das Isotop Polonium 210 sendet nur Alphateilchen aus, und zwar viertausendmal intensiver als Radium. Sie ionisieren die Luft und erhöhen dadurch deren chemische Aktivität. Der sowjetische Erfinder *Presnjakow* machte einen Vorschlag zur Nutzung der ioni-

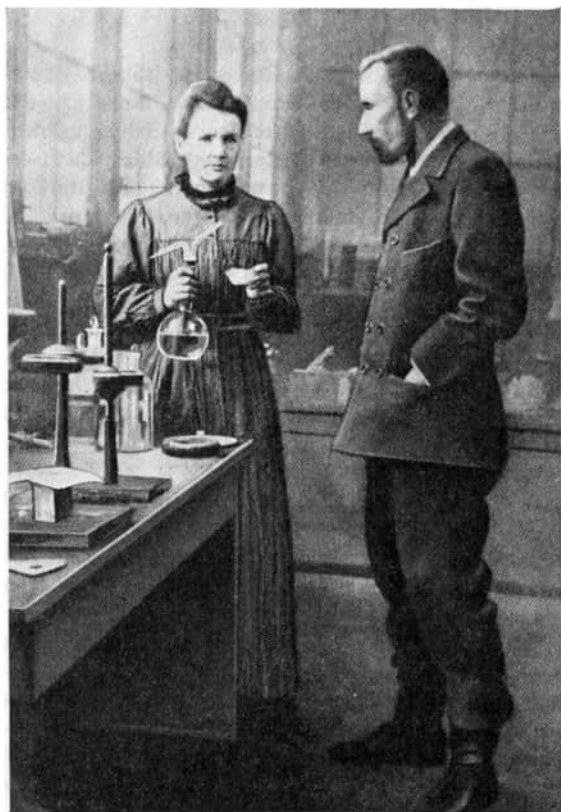


Bild 57. Marie und Pierre Curie

sierenden Eigenschaften des Poloniums. Hiernach setzt man vor die Windleitung eines Siemens-Martin-Ofens oder eines Hochofens ein mit Polonium 210 überzogenes Plättchen. Die ionisierte Luft begünstigt dann in hohem Maße die Intensität der Verbrennung. Obgleich Polonium ein radioaktives Element ist, dessen Strahlungsvermögen sehr rasch abklingt, bewahrt das Plättchen seine ionisierende Wirkung viele Monate lang.

In den letzten Jahren wurden die chemischen Eigenschaften des Poloniums in allen Einzelheiten untersucht. Es bildet sehr viele komplexe Verbindungen und so stabile Kolloide, daß es sich an den Wandungen chemischer Gefäße dauerhaft anlagert. Die anhaftende Radioaktivität läßt sich nur schlecht wieder entfernen. Dieser Umstand macht das an sich schon gefährliche Arbeiten mit Polonium noch schwieriger und erfordert größte Vorsicht und besondere Schutzkleidung.

Die Entdecker der ersten radioaktiven Elemente, *Marie* und *Pierre Curie*, kannten diese gefährlichen Eigenschaften noch nicht. Sie arbeiteten ohne jeglichen Schutz, und ihre Hände waren in hohem Maße den Verunreinigungen durch radioaktive Verbindungen ausgesetzt. *Frédéric Joliot-Curie*, der Schwiegersohn des Ehepaares Curie, untersuchte 1955 das Notizbuch Marie Curies. Er legte auf die Notizbuchseiten Fotopapier, auf dem er nach der Entwicklung eine Menge schwarzer Pünktchen verschiedener Größe und Form entdeckte, ein Bild der radioaktiven Verunreinigung auf den Seiten des Notizbuches. In der rechten unteren Ecke fand er einen scharf umrissenen ovalen Fleck, der sich bei aufmerksamer Betrachtung als der Fingerabdruck eines Menschen erwies. Nachmessungen ergaben, daß es sich um den Fingerabdruck Pierre Curies handelte. Wie groß muß die radioaktive Verseuchung der mit nichtheilenden Wunden bedeckten Hände Pierre Curies gewesen sein, wenn noch fast 60 Jahre nach seinem Tode (er kam am 19. April 1906 ums Leben) der Abdruck seines Fingers sichtbar gemacht werden kann.

Die Alphastrahlung des Poloniums zerstört Glas und Quarz, zugeschmolzene Glasampullen explodieren durch schnell anwachsenden Druck des entstehenden Heliums. Da die Alpha-Teilchen in der Poloniummasse abgebremst werden, ist die Temperatur von Polonium 210 stets höher als die seiner Um-

gebung. Die Farbe des Poloniums läßt sich schwer definieren. Ein in eine Ampulle eingeschlossenes Poloniumpräparat läßt die umgebende Luft bläulich erstrahlen. Ampulle und Präparat leuchten.

Jüngste Forschungsergebnisse haben gezeigt, daß radioaktives Polonium im Tabak und einigen anderen Pflanzen enthalten ist und Ursache des Lungenkrebses sein kann. Im Rauch der Zigarette enthaltene Poloniumverbindungen gelangen in die Lunge des Rauchers, können aber auch die Menschen schädigen, die sich in der Umgebung des Rauchers aufhalten.

85. Astat (At)

Die Entdeckungsgeschichte des Astats ist der des Technetiums ähnlich. Das schon 1870 von *Mendelejew* unter dem Namen Ekajod vorausgesagte Astat blieb den Wissenschaftlern noch 70 Jahre unbekannt. Viele Forscher arbeiteten trotz unterschiedlichster Methoden vergeblich an seiner Entdeckung. Erst genaueste Untersuchungen der österreichischen Forscher *B. Karlik* und *I. Bernert* (1942/1943) ergaben, daß Ekajod als seltenstes Produkt radioaktiver Umwandlungen des Urans und Thoriums existiert. Seiner Auffindung in der Natur ging jedoch die künstliche Darstellung voraus. 1940 gelang es den Amerikanern *Corson*, *McKenzie* und *Segrè*, das erste Ekajodisotop darzustellen. Man erhielt es durch Beschuß von Wismut 209 mit Alphateilchen hoher Energie. In der Folge gewann man Isotope des Astats u. a. aus Goldisotopen mit überschweren Geschossen in Form sechsfach geladener Kohlenstoffionen. Zur Zeit sind 20 künstliche radioaktive Isotope des Astats bekannt, die alle mehr oder weniger kurze Halbwertszeiten aufweisen. Am beständigsten sind Astat 210 mit 8,3 Stunden und Astat 211 mit 7,2 Stunden. Die Lebensdauer der natürlichen Isotope des Astats mit den Massenzahlen 215, 217, 218 und 219 ist noch kürzer. Die längste Halbwertszeit dieser vier Isotope hat Astat 219 mit 54 Sekunden. Nach dieser Erscheinung hat das Element seinen Namen erhalten (astatos, griech.: das Unstete, Unbeständige). Im Astat vereinigen sich Eigenschaften eines typischen Halogens mit denen

von Metallen. Ähnlich seinem nächsten Verwandten, dem Jod, lagert sich das Astat mit Vorliebe in der Schilddrüse ab. Im Gegensatz zum radioaktiven Jodisotop, das ein starker Betastrahler ist, sendet Astat jedoch schwache (weiche) Gammastrahlen aus. Deshalb ist seine Wirkung auf Geschwülste umgebendes Gewebe weniger intensiv. Darauf gründet sich eine mögliche Anwendung in der Medizin.

Die Gesamtmenge des in der Erdkruste enthaltenen Astats ($3 \cdot 10^{-24} \text{ g}$) läßt sich in drei Fingerhüten unterbringen. Auch auf der Sonne und auf anderen Sternen wurde es bisher nicht entdeckt.

86. Radon (Rn)

Radon wurde 1900 von dem Franzosen *A. Debierne* und den Engländern *E. Rutherford* und *F. Soddy* entdeckt. Seine Eigenschaften setzten die Wissenschaftler in Erstaunen. Es leuchtet im Dunkeln, sendet, ohne sich zu erwärmen, Strahlen aus und bildet neue Elemente, von denen das eine gasförmig, das andere fest ist. Radon ist 110mal schwerer als Wasserstoff, 55mal schwerer als Helium und etwa 7mal schwerer als Luft. Ein Liter dieses Elements wiegt 9,9 g. Aber bisher ist es noch keinem Wissenschaftler gelungen, eine derartige Menge Radon zu sammeln. Selbst wenn dies möglich wäre, könnte kein Gefäß das Gas festhalten. Die von Radon entwickelte Wärmemenge würde mit Leichtigkeit jedes Gefäß schmelzen.

Nach der Entdeckung des Radiums und der Radioaktivität bemerkte man, daß feste Körper, die sich in nächster Nähe von Radiumsalzen befanden, radioaktiv wurden, diese Eigenschaft aber schon nach einigen Tagen wieder verloren. Der Physiker *E. Dorn*, der sich mit dieser Erscheinung näher beschäftigt hatte, kam zu dem Schluß, daß Radium ununterbrochen einen radioaktiven Stoff aussendet, der sich in unwägbaren Mengen an in der Nähe befindlichen Gegenständen niederschlägt. Dieser Stoff war ein radioaktives Gas, das von *Rutherford* Radiumemanation genannt wurde. Emanation bedeutet Ausströmen.

Wegen der Eigenschaft des Gases, im Dunkeln zu leuchten und das Mineral Willemit, ein Zinksilikat aufglänzen zu lassen,

schlug der englische Wissenschaftler *W. Ramsay* vor, die Radiumemanation Niton zu nennen (nitens, lat.: glänzend).

1931 wurde Niton durch Beschluß der „Internationalen Kommission für Radioaktivität“ in Radon umbenannt. Die Endsilbe „on“, die an den Namen des radioaktiven Elements angehängt wurde, soll nach einer Vereinbarung der Wissenschaftler darauf hinweisen, daß es sich um ein gasförmiges Produkt des radioaktiven Zerfalls bestimmter Elemente handelt, also Radon für Radium, Thoron für Thorium, Aktinon für Aktinium. Thoron und Aktinon sind Isotope des Radons.

Radon ist wie alle anderen Gase der nullten Gruppe des Periodensystems farblos und chemisch inaktiv. Es löst sich leichter als alle anderen Edelgase in Wasser (100 Teile Wasser nehmen bis zu 50 Teile Radon auf). Bei Abkühlung auf -65°C verdichtet sich Radon zu einer Flüssigkeit, die siebenmal schwerer als Wasser ist (die Dichte des flüssigen Radons kommt fast der des Zinks gleich), bei -71°C erstarrt es.

Die von Radiumsalzen ausgeschiedene Radonmenge ist sehr gering. Um 1 l Radon zu erhalten, wären 500 kg Radium er-

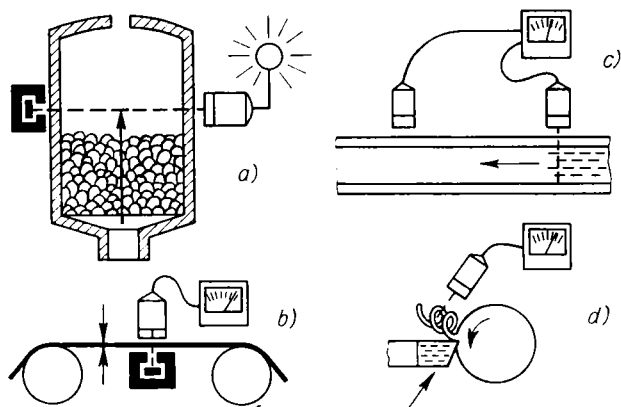


Bild 58. Strahlende Isotope können z. B. zur Füllstandskontrolle (a) oder zur Dickenmessung (b) dienen. Das Isotop ist dabei in eine Bleikammer eingeschlossen, die der Strahlung nur ein kleines Fenster offenläßt. Markiert man sich fortbewegende Stoffe (Gase, Festkörper, Flüssigkeiten) mit strahlenden Isotopen, so kann deren Geschwindigkeit aus dem zeitlich unterschiedlichen Erscheinen an zwei Meßpunkten ermittelt werden (c). Markiert man einen Drehstuhl, so läßt sich aus der Radioaktivität der Späne dessen Abnutzung erkennen (d)

forderlich, während auf der ganzen Erde z. B. 1950 nicht mehr als 700 g Radium gewonnen wurden.

Radon bildet sich bei Kernreaktionen im Reaktor. Unter Ausstrahlen von Alphastrahlen verwandelt es sich in Helium und Polonium, ein Zwischenprodukt der Umwandlungen des Radiums.

16 Isotope des Radons sind bekannt, von denen Radon 222 mit einer Halbwertszeit von 3,823 Tagen am meisten verbreitet ist. In den oberen Schichten der Erdkruste bis zu einer Tiefe von zwei Kilometern sollen 115 Tonnen dieses Isotops enthalten sein.

In verschwindend geringen Mengen kommt Radon in gelöstem Zustand in Mineralquellen, Seen und im Heilschlamm vor, auch in der Luft von Höhlen, Grotten und tiefen, engen Tälern. Der Radongehalt der atmosphärischen Luft liegt in der Größenordnung von 10^{-20} Volumenprozenten. Einen wesentlich höheren Radonanteil hat die Luft von Uranbergwerken, wo sich dieses Gas nach Diffusion aus Erzen oder Grubenwässern ansammelt. Da es sich gut in organischen Flüssigkeiten und Fetten löst, kann es die in Uranbergwerken Arbeitenden ernsthaft gefährden. Ausreichender Schutz der Arbeiter ist erforderlich.

Die Radioaktivität des Radons wird in der Technik ausgenutzt, um z. B. an unterirdischen Gasleitungen undichte Stellen zu ermitteln oder in Hochöfen die Durchgangszeit von Gasen festzustellen. In der Medizin wird es zur Behandlung bösartiger Geschwülste eingesetzt. Es zerstört krankes Gewebe, ohne dabei gesundes anzugreifen.

Die wohltuende Wirkung von Mineralwässern und Heilschlamm bei der Behandlung verschiedener Krankheiten wird auf die verschwindend geringen Mengen Radon zurückgeführt, die in ihnen gelöst sind.

87. Frankium (Fr)

Das Element mit der Ordnungszahl 87 hat *Mendelejew* 1870 vorausgesagt. Der Platz im Periodensystem mit der einstweiligen Bezeichnung Eka-Zäsium blieb jedoch 69 Jahre lang unbesetzt.

Nachdem man Radium und radioaktive Elemente entdeckt hatte, die durch aufeinanderfolgende radioaktive Umwandlungen entstehen, tauchte der Gedanke auf, daß das Element mit der Ordnungszahl 87 ebenfalls radioaktiv sein müsse, da es im Periodensystem zwischen den radioaktiven Elementen steht.

Von den Alkalimetallen wußte man, daß ihre Verbreitung mit wachsenden Massenzahlen schnell abnimmt. Folglich mußte das in diese Gruppe gehörende Element 87 sehr selten sein, möglicherweise existierte es in der Natur überhaupt nicht. Langwierige, von vielen Mißerfolgen begleitete Untersuchungen schlossen sich an.

Der englische Wissenschaftler *J. N. Friend* reiste nach Palästina und analysierte die Salze des Toten Meeres. Der amerikanische Physiker *Fred Allison* glaubte mit der von ihm entwickelten magnetooptischen Untersuchungsmethode Eka-Zäsium im Mineral Lepidolith gefunden zu haben. Zu Ehren seiner Heimat, dem Staate Virginia, nannte er das Element Virginium.

Die Methoden der Spektroskopie, mit deren Hilfe man Rubidium und Zäsium entdeckt hatte, versagten bei Eka-Zäsium. Auch der Anspruch des rumänischen Chemikers *Chulubej* auf die Priorität der Entdeckung des Eka-Zäsiums, von ihm Moldavium genannt, in dem seltenen Mineral Polluzit (Aluminiumzäsiumsilikat) erwies sich als unbegründet. Das Alkalinium des englischen Chemikers *Loring* und das Russium des ukrainischen Wissenschaftlers *Dobroserdow* bereicherten die Entdeckungsgeschichte des Eka-Zäsiums, ohne das Element 87 wirklich aufzufinden.

Mehr Glück hatten die Wissenschaftler, die auf dem Gebiet der Radioaktivität nach Eka-Zäsium forschten. So entdeckten die Radiochemiker *S. Meyer*, *V. F. Hess* und *F. Paneth* schon 1914, daß Salze des Aktiniumisotops 227 Alphateilchen emittieren. Hierbei muß nach den Gesetzen des radioaktiven Zerfalls ein Isotop des Elements 87 entstehen. Ihren Erfolg bezweifelten jedoch viele Wissenschaftler. Man vermutete, daß die Beobachtung einer Alphaaktivität des Aktiniums von einer im Präparat enthaltenen Beimischung des im Periodensystem benachbarten Protaktiniums herrühren könne. Die Wahrheit hätten erst neue, gewissenhaft ausgeführte Versu-

che erbringen können, die aber durch Ausbruch des ersten Weltkrieges verhindert wurden.

Erst Ende 1938 nahm sich die französische Radiochemikerin *Marguerite Perey* vor, die Ergebnisse von Meyer, Hess und Paneth nochmals zu überprüfen. Beim Studium einer sorgfältig gereinigten Aktiniumprobe entdeckte Marguerite Perey, daß Aktinium 227 zwei Teilchenarten, nämlich Alpha- und Betastrahlen, aussendet und daher auch zwei verschiedene Zerfallsprodukte bildet. Aktinium 227 ist vor allem Betastrahler, denn es zerfällt zu 99 % in ein Thoriumisotop. Zu einem Prozent zerfällt es jedoch unter Alphastrahlung in ein Isotop, das Betastrahlen aussendet, eine sehr kurze Lebensdauer hat und noch niemals in der Natur festgestellt wurde. Es war Eka-Zäsium. 1939 gab Marguerite Perey die Entdeckung des Elements mit der Ordnungszahl 87 bekannt. Zu Ehren ihres Vaterlandes Frankreich erhielt es den Namen Frankium. Nach fast 70 Jahren konnte die Ordnungszahl 87 im Periodensystem endlich mit dem Symbol des neuentdeckten Elementes versehen werden.

Vom Frankium sind zur Zeit 16 Isotope bekannt. Die meisten sind Alphastrahler. Frankium 223 ist das einzige natürliche Isotop, es bildet sich beim Alphazerfall des Aktiniums 227 als Glied der Zerfallsreihe des natürlichen Urans 235, hat eine Halbwertszeit von 22 Minuten und ist damit das langlebigste der Frankiumisotope. Nach Berechnungen der Radiologen entfallen 520 g der Gesamtmasse der Erdrinde auf dieses Isotop.

Frankium 221 ist ein Glied in der Zerfallsreihe des Neptunioms 237, das seit 1944 in wägbarer Menge künstlich hergestellt werden kann und 1952 in einem Uranerz des Kongo gefunden wurde. In diesem Mineral entfällt aber auf 550 Milliarden Atome von Uran 238 nur ein Neptuniumatom. Daraus entstehendes Frankium ist mit den derzeitigen Untersuchungsmethoden nicht feststellbar.

Wenig weiß man bisher von den Eigenschaften des Frankiums. Es hat den ausgeprägtesten alkalischen und metallischen Charakter unter den Alkalimetallen, ist das aktivste Element der Metalle und das am wenigsten erforschte und am wenigsten verwendbare Element. Als Produkt des radioaktiven Aktiniumzerfalls könnte es zur Bestimmung des Aktiniums in na-

türlichen Stoffen benutzt werden. Biologische Untersuchungen haben ergeben, daß sich Frankium in entstehenden bösartigen Geschwülsten des tierischen Körpers festsetzt. Es wäre deshalb nutzbringend, es in der Frühdiagnostik von Krebserkrankungen des Menschen zu verwenden. Alles Weitere wird die Zukunft bringen.

88. Radium (Ra)

Manche Stoffe leuchten noch lange Zeit nach, wenn man sie den Wirkungen der Sonnenstrahlen, dem Licht einer Quarzlampe oder einer anderen starken Lichtquelle aussetzt. Diese Erscheinung heißt Phosphoreszenz. Sie wurde 1602 von dem Bologneser Schuhmacher *Vincenzo Casciarolo* entdeckt.

Kurzzeitig wirkende Leuchtstoffe, die sogenannten Bologneser Steine, stellte man vor mehr als 300 Jahren in Bologna (Italien) her, indem man Schwerspat (Bariumsulfat), der phosphoreszierende Beimischungen enthält, im Kohlenfeuer glühte.

Im Laufe des 19. Jahrhunderts erschienen in wissenschaftlichen Zeitschriften zuweilen Nachrichten über neue Leuchtstoffe. Derartige Mitteilungen erweckten kaum noch Aufsehen und riefen keine wissenschaftlichen Dispute mehr hervor.

Am 4. Januar 1896 beschrieb *Wilhelm Conrad Röntgen* in allen Einzelheiten die von ihm im Jahr zuvor entdeckten Strahlen. Auf der Konferenz der Deutschen Physikalischen Gesellschaft wurden sie von Röntgen X-Strahlen genannt. Sie durchdrangen ungehindert Papier, Holz, den menschlichen Körper und selbst Metalle. Als ein Arzt mit Hilfe der Röntgenstrahlen die Lage eines Geschosses im Körper eines Patienten bestimmen und durch Operation dem Kranken das Leben retten konnte, erlangten die X-Strahlen schnell Popularität in allen Bevölkerungsschichten. In Modesalons wurden zuweilen zur Belustigung Skelettschirmbilder derjenigen gezeigt, die sich durchleuchten ließen. Nur wenige kannten die Ursachen des „Spaßes“, wußten, daß die von Röntgen entdeckten Strahlen verschiedene Stoffe nicht gleich stark durchdringen, daß Knochen und Metalle die Strahlen stärker ab-

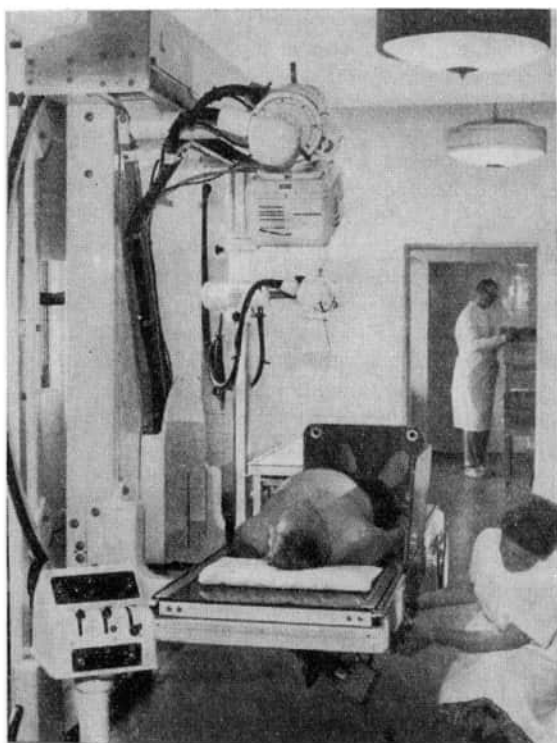


Bild 59. Modernes Röntgengerät in der Tbc-Heilstätte Bad Berka

sorbieren als die Haut, Muskeln, weiche Gewebe des Körpers und Kleidung.

Besondere Beachtung fand der Hinweis Röntgens, daß an der Stelle der Glasröhre, wo die X-Strahlen austreten, das Glas in gelblichgrünem Licht schimmert. Nachdem der französische Mathematiker *Henri Poincaré* auf einer Sitzung der Akademie der Wissenschaften den Gedanken geäußert hatte, daß die Röntgenstrahlung etwas mit Fluoreszenz (damals bevorzugte man den Namen Phosphoreszenz) zu tun habe, begann der damals noch wenig bekannte Professor *Henri Becquerel* mit der Untersuchung dieses Sachverhalts.

Er bestrahlte Kaliumuranylsulfat so lange mit Sonnenlicht, bis

es starke Phosphoreszenz zeigte. Da ihm bekannt war, daß X-Strahlen verschiedene Stoffe durchdringen können, legte er das Präparat neben eine in schwarzes Papier verpackte Fotoplatte. Beim Entwickeln zeigte sich tatsächlich eine starke Schwärzung der Fotoplatte. Während der nächsten Monate setzte Becquerel die Versuche fort und kam zu immer rätselhafteren Ergebnissen. Die Wirkung war bei vorheriger starker Sonnenstrahlung genau so groß wie bei schwacher, man fand sie bei völliger Dunkelheit und selbst bei Kristallen, die im Dunkeln hergestellt und immer dort aufbewahrt worden waren. Phosphoreszierende Stoffe, die kein Uran enthielten, schwärzten die Fotoplatte dagegen nicht. Uranverbindungen, die nicht phosphoreszierten, z. B. die Uranate und metallisches Uran, sandten aber die eigenartige Strahlung aus. Da die Intensität der Plattenschwärzung der Menge des im Stoff enthaltenen reinen Urans und der Kontaktzeit direkt proportional war, glaubte Becquerel, daß Uran die Ursache dieser Erscheinung war. Aber bald mußte er seine Ansicht ändern. Bei der Untersuchung eines aus Böhmen stammenden Uranerzes, der Pechblende, bemerkte Becquerel, daß dieses Erz stärker wirkte als nach der in ihm enthaltenen Uranmenge zu erwarten war. Eine Erklärung dafür konnte er nicht finden. Die Fotoplatte war zur quantitativen Bestimmung der vom Uran ausgesandten Strahlen wenig geeignet. *Pierre Curie* fand, daß Luft unter Einwirkung von Uranstrahlen elektrisch leitend wird. Je mehr Strahlen zwischen zwei elektrisch aufgeladene Platten gelangten, um so schneller verloren diese ihre Ladung. *Marie Curie* untersuchte die geheimnisvollen Uranstrahlen in ihrer Doktorarbeit sorgfältiger. Sie nahm ein in der Pechblende enthaltenes, unbekanntes Element als Grund für die Aktivität des böhmischen Erzes an. Bald konnte sie feststellen, daß die dem Uran zugeschriebenen Strahlen auch von Thoriumverbindungen ausgesandt werden. Marie und Pierre Curie suchten nach dem unbekannten radioaktiven Element unter schweren, fast unmenschlichen Bedingungen in einer Scheune mit undichtem Dach und Asphaltfußboden. Von den Händen zweier selbstloser Menschen wurden Tonnen von Uranerz, die man von der österreichischen Regierung erhalten hatte, geprüft, bis 1898 die ersten Körnchen der Salze eines neuen Elements, des Poloniums, ausgeschieden wurden. Sie waren

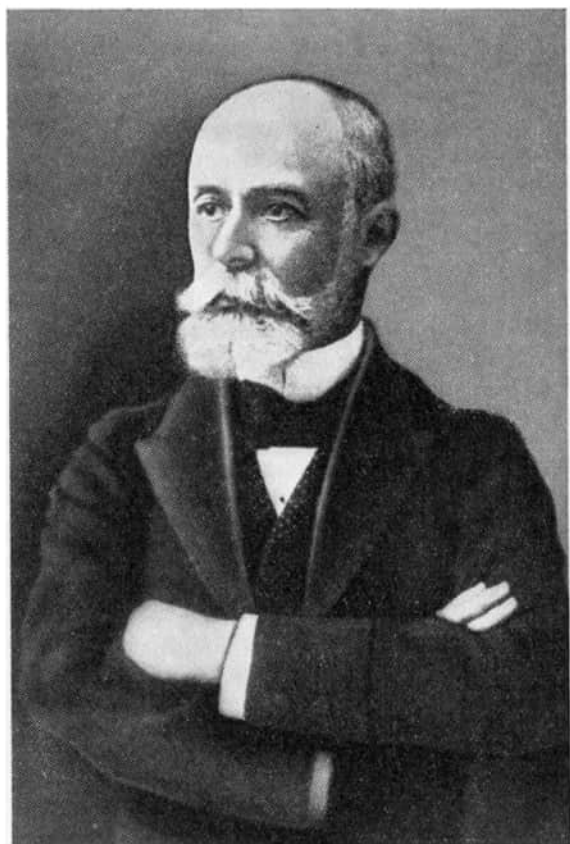


Bild 60. Henry Becquerel

außerordentlich aktiv und sandten starke Strahlen aus, enthielten aber noch Beimischungen. Erst nach vierjähriger Arbeit gewannen die Curies aus 1000 kg Pechblende 0,1 g eines neuen, geheimnisvollen Elements. Wegen seiner ungewöhnlich starken Strahlung nannten sie es Radium (radius, lat.: Strahl). Die Erscheinung selbst erhielt die Bezeichnung Radioaktivität.

Durch Elektrolyse von Radiumchlorid gelang 1910 die Dar-

stellung reinen Radiums. In seinem Äußeren unterscheidet es sich nicht von den meisten Metallen mit silberweißer Farbe, seine Eigenschaften sind aber völlig anders. Seine Aktivität ist einmillionenmal größer als die des Urans, Radiumsalze leuchten im Dunkeln und strahlen ununterbrochen Wärme ab. 1 g Radium entwickelt 250 000mal mehr Wärme als 1 g Kohle und liefert einige tausend Jahre lang in jeder Stunde 140 Kalorien. Henri Becquerel bemerkte als erster die ungewöhnliche physiologische Wirkung dieses Elements. Er ließ sich zu Unterrichtszwecken eine geringe Menge Radium von Pierre Curie geben und trug die Ampulle einige Stunden in seiner Westentasche mit sich herum. Nach einigen Tagen empfand er heftiges Brennen auf seinem Körper an der Stelle der Westentasche. Als er nachsah, entdeckte er starke Rötung der Haut, die einem Brandfleck ähnlich war. Später begann diese Stelle zu schmerzen, die Haut platzte, es bildete sich ein Geschwür. Um die Wirkung des Radiums noch genauer zu untersuchen, stellte Pierre Curie ein Experiment mit sich selbst an. Er band eine mit Radiumsalz gefüllte Ampulle an seiner Hand fest. Das Ergebnis waren wie bei Becquerel schwerheilende Geschwüre.

Radium zerstört aber nicht nur gesundes Gewebe, sondern zerstört auch bösartige Neubildungen. Diese Eigenschaft ließ es zum wirksamen Mittel in der Krebsbekämpfung werden. In der Fabrik Arnet de l'Isle bei Paris begann 1904 die Gewinnung von Radium zu medizinischen Zwecken. Das Unternehmen wurde durch das Ehepaar Curie unterstützt. Beide Wissenschaftler bildeten für diese komplizierte und gefährvolle Produktion erfahrene Mitarbeiter heran. Die Fabrik ermöglichte, Radium, wenn auch in minimalen Mengen und zu märchenhaft hohen Preisen für viele Wissenschaften zugänglich zu machen. Die Zahl der Wissenschaftler, die die Eigenschaften des Radiums untersuchten, nahm von Jahr zu Jahr zu. Man stellte fest, daß magnetische und elektrische Felder die Radiumstrahlung in ihre Komponenten zerlegen, die nach den ersten drei Buchstaben des griechischen Alphabetes Alpha-, Beta- und Gammastrahlen genannt wurden. Alpha- und Betastrahlen erwiesen sich als Strom von Teilchen der Materie, der dem Zerfall der Radiumatome entspringt.

Radium gehört zu den seltensten Elementen der Erdrinde.

Geochemiker schätzen die Vorkommen bis zu einer Tiefe von 20 km jedoch auf 30 Millionen Tonnen. Der Meeresboden soll radiumreicher sein als das Festland. Die Gewinnung aus natürlichen Lagerstätten ist mit großen Schwierigkeiten verbunden. Marie Curie konnte etwas mehr als ein Gramm Radium erhalten. Bis 1916 hatte man 48 g, bis 1937 etwa 760 g, bis heute kaum mehr als 1 kg Radium gewonnen. Der Preis für Radium ist deshalb bedeutend höher als der für Gold. Neue Lagerstätten zu erkunden, ist gegenwärtig weniger wichtig, da andere radioaktive Elemente, die Radium auf vielen Gebieten ersetzen können, leicht künstlich hergestellt werden können.

Da Radium und Barium in der gleichen Gruppe des Periodensystems stehen, sind sie einander so ähnlich, daß Bariumsulfat z. B. in einer Lösung enthaltenes Radiumsulfat bei Abkühlung an sich reißt und niederschlägt. Beide Elemente stehen deshalb auch in Gruppe II des Periodensystems.

Auf der Brüsseler Weltausstellung 1958 verharren die Besucher des französischen Pavillons vor einem äußerlich unauffälligen Stand. Dort lag ein vor 60 Jahren von Marie Curie benutztes Notizbuch. Daneben stand ein Geigerzähler, der durch ständiges Ticken starke Radioaktivität anzeigte. Nach 1600 Jahren wird die Strahlungsenergie erst um die Hälfte kleiner geworden sein. Marie Curie war die todbringende Wirkung großer Strahlungsdosen des Radiums noch nicht bekannt. Sie, die 40 Jahre ihres Lebens mit Radium und seinen Strahlen in Berührung gekommen war, starb am 3. Juli 1934 an den Folgen der entstandenen Strahlenkrankheit.

89. Aktinium (Ac)

Aktinium wurde 1899 von *A. Debierne* entdeckt, der im Laboratorium des Ehepaars *Curie* arbeitete. Es war anzunehmen, daß Aktinium den Seltenerdelementen ähnlich sein mußte, da es bei Aufbereitung eines Uranerzes mit diesen Elementen in der gleichen Fraktion gefunden wurde. Die Darstellung chemisch reinen Aktiniums gelang wegen der dabei auftretenden besonderen Schwierigkeiten erst ein halbes Jahrhundert nach seiner Entdeckung. 1950 wurde es mit Hilfe von Kernum-

wandlungen des Radiums in reinem Zustand isoliert. Zur Zeit sind 10 Aktiniumisotope bekannt. Ihre Halbwertszeit liegt zwischen 0,1 Sekunde (Aktinium 221) und 22 Jahren (Aktinium 227). Aktinium 227 findet sich in der Natur in allen Uranerzen als Gleichgewichtsprodukt des radioaktiven Zerfalls des seltenen Isotops Uran 235, auch Aktinouran genannt, das die ungeheure Halbwertszeit von $7,13 \cdot 10^8$ Jahren hat. Da Uran 235 ein seltenes Isotop ist, das im Uran mit nur 0,7 % enthalten ist, und da Aktinium schnell zerfällt, ist die Natur sehr arm an diesem Element. Eine Tonne Pechblende enthält 0,15 mg Aktinium 227. Während Radium in Uranerzen noch in einem Verhältnis von 1 : 3 Millionen enthalten ist, kommt Aktinium nur im Verhältnis 1 : 7 Milliarden vor. Da die Aktinium chemisch sehr ähnlichen Seltenen Erden selbst in den reinsten Uranerzen viele Male häufiger sind, kann man sich leicht vorstellen, wie schwierig und unrentabel die Isolierung von Aktinium aus natürlichen Quellen ist.

Nachdem der Amerikaner *S. Peterson* 1949 gezeigt hatte, daß Radium durch Neutronenbeschuß in Aktinium umgewandelt werden kann, hatte *F. T. Hageman* 1950 erste Erfolge mit dieser Methode. Er gewann einige Milligramm einer Aktiniumverbindung. Später erhielten die Amerikaner *J. G. Stites*, *M. L. Salutsky* und *B. D. Stone* eine ähnlich geringe Menge metallisches Aktinium aus Aktiniumfluorid durch Reduktion mit Lithiumdämpfen. Nun konnte das Element genauer untersucht werden.

Außerlich ist Aktinium ein silberweißes, dem Lanthan sehr ähnliches Metall und wie dieses sehr aktiv, oxydiert sich leicht in feuchter Luft unter Bildung eines weißen Niederschlags. Der Schmelzpunkt des metallischen Aktiniums liegt mit $1040 \pm 10^\circ\text{C}$ höher als der des Lanthans. Im Dunkeln leuchtet es auf Grund seiner Radioaktivität mit einer charakteristischen blauen Farbe.

Die chemischen Eigenschaften des Aktiniums sind denen des Lanthans und der anderen Seltenerdelemente verwandt. Sie wurden besonders von den amerikanischen Chemikern *S. Friend*, *W. H. Zachariasen* und *F. Hageman* erforscht. Untersucht wurden winzige Mengen von nur etwa einem zehntausendstel Gramm (ein Tropfen reines Wasser ist 500mal schwerer), die die Experimente ebenso komplizierten wie die ge-

fährliche hohe Radioaktivität des Aktiniums. Sie wird auch im Namen dieses Metalls, des ersten Elements der Aktinidenreihe, angedeutet (aktin, griech.: Strahl).

Aktinium wird, wenn man von seinem Einsatz in der theoretischen Radiochemie absieht, kaum verwendet.

90. Thorium (Th)

Das Element Thorium wurde 1828 in oxidischer Form als Thorerde in einem Mineral der norwegischen Insel Lövö entdeckt. Das Mineral erhielt seinen Namen nach dem altgermanischen Donner- und Kriegsgott Thor.

Schon Berzelius versuchte, das Metall durch Reduktion des Doppelfluorids oder Doppelchlorids mit Kalium oder Natrium zu isolieren. Das Ergebnis war unbefriedigend. Die Darstellungsmethoden für Thorium und seine Verbindungen waren jedoch derart kompliziert, daß noch zu Ende des 19. Jahrhunderts 1 kg Thoriumsalz mehr als 4000 Mark kostete.

Ganz reines Thorium ist erst in neuerer Zeit nach dem Verfahren von *van Arkel* und *de Boer* durch Zersetzung des Jodids an Glühdrähten gewonnen worden.

Lange Zeit war Thorium nur einigen wenigen Chemikern bekannt. Das wurde anders, als man entdeckte, daß Thoriumdioxid beim Erhitzen ein helles, für das Auge angenehmes Licht aussendet. In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts kamen Gasglühlampen zum Beleuchten von Straßen und Räumen in Gebrauch. In der Leuchtgasflamme strahlte der aus einem Gemisch von Thorium- und Zeroxid bestehende Glühstrumpf ein helles Licht aus, da die Verbrennungswärme des Gases zum großen Teil in Lichtenergie umgewandelt wurde. Erst die elektrische Glühlampe löste den Gasglühstrumpf endgültig ab. Damit verlor Thorium seine technische Bedeutung, wenn man davon absah, daß sein Fluorid im Gemisch mit anderen Salzen als Füllmaterial der Dochkohlen für Scheinwerferbogenlampen benutzt wurde. Dieser Zustand änderte sich erst mit der Ausbreitung der Kernenergie. *Marie Curie* und, unabhängig von ihr, *G. C. Schmidt* entdeckten, daß Thorium radioaktiv ist, wenngleich nicht in dem Maße wie Radium. Es zerfällt allmählich, wobei es sich in Blei 208 (Thoriumblei oder

Thorium B genannt) verwandelt. Die Instabilität des Thoriumkerns wird praktisch ausgenutzt bei der Erzeugung von Atomenergie. Man kann aus diesem Element in sogenannten „Brutreaktoren“ in der Natur nicht vorkommende spaltbare Isotope erzeugen.

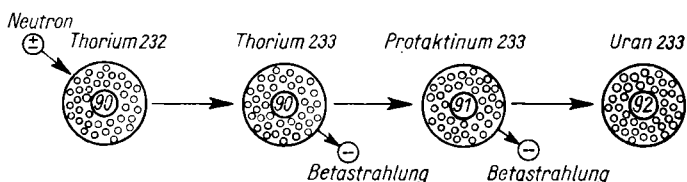


Bild 61. Umwandlung von Thorium 232 in Uran 233

Der Vorzug des Thoriums als Kernbrennstoff besteht darin, daß sein Kristallgitter erst bei 1400 ... 1500 °C eine Phasenumwandlung erleidet. Deshalb kann ein Thoriumreaktor bei höheren Temperaturen arbeiten.

Thorium ist in der Natur dreimal häufiger als Uran. Seine Verbreitung in der Erdkruste (0,0012 %) läßt sich mit der des Bleis vergleichen. Verbindungen dieses Elements sind im Monazitsand enthalten.

In seinem Äußeren und seinem Schmelzpunkt erinnert Thorium an Platin, während es hinsichtlich Dichte und Härte dem Blei verwandt ist. In chemischer Beziehung hat Thorium viel Ähnlichkeit mit Zerkon, nach dem Aufbau seiner Elektronenhülle gehört es zu den Aktiniden.

In chemisch reinem Zustand ist Thorium ein weißes grauschimmerndes Metall. Es hat eine Dichte von 11,7 g/cm³, sein Schmelzpunkt beträgt 1800 °C, für seinen Siedepunkt gibt es Angaben zwischen 3500 und 5200 °C. Bei einer Temperatur von 750 ... 850 °C ist Thorium unter Argonschutz gut schmiedbar. Es läßt sich auch zu Folien bis zu 0,025 mm Dicke auswalzen und zu Draht bis zu 0,08 mm Durchmesser ziehen. Seine mechanischen Eigenschaften werden selbst von unbedeutenden Beimengungen stark beeinflußt. Thorium besteht aus einem einzigen radioaktiven Isotop mit der Halbwertszeit von $1,39 \cdot 10^{10}$ Jahren.

Metallisches Thorium ist Bestandteil verschiedener Legierungen. Ein Zuschlag zu Wolfram verlängert die Lebensdauer von Glühfäden, da es die Rekristallisation vermindert. In der Röntgentechnik wird es zur Herstellung von Antikatoden benutzt.

Thoriumoxid findet als Katalysator bei der Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure, von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid und von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid Verwendung. Der hohe Schmelzpunkt des Thoriumdioxids macht diese Verbindung unerlässlich für Feuerfeststoffe, Muffeln und andere feuerfeste Keramik.

Thoriumoxid wird wegen seines hohen Absorptionsvermögens für Röntgenstrahlen als Kontrastmittel bei Untersuchung der Verdauungsorgane verwendet.

Erhebliche Mengen Thoriumoxid benötigte man bisher für die Herstellung der bei der Benzinsynthese nach *Fischer* und *Tropsch* verwendeten Mischkatalysatoren. Thoriumnitrat ergibt im Gemisch mit Magnesium Blitzlichtpulver.

91. Protaktinium (Pa)

Die Existenz des Protaktiniums wurde 1871 von *Mendelejew* vorausgesagt. Nachdem das Element Aktinium gefunden worden war, begann die Suche nach seinem Väterelement. Wäre dieses ein Betastrahler, käme nur ein Radiumisotop in Frage, wäre es Alphastrahler, müßte es sich um ein Isotop des Elements 91 handeln. Tatsächlich entdeckten 1917 die deutschen Chemiker *Otto Hahn* und *Lise Meitner* und unabhängig von ihnen die Engländer *F. Soddy* und *J. A. Cranston* ein langlebiges Isotop des Elements 91, das sich als Alphastrahler erwies. Hahn und Meitner nannten das Element Protaktinium (protos, griech.: der erste), womit dieses Element als Vater des Aktiniums gekennzeichnet werden sollte.

Protaktinium kommt im Uranerz vor, auf 3 Millionen Uranatome entfällt 1 Atom Protaktinium 231, d. h., 1 Tonne metallisches Uran enthält nur 300 mg Protaktinium.

Uran 235 zerfällt unter Alphastrahlung in den Vater des Protaktiniums Thorium 231. Dieses ist ein Betastrahler, unter Beibehaltung der Massenzahl entsteht das nächstschwerere Ele-



Bild 62. Otto Hahn

ment, Protaktinium 231. Mit einer Halbwertszeit von 34 000 Jahren wandelt es sich in Aktinium 227 um.

1927 gelang es dem deutschen Wissenschaftler *A. von Grosse*, aus etwa 500 kg Ausgangsmaterial 9 mg reines Protaktiniumpentoxid zu isolieren. Geringe Mengen metallisches Protaktinium stellte von Grosse erstmalig 1934 dar. Der Wert dieser wissenschaftlichen Leistung läßt sich nur ermessen, wenn man bedenkt, daß der Gehalt der Erdrinde an Protaktinium etwa 10^{-10} % beträgt. Aus 5,5 t Abfällen böhmischer Pechblende wurden 0,5 g einer verhältnismäßig reinen Protaktiniumver-

bindung gewonnen. Bis vor kurzem war Protaktinium das am wenigsten verstandene Element der Aktiniden (d.h. der auf das Aktinium folgenden Elemente). Das liegt neben seiner schwierigen Gewinnung aus natürlichen Rohstoffen vor allem am eigenartigen Verhalten seiner Verbindungen in wäßrigen Lösungen. Nachdem man künstliches Protaktinium 231 herstellen konnte, wurde das Studium der Protaktiniumverbindungen wesentlich erleichtert. Dabei fiel vor allem die große Tendenz zur Kolloidbildung auf.

Über die Verwendung des Protaktiniums zu sprechen, wäre gegenwärtig noch verfehlt.

92. Uran (U)

In der griechischen Mythologie ist Uranos der Gott des Himmels, und als Sohn und Gatte der Gaia (Erde) wird er zum Vater der Titanen und Zyklopen. Den Namen Uranos gab man auch dem siebenten Planeten des Sonnensystems, der 1781 von dem englischen Astronomen *William Herschel* entdeckt wurde. Zu Ehren dieser Leistung nannte *M. Klaproth* einen bei Untersuchung der Pechblende 1789 gefundenen neuen Stoff Uran und bezeichnete ihn als Halbmetall. 1841 erbrachte der französische Chemiker *E. M. Péligot* den Nachweis, daß bei der Klaprothschen Darstellungsweise, Abrösten von Uran(VI)-oxidhydrat mit Kohle, kein freies Uran, sondern schwarzes, metallisch aussehendes Urandioxid entsteht. Péligot reduzierte Urantetrachlorid mit metallischem Kalium zum reinen Metall Uran. Dieses Verfahren gilt noch heute für die Reindarstellung des Metalls.

Dieses Element kennzeichnete den Beginn einer neuen Epoche in der Entwicklung der Menschheit, der Epoche der Kernenergie. Noch vor kurzem nur einem kleinen Kreis von Wissenschaftlern bekannt, steht Uran heute auf der Tagesordnung internationaler Konferenzen. Dieses Element wurde nicht nur zum Wertmesser des wissenschaftlich-technischen Fortschritts, sondern auch des militärischen Potentials jedes Staates. Der technische Fortschritt der gesamten Menschheit ist untrennbar mit der Anwendung der Uranenergiequellen verbunden. In den Händen der imperialistischen Welt wird

Bild 63. Komplexe Kernbrennstoffausnutzung

Uran als Rohstoff der Kernwaffenproduktion zur ständigen Gefahr für die Existenz des Lebens auf der Erde. Seit Jahren setzen sich fortschrittliche Menschen aller Länder unter Führung der Sowjetunion gegen den Mißbrauch der Atomenergie ein und kämpfen gegen Herstellung, Erprobung und Anwendung der Kernwaffen. Erste Erfolge waren der Moskauer Vertrag von 1963, nach dem sich u. a. die USA, Großbritannien und die UdSSR verpflichteten, keine Kernwaffenversuche im Weltraum, in der Atmosphäre und unter Wasser mehr durchzuführen, und 1967 der Vertrag über die Nichtweitergabe von Kernwaffen.

Fast bis Ende des 19. Jahrhunderts war Pechblende, eine Verbindung von Uran(IV)- und Uran(VI)-oxid, der einzige allgemein bekannte Vertreter der Uranverbindungen. Man benutzte sie bei der Herstellung des fluoreszierenden Uranglases, das im durchfallenden Licht gelblich oder orangefarben, im auffallenden Licht grün erscheint. Auch in der Porzellanmalerei, besonders bei kostbarem Sèvres-Porzellan, fand Pechblende für die sogenannte Unterglasurmalerei Verwendung. Überhaupt arbeitete man zu dieser Zeit das Uranerz nur deshalb zu Uranverbindungen auf, um aus ihnen Farben herstellen zu können. Je nach Uranmenge und Bleigehalt der Glasur erhält man außerordentlich echte und beständige Farben von Gelb bis Samtschwarz.

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts entdeckten *Marie* und *Pierre Curie* in den billigen Abfällen des Uranerzes Radium. In der Folge wurde die Pechblende Ausgangsmaterial für die Darstellung des neuen Elements. Uran selbst beachtete man nach der Ausscheidung des Radiums kaum, seiner Verwendung als Legierungsbestandteil für Schnellarbeitsstahl standen die ungeheuren Schwierigkeiten bei der Darstellung des reinen Metalls entgegen. Da die Uranverbindungen ohne technischen Wert blieben, waren sie in den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts bedeutend billiger als Radium. Diese Situation änderte sich, als *Otto Hahn* und *Fritz Straßmann* 1938 die Kernspaltung entdeckten. Wird Uran mit Neutronen bestrahlt, so spaltet sich neben der Bildung eines instabilen Kerns mit einer höheren Massenzahl der Atomkern in Kerne mittelschwerer Elemente. Das im natürlichen Isotopengemisch des Urans mit 99,3 % enthaltene Uran 238 wird nur von schnellen

Neutronen gespalten, Uran 235 dagegen von langsamen. Außerdem stellten die sowjetischen Wissenschaftler *G. N. Fljorow* und *K. A. Petrshak* 1940 fest, daß die Uranatome unter Entwicklung einer ungeheuren Wärmeenergie zum spontanen Zerfall ihres Kerns neigen. Diese Erscheinung ist viel seltener als der gewöhnliche Alphazerfall (1 000 000 : 1). Diese Reaktion setzt Neutronen frei, die nunmehr eine Spaltung des Urans 235 ermöglichen.

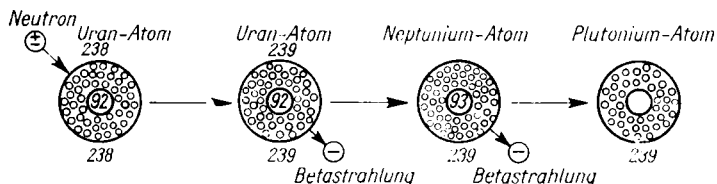


Bild 64. Umwandlung von Uran 238 in Plutonium 239

Das Uranisotop mit der Massenzahl 235 und Plutonium 239 sind für eine Spaltung durch Neutronen besonders geeignet. Bei der Kernspaltung des Urans 235 entstehen neben den Bruchstücken (Atome mit einer kleineren Massenzahl als der des Urans) auch zwei bis drei Neutronen je Uranatom, die, wenn sie in benachbarte Kerne eindringen, ihrerseits wiederum eine Kernspaltung auslösen. Bei mehrfacher Wiederholung dieser schnell verlaufenden Prozesse wächst der Zerfall der Atome lawinenartig an, es kommt zur Kettenreaktion. Diesen Vorgang bezeichnet man als Atomexplosion, die sich dabei entwickelnde ungeheure Energiemenge als Atomenergie. Auf der Anwendung der Kettenreaktion von Uran und Plutonium beruht die Wirkungsweise der Atombombe.

Im natürlichen Isotopengemisch entfallen auf Uran 235 nur 0,714 %; dies entspricht einer Menge von 7,14 g Uran 235 je Kilogramm natürlichen Urans. Für die Anwendung der Atomenergie machen sich Verfahren notwendig, mit denen Isotope dargestellt bzw. getrennt werden können, oder die Isotopengemische müssen mit Uran 235 angereichert werden. Bei der Isotopentrennung im Gasdiffusionsverfahren durchdringt gasförmiges Hexafluorid des Urans 235 ein poröses Graphitfilter schneller als Hexafluorid des Urans 238.

Uran ist ein weiches, silberweißes Metall, das zweieinhalbmal

schwerer als Eisen und mehr als anderthalbmal schwerer als Blei ist. Dieses chemisch sehr aktive Element bildet viele Verbindungen, reagiert leicht mit zahlreichen Nichtmetallen und liefert Legierungen und Verbindungen mit Quecksilber, Zinn, Kupfer, Blei, Aluminium, Wismut, Eisen und anderen Metallen. Es ist das am gründlichsten erforschte Element des Periodensystems.

Vom metallischen Uran sind einige kristalline Modifikationen bekannt, die unter deutlicher Volumenänderung ineinander übergehen. Der erste Übergang vollzieht sich bei 668 °C. Deshalb ist in Uranreaktoren keine höhere Temperatur zulässig.

Schon bei 100 °C wird Uran von Wasser unter Bildung von Oxiden und Hydriden zersetzt, bei 700 °C verbrennt kompaktes Uran. Als Schutz müssen die Uranstäbe des Reaktors deshalb einen Aluminiumüberzug erhalten. Wegen der großen chemischen Reaktionsfähigkeit (Affinität zu Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff) ist die Darstellung metallischen Urans mit großen Schwierigkeiten verbunden, um so mehr, da Uran nicht durch Elektrolyse oder Sublimation gewonnen werden kann.

Für den Schmelzpunkt des Urans gab man 1925 1850 °C an, 1932 1650 °C, 1935 1400 °C und 1956 nannten die meisten Autoren 1132 °C. Diese unterschiedlichen Angaben erklären sich aus der Vervollkommnung der Reinigungstechnik und der Darstellungsverfahren. Je reiner man das Uran erhalten konnte, um so niedrigere Werte fand man bei der Bestimmung des Schmelzpunktes.

Uran ist in der Natur stark verbreitet. Man nimmt an, daß sich seine Hauptmasse ($1,3 \cdot 10^{14}$ t) in den oberen Schichten der Erdrinde bis zu einer Tiefe von 16 ... 20 km befindet. Ein kleiner Teil liegt in Tiefen von 45 ... 48 km. Aus Angaben der Geochemie weiß man, daß die Masse der Erdrinde bei 20 km Dicke etwa $3,25 \cdot 10^{19}$ t und der mittlere Gehalt an Uran $4 \cdot 10^{-6}$ g je Gramm Gestein beträgt. Nur ein Bruchteil der Vorkommen ist jedoch für den Abbau leicht zugänglich.

Die größte Bedeutung für die Urangewinnung haben die oxidischen Mineralien Uraninit und Pechblende. Uraninit ist ein dichter, feinkörniger grauer bis schwarzer Stoff, der seinen chemischen Eigenschaften nach den Uranoxiden nahesteht. Er

setzt sich in der Hauptsache aus kristallinem Urandioxid (40 %) mit Beimengungen anderer Verbindungen zusammen.

Die Pechblende ist eine amorphe Abart des Uraninits, die im Bruch starken pechartigen Glanz zeigt. Sie enthält 40 ... 75 % Uran. Auch der Cleveit ist eine Abart des Uraninits und wird für die Urangewinnung genutzt. Zu den abbauwürdigen Uranmineralien gehören außerdem Carnotit, ein Uranvanadat (Uransalz der Vanadinsäure), das sedimentäre Lagerstätten bildet, sowie Uranphosphat, Urankarbonat und Uransulfat. Uranerzvorkommen gibt es fast in allen Ländern, am reichsten sind die im Kongo, in Kanada und den USA. Uranlagerstätten haben auch die Sowjetunion, die volksdemokratischen Länder und Südafrika. Die älteste Uranerzlagerstätte befindet sich im Gebiet von Jáchymov (ČSSR). Die DDR hat Pechblendelagerstätten im Erzgebirge bei Schneeberg und Marienberg.

In geringen Mengen findet sich Uran auch in Kohle, Erdöl, Meer- und Grundwasser, auch in Granit.

Einige Pflanzen absorbieren aus dem Boden neben anderen Elementen auch Uran, speichern es und zeigen dadurch bei ihrer Analyse in der Nähe gelegene Uranlagerstätten an. Besonders charakteristisch sind in dieser Beziehung einige Pilze und deren Sporen, die bis zu 0,2 mg je 100 g Masse speichern. Verhältnismäßig viel Uran, einige hunderttausendstel Prozent, enthalten auch die endokrinen (d. h. die ins Blut abscheidenden) Drüsen der Tiere und Menschen.

Alle Uranmineralien enthalten eingeschlossenes Helium. Als sich die Forscher mit dieser Erscheinung befaßten, entdeckten sie bald Blei. Dabei erwies sich, daß die Bleisotope mit den Massenzahlen 206 und 207 Begleiter des Urans sind. Der langsame radioaktive Zerfall des Urans durchläuft mehrere Stadien und endet mit der Bildung stabiler, unveränderlicher Atome von Blei 206 und 207. Uran ist also ein entfernter Verwandter des Bleis. Kennt man die Menge der Bleisotope 206 und 207 in Gesteinen und die Bildungsgeschwindigkeit dieser Isotope aus Uran, dann läßt sich mit großer Genauigkeit das Alter der Gesteine bestimmen. So wurden die uranhaltigen Erze zu natürlichen Zeitmessern, an denen Physiker, Chemiker und Geologen Jahrtausende und Jahrmillionen der Erdgeschichte ablesen können.

Bild 65. Atomelbtrecher „Lenin“

Wichtig sind die Uranvorkommen für den Energiebedarf der Welt. Man berechnete, daß die Vorräte 40 000 Jahre reichen, wenn man sie mit einem Wirkungsgrad von 0,25 in Kernenergie umwandelt. Die Vorräte an Kohle und Erdöl werden dagegen bei dem gegenwärtigen intensiven Bedarf und unter Berücksichtigung der heute erkundeten Lagerstätten nach 1000 Jahren erschöpft sein.

1958 wurde das erste Atomkraftwerk in Shippingport in den USA in Betrieb genommen, im gleichen Jahre das erste englische Atomkraftwerk in Calder Hall.

Die Sowjetunion baut Atomkraftwerke mit einer Gesamtleistung von 2,5 Mill. kW, in den nördlichen Meeren bahnt sich der Atomeisbrecher „Lenin“ seinen Weg. Er hat eine Wasserverdrängung von 16 000 t und eine Antriebsmaschinenleistung von 44 000 PS. Seine spezifische Antriebskapazität (Verhältnis der Gesamtmaschinenleistung zur Wasserverdrängung eines Schiffes in PS/t) beträgt somit 2,75 PS/t, während der leistungsstärkste Eisbrecher der Welt ohne atomaren Antrieb, der amerikanische Eisbrecher „Gletscher“, nur eine spezifische Antriebsleistung von 2,2 PS/t hat.

Der Reaktor des Atomeisbrechers „Lenin“ wird mit 1600 kg Uran beschickt, worin Uran 235 auf 5 % angereichert ist.

In den meisten entwickelten Ländern der Welt wurden große Atomkraftwerke gebaut oder sind geplant. Seit 1966 verfügt die DDR über ein mit Unterstützung der Sowjetunion erbautes Atomkraftwerk in Rheinsberg.

In den Jahren 1967 bis 1975 soll der Anteil der Atomenergie im Weltmaßstab 12...35 % der Energieerzeugung betragen.

93. Neptunium (Np)

1934 glaubte der tschechische Ingenieur *Odolen Koblic* im Schlammwasser der Uranradium-Aufbereitungsanlage der Bergwerke von Jáchymov ein neues Element entdeckt zu haben, das im Periodensystem auf Uran folgen sollte und das er zu Ehren seiner Heimat Bohemium nannte. Nach genauer Untersuchung erkannte Koblic jedoch, daß das von ihm isolierte Element dem Wolfram sehr ähnlich sei.

In den dreißiger bis vierziger Jahren des 20. Jahrhunderts

suchte man in vielen Laboratorien der Welt nach neuen Resultaten des Kernbeschusses stabiler Atome mit Neutronen. Beim Beschuß von Uran fand man ein neues Element mit der Massenzahl 239, das mit der Ordnungszahl 93 im Periodensystem auf Uran folgte. Es wurde 1940 erstmalig von den amerikanischen Wissenschaftlern *E. M. McMillan* und *P. H. Abelson* dargestellt und erhielt in Anlehnung an eine astronomische Parallelerscheinung den Namen Neptunium.

1846 entdeckte der Berliner Astronom *J. G. Galle* auf Grund von Vorausberechnungen der Astronomen *U. Leverrier* und *J. Adams* einen neuen Planeten, den Neptun, der als achter hinter dem Uranus die Sonne umkreist. 1940 war Uran das letzte Element im Periodensystem. Darum nannte man das erste Element der Transurangruppe (jenseits des Urans stehende Elemente ab Ordnungszahl 93) Neptunium.

In jüngster Zeit wurden in Uranerzen verschwindend kleine Mengen Neptunium entdeckt, die sich nur qualitativ ermitteln lassen. Neptunium ist ein dehnbares, silbrig glänzendes Metall mit einer Dichte von $19,5 \text{ g/cm}^3$. Sein Schmelzpunkt liegt bei 640°C . Diese Werte konnten die Wissenschaftler nur unter größten Schwierigkeiten ermitteln. Die ersten meßbaren Neptuniummengen waren nur Mikrogramme schwer ($1 \mu\text{g} = 10^{-6} \text{ g}$). Um solche Mengen zu wiegen, bedurfte es außerordentlich empfindlicher Waagen. Für die Ermittlung der Dichte standen $40 \mu\text{g}$ zur Verfügung, die man in einem Röhrchen von $0,3 \text{ mm}$ Innendurchmesser unterbrachte.

Die Darstellung metallischen Neptuniums ist sehr kompliziert. Als Ausgangsmaterial dient Neptuniumfluorid. Bei der Reduktion dieses Salzes mit Bariumdämpfen bei einer Temperatur von 1200°C in einem Berylliumoxid-Tiegel erhält man reines Neptunium. Erwärmt wird mittels eines Tantalglühfadens, der über Wolframkontakte mit elektrischem Strom angeheizt wird.

Neue Untersuchungen ergaben, daß Neptunium viele radioaktive Isotope hat. Am langlebigsten ist Neptunium 237 (Halbwertszeit $2,25 \cdot 10^6$ Jahre), das man 1942 beim Bestrahlen von Uran mit schnellen Neutronen erhalten hatte. Die Halbwertszeiten der übrigen Neptuniumisotope betragen nur Stunden oder Minuten. Neptunium bildet sich aus Uran als Nebenprodukt bei der Plutoniumgewinnung.

94. Plutonium (Pu)

Die Welt wurde 1930 durch eine bemerkenswerte Nachricht in Aufregung versetzt: Ein neuer Planet war entdeckt worden, dessen Existenz *Percival Lowell*, Astronom, Mathematiker und Autor phantastischer Erzählungen über das Leben auf dem Mars, schon Jahre vorher angekündigt hatte. Auf Grund langjähriger Beobachtungen der Bewegungen des Uranus und des Neptuns schlußfolgerte Lowell, daß jenseits der Neptunbahn noch ein neunter Planet im Sonnensystem vorhanden sein müsse, dessen Entfernung von der Sonne das Vierzigfache des Abstandes Erde – Sonne betrage und dessen Bahnelemente Lowell noch 1915 berechnete. Anhand von Fotoaufnahmen, die am 21., 23. und 29. Januar 1930 angefertigt worden waren, entdeckte der Astronom *C. W. Tombaugh*, der am Lowell-Observatorium in Flagstaff (Arizona, USA) tätig war, den vorausgesagten Planeten, dem man den Namen Pluto gab. Nach dieser Entdeckung nannte man das zweite Element in der Reihe der Transurane Plutonium. Es wurde 1940 von dem amerikanischen Wissenschaftler *G. T. Seaborg* und seinen Mitarbeitern *E. M. McMillan*, *A. C. Wahl* und *J. W. Kennedy* durch Bestrahlung von Uran mit hochbeschleunigten Deuteronen dargestellt. In der Natur entdeckte man Plutonium erst nach seiner künstlichen Darstellung.

Plutonium ist im allgemeinen in Form einer natürlichen Beimengung in den Erzen des Urans enthalten. Man nimmt an, daß es sich durch Neutroneneinfang der Urankerne bildet. Dabei entstehen jedoch nur verschwindend geringe Mengen (auf 140 Milliarden Uranatome kommt ein Plutoniumatom), so daß von einer praktischen Gewinnung des Elements aus Uranerzen nicht die Rede sein kann. Der amerikanische Chemiker *D. F. Peppard* stellte 1951 Mikrogrammengen von Plutonium 239 aus einem kongolesischen Pechblendekonzentrat her. Für jedes Mikrogramm Plutonium waren 100 t Erzkonzentrat erforderlich. Plutonium ist ein glänzendes Metall, dessen Schmelzpunkt bei 640 °C liegt. Die Dichten der verschiedenen Modifikationen sind unterschiedlich und liegen zwischen 16,0 bis 19,8 g/cm³. Eine dieser Zustandsformen weist eine interessante Eigenart auf. Bei Erwärmung dehnt sie sich nicht wie andere Metalle aus, sondern zieht sich zusammen.

Bisher sind 13 Isotope des Plutoniums mit den Massenzahlen 232 bis 244 bekannt. Praktische Verwendung findet nur Plutonium 239, das eine Halbwertszeit von 24 360 Jahren hat.

Plutonium hat als einziges Element der Transurane technische Bedeutung. Deshalb sind seine chemischen Eigenschaften besser erforscht als die vieler altbekannter Elemente. Mit der Vervollkommnung der Darstellungstechnologie wuchs die Plutoniumproduktion sprunghaft von einigen in Laboratorien hergestellten Mikrogramm bis zu Mengen, die nach Kilogramm zählen und in den Kernreaktoranlagen gewonnen werden. Plutonium war das erste künstliche Element, das 1942 in wägbaren Mengen dargestellt wurde. Es bildet sich bei der Uranspaltung im Kernreaktor. Seine äußerst komplizierte Isolierung aus einem Gemisch gelang zuerst und in sehr kurzer Zeit in den USA. Ziel dieser Forschungen war die Atombombe. Am 9. August 1945 wurde die erste in den USA hergestellte Plutoniumbombe auf die friedliche Bevölkerung der Stadt Nagasaki abgeworfen. Ihrer Explosion fielen Zehntausende von Menschen zum Opfer, und weitere Hunderttausende wurden schwer verletzt. Nur in der Atomindustrie für friedliche Zwecke hat Plutonium eine menschenwürdige Perspektive.

Im Schnellreaktor (Reaktor mit schnellen Neutronen) eines sowjetischen Instituts des Staatlichen Komitees für friedliche Nutzung der Atomenergie bestehen die Kernbrennstoffstäbe aus Plutonium. Die Leistung des Reaktors beträgt 5 MW. Mit seiner Hilfe läßt sich der Kernabbrand, die Asche des Spaltprozesses, wieder in neuen Kernbrennstoff verwandeln. Bekanntlich enthält jedes Kilogramm natürlichen Urans nur etwas mehr als 7 g des als Kernbrennstoff geeigneten Urans 235. Der Rest ist Uran 238, die Asche des „Atomofens“. Im ersten sowjetischen Atomkraftwerk, das mit langsamen Neutronen arbeitet, ist der Kernbrennstoff mit 5 % Uran 235 angereichert. Auf den Kernabbrand entfallen 95 % der Gesamtmasse. Bringt man diesen in die aktive Zone eines Schnellreaktors, dann verwandelt sich Uran 238 unter der Einwirkung schneller Neutronen in Plutonium, den zur Zeit wertvollsten Kernbrennstoff. Die Aufarbeitung des erschöpften Brennstoffs bzw. dessen Verwandlung in Plutonium bezeichnet man als Brütverfahren, und den Reaktor, wenn er ausschließlich diesem Zwecke dient, als Brutreaktor.

95. Amerizium (Am)

Ende 1944, Anfang 1945 wurde im metallurgischen Laboratorium der Universität Chikago, dem späteren Argonne-Nationallaboratorium, ein neues Element entdeckt. Es war das dritte in der Gruppe der Transurane. *G. T. Seaborg, R. A. James, L. O. Morgan* und *A. Ghiorso* stellten es durch Neutronenbestrahlung künstlich aus Plutonium 239 dar.

Das neuentdeckte Element wurde im Periodensystem unter der Ordnungszahl 95 an der Stelle der Aktiniumreihe eingeordnet, an der bei den Lanthaniden Europium steht. Damit wollte man die Ähnlichkeit des neuentdeckten Elements mit Europium unterstreichen, dem Element, das seinen Namen zu Ehren der Alten Welt trägt. Hieran anknüpfend, gab man dem Element 95 zu Ehren der Neuen Welt den Namen Amerizium.

Zur Zeit sind mehr als zehn Isotope des Ameriziums bekannt, deren Halbwertszeiten von wenigen Minuten bis zu einigen Jahrtausenden reichen.

Metallisches Amerizium wurde erstmalig 1951 von *E. F. Westrum* und *L. Eyring* durch Reduktion von Ameriziumfluorid mit metallischem Barium in einem Tiegelchen aus Berylliumoxyd dargestellt. Der Vorgang vollzog sich bei fast 1200 °C in einem Hochvakuum-Mikroofen.

Amerizium ist ein silberweiß glänzendes, durch Schmieden, Walzen und Ziehen gut verformbares Metall mit einer Dichte von 11,7 g/cm³. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 1100 °C.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Amerizium dient Plutonium 241, das sich durch Bestrahlung im Kernreaktor aus Plutonium 239 bildet. Die Halbwertszeit des Plutoniums 241 (13 Jahre) ermöglicht sorgfältige Reinigung von Begleitstoffen, ohne daß dabei Amerizium mit ausgeschieden wird. Da auch die Halbwertszeit des Ameriziums relativ groß ist (458 Jahre), kann dieses Isotop in verhältnismäßig großen Mengen (bis zu einigen Gramm) in Plutoniumlösungen, die sich einige Jahre halten, angesammelt werden. Den Ausscheidungsprozeß des Ameriziums aus der Plutoniumlösung bezeichnet man mit „Melken“, die Plutoniumlösung folgerichtig als „Kuh“.

Wegen der im Vergleich zu Uran, Neptunium und Plutonium

größeren Beständigkeit des dreiwertigen Zustands in saurer Lösung kann man Amerizium durch Ausfällungs- und Ionenaustauschmethoden sowie durch Extraktion mit Hilfe von Lösungsmitteln von diesen Elementen abtrennen. Wichtige Arbeiten auf diesem Gebiet leisteten die Wissenschaftler des Forschungslaboratoriums von Los Alamos in New Mexico. Sie untersuchten eingehend die chemischen Eigenschaften des Ameriziums und ließen sich nicht von der mit dieser Aufgabe verbundenen Lebensgefahr — Amerizium sendet in der Minute 7000 Milliarden Alphateilchen je Gramm aus — beirren. Amerizium erinnert sehr an die typischen Seltenerdelemente. Zwar ist drei-, vier-, fünf- und sechswertiges Amerizium bekannt, am beständigsten, besonders in Lösungen, sind jedoch die Verbindungen des dreiwertigen Ameriziums.

Wie sowjetische Wissenschaftler festgestellt haben, enthält auch die Erdkrinde winzigste Mengen natürlichen Ameriziums.

96. Kurium (Cm)

Beim Beschuß des Plutoniums 239 mit Heliumionen fanden 1944 *G. T. Seaborg*, *R. A. James* und *A. Ghiorso* unter den Spaltprodukten ein Element, dem nach seiner Kernladung die Ordnungszahl 96 zukommen mußte.

Später stellte man fest, daß das Element 96 auch durch Bestrahlung von Amerizium 241 mit Neutronen im Kernreaktor künstlich dargestellt werden kann.

Im Periodensystem erhielt es seinen Platz unter einem Element der Lanthanidenreihe, das nach *Gadolin*, dem berühmten

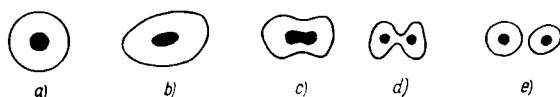
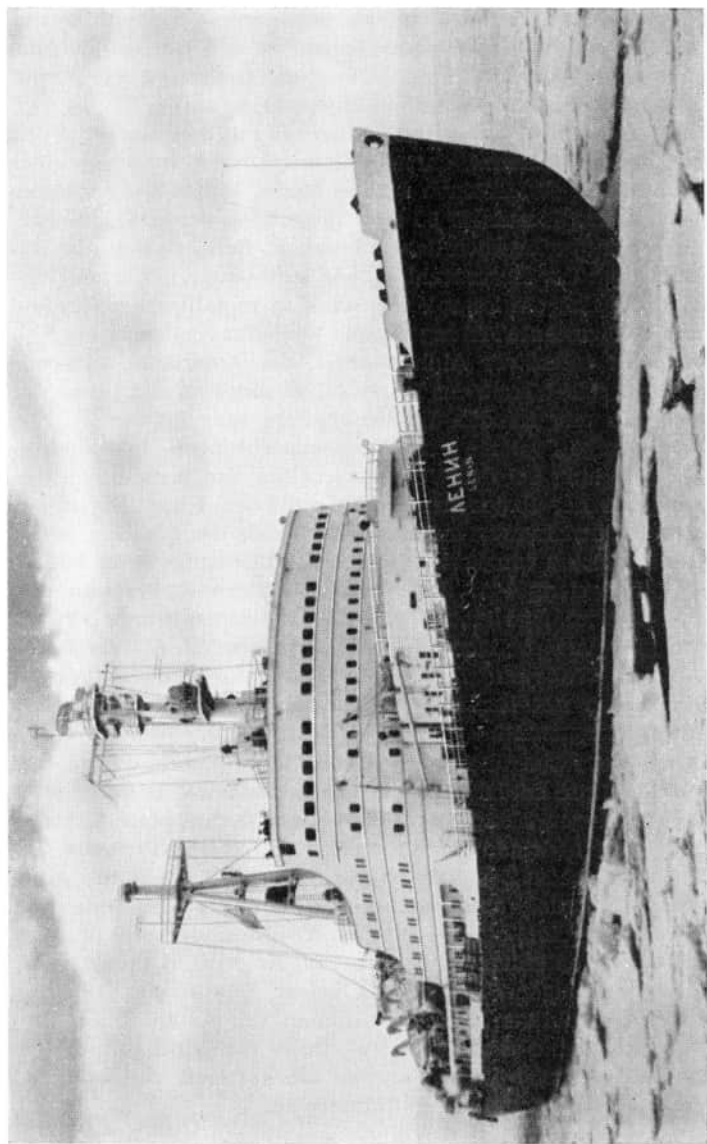


Bild 66. Schematische Darstellung der Spaltung eines angeregten schweren Kerns

Die Anregungsenergie bewirkt Vergrößerung der Kernoberfläche und Verformung des Kerns. In der Folge schnüren sich Kern und Protonen (schwarz) mehr und mehr ein. Dadurch entstehen zwei getrennte Protonenanordnungen, die sich gegenseitig abstoßen. Der stark eingeschnürte Kern wird in zwei Teilkerne zerrissen, die mit großer Geschwindigkeit auseinanderfliegen



Forscher auf dem Gebiete der Seltenerden benannt wurde. Analog dazu gab man dem Element 96 den Namen Kurium, um damit *Marie* und *Pierre Curie*, die genialen Forscher auf dem Gebiete der radioaktiven Elemente, zu ehren.

Zur Zeit sind 13 Isotope des Elements mit den Massenzahlen 238 bis 250 bekannt, deren Halbwertszeiten zwischen einer Stunde und 40 Millionen Jahren liegen. Einige der schweren Isotope des Elementes 96 sind ihrer besonderen Eigenschaften wegen außerordentlich interessant. Beispielsweise ist das Isotop mit der Massenzahl 242 ein so intensiver Wärmestrahler, daß sich ein kompaktes Stück in metallischem Zustand unter Wärmeentwicklung bis zur Weißglut erhitzen kann.

Als sehr intensiver Alphastrahler, der Amerizium tausendfach übertrifft, kann das Isotop 242 Gesundheit und Leben der mit ihm umgehenden Wissenschaftler sehr gefährden. Nur zuverlässige Systeme von Schutzeinrichtungen, hochentwickelte Technik bei den Versuchsarbeiten und pedantische Genauigkeit der Experimentatoren schließen schädliche radioaktive Einwirkungen auf den Organismus der Forscher aus.

Die Isolierung von Verbindungen des Elementes 96 in reinem Zustand gelang 1947 den Wissenschaftlern *J. Perlman* und *L. B. Werner*. Das metallische Element selbst wurde 1951 in Mengen von einigen Mikrogramm von *J. C. Wallmann*, *W. W. T. Crane* und *B. B. Cunningham* durch Reduktion des Trifluorids mit Bariumdämpfen bei einer Temperatur von 1275 °C dargestellt.

Sowjetische Chemiker und Physiker haben nachgewiesen, daß auf der Erde natürliches Kurium, wenn auch in verschwindend geringen Mengen, vorhanden ist. Der mittlere Gesamtgehalt der Erdkrinde enthält hundertmilliardstel Prozente.

In metallischem Zustande ist das Element 96 ein silbrig glänzendes, schmied- und ziehbares Metall, das sich bedeutend leichter oxydiert als die anderen Transurane. Seine im Vergleich zu Neptunium, Plutonium und Amerizium anomal hohe Reaktionsfähigkeit hängt mit seiner intensiven Erhitzung durch radioaktiven Zerfall zusammen. Die beständigsten Verbindungen sind die des dreiwertigen Elementes. In diesem Zustand erinnert es sehr an die dreiwertigen Verbindungen der Lanthanide und der Aktiniumreihe.

97. Berkelium (Bk)

1949 entdeckten *A. Ghiorso*, *S. G. Thompson* und *G. T. Seaborg* das erste Isotop des Elementes 97.

In Anlehnung an das entsprechende Lanthanidenelement Terbium, das seinen Namen nach dem schwedischen Dörfchen Ytterby erhielt, in dessen Umgebung einige Seltenerdelemente gefunden worden waren, nannte man das ihm in seinen Eigenschaften sehr ähnliche Element 97 nach der kleinen Universitätsstadt Berkeley in Kalifornien Berkelium, da man hier einige Aktinidenelemente entdeckt hatte.

Diesem Akt gingen angespannte Forschungsarbeiten voraus, die der Vervollkommnung des Ionenaustauschs galten, ohne die es unmöglich war, exakte Daten über die wechselseitigen Beziehungen der Aktiniden zu erhalten. Je schwerer die Aktinidenelemente werden, um so bevorzugter treten sie dreiwertig auf. Damit ist die Anwendung von Oxydations- und Reduktionsreaktionen zu ihrer Trennung ausgeschlossen.

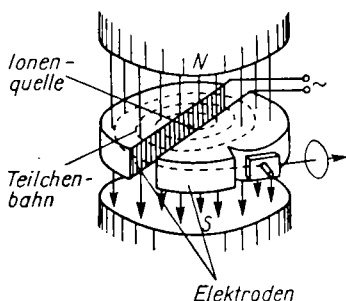


Bild 67
Schema eines Kreisbeschleunigers

Das erste Berkeliumisotop erhielt man beim Beschuß des Ameriziums 241 mit Alphateilchen (Heliumkerne), die im Zyklotron beschleunigt worden waren.

Dringen sie in den Ameriziumkern ein, so schlugen sie aus ihm Neutronen heraus: So entstand der Kern des Isotops Berkelium 243. In der Folge wurden noch einige Isotope des Berkeliums künstlich dargestellt, deren Halbwertszeiten mit Ausnahme der der Isotope Berkelium 249 und 247 (Halbwertszeiten 314 Tage bzw. 700 Jahre) zwischen 3 Stunden und einigen Tagen liegen. Die Darstellung des Berkeliums 247 ermög-

lichte ein allseitiges und sorgfältiges Studium der Eigenschaften des Elements und seiner Verbindungen. Dazu sind allerdings Teilchenbeschleuniger erforderlich, die Teilchenströme mit bedeutend höheren Geschwindigkeiten erzeugen, als sie den amerikanischen Forschern zur Verfügung stehen. *Glenn Seaborg*, der Vorsitzende der amerikanischen Atomenergiekommission, sagte bei der Besichtigung des Kernreaktors in Melekess östlich von Uljanowsk, der ein Strahlenbündel von 10^{15} Neutronen je Quadratzentimeter in der Sekunde erzeugen kann: „Wir blicken mit Neid auf diesen Reaktor... Kein Reaktor der Welt liefert einen solch intensiven Neutronenstrom...“

98. Kalifornium (Cf)

Bald nach der Synthese des Berkeliums entdeckten die gleichen Wissenschaftler in Zusammenarbeit mit *K. Street* das Element 98 und gaben ihm den Namen Kalifornium zu Ehren der Universität und des Staates, in dem es entdeckt wurde.

Das erste Isotop des neuen Elementes mit der Massenzahl 244 versuchte man durch Kernreaktion nach einer Methode zu erhalten, die der des Berkeliums 243 analog war. Man nahm an, durch Beschuß von Kurium 242 mit Alphateilchen (Heliumkernen) und Herausschlagen zweier Neutronen den Kern des Elementes 98 bilden zu können. Wider Erwarten erhielt man jedoch ein Isotop mit der Massenzahl 245, d. h., beim Eindringen des Alphateilchens wurde nur ein Neutron herausgeschlagen. Das so entstandene Isotop war kurzlebig, seine Halbwertszeit betrug nur 45 Minuten.

Zur Zeit sind mehr als 10 Kaliforniumisotope bekannt, die meist sehr kurze Halbwertszeiten von einigen Minuten oder Tagen haben. Bei manchen Isotopen beträgt die Halbwertszeit Hunderte von Tagen bis zu mehreren Jahren, am langlebigsten sind die Isotope 249 und 251 mit Halbwertszeiten von 360 und 800 Jahren.

Eine chemische Entsprechung hat Kalifornium im Dysprosium, beide treten in Verbindungen dreiwertig auf.

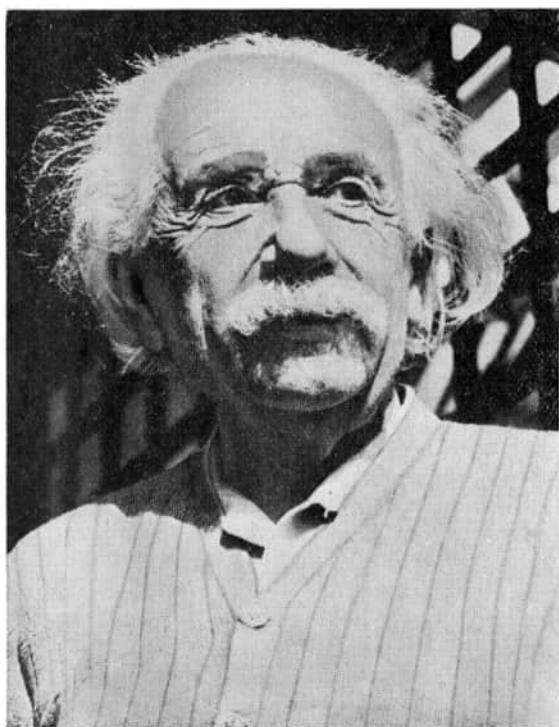


Bild 68. Albert Einstein

99. Einsteinium (Es)

100. Fermium (Fm)

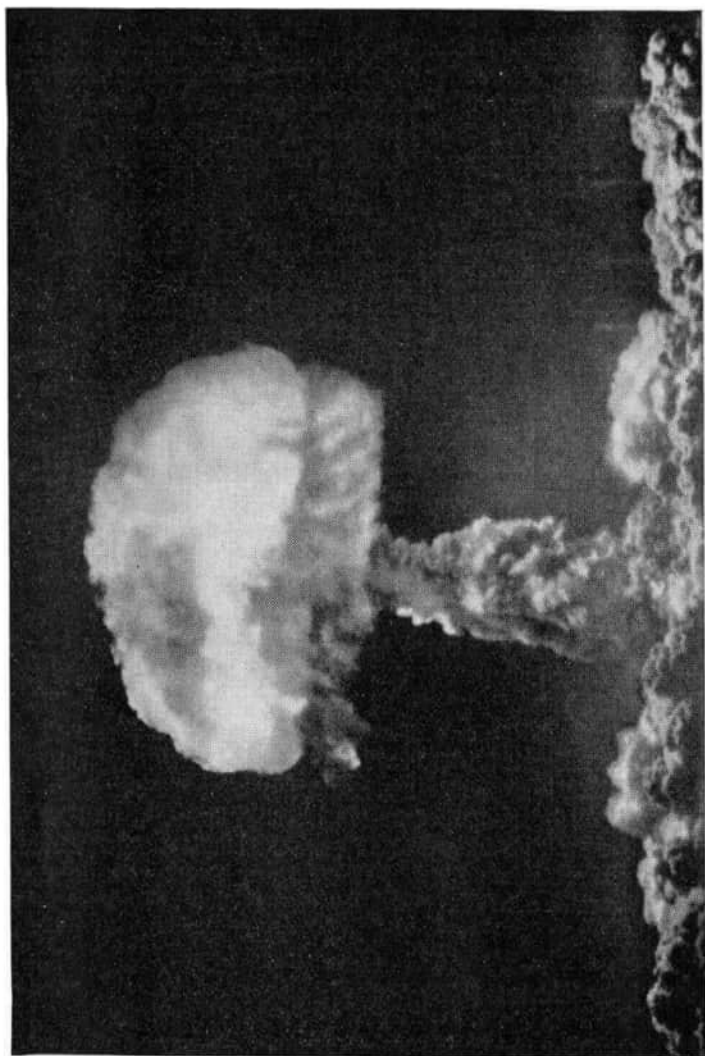
Die ersten Nachrichten über die Entdeckung der Elemente 99 und 100 erschienen in populärwissenschaftlichen Zeitschriften der Jahrgänge 1950/1951. Das Element mit der Ordnungszahl 99 erhielt den Namen Athenium nach der Hauptstadt Griechenlands, wo vor etwa 2500 Jahren zum ersten Male die philosophische Idee von den Atomen als den Bausteinen des Weltalls ausgesprochen worden war. Das Element mit der Ord-



Bild 69. Enrico Fermi

nungszahl 100 nannte man Centurium. Der Name lehnte sich an das lateinische Wort „centuria“ (Truppenabteilungen von 100 Mann) an, und sollte die runde Zahl der dem Menschen bekannt gewordenen Elemente besonders unterstreichen. Die Entdeckung der beiden Elemente wurde jedoch angezweifelt. Erst später fand man die ersten Isotope der Elemente 99 und 100 zwischen radioaktiven Elementen, die Produkte einer im Oktober 1952 im Stillen Ozean unter dem Stichwort „Operation Mike“ aufgetretenen thermonuklearen Explosion waren. Ein plötzlicher intensiver Neutronenstrom auf Uran hatte sie ausgelöst und eine Reihe schwerer Uranisotope ergeben. Da diese radioaktiv waren, zerfielen sie unter Aussendung von

Bild 70
Atompilz



Beteilchen und bildeten dabei ihrerseits Isotope der Elemente Neptunium, Plutonium, Amerizium und anderer Transurane. Unter Anwendung modernster Forschungsmethoden analysierten *Albert Ghiorso* und *Glenn Seaborg* eine Menge Korallenablagerungen, die auf einem Atoll in der Nähe des Explosionsortes gesammelt worden waren, sie fanden darunter auch Atome der Elemente 99 und 100.

Sorgfältige Untersuchung der bei der Explosion aufgetretenen Kernreaktionen sowie das Studium der Spaltprodukte, die im Reaktor für Materialuntersuchungen in Idaho entstanden waren, gaben den amerikanischen Physikern die Möglichkeit, den Bildungsverlauf der Isotope von Einsteinium und Fermium genauer zu bestimmen. Mehrere Einsteiniumisotope wurden durch Beschuß von Uran mit Stickstoff und von Berkelium mit Heliumionen erhalten.

Zu Ehren des bedeutendsten Physikers der Neuzeit *Albert Einstein* erhielt das Element 99 den Namen Einsteinium. Das Element 100 nannte man nach dem hervorragenden italienischen Physiker und Vater der Kernenergetik, *Enrico Fermi*, Fermium.

Zur Zeit sind 11 Isotope des Einsteiniums mit den Massenzahlen 246 bis 256 bekannt. Sieben von ihnen haben Halbwertszeiten von einigen Minuten bis zu anderthalb Tagen. Die Lebensdauer der Isotope 253, 255, 252 und 254 beträgt 20 bzw. 40, 140 und 280 Tage.

Noch kürzer sind die Halbwertszeiten der Fermiumisotope (eine halbe Minute bis 22 Stunden). Das langlebigste von ihnen, Fermium 253, hat eine Halbwertszeit von etwa 4,5 Tagen.

In wäßrigen Lösungen verhalten sich Einsteinium und Fermium wie positive dreiwertige Ionen. Sie sind im allgemeinen in ihren chemischen Eigenschaften ihren Vorgängern in der Aktinidenreihe sehr ähnlich.

101. Mendelevium (Md)

Auf Grund der nuklearen Thermodynamik und der Systematisierung der schwersten Aktiniden sagten *R. A. Glass*, *S. G. Thompson* und *G. T. Seaborg* die Existenz des Elements 101 voraus, dessen Isotope mit den Massenzahlen 251 bis 261

Halbwertszeiten von einigen Minuten bis zu einigen Tagen haben sollten. Tatsächlich wurde bald ein Isotop mit der Massenzahl 256 von *Ghiorso*, *Seaborg* und anderen Forschern dargestellt, die es bei Beschuß von Einsteinium mit im Zyklotron beschleunigten Alphateilchen (Heliumkernen) erhalten hatten.

Das Isotop des Elementes 101 war durch eine Kernreaktion entstanden, bei der ein Heliumkern in den Kern des Einsteiniums 253 eingedrungen war. Dieses Isotop verwandelte sich durch Verlust eines Neutrons in den Kern eines neuen Elements. Auf diese Weise gewann man die ersten 17 Atome des neuen Elements. Nur als Vergleich sei gesagt, daß sich in einem Stecknadelkopf (1 mm^3) 100 Trillionen (10^{20}) Eisenatome befinden.

Und trotzdem gestattete diese verschwindend kleine Menge, die Eigenschaften des Elements zu studieren. Die Halbwertszeit wurde z. B. mit 3,5 Stunden ermittelt. Mächtige Zyklotrone, flüssiges Helium, genaueste Handhabung der Ionenaustauschtrennung und modernste Mikromeßapparaturen waren zur Darstellung der 17 Atome notwendig.

Voraussage und künstliche Darstellung des Elements 101 lassen den Triumph der Macht des Menschen über die Naturkräfte erkennen. Zu Ehren des größten russischen Chemikers, Schöpfer des Periodensystems, *D. I. Mendelejew*, gab die Forschergruppe dem von ihr entdeckten Element den Namen Mendelevium.

102. Nobelium (No)

Im Frühjahr 1957 meldete eine internationale Gruppe von Wissenschaftlern den Prioritätsanspruch auf die Entdeckung des Elements 102 an. Beteiligt waren die Wissenschaftler *H. Atterling*, *W. Forsling*, *L. W. Holm* und *B. Aström* vom Physikalischen Nobel-Institut (Schweden), *J. Milsted* und *A. B. Beadle* vom Atomenergie-Forschungszentrum in Harwell (England) sowie *P. R. Fields* und *A. M. Friedman* vom Argonne-National-Laboratorium (USA).

Man hatte das Element durch Beschuß von Kurium 244 mit hochbeschleunigten Ionen des Kohlenstoffs 13 künstlich dar-

gestellt, dabei aber nur einige Atome erhalten. Es war natürlich radioaktiv, seine Halbwertszeit betrug etwa 10 Minuten. Verständlicherweise war die Identifizierung des Elements sehr schwierig.

Zu Ehren des Nobel-Instituts, in dem die Forschergruppe arbeitete, gab man dem neuen Element den Namen Nobelium.

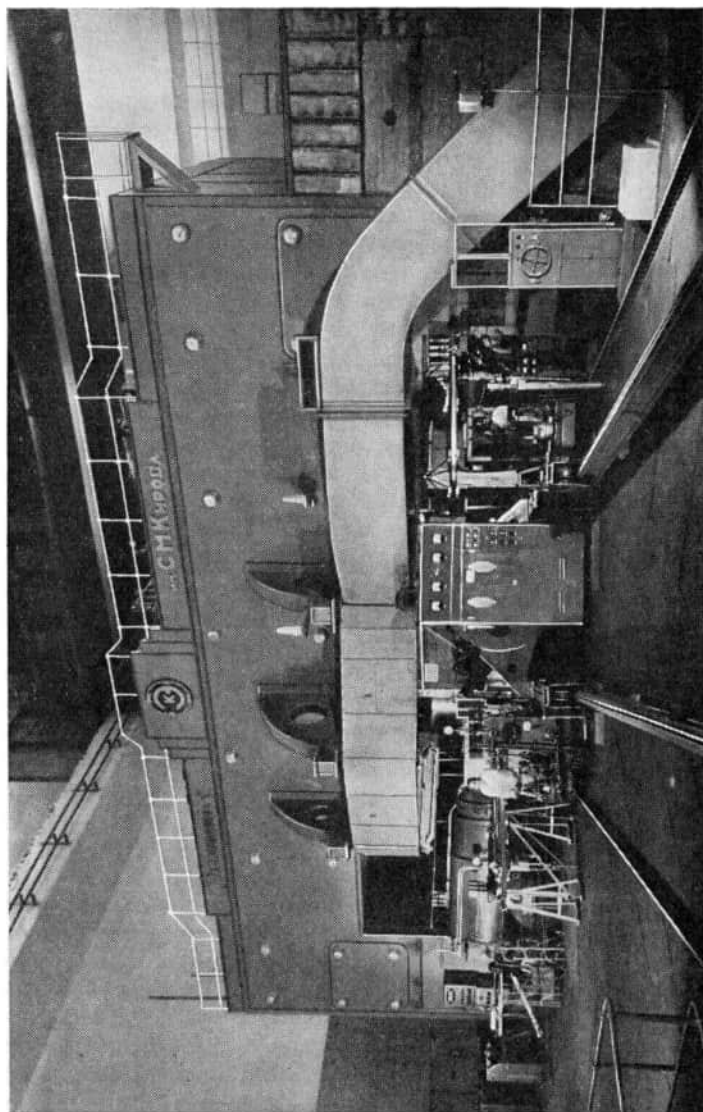
Im Herbst des gleichen Jahres wurde in Berkeley (USA) ein Linearbeschleuniger für schwere Teilchen in Betrieb genommen. Eine Gruppe von Wissenschaftlern, zu denen *Ghiorso*, *Seaborg*, *T. Sikkeland* und *I. R. Walton* gehörten, begann die Stockholmer Entdeckung zu überprüfen. Obwohl die Versuche genau den Bedingungen der schwedischen Versuche entsprachen, war das Element 102 nicht reproduzierbar.

Zur gleichen Zeit konnte in Moskau ein Kollektiv sowjetischer Wissenschaftler unter Leitung von *G. N. Fljorow* das Element 102 mit der Massenzahl 253 durch Kernbeschuß von Plutonium 241 mit im Zyklotron beschleunigten Ionen des Sauerstoffs 16 darstellen. Es war ein Alphastrahler und hatte eine Halbwertszeit von nur wenigen Sekunden. Die Ergebnisse widersprachen demzufolge ebenfalls den Resultaten von Stockholm.

Im April 1958 begann die amerikanische Wissenschaftlergruppe neue Untersuchungen zum gleichen Problem. Mit Hilfe des Linearbeschleunigers für schwere Teilchen wurde der Kern von Kurium 246 mit Ionen des Kohlenstoffs 12 beschossen. Durch diese Bombardierung erhielt man ein Isotop des Elements mit der Massenzahl 254 und einer Halbwertszeit von 3 Sekunden. Als *Ghiorso*, *Seaborg*, *Sikkeland* und *Walton* die schwedischen Versuche Anfang 1959 wiederholten, stellten sie ein Isotop des Elements 102 mit der Massenzahl 253 und einer Halbwertszeit von Sekunden dar. Diese Daten deckten sich mit den sowjetischen Forschungsergebnissen.

Das Isotop des Elements 102 mit der Halbwertszeit von 10 Minuten wurde immer fragwürdiger. In Tabellen des Periodensystems fand man nach 1957 wiederholt anstelle der Massenzahl des Nobeliums ein Fragezeichen.

Um ein neues Element darzustellen, muß man einen Atomkern mit einer Ladung erzeugen, die um eine Einheit größer ist als



die Kernladung des letzten bekannten Elements im Periodensystem. In den Kern des Ausgangselements muß deshalb ein der beabsichtigten Kernreaktion entsprechendes Geschosß eindringen. Je größer die Kernladungszahl eines Elements ist, um so schwerer ist die Realisierung dieses Unterfangens. Zudem sind die Isotope der Transurane meist kurzlebig, sie zerfallen augenblicklich, so daß die Zeit, ein neues Element zu identifizieren, nicht ausreicht.

Im Mai 1963 gelang es einer Gruppe junger Mitarbeiter des Vereinigten Kernforschungs-Instituts, den unter Leitung von G. N. *Fljorow* arbeitenden Wissenschaftlern J. A. *Donez*, W. A. *Jermakow* und W. A. *Stschegolow*, das schwerste Isotop des Elements 102 mit der Massenzahl 256 durch Beschuß einer „Zielscheibe“ (target), auf der sich Uran 238 befindet, mit einem starken Teilchenstrom aus Ionen des Neons 22 darzustellen, die im größten Zyklotron der Welt in Dubna beschleunigt worden waren. Das neuerhaltene Isotop ist ein Alphastrahler und verwandelt sich in das bereits genügend erforschte Element Fermium, dessen Vorhandensein der beste Beweis für die künstliche Darstellung eines neuen Elements ist. Die Zahl der registrierten Zerfallsereignisse (über 700) übertraf alles, was man vorher in den Laboratorien der Welt bei Darstellungsversuchen des Elements 102 erhalten hatte. Seine Halbwertszeit betrug 8 Sekunden, langlebige Isotope existieren also nicht.

Damit ist die Bezeichnung des Elements nach dem Nobel-Institut zumindest angreifbar.

103. Lawrenzium (Lw)

Sensationelle Meldungen berichteten 1961 von der Entdeckung des Elements 103. Die amerikanischen Wissenschaftler *Ghiorso*, *Sikkeland*, *Larsh* und *Latimer* beschossen Atome des Elementes Kalifornium mit Atomkernen von Bor 10. Das neue Element hat die Massenzahl 257 und eine Halbwertszeit von 8 Sekunden. Es wurde nach dem Erfinder des Zyklotrons, *Ernest O. Lawrence*, Lawrenzium genannt, man gab ihm ein Symbol und reihte es im Periodensystem ein. Weitere Mitteilungen über das 103. Element sind bisher nicht erschienen.

Die Suche geht weiter

Die Suche nach neuen Elementen ging auch nach der Entdeckung des 103. Elements weiter.

Der sowjetische Atomwissenschaftler *G. N. Fljorow* berechnete, daß sich der Kern des Isotops Plutonium 242 nach Beschuß mit Kernen des Isotops Neon 22 und Abgabe von vier Neutronen in ein schweres Isotop des Elements 104 verwandelt, das nur Bruchteile einer Sekunde existieren kann.

Unter Benutzung des weltgrößten Beschleunigers für mehrfach geladene Ionen in Dubna stellte man 1964 die ersten Atome des Elements 104 dar, nach einigen Tagen waren es bereits 150. Die Messungen wurden unmittelbar in der Bestrahlungskammer des Zyklotrons vorgenommen, wo Tausende Volt Spannung herrschten. Außerdem arbeitete man nach den neuesten Methoden, um die Kernumwandlungsprodukte zu fixieren.

Das Isotop des Elements 104 hat die Massenzahl 260 und eine Halbwertszeit von 0,3 Sekunden. Ein offizieller Name wurde noch nicht festgesetzt, in Veröffentlichungen tauchte jedoch bereits die Bezeichnung Kurtschatowium zu Ehren des sowjetischen Kernphysikers *J. Kurtschatow* auf.

Das Element 104 wird nicht das letzte sein. Der Forscherdrang des Menschen erobert immer neue Bereiche, und auch auf dem Gebiet der Physik und Chemie sind Erkenntnisse zu gewinnen, von denen wir heute noch nicht zu träumen wagen.

Bildnachweis

- Braunbek*: Forscher erschüttern die Welt. Stuttgart:
Franckh'sche Verlagshandlung 1956: 57, 60, 62, 68, 69
Brockhaus ABC Chemie. Leipzig: VEB F. A. Brockhaus Verlag
1965: 16, 21, 23
VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld: 40
Lindner: Grundriß der Atom- und Kernphysik. Leipzig: VEB
Fachbuchverlag 1966: 71
VEB Mafa Wurzen: 11
Hellmut Opitz, Leipzig: 7, 17, 19, 24, 25, 29, 31, 32, 33, 41, 43b,
53, 59
Padelt/Laporte: Einheiten und Größenarten der Naturwissen-
schaften. Leipzig: VEB Fachbuchverlag 1967: 50, 52
Helmut Reuel, Berlin: 28
Christian Ringler, Dresden: 9
Erich Schutt, Cottbus: 30
Ursula Tabbert, Berlin: 22
Textile Faserstoffe. Leipzig: VEB Fachbuchverlag 1967: 46
Zentralbild: 26, 65
Zentralinstitut für Kernphysik Rossendorf: 55

Namenverzeichnis

- Abelson, P. H. 323
 Abu Bekr Alrasas 106
 Adams, J. 323
 Albertus Magnus 166
 Allison, F. 302
 Anossow, P. P. 189
 Ardenne, M. von 164
 Arfvedson, J. A. 28
 Aristoteles 105, 154, 166, 286
 Arkel, A. E. van 311
 Arrhenius, K. 182, 254, 259
 Aström, B. 335
 Atterling, H. 335
 Auer von Welsbach, C. 237, 241, 260
 Awdejew 33

 Balard, A. J. 173
 Barrière 194
 Bartholomäus de Medina 288
 Bartlett, N. 224
 Basilius Valentinus 111, 216, 293
 Bayen, P. 60
 Bayer, K. J. 83
 Beadle, A. B. 335
 Becquerel, H. 295, 305, 307, 308
 Beketow, N. N. 85
 Bernert, I. 298
 Berthelot, M. 22, 23
 Berzelius, J. J. 28, 33, 73, 87, 170, 185, 198, 233, 237, 254, 311
 Bessel, F. W. 104
 Birkeland, K. 56
 Boer, J. H. de 311
 Bohr, N. 261
 Bosch, C. 57
 Bothe, W. 246
 Boyle, R. 11, 99
 Brand, H. 98, 99
 Brandt, G. 149

 Braun, I. A. 285
 Brauner, B. 241, 243
 Bunsen, R. 28, 132, 176, 224, 241
 Bussy, A. 33, 79

 Cavendish, H. 11, 115, 116
 Chadwick, J. 35
 Chancel 102
 Chaptal, J. A. 53
 Charles, J. A. C. 17
 Chulubej 302
 Cleve, P. T. 241, 256, 258
 Coolidge, W. D. 266
 Coryell, Ch. E. 246
 Coster, D. 261
 Courtois, B. 220
 Crane, W. W. T. 328
 Cranston, J. A. 313
 Crawford, A. 177
 Cronstedt, A. 149, 150, 236
 Crookes, W. 22, 288
 Cunningham, B. B. 328
 Curie, I. 8, 103
 Curie, M. 7, 295, 297, 307, 308, 309, 311, 317, 328
 Curie, P. 7, 295, 297, 307, 308, 309, 317, 328

 Davy, H. 66, 72, 73, 79, 110, 112, 124, 155, 178, 194, 227, 269
 Debierne, A. 299, 309
 Debye, P. 253
 Delafontaine, M. M. 249
 Delarue 21
 Demarçay, E. 192, 252
 Deville, H. Sainte Claire 81, 82, 278
 Dinglinger, J. M. 206
 Dioskorides 104, 166, 215, 286
 Dobroserdow 302

- Dolejšek, V. 269
 Donez, J. A. 38
 Dorn, E. 299
 Druce, J. G. F. 269

 Eder, J. M. 244
 Ehrlich 169
 Einstein, A. 331, 334
 Ekeberg, A. 182, 263
 Erämetsä 248
 Erdmann, A. 233
 Eyring, L. 326

 Feit, W. 257
 Fermi, E. 332, 334
 Fernandes, L. 244
 Fersman, A. J. 101
 Fesenkow, W. G. 32
 Fields, P. R. 335
 Fischer, F. 313
 Flint 259
 Fljorow, G. N. 318, 336, 338, 339
 Forcrand, R. de 71
 Forsling, W. 335
 Fourcroy, A. F. de 273
 Fourier, J. B. 295
 Friedman, A. M. 335
 Friend, J. N. 302

 Gadolin, J. 182, 253, 327
 Gahn, J. G. 134
 Gay-Lussac, J. L. 36, 66, 87, 110, 220
 Geber 36, 105
 German, G. R. 269
 Ghiorso, A. 326, 327, 329, 334, 335, 336, 338
 Giauque, W. F. 253
 Gilbert 73
 Glass, R. A. 334
 Glauber, J. R. 109, 111
 Glendenin, L. 246
 Goldschmidt, H. 85
 Goldschmidt, V. M. 195
 Gregor, W. 128
 Grosse, A. von 314

 Haber, F. 57
 Hadding 244
 Hageman, F. T. 310

 Hahn, O. 196, 313, 314, 317
 Hall, Ch. M. 82
 Hankwitz, G. 99
 Harkins, W. D. 242
 Harris, J. A. 244
 Hata, S. 169
 Hatchett, Ch. 187, 263
 Henckel, F. J. 160
 Hermann 194
 Hermann, K. S. L. 210
 Héroult, P. 82
 Hess, V. F. 302, 303
 Heusler, F. 134
 Hevesy, G. von 245, 261
 Heyrovsky, J. 269
 Hildebrand, W. F. 22, 237
 Hisinger, W. 233, 237
 Hjelm, P. 189
 Holm, L. W. 335
 Hope, Th. C. 178
 Hopkins, B. S. 214
 Hunter, M. 123

 Inochodzew, P. B. 143

 James, C. 244
 James, R. A. 326, 327
 Janssen, J. 21, 22
 Jefremow, I. A. 37
 Jermakow, W. A. 338
 Johns 102
 Joliot-Curie, F. 8, 103, 297

 Karamyschew, A. M. 45
 Karlik, B. 298
 Kayser, H. 23
 Keldysch, M. W. 48
 Kennedy, J. W. 324
 Kern, S. F. 194, 269
 Kirchhoff, G. 176, 224, 241
 Kirchmayer, K. 99
 Klaproth, M. H. 128, 178, 185, 218, 233, 237, 315
 Klaus, C. 198, 199
 Knorre 104
 Knox, G. 66
 Knox, Th. 66
 Koblic, O. 322
 Krafft 98

- Kunckel, J. F. 99
 Kurbatow, J. D. 246
 Kurtschatow, J. 339
 Labunzow, L. N. 101
 Langlet, N. A. 23
 Larsh, A. E. 338
 Latimer, R. M. 338
 Lavoisier, A. L. 11, 12, 53, 60
 Law, H. B. 246
 Lawrence, E. O. 196, 338
 Leblanc, N. 109
 Lecoq de Boisbaudran, P. E. 162, 249, 255
 Lehmann, J. G. 132
 Leist, E. J. 143
 Lhuyart, F. de 267
 Lhuyart, J. J. de 267
 Libby, F. W. 51, 245
 Liebig, J. von 118, 174, 205
 Linde 61
 List 104
 Lockyer, J. N. 21, 22
 Lomonossow, M. W. 52, 91, 132, 160
 Loring, F. H. 269, 302
 Louyet, P. 66
 Lowitz, T. J. 177, 178
 Marggraf, A. S. 99
 Marignac, J.-C. de 241, 253, 259
 Marinsky, D. 246
 Marsh, J. 169
 Marum, M. van 64
 Mattauch, J. 195
 Matthiesen, A. 28
 Maurer 196
 McCoy 252
 McKenzie, K. R. 298
 McMillan, E. M. 323, 324
 Meitner, L. 313
 Mendelejew, D. I. 5, 6, 7, 12, 62, 82, 117, 125, 126, 127, 161, 162, 163, 164, 174, 194, 261, 269, 295, 298, 301, 313, 335
 Menkin, W. 192
 Meusnier, J. B. 12
 Meyer, L. 6, 163
 Meyer, S. 302, 303
 Milsted, J. 335
 Minkow, A. 127
 Mohorovičić, A. 141
 Moissan, H. 66
 Morgan, L. O. 326
 Mosander, C. G. 233, 240, 254, 255, 257
 Moseley, H. 194, 244
 Müller von Reichenstein, F. 218
 Muthmann, W. 249
 Nernst, W. 56
 Nicklès, J. 66
 Nikitin, B. A. 71
 Nilson, L. F. 126
 Nobel, A. 335
 Noddack, I. 244, 245, 269
 Noddack, W. 195, 244, 269
 Nordenskjöld, A. E. 22
 Norton 237
 Oersted, H. Ch. 81, 295
 Ogawa 194
 Olbers, W. 201
 Orfila, M. J. 169
 Osann, G. W. 198
 Ostschepkow, P. K. 225
 Ostwald, W. 280
 Paneth, F. 302, 303
 Paracelsus 11, 111
 Péligot, E. M. 315
 Peppard, D. 324
 Perey, M. 303
 Perlman, J. 328
 Perrier, C. 8, 196
 Peterson, S. 310
 Petitjean, M. 204
 Petrshak, K. A. 318
 Plinius 88, 108, 150, 166, 215, 286
 Poincaré, H. 305
 Pool, M. 246
 Popow 96
 Pott, J. 293
 Presnjakow 296
 Priestley, J. 11, 52, 59, 60, 108, 111
 Quill, L. 246
 Ramm 196
 Ramsay, W. 22, 23, 70, 115, 116, 117, 174, 222, 300
 Rang 194
 Rayleigh, J. W. 23, 115, 116, 117

- Reich, F. 212
 Richter, Th. 212
 Richter, V. von 163
 Riesenfeld, E. H. 64
 Rio, A. M. del 131
 Rogers 24
 Rolla, L. 244
 Röntgen, W. C. 304, 305
 Roscoe, H. E. 131
 Rose, H. 188, 263
 Rutherford, D. 52
 Rutherford, E. 196, 299

 Salutsky, M. 310
 Samarski, W. J. 248
 Sauria, Ch. 102
 Scheele, C. W. 53, 60, 112, 134, 267, 268
 Scheele, K. 99
 Scheerer 254
 Schklowski, I. S. 77
 Schmidt, G. C. 311
 Schmidt, J. 20
 Schönbein, Ch. F. 64
 Schwab, G. M. 64
 Seaborg, G. T. 250, 324, 326, 327, 329, 330, 334, 335, 336
 Sefström, N. G. 131
 Segrè, E. 8, 196, 197, 246
 Sikkeland, D. 336, 338
 Smith, H. 168
 Soddy, F. 299, 313
 Soret, J. L. 256
 Spedding, F. H. 127
 Stepanow, A. 256
 Stischew 96
 Stites, J. G. 310
 Stone, B. D. 310
 Straßmann, F. S. 197, 317
 Street, K. 330

 Stromeyer, F. 210
 Stschegolow, W. A. 338
 Stschugarjow, S. A. 195

 Tacke, I. 195
 Takvorian 45, 248
 Tennant, S. 273, 274
 Thénard, L. J. 36, 62, 87
 Thompson, S. G. 329, 334
 Travers, M. 70, 222
 Trelfol, R. 25
 Tropsch, H. 313
 Tschernjajew, I. I. 280
 Tschugajew, L. A. 280

 Urbain, G. 260, 261

 Vauquelin, L. N. 32, 132, 237, 273
 Villard, P. 70

 Wahl, A. C. 324
 Wallmann, J. C. 102, 328
 Walton, I. R. 336
 Werestschagin, L. F. 96, 103
 Wernadski, B. I. 39
 Werner, L. B. 328
 Westrum, E. F. 326
 Widmannstätten, A. 144
 Winkler, C. 163, 164
 Winogradski, S. N. 54
 Wöhler, F. 33, 81, 183
 Wollaston, W. H. 199, 201, 277
 Woo, Sho-Chow 197, 246
 Wood, R. 31

 Yntema, L. F. 244

 Zachariasen, W. H. 310
 Ziolkowski, K. E. 64
 Zwet, M. S. 234

